

Согласно данным рентгеновской дифракции, все синтезированные образцы являются однофазными и имеют структуру перовскита (пространственная группа $R\bar{3}c$). Увеличение содержания стронция приводит к уменьшению ромбоэдрических искажений кристаллической решетки. Установлено, что ионная проводимость достигает максимальных значений при $x = 0.5$. Увеличение ионной проводимости при $x \leq 0.5$ объясняется ростом концентрации кислородных вакансий, а ее снижение при $x > 0.5$ может быть связано с частичным упорядочением кислородных вакансий и исключением из процесса переноса заряда. Энергия активации ионной проводимости в изученном интервале содержаний стронция не меняется, составляя ~ 0.7 эВ, что является характерным значением для ионного транспорта в перовскитах. Электронная проводимость также демонстрирует максимум при $x = 0.5$. Экстремальное поведение этой характеристики обусловлено спецификой влияния состава А- подрешетки на подвижность электронных носителей. Показано, что максимальной кислородной проницаемостью обладает состав $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$. Плотность кислородного потока через керамическую мембрану из данного материала толщиной 1 мм в условиях, когда одна сторона омывается воздухом, а другая – газовой смесью с $p_{\text{O}_2} \sim 10^{-15}$ атм. может достигать $8 \text{ мл}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{мин}^{-1}$.

1. M. V. Patrakeev, J. A. Bahteeva, E.B. Mitberg, I.A. Leonidov, V.L. Kozhevnikov, and K.R. Poeppelmeier, *J. Solid State Chem.*, 172, 219 (2003)

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Li, Na} \parallel \text{Br, CrO}_4$

Афанасьева А.Д., Губанова Т.В.

Самарский государственный технический университет», г. Самара, Россия

E-mail: nastyashimanskaya@yandex.ru

THE STUDY OF STABLE ELEMENTS OF THREE-COMPONENT MUTUAL SYSTEM $\text{Li, Na} \parallel \text{Br, CrO}_4$

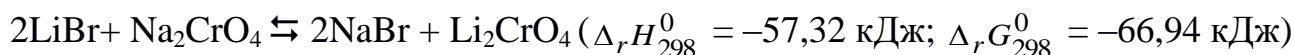
Afanaseva D.A., Gubanova T.V.

Samara State Technical University, Samara, Russia

The options for partitioning a ternary mutual system are suggested and confirmed experimentally.

Трёхкомпонентная взаимная система из бромидов и хроматов лития и натрия образована двухкомпонентными системами: с общим катионом $\text{Li} \parallel \text{Br, CrO}_4$; $\text{Na} \parallel \text{Br, CrO}_4$ и с общим анионом $\text{Li, Na} \parallel \text{Br}$; $\text{Li, Na} \parallel \text{CrO}_4$. В последней системе авторы [1] отмечают образование соединения конгруэнтного типа плавления D (LiNaCrO_4). Поэтому в системе возможны три варианта разбиения, из которых

два (рис. 1 (1, 2)) – по диагональному типу, а один (рис. 1 (3)) – по адиагональному типу. Для определения возможного варианта разбиения был рассчитан тепловой эффект реакции обмена ($\Delta_r H_{298}^0$), в точке полной конверсии K и энергия Гиббса ($\Delta_r G_{298}^0$) для стандартных условий:



Расчет термодинамических характеристик показал, что равновесие смещено в сторону пары солей NaBr и Li_2CrO_4 , которая является стабильной диагональю квадрата составов. Данная система по классификации тройных взаимных систем, предложенной А.Г. Бергманом и Н.С. Домбровской [2], относится к классу сингулярных обратимо-взаимных систем с резким сдвигом химического равновесия в сторону стабильной пары, этот вариант подтвержден экспериментально. Реализуется вариант разбиения, приведенный на (рис. 1 (2)). В системе две сечения: $\text{NaBr} - \text{Li}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaBr} - D$ разбивают квадрат составов системы на три симплекса: $\text{NaBr} - \text{LiBr} - \text{Li}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaBr} - D - \text{Li}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaBr} - D - \text{Na}_2\text{CrO}_4$.

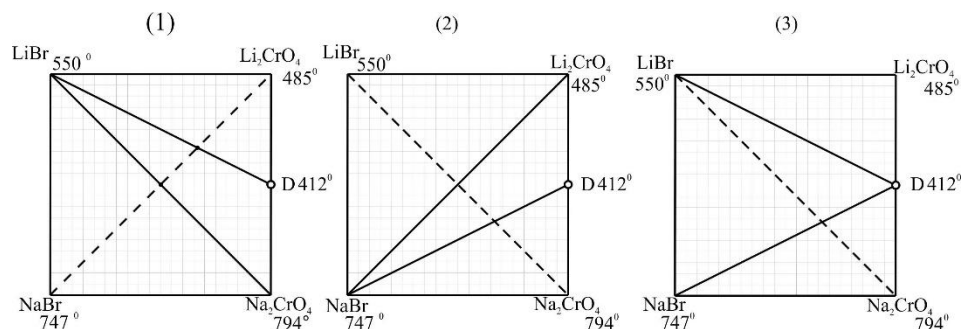


Рис. 1. Возможные варианты разбиения системы $\text{Li, Na} \parallel \text{Br, CrO}_4$

Для экспериментального доказательства реализующихся стабильных элементов в трехкомпонентной взаимной системе проводилось исследование квазидвойной диагонали $\text{NaBr} - \text{Li}_2\text{CrO}_4$ и квазитройной системы $\text{NaBr} - \text{LiBr} - \text{Li}_2\text{CrO}_4$ методом ДТА в интервале температур $350 \dots 900$ °С. Был установлен состав 41% эквив. NaBr , 59% эквив. Li_2CrO_4 с температурой плавления перевальной точки 460 °С. В стабильном элементе $\text{NaBr} - \text{LiBr} - \text{Li}_2\text{CrO}_4$ исследован поллитермический разрез AB в поле кристаллизации бромида натрия. Изучением нонвариантного разреза $\text{NaBr} \rightarrow \bar{E} \rightarrow E$, соединяющего вершину компонента NaBr с проекцией трехкомпонентной эвтектики \bar{E} , определены состав и температура плавления 392 °С квазитройной эвтектики.

Работа выполнена в рамках государственного задания СамГТУ, код проекта 1285.

1. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III // Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Металлургия, 1977. 204 с.
2. Бергман А.Г., Домбровская Н.С. Об обменном разложении в отсутствие растворителя // Журн. Российск. физ.-хим. об-ва, 1929. Т. LXI, вып. 8. С. 1451–1478.