

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Pr-Ba-Fe-O ПРИ 1100 °C НА ВОЗДУХЕ

Сложные оксиды состава $AA'BV'O_3$ (где А – РЗЭ, А' – ЩЗЭ, В, В' – 3d-металлы), формирующие структуру перовскита, обладают химической и термической стабильностью в широком диапазоне парциального давления кислорода, а также высоким значением электропроводности. Поэтому материалы на их основе находят свое применение в качестве компонентов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), кислородных мембран, катализаторов и газовых сенсоров. В данной работе рассмотрены сложные оксиды на основе феррита-кобальтита бария, допированного ионами Pr^{3+} . Для эффективного использования данных соединений требуется изучать способы и условия их получения, области гомогенности, кристаллическую структуру и физико-химические свойства. Целью данного исследования является изучение фазовых равновесий и определение состава фаз в системах PrO_x - Fe_2O_3 -BaO при температуре 1100 °C на воздухе.

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии на воздухе. Аттестацию образцов проводили с использованием рентгенографии.

В системе PrO_x -BaO- $1/2Fe_2O_3$ при 1100 °C на воздухе обнаружено образование нескольких сложных оксидов. Кристаллическая решетка и параметры элементарных ячеек данных оксидов представлены в таблице 1.

По результатам рентгенофазового анализа в системе PrO_x -BaO- $1/2Fe_2O_3$ при 1100 °C на воздухе было зафиксировано образование трех промежуточных фаз $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$: $BaFe_{0,9}Pr_{0,1}O_{3-\delta}$, $PrBa_3Fe_2O_{7,5}$, $Pr_{1,95}Ba_{1,05}Fe_2O_{7-\delta}$.

Таблица 1

Кристаллическая структура и параметры элементарных ячеек
квазибинарных оксидов

Оксид	Пр. гр.	a , Å	b , Å	c , Å
PrFeO ₃	<i>Pbnm</i>	5,4861(2)	5,5727(2)	7,7888(3)
PrBaO _{2.5}		6,1927(5)	6,2200(1)	8,7399(7)
Pr _{0,9} Ba _{1,1} O _{3-δ}		6,1718(1)	6,2048(1)	8,7162(1)
BaFeO ₃	<i>P2₁2₁2</i>	5,989(1)	16,442(1)	11,063(1)
BaFe ₂ O ₄	<i>Pnma</i>	19,014(1)	5,374(1)	8,435(1)
BaFe ₁₂ O ₁₉	<i>P6₃mmc</i>	5,89022(5)	5,89022(5)	23,1876(4)

Твердые растворы Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-δ} образуются в двух интервалах составов $0,1 \leq x \leq 0,5$ и $0,9 \leq x \leq 1,0$. Рентгенограммы однофазных оксидов, обогащенных барием ($0,1 \leq x \leq 0,5$), описывается в рамках кубической ячейки (пр. гр. *Pm3m*). Сложные оксиды Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-δ} с высоким содержанием празеодима ($0,9 \leq x \leq 1,0$) кристаллизуются в орторомбической ячейке (пр. гр. *Pbnm*) и являются изоструктурными ферриту празеодима PrFeO_{3-δ}. Установлено, что 10 % Pr замещает железо в феррите бария BaFeO_{3-δ} с образованием кубической структуры.

Установлено, что в системе образуется сложный оксид состава PrBa₃Fe₂O_{7,5±δ} с гексагональной структурой (пр. гр. *P6₃mc*) и параметрами элементарной ячейки $a = 11,8157(1)$ Å, $c = 7,0513(1)$ Å. По данным РФА определено, что образец состава Ba_{1,05}Pr_{1,95}Fe₂O_{7±δ} является однофазным. Параметры кристаллической структуры, вычисленные из рентгеновских данных, составили $a = 3,9254(1)$ Å и $c = 20,4940(1)$ Å (пр. гр. *I4/mmm*).

По результатам РФА всех полученных 81 образцов, закаленных на комнатную температуру, фазовая диаграмма квазитройной системы

PrO_x-BaO-1/2Fe₂O₃ при 1100 °С на воздухе была разбита на 18 фазовых полей (рис. 1).

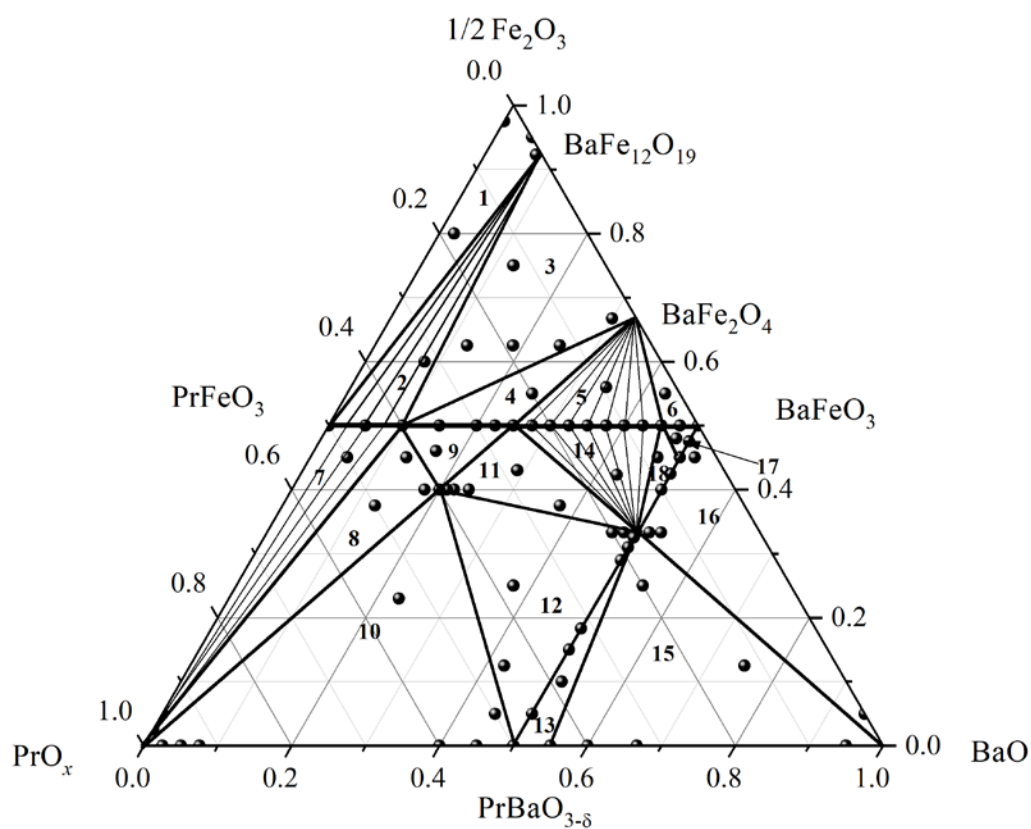


Рис. 1. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы $\text{PrO}_x\text{-BaO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ при 1100 °С на воздухе