

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ КОБАЛЬТИТОВ ПРАЗЕОДИМА-БАРИЯ

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

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Кобальтиты редкоземельных и щелочноземельных металлов являются перспективными материалами для создания элементов высокотемпературных электрохимических устройств, например катодов твердооксидных топливных элементов или мембран для получения высокочистого кислорода. Понимание поведения кобальтитов при повышенных температурах невозможно без наличия детальной информации об их термодинамических свойствах. В настоящей работе представлены результаты изучения теплоемкости кобальтитов празеодима-бария состава $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$.

Образцы кобальтитов с $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$ и 0.3 были получены методом классического твердофазного синтеза. Аттестация синтезированных образцов проводилась методом дифракции рентгеновского излучения и методом сканирующей электронной микроскопии. Энтальпийные инкременты кобальтитов в воздушной атмосфере в интервале температур $298 - 1273$ К были измерены методом дроп-калориметрии с использованием калориметра МНТС 96ЕVO (Setaram, Франция).

Экспериментально определенные величины энтальпийных инкрементов были использованы для моделирования температурных зависимостей изобарной теплоемкости кобальтитов празеодима-бария. В качестве основного уравнения модельной функции было использовано модифицированное уравнение Эйнштейна, учитывающее как фононный вклад в общую теплоемкость, так и термическое расширение образца. Вклад спиновых переходов в общую теплоемкость для образцов с $x = 0, 0.05$ и 0.1 был описан при помощи симметричной Гауссовой функции. Расчет величины теплового эффекта кислородного обмена с атмосферой в высокотемпературной области для образцов с $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 был произведен с привлечением модели дефектной структуры сложных оксидов.

По результатам моделирования теплоемкости кобальтитов празеодима-бария был сделан ряд выводов. Показано, что для всех изученных кобальтитов характеристическая температура Эйнштейна близка к 390 К. Вклад работы расширения кобальтитов при их нагревании монотонно уменьшается от PrCoO_3 к $\text{Pr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{CoO}_{2.99}$, что коррелирует с уменьшением коэффициента термического расширения оксида. Вклад спиновых переходов в общую теплоемкость снижается в ряду $\text{PrCoO}_3 - \text{Pr}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{CoO}_3 - \text{Pr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CoO}_3$, что хорошо согласуется с уменьшением влияния спиновых переходов по результатам изучения других свойств оксидов. Результаты моделирования теплоемкости оксидов можно использовать для расчета термодинамических функций процессов с участием кобальтитов празеодима-бария в высокотемпературной области.