

ДОНОР КИСЛОРОДА ДЛЯ ОТПАЙНЫХ CO_2 ВГЛ:
 КЕРАМИЧЕСКИЙ КАТОД-КАТАЛИЗАТОР $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$

Л.Я. Г а в р и л о в а, Н.И. Л и п а т о в,
 П.П. П а ш и н и н, А.Н. П е т р о в,
 А.М. П р о х о р о в, В.Ю. Ю р о в

1. Важнейшим моментом в проблеме создания долгоживущих со стабильными характеристиками отпайных CO_2 лазеров, особенно газоразрядных волноводных CO_2 лазеров (CO_2 ВГЛ), рабочее вещество которых находится в более экстремальных условиях, является выбор материала катода [1]. Ранее [1-3] уже обращалось внимание на перспективность перовскитоподобного лантан-стронциевого ортокобальтита ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$) в качестве катода катализатора для отпайных CO_2 ВГЛ, возбуждаемых разрядом постоянного тока. В упомянутых работах экспериментально в типичных условиях разряда молекулярного лазера была установлена высокая электроэмиссионная способность и каталитическая, не уступающая разогретой Pt, активность образцов этого материала в восстановлении молекул CO_2 , диссоциация которых в разряде является естественным процессом.

Настоящая работа является дальнейшим развитием исследований особенностей $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ и содержит результаты экспериментальной проверки его способности выделять (или поглощать) кислород непосредственно в условиях газового разряда. Управление парциальным давлением O_2 в плазме молекулярного разряда посредством температурной активации донорной способности ортокобальтита с изначально заданной нестехиометрией по кислороду, которая определяется параметром δ в формульном выражении материала и обозначает средний недостаток атомов O в данном поликристаллическом образце в расчете на одну (формульную) молекулу, открывает возможность влияния не только на направление плазмохимических реакций в разряде, но и на мощность генерации отпайного лазера, его КПД и срок службы.

2. В самом деле, неизбежные потери кислорода на элементах конструкции, образующегося в результате разложения CO_2 под действием разряда, будут прежде всего интенсифицировать реакцию $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 1/2 \text{O}_2$, смещая ее вправо. Это смещение оказывается тем значительнее, чем выше плотность мощности накачки. В результате потерь рабочих молекул CO_2 мощность лазера и его срок службы, как правило, оказываются существенно ниже потенциальных возможностей. Очевидно, что дозированное добавление O_2 в рабочую смесь лазера будет не только препятствовать разложению CO_2 , но, более того, смещая упомянутую реакцию влево, обеспечит стационарную концентрацию CO_2 на более высоком уровне. Причем положение этого стационарного уровня уже может не зависеть от плотности мощности накачки или эта зависимость может быть су-

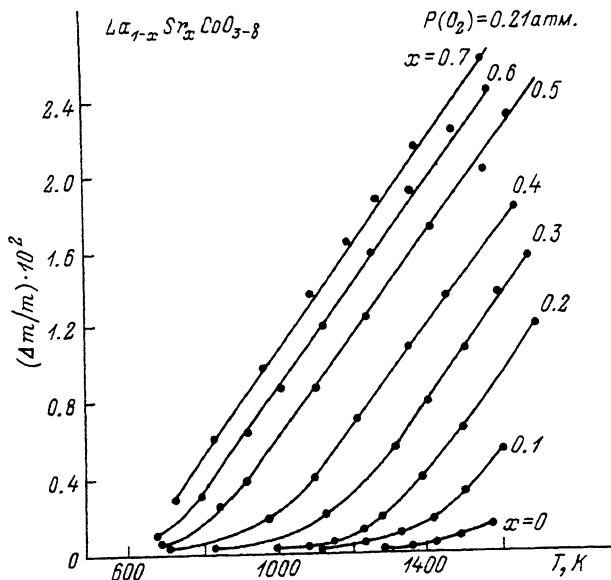
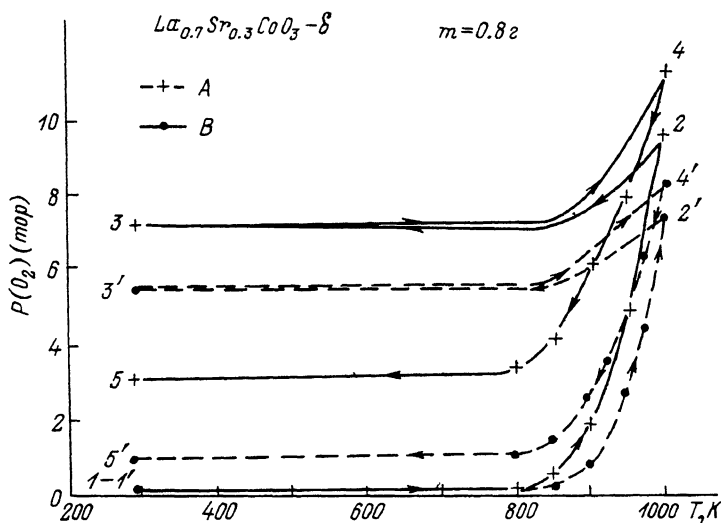


Рис. 1.

щественно ослаблена. При этом следует иметь в виду, что избыточная, т.е. выше некоторой оптимальной, подпитка смеси кислородом может вызвать увеличение в разряде концентрации атомарного кислорода, который является эффективным тушителем верхнего рабочего уровня CO_2 . Если в результате какого-то упущения подпитка превысила оптимальную дозу, возникнет необходимость „убрать” из смеси этот избыток CO_2 . Сделать это необходимо без разгерметизации прибора. Опираясь на полученные в этой работе результаты, нам представляется, что лантан-стронциевый ортокобальтит состава $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$, находясь непосредственно в плазме молекулярного разряда, способен осуществлять эффективный контроль за парциальным давлением CO_2 и O_2 , поскольку обладает способностью не только катализатора в реакции восстановления CO до CO_2 , но также способен как выделять, так и поглощать O_2 в зависимости от температуры и состава окружающей среды.

Выбор образца ортокобальтита указанного состава не случаен. Он обусловлен стремлением оптимизировать его одновременную работу в качестве катода-катализатора и донора (поглотителя) O_2 в реальных конструкциях CO_2 ВГЛ.

3. Благодаря своему химическому строению вещество $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ способно выделять или поглощать O_2 в зависимости от его температуры и парциального давления $P(O_2)$ окружающей среды. Количество выделившегося (или поглотившегося) O_2 для любого конкретного образца этого вещества в зависимости от внешних условий можно характеризовать относительным изменением массы об-



разца $\Delta m/m$. На рис. 1 в качестве иллюстрации способности перовскитоподобных ортокобальтитов выделять кислород представлены зависимости $\Delta m/m$ от температуры образца T , полученные термogrавиметрическим методом при различных значениях индекса x в условиях, когда внешней средой является атмосфера, т.е. $P(O_2) = 0.21$ атм. Легко видеть, что количество выделившегося O_2 растет как с температурой образца, так и с ростом x . Поскольку параметр $\delta = \frac{\mu_{O\delta}}{\mu_O} \cdot \frac{\Delta m}{m}$, где $\mu_{O\delta}$ — молекулярная масса исследуемого вещества, а μ_O — атомарная масса кислорода, то по кривым рис. 1 можно однозначно определить зависимость кислородной нестехиометрии вещества δ от T .

В типичных условиях молекулярного разряда CO_2 ВГЛ характерное значение $P(O_2) \approx 1$ Торр, а масса катода-катализатора $m \approx 1$ г. В этих условиях кислородную донорность образца термogrавиметрическим методом определить не представляется возможным вследствие недостаточной чувствительности этого метода. Поэтому в этом случае исследования осуществлялись масс-спектрометрическим методом [4]. Образец поликристаллического ортокобальтита помещался в герметичную кювету объемом 40 см^3 (характерный объем рабочего газа типичного CO_2 ВГЛ), заполненную He при $P(He) \approx 80$ Торр, который служил количественным репером в масс-спектре при определении $P(O_2)$. В качестве масс-спектрометра использовался МХ-7304, напуск газа в который из кюветы осуществлялся через управляемый натекаТЕЛЬ СНА-1.

На рис. 2 представлены результаты эксперимента с образцом $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3-\delta$ массой 0.8 г, который предварительно, будучи нагретым на воздухе до $T=900$ К, насыщался кислородом в тече-

ние 5 часов. Эксперимент проводился поэтапно следующим образом. На участке 1–2 кривой А нагрев образца осуществлялся таким образом, что при каждом фиксированном значении T он выдерживался в течение 3 часов, прежде чем производилась запись масс-спектра. При этом в кювете устанавливалось равновесие для системы газ–твердая фаза парциальное давление кислорода. По достижении максимального давления $P(O_2) \approx 11$ Торр (точка 2), что соответствовало $T=1000$ К, образец сравнительно быстро (за 0,5 часа) охлаждался до комнатной температуры и пребывал в этих условиях 15 часов. После этого производилась запись масс-спектра, результат обработки которого отмечен на кривой А точкой 3. Таким образом, охлаждение образца ортокобальтита, т.е. его закалка, нарушала равновесие системы газ–твердая фаза, в результате чего в объеме кюветы в свободном состоянии образовывался кислород с давлением $P(O_2) \approx 7.2$ Торр.

Затем образец вновь нагревался до $T=1000$ К и выдерживался при этой температуре 3 часа. После этого записывался масс-спектр, результат обработки которого обозначен точкой 4. Далее температура образца снижалась с шагом 50 К с последующей 3-х часовой выдержкой системы перед определением по масс-спектру $P(O_2)$ при каждом фиксированном значении T . Результат квазиравновесного поведения системы на графике обозначен участком 4–5. Точка 5, в которой остаточное давление $P(O_2) = 3.1$ Торр, соответствует равновесному состоянию системы газ–твердая фаза, установившемуся в замкнутом объеме при комнатной температуре.

На этом же рисунке представлена вторая группа кривых – В, которые получены в той же последовательности, что и кривые А с той лишь разницей, что после окончания первой группы опытов кювета при комнатной температуре была откачена и затем вновь заполнена He (точка 1). Из сравнения кривых А и В (цифры, отмеченные штрихом, относятся к группе В) легко видеть, во-первых, их подобность и, во-вторых, смещенность кривых В в область меньших значений $P(O_2)$. Это свидетельствует об уже меньшем количестве в системе газ–твердая фаза, поскольку предыдущая порция O_2 , отданная образцом ортокобальтита в кювету, была откачена.

4. Таким образом, экспериментально установлено, что при температуре 800–1000 К образец $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$ способен как выделять, так и поглощать O_2 из окружающей среды; быстрое охлаждение обеспечивает закалку образца, при этом значительное количество выделенного им O_2 при нагревании может остаться в газовой фазе; даже малое количество (~ 1 г) лантан–стронциевого ортокобальтита способно выделить O_2 в количестве, превышающем запас O_2 в рабочей смеси CO_2 ВГЛ с типичным размером балластного объема. Следовательно, образец $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ с нагревательным элементом действительно может служить емким донором O_2 , обеспечивая тем самым управление сроком службы рабочей смеси отпаянного лазера и его мощностью генерации.

Если для образцов с $x=0.3$ температура эффективного выделения O_2 оказалась ≈ 1000 К, то для образцов с $x=0.6$ (см. рис. 1)

аналогичная донорная активность достигается уже при $T=600$ К. При этом увеличение x от 0,3 до 0,6 существенно не снижает каталитическую способность образцов в реакции окисления $CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$, разве что увеличивается их электропроводность.

Таким образом, суммируя результаты этой работы с результатами наших предыдущих исследований [1, 2], можно утверждать, что на основе сложного оксида $La_{1-x}Sr_xCoO_3$, нагреваемого до относительно невысоких температур (~ 300 °С), можно создать компактный узел регенерации рабочей смеси CO_2 лазера, в котором впервые могут быть объединены три функционально различных устройства: катод разряда, катализатор-восстановитель рабочих молекул CO_2 и донор O_2 , что позволит значительно продлить срок службы отпаянного лазера и, кроме того, обеспечит стабильность его генерационных характеристик.

Л и т е р а т у р а

- [1] Зыбин Д.Н., Липатов Н.И., Пашинин П.П. и др. - Письма в ЖТФ, 1986, т. 12, с. 622-627.
- [2] Липатов Н.И., Пашинин П.П., Петров А.Н. и др. - Письма в ЖТФ, 1987, т. 13, с. 1209-1213.
- [3] Nakamura T., Misono M., et. - J. Chem. Soc. Jpn., 1980, N 11, p. 1679-1684.
- [4] Липатов Н.И., Юров В.Ю. - Препринт ИОФАН, 1988.

Институт общей физики
АН СССР, Москва

Поступило в Редакцию
14 января 1988 г.

Письма в ЖТФ, том 14, вып. 6

26 марта 1988 г.

О СТАБИЛИЗАЦИИ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО СОСТОЯНИЯ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ

А.Вл. Гуревич, Р.Г. Минц,
А.Л. Рахманов

Вопросы стабилизации сверхпроводящего состояния в композитных сверхпроводниках, охлаждаемых жидким гелием, неоднократно рассматривались в литературе. Были исследованы процессы разрушения сверхпроводимости, инициированные тепловыми, электромагнитными и механическими возмущениями различной интенсивности, и получены соответствующие критерии устойчивости [1]. В связи с открытием высокотемпературной сверхпроводимости приобрела актуальность задача стабилизации сверхпроводящего состояния при азотных температурах, чему и посвящена настоящая работа.

Рассмотрим, как изменяется развитие терромагнитных неустойчивостей, а также процессы зарождения и распространения нормаль-