**Кислородная нестехиометрия, электрофизические свойства и термическое расширение кобальтитов празеодима-бария**

***Яговитин Р.Е.***

*Аспирант, 2 год обучения*

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

*институт естественных наук и математик, Екатеринбург, Россия*

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

Кобальтиты редкоземельных и щелочноземельных металлов являются объектами многочисленных исследований, что обусловлено их выдающимися электрофизическими свойствами. Указанные соединения могут быть использованы для создания катодов твердооксидных топливных элементов, кислородпроницаемых мембран и других элементов электрохимических устройств. Настоящая работа посвящена получению кобальтитов празеодима-бария состава Pr1-xBaxCoO3-δ и изучению их физико-химических свойств.

Сложные оксиды были получены методом классического твердофазного синтеза. Аттестация продуктов синтеза проводилась методом рентгенофазового анализа (дифрактометр Equinox 3000, Inel, Франция). Изучение кислородной нестехиометрии оксидов проводилось методом термогравиметрического анализа (термовесы STA 409 PC Luxx, Netzsch GmbH, Германия). Характер термического расширения кобальтитов празеодима-бария был изучен методом дилатометрии (дилатометр DIL 402 C, Netzsch, Германия). Электрофизические свойства синтезированных оксидов были изучены с использованием самодельных электрохимических ячеек.

В результате проведенных исследований было выяснено, что однофазные кобальтиты празеодима-бария можно получить на воздухе при 1200 °C, при этом содержание бария в оксиде не должно превышать 1/3. При x > 1/3 образуется смесь двойного перовскита PrBaCo2O6-δ и кобальтита Pr2/3Ba1/3CoO3-δ. При 0 ≤ x ≤ 1/3 все полученные оксиды являются изоструктурными соединениями и имеют пространственную группу *Pbnm*.

Было показано, что при увеличении содержания бария в оксиде происходит монотонное уменьшение температуры начала кислородного обмена между оксидом и атмосферой. Для оксида состава Pr0.8Ba0.2CoO3-δ была построена равновесная δ – pO2 – T диаграмма. Для описания полученной диаграммы была предложена модель дефектной структуры сложного оксида, которая базируется на квазихимической реакции выделения кислорода из решетки оксида и реакции диспропорционирования атомов Co3+. В результате верификации модели были определены изменения энтальпии и энтропии для указанных квазихимических реакций.

Характер термического расширения кобальтитов празеодима-бария в интервале 50 – 1000 °C во многом определяется содержанием бария в сложном оксиде. Так, при x < 0.1 при температурах 100 °C < T < 400 °C наблюдаются спиновые переходы атомов Co3+, приводящие к увеличению коэффициента термического расширения в указанной температурной области. При дальнейшем увеличении содержания бария в оксиде влияние спиновых переходов на расширение образцов ослабевает, но в то же время увеличивается влияние химического расширения. Последнее монотонно растет с увеличением содержания бария в оксиде.

По результатам изучения электрофизических свойств для полученных образцов были построены температурные зависимости общей электропроводности и коэффициента Зеебека на воздухе в интервале 50 – 1000 °C. При комнатной температуре увеличение содержания бария в оксиде приводит к существенному увеличению электропроводности. Для составов с x ≤ 0.1 отмеченные выше спиновые переходы атомов Co3+ приводят к тому, что температурная зависимость энергия активации электропроводности носит экстремальный характер. В целом, было отмечено уменьшение энергии активации электропроводности с ростом содержания бария в оксиде. Было показано, что доминирующими носителями заряда в изученных оксидах являются электронные дырки.