**Термодинамические свойства кобальтита празеодима, допированного барием**

***Яговитин Р.Е., Иванов И.Л., Середа В.В., Малышкин Д.А., Цветков Д.С.***

*Аспирант, 1 год обучения*

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*

*E-mail: roman.iagovitin@urfu.ru*

Кобальтиты редкоземельных металлов, допированные щелочноземельными металлами, являются перспективными материалами для создания различных магнитных устройств, катодов твердооксидных топливных элементов и др. На сегодняшний день тщательно изучены свойства оксидов RBaCo2O6–δ со структурой двойного перовскита, где R — редкоземельный металл. В то же время свойства оксидов с другим соотношением R и Ba практически не изучены. Настоящая работа посвящена изучению кислородной нестехиометрии, дефектной структуры и высокотемпературной теплоемкости оксида состава Pr0.9Ba0.1CoO3–δ.

Образец сложного оксида был получен методом классического твердофазного синтеза. Фазовый состав синтезированного образца был изучен методом рентгенофазового анализа. Показано, что продукт синтеза является однофазным. Рентгенограмма оксида была обработана в рамках метода Ритвельда, в результате чего были уточнены структурные параметры сложного оксида.

Кислородная нестехиометрия кобальтита празеодима-бария δ при различных температурах T и парциальных давлениях кислорода pO2 была изучена методом термогравиметрического анализа. Термогравиметрические измерения проводились на термовесах DynTHERM LP-ST (Rubotherm, Германия). Для описания зависимости δ = δ(*T*, *p*(O2)) была предложена модель дефектной структуры кобальтита, базирующаяся на квазихимической реакции выделения кислорода из решетки оксида, реакции диспропорционирования атомов Co3+ и реакции кластерообразования между атомами бария и кислородными вакансиями. В результате верификации модели были определены стандартные изменения энтальпий и энтропий для предложенных квазихимических реакций. Результаты верификации представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты верификации модели дефектной структуры Pr0.9Ba0.1CoO3–δ

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Реакция | $$ΔH\_{i}^{0},\frac{кДж}{моль}$$ | $$ΔS\_{i}^{0},\frac{Дж}{моль·К}$$ | $$R^{2}$$ |
| $$2Co\_{Co}^{·}+O\_{O}^{X}⇄2Co\_{Co}^{X}+\frac{1}{2}O\_{2}+V\_{O}^{··}$$ | 111.7 ± 3.7 | 63.1 ± 5.2 | 0.991 |
| $$2Co\_{Co}^{X}⇄Co\_{Co}^{'}+Co\_{Co}^{·}$$ | 39.0 ± 4.0 | 0 |
| $$2Ba\_{Pr}^{'}+V\_{O}^{··}⇄(Ba\_{Pr}^{'}V\_{O}^{··}Ba\_{Pr}^{'})^{X}$$ | –58.9 ± 0.1 | 0 |

Методом дроп-калориметрии с использованием калориметра MHTC 960EVO (Setaram, Франция) была изучена температурная зависимость энтальпийного инкремента сложного оксида в интервале T = 25–1000 °C. На основании экспериментальной температурной зависимости энтальпийного инкремента кобальтита празеодима-бария была проведена оценка температурной зависимости теплоемкости сложного оксида.