

В.О. ЛІТВИНОВ, І.І. ОКСЕНЮК, Д.І. ШЕВЧЕНКО, В.В. БОБКОВ

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна
(Просп. Курчатова, 31, Харків 61108; e-mail: plip@karazin.ua)

ВІМС ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНІ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЛАНТАНУ

УДК 537.534.8: 621.528.5

У роботі представлені результати дослідження поверхні інтерметалевих сплавів $LaNi_5$, $LaNi_{4,75}Al_{0,25}$ та $LaNi_{4,5}Mn_{0,5}$ методом вторинної іонної мас-спектрометрії. Показано, що при парціальних тисках водню 10^{-7} – 10^{-2} Па і температурах 300–900 К процеси взаємодії водню з досліджуваними сплавами мають місце тільки на поверхні та у найближчій приповерхневій області. У температурному інтервалі від кімнатної до 500 К водень дифундує в помітних кількостях на глибину до 10 моношарів. При збільшенні температури кількість воденьвмісних сполук на поверхні та в приповерхневій області зменшується, а кількість карбідів і оксидів компонентів сплавів збільшується. З накопиченням водню на поверхні утворюється воденьвмісна структура, у якій атоми нікелю хімічно пов'язані із двома атомами водню, а атоми лантану – більш ніж з двома.

Ключові слова: ВІМС, поверхня, водень, гідриди, сплави-накопичувачі водню.

1. Вступ

Ряд перехідних металів та їх сплавів вступають в оборотну реакцію із газоподібним воднем з утворенням гідридів металів. Такі оборотні реакції гідрування роблять ці метали та їх сплави потенційними матеріалами для розвитку металогідридних технологій. Серед таких технологій: накопичення, компактне й безпечне зберігання водню, термосорбційне компримування, виділення водню з газових сумішей, його очищення, розподіл ізотопів та ін. Реакцію гідрування / дегідрування таких матеріалів можна направляти в ту або іншу сторону та керувати її швидкістю, змінюючи тільки температуру та (або) тиск. Підвищення тиску газоподібного водню й зниження температури зміщують рівновагу реакції в напрямку утворення гідриду, а зниження тиску й підвищення температури викликають розкладання гідриду [1].

Яскравим прикладом таких матеріалів є інтерметалевий сплав $LaNi_5$. Завдяки високій воднеєм-

ності, високій циклічній стабільності й простоті активації, матеріали на його основі займають одне із центральних місць серед металогідридних енерготехнологій. Сплав $LaNi_5$ здатний поглинати, а під час десорбції виділяти велику кількість водню при температурах, близьких до кімнатної й відносно низьких тисках [2–5]. Гідрид сплаву $LaNi_5H_{6,7}$ містить 1,4 мас.% водню. Ентальпія утворення гідриду –15,7 кДж/моль H, ентальпія розкладання –15,1 кДж/моль H [6].

Властивості інтерметаліду $LaNi_5$ можна змінювати в широких межах, заміщуючи лантан або нікель повністю або частково іншими металами. Оскільки лантан має досить високу вартість, його замінюють мішметалом Mm, що містить у різних відсоткових співвідношеннях La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd. Це дозволяє значно знизити вартість інтерметаліду без значної зміни його властивостей. Для зміни воденсорбційних характеристик сплавів типу $LaNi_5$ ($MmNi_5$), зменшення числа циклів активації, підвищення стабільності характеристик у процесі експлуатації і зниження вартості їх легують, заміщаючи атоми нікелю різними елементами

© В.О. ЛІТВИНОВ, І.І. ОКСЕНЮК, Д.І. ШЕВЧЕНКО,
В.В. БОБКОВ, 2017

ISSN 0372-400X. Укр. фіз. журн. 2017. Т. 62, № 10

(Mg, Al, Ti, Zr, Mn, Mo, Cr, V, Fe, Co, Si, Zn, Sn) [1, 3, 7]. Різні варіанти Mm (Ni, Co, Mn, Al)₅ сплавів є основою більшості сучасних комерційних анодів нікель-металогідридних батарей.

Різні воденьсорбційні характеристики таких леггованих сплавів досить широко досліджувалися експериментально. Однак, незважаючи на значні зусилля експериментаторів, механізми, що визначають ефекти легування, усе ще залишаються недостатньо визначеними. У даній роботі досліджувався сплав $LaNi_5$, а також сплави на його основі, у яких частина атомів нікелю замінена атомами алюмінію або марганцю – $LaNi_{4,75}Al_{0,25}$ та $LaNi_{4,5}Mn_{0,5}$.

Підсумовуючи результати великої кількості робіт, присвячених вивченню впливу легування алюмінієм і марганцем, можна зробити такі висновки. Часткове заміщення атомів Ni в інтерметаліді $LaNi_5$ атомами Al або Mn дозволяє істотно знизити рівноважний тиск в області плато, зменшити гістерезис тиску абсорбції/десорбції з незначним зменшенням воднеємності. Кінетика сорбційних процесів також змінюється не в значній мірі, хоча дані щодо кінетики суперечливі [1, 8–11].

Встановлено, що сплав з алюмінієм має більш високу циклічну стабільність, ніж $LaNi_5$, а також характеризується більшою стійкістю до присутності у водні кисневої домішки. Часткове заміщення атомів нікелю алюмінієм підвищує стійкість як до внутрішньої, так і до зовнішньої деградації матеріалу [12–15].

Дослідження впливу Al на дифузію водню в гідриді сплаву, легovanого алюмінієм, показало значне збільшення енергії активації дифузії при кімнатній температурі водню і, відповідно, зниження швидкості дифузії більш ніж на два порядки величини у порівнянні з гідридом базового сплаву [16, 17].

При обговоренні причин зниження тиску, який відповідає плато на ізотермі сорбції/десорбції при заміні нікелю на алюміній або марганець багато авторів, наприклад, [10, 18, 19] сходяться на тому, що основною причиною є збільшення розміру елементарної кристалічної комірки сплаву, оскільки атомний радіус Al і Mn перевищує атомний радіус Ni. У [18] показано, що тиск плато на діаграмі тиск–склад–температура зворотнопропорційний об'єму міжвузольних порожнеч у кристалічній ґратці, у яких перебуває водень. Внаслідок

збільшення параметрів кристалічної комірки сплаву атоми водню легше вбудовуються в кристалічні ґратки, утворюючи термодинамічно більш стійкі гідриди, що приводить до збільшення ентальпії розкладання гідриду та зниження рівноважного потенціалу гідридоутворення. Отже, заміщення атомів нікелю в $LaNi_5$ більшими атомами стабілізує гідридну фазу цих матеріалів, приводить до утворення більш стійких гідридів. У технологічному плані таке заміщення є зручним варіантом розширення робочого температурного діапазону цих матеріалів. На жаль, заміщення нікелю більшими атомами, як правило, супроводжується, хоча й незначним, але зниженням воднеємності [20].

Комплекс воденьсорбційних властивостей гідридоутворюючих інтерметалевих сплавів зумовлений рядом факторів, серед яких: електронна структура й розмір атомів компонентів сплаву, параметри кристалічних ґраток, теплопровідність, реакційна здатність поверхні та ін. У переважній більшості випадків оптимізація властивостей таких матеріалів здійснювалася шляхом зміни їх об'ємних характеристик. Оптимізація за рахунок зміни характеристик поверхні обмежувалася різними способами активації. Це, наприклад, очищення в певній мірі від поверхневих хімічних сполук у вигляді багаторазового нагрівання у вакуумних умовах або в атмосфері H_2 для приведення поверхні в реакційно здатний стан. Об'ємні характеристики матеріалу, які визначаються компонентним складом, параметрами кристалічних ґраток і ін., відповідають за такі стадії гідридоутворення як перехід атомів водню з поверхневого шару в приповерхневий шар. Це дифузія атомів водню в об'ємі сплаву з утворенням у ньому твердого розчину атомарного водню (α -фаза), упорядкування твердого розчину і перехід у гідрид (β -фаза). Роль поверхні є визначальною на початкових стадіях гідридоутворення, на стадії фізичної адсорбції водню на активних центрах поверхні, при дисоціації молекул водню на атоми і наступній їх дифузії із приповерхневої області в об'єм [21]. З огляду на це, вивчення властивостей поверхні, дозволить не тільки розширити загальні уявлення про процеси гідридоутворення, а й надати практичні рекомендації з їхньої оптимізації.

Метою цієї роботи є вивчення хімічного складу поверхні ряду гідридоутворюючих сплавів на основі лантану та зміни цього складу залежно від

експериментальних умов; дослідження початкових стадій процесів взаємодії цих сплавів з воднем; дослідження ролі основних компонентів сплавів, а також визначення ролі лігатури в процесах гідридоутворення; дослідження процесів дифузії водню у приповерхневій області зразків при різних температурах та тисках.

2. Методика досліджень

У даній роботі вивчення хімічного складу поверхні сплавів, а також зміна цього складу залежно від експериментальних умов, проводилися з використанням методу вторинної іонної мас-спектрометрії (ВІМС). Цей метод, на відміну від переважної більшості експериментальних методів дослідження поверхні, дозволяє прямо детектувати водень і його сполуки, а також досліджувати зміну складу таких сполук залежно від експериментальних умов. Досліджувалися полікристалічні зразки сплавів LaNi_5 , $\text{LaNi}_{4,75}\text{Al}_{0,25}$ та $\text{LaNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,5}$. В ролі первинних іонів використовувалися іони Ar^+ з енергією 8 кеВ при аналізі позитивних і 16 кеВ при аналізі негативних вторинних іонів. Щільність струму первинного пучка становила $0,9\text{--}4,5 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$, що відповідає динамічному режиму ВІМС. Залишковий вакуум у камері мішені становив $\sim 4 \cdot 10^{-6}$ Па. Експериментальна установка має енергетичний фільтр із шириною вікна пропускання трохи більше 10 еВ, що дозволяє вимірювати інтенсивності емісії тільки низькоенергетичних, у вузькому діапазоні енергій, вторинних іонів, які найбільшою мірою характеризують наявність і склад хімічних сполук на досліджуваній поверхні [22]. Роздільна здатність системи більш ніж 1000 на рівні половини висоти піків. Інтенсивності емісій вторинних іонів вимірювалися в динамічному діапазоні не менш ніж 6 порядків. У випадку, коли емісії вторинних іонів перекривалися по масах, проводився розрахунок їхніх питомих внесків за звичайною процедурою, з урахуванням природної поширеності ізотопів. Перед вимірами зразки відпалювалися у залишковому вакуумі при температурі 750–1000 К з метою часткового очищення поверхні від хімічних сполук, які в процесі відпалу або десорбуються, або розчиняються в об'ємі матеріалу. Після відпалу проводилося очищення поверхні пучком первинних іонів до повної стабілізації складу мас-спектра та інтенсивності емісій вторинних іонів. Склад газової фази і малі парці-

альні тиски газів у вакуумній камері контролювалися та вимірювалися за допомогою газового мас-спектрометра.

3. Експериментальні результати та їх обговорення

Виміри показали, що мас-спектри позитивних і негативних вторинних іонів, розпилених з поверхні досліджуваних зразків, містять велику кількість різноманітних емісій. Ці емісії пов'язані як з компонентами сплавів: атомарними та кластерними іонами лантану, нікелю, алюмінію, марганцю, іонами, що є комбінацією цих елементів, так і з домішками, що є присутніми у сплавах. В мас-спектрах присутні також емісії, зумовлені взаємодією з газовою фазою, тобто емісії, що відповідають сполукам з воднем, киснем. У спектрах позитивних вторинних іонів переважають емісії, пов'язані з лантаном. Найінтенсивнішою емісією у спектрах позитивних іонів для всіх трьох зразків виявилася емісія іонів LaO^+ . Спектри негативних вторинних іонів містять інтенсивні емісії, пов'язані з нікелем та його сполуками з киснем. При відпалі зразків, за відсутності первинного пучка, спостерігалася емісія позитивних термоіонів. Для всіх трьох зразків спостерігалася емісія позитивних термоіонів лужних металів Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ . Крім того, при температурах більш ніж 700 К для всіх трьох зразків спостерігалася емісія термоіонів La^+ , LaO^+ , а для зразків $\text{LaNi}_{4,75}\text{Al}_{0,25}$ та $\text{LaNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,5}$ – емісія термоіонів Al^+ та Mn^+ відповідно.

Емісія таких термоіонів може бути результатом розкладання та десорбції окислів, які від самого початку перебувають на поверхні. Видалення цих окислів з поверхні, повне або часткове, для досягнення високої реакційної здатності поверхні, тобто високої швидкості абсорбції і максимальної воднеємності, власне, і є метою активації зразків у технологіях, пов'язаних зі сплавами-накопичувачами водню.

Відпал і наступне опромінення поверхні первинним пучком призводить до суттєвого очищення поверхні зразків. У мас-спектрах ряд емісій, в основному, пов'язаних із сполуками, зникає, а ряд емісій зменшує інтенсивність. Проте, навіть після відпалу і очищення поверхні пучком, мас-спектри містять емісії іонів компонентів сплавів з киснем, во-

днем, вуглецем. Оскільки розпилені вторинні іони є фрагментами поверхневих моношарів твердого тіла, то вони, безсумнівно, характеризують склад і кількість хімічних сполук на поверхні та у приповерхневому шарі. Таким чином, аналіз обмірюваних мас-спектрів свідчить про те, що поверхня досліджених зразків певною мірою покрита хімічними сполуками, до складу яких входять оксиди, гідриди, гідроксиди, карбіди компонентів сплавів. Схожі результати, у частині наявності на поверхні хімічних сполук, до складу яких входять обидва компоненти сплаву, отримані в [23] при дослідженні цирконій-ванадієвого сплаву.

Оскільки досліджувані сплави становлять основний інтерес стосовно взаємодії з воднем, насамперед, були виміряні залежності інтенсивності емісії різних воденьвмісних вторинних іонів, розпилених з поверхні зразків, від парціального тиску водню в камері мішені. Саме такі емісії дозволяють зробити висновок про наявність і склад воденьвмісних хімічних сполук на поверхні. Мас-спектри, отримані при підвищених парціальних тисках водню, містять великий набір воденьвмісних емісій і позитивних, і негативних вторинних іонів. У спектрах позитивних іонів найбільш інтенсивними є емісії воденьвмісних іонів, у складі яких присутні атоми лантану. У спектрах негативних іонів присутні іони, до складу яких входять атоми нікелю. Енергія спорідненості до електрона для лантану 0,5 еВ, для нікелю 1,15 еВ [24].

Аналіз результатів показав, що для всіх досліджених зразків склад мас-спектрів і залежності інтенсивності емісії вторинних іонів, що містять основні компоненти сплавів – лантан і нікель, від парціального тиску водню подібні. Мас-спектри містять емісії воденьвмісних позитивних іонів LaH_n^+ , La_2H_n^+ ($n = 1, 2$), Ni_mH^+ ($m = 1, 2, 3$), негативних іонів LaH_n^- ($n = 1, 2, 3, 4$), NiH_m^- ($m = 1, 2$), Ni_nH^- ($n = 2, 3, 4$) і ряду інших з малою інтенсивністю. Крім того, є емісії воденьвмісних комплексних лантан-нікелевих іонів LaNiH^\pm і $\text{LaNi}_2\text{H}^\pm$, а також іонів LaOH^+ , LaCH^+ , NiOH^- та NiCH^- . Наявність таких емісій воденьвмісних іонів і з лантаном, і з нікелем, а також комплексних лантан-нікелевих іонів є прямим свідченням того, що водень, який сорбується на поверхні, утворює хімічні зв'язки з обома основними компонентами сплаву. Це трохи відрізняється від існуючих уяв-

лень про те, що нікель у таких сплавах відіграє роль елемента, на атомах якого відбувається тільки дисоціація молекул водню, а гідридоутворюючим компонентом є лантан.

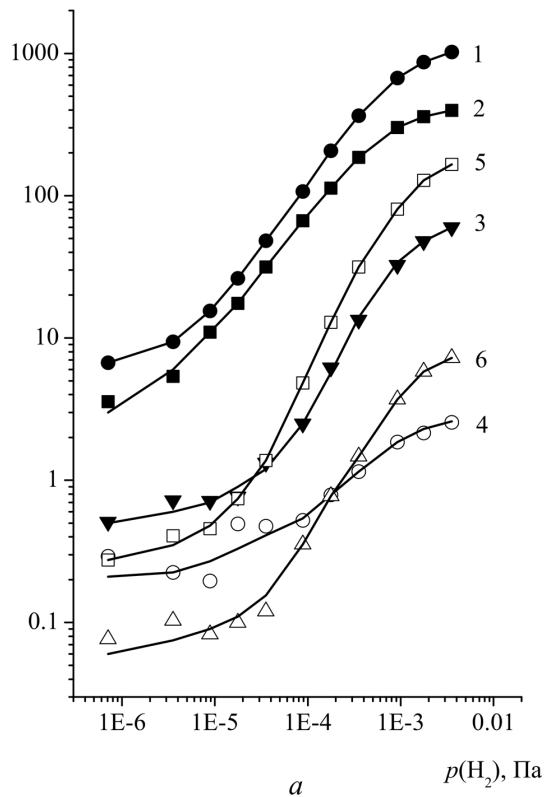
Оскільки залежності інтенсивності емісії позитивних і негативних воденьвмісних вторинних іонів з лантаном і з нікелем від парціального тиску водню подібні для всіх досліджених зразків, то на рис. 1 як приклад наведені результати ряду вимірів для зразка LaNi_5 .

Цікаво відзначити, що в мас-спектрах негативних вторинних іонів всіх трьох досліджених сплавів є досить інтенсивна емісія іонів LaH_4^- . Аналогічна емісія спостерігалася і у роботах [25, 26] при ВІМС дослідженні різними способами насиченого воднем сплаву LaNi_5 . Розглядаючи питання про походження таких іонів, можна допустити, що іони LaH_4^- формуються, згідно з роботою [27], внаслідок комбінації іонів LaH_2^- з молекулами водню у газовій фазі. Однак, у цьому випадку залежності інтенсивностей цих іонів від парціального тиску водню мали б істотно відрізнятись. У діапазоні досить великих тисків, де така рекомбінація найбільш імовірна, таким чином мало б спостерігатись суттєве зростання інтенсивності емісії LaH_4^- відносно інтенсивності LaH_2^- . Проте, отримані експериментальні залежності від тиску для цих іонів (рис. 1) досить подібні, особливо у діапазоні більших парціальних тисків, де рекомбінація була б найбільш очікуваною. Це вказує на те, що за наших експериментальних умов взаємодія вторинних іонів з молекулами водню у газовій фазі не впливає істотно на склад воденьвмісних вторинних іонів, і їх якісний та кількісний склад пов'язаний імовірно з процесами розпилення з поверхні та її складом.

Присутність у мас-спектрі іонів LaH_4^- , однак, не слід інтерпретувати як наявність на поверхні хімічної сполуки, в якій тривалентний лантан хімічно пов'язаний із чотирма атомами водню. Скоріше за все, наявність такої емісії відображає той факт, що такий вторинний іон є результатом фрагментації воденьвмісної поверхневої структури, у якій атом лантану в найближчому оточенні має не менше чотирьох атомів водню.

Специфікою зразків з лігатурою є наявність ряду додаткових емісій, пов'язаних з марганцем або з алюмінієм. У мас-спектрах вторинних іонів, розпилених з поверхні сплаву $\text{LaNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,5}$, додатково до іонів, що включають основні компоненти спла-

I, відн. од.



I, відн. од.

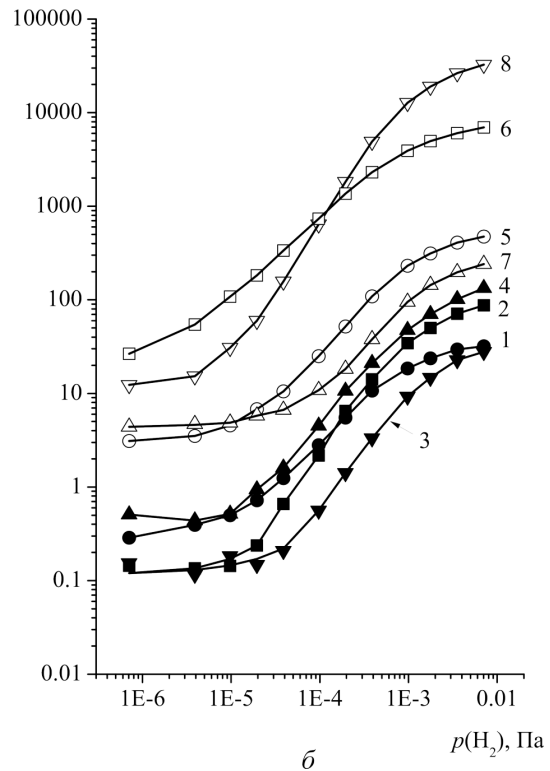


Рис. 1. Залежність інтенсивності емісії позитивних і негативних воденьвмісних вторинних іонів, розпилених з поверхні LaNi_5 , від парціального тиску водню при кімнатній температурі і щільності струму первинних іонів $j = 4,5 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$: а – 1 – LaH^+ ; 2 – La_2H^+ ; 3 – LaH_2^+ ; 4 – $^{58}\text{NiH}^+$; 5 – $^{58}\text{Ni}_2\text{H}^+$; 6 – Ni_3H^+ ($m = 175$ а.о.м.); б – 1 – LaH^- ; 2 – LaH_2^- ; 3 – LaH_3^- ; 4 – LaH_4^- ; 5 – $^{58}\text{NiH}^-$; 6 – $^{58}\text{Ni}_2\text{H}^-$; 7 – Ni_3H^- ($m = 177$ а.о.м.); 8 – $^{58}\text{NiH}_2^-$

ву, є емісія вторинних іонів, що містять Mn. Це позитивні іони Mn_n^+ , Mn_nH^+ ($n = 1, 2$), NiMn^+ , NiMnH^+ , LaMn^+ , LaMnH^+ і негативні іони MnH^- , MnH_2^- , MnNiH^- , MnNiH_2^- . Крім того, спостерігається також емісія іонів марганцю з киснем MnO^- , MnOH^- . Це свідчить про те, що до складу хімічних сполук на поверхні даного зразка, у тому числі кисневмісних, при зазначених умовах експерименту входять усі компоненти сплаву, включаючи марганець.

У мас-спектрах вторинних іонів, розпилених з поверхні сплаву, легованого алюмінієм $\text{LaNi}_{4,75}\text{Al}_{0,25}$, спостерігаються додаткові емісії Al^+ , NiAl^+ , LaAl^+ , LaAlO^+ , Ni_2Al^+ , а також воденьвмісні емісії комплексних нікель-алюмінієвих і лантан-алюмінієвих іонів NiAlH^+ , LaAlH^+ , LaAlOH^+ , NiAlH^- , NiAlH_2^- , Ni_2AlH^- . В той самий час немає емісій, що відповідають сполукам алю-

мінію, як лігатури, безпосередньо з воднем $\text{Al}_n\text{H}_m^\pm$, принаймні, у кількості, що допускає однозначну інтерпретацію в мас-спектрах. Оскільки комплексні воденьвмісні іони алюмінію з нікелем або з лантаном є фрагментами поверхневих хімічних сполук, то відсутність іонів $\text{Al}_n\text{H}_m^\pm$ дозволяє зробити висновок, що при підвищених тисках водень на поверхні пов'язаний не з алюмінієм, а з атомами нікелю або лантану. У цьому полягає істотна відмінність від сплаву з марганцем, де наявність емісій вторинних іонів марганцю, як лігатури, безпосередньо з воднем у вигляді $\text{Mn}_n\text{H}_m^\pm$ дає підстави вважати, що марганець поряд з нікелем і лантаном бере безпосередню участь у процесах гідридоутворення. На рис. 2 наведені приклади залежностей інтенсивності емісії воденьвмісних іонів з марганцем і з алюмінієм від парціального тиску водню.

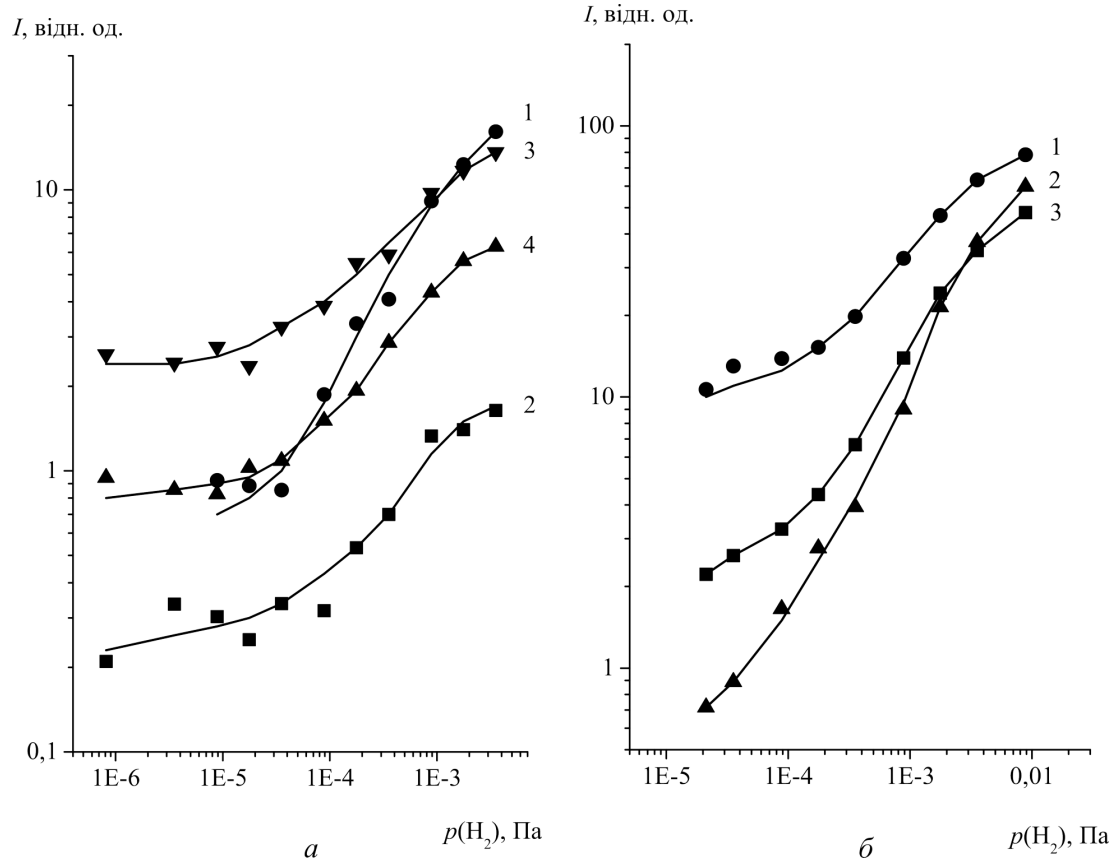


Рис. 2. Залежність інтенсивності емісії позитивних воденьвмісних вторинних іонів з марганцем, розпилених з поверхні $\text{LaNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,5}$ і негативних воденьвмісних вторинних іонів з алюмінієм, розпилених з поверхні $\text{LaNi}_{4,75}\text{Al}_{0,25}$ від парціального тиску водню при кімнатній температурі і щільності струму первинних іонів $j = 4,5 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$: а – 1 – MnH^+ ; 2 – Mn_2H^+ ; 3 – LaMnH^+ ; 4 – $^{58}\text{NiMnH}^+$; б – 1 – $^{58}\text{NiAlH}^-$; 2 – $^{58}\text{NiAlH}_2^-$; 3 – $^{58}\text{Ni}_2\text{AlH}^-$

Виміряні залежності інтенсивностей емісій від парціального тиску водню для всіх досліджених сплавів показують таке. При підвищенні парціального тиску водню інтенсивність більшості спостережуваних позитивних і негативних воденьвмісних вторинних іонів істотно збільшується. Зростаючий характер цих залежностей вказує на збільшення на поверхні й у приповерхневій області зразків кількості воденьвмісних сполук, до складу яких входять усі компоненти сплавів. Специфікою сплаву, легovanого алюмінієм, як зазначалося раніше, є те, що за даних умов експерименту водень не утворює хімічних зв'язків безпосередньо з алюмінієм, на відміну від нікелю, лантану й марганцю.

Аналіз результатів показує, що з великої кількості воденьвмісних вторинних іонів, які розпилюються, виділяється група іонів, що містять біль-

ше одного атома водню. Для NiH_2^+ , La_2H_2^+ , LaH_2^+ , LaH_3^+ , LaH_4^+ , LaNiH_2^+ , LaNiH_3^+ залежність інтенсивності емісії від парціального тиску водню у діапазоні тисків від $\sim 10^{-5}$ до $\sim 10^{-3}$ Па допускає апроксимацію степеневою функцією з показником ступеня, більшим за одиницю. Для іншої численної групи воденьвмісних іонів, таких як La_2H^+ , LaH^+ , Ni_nH^+ ($n = 1, 2, 3, 4$), MnH^+ , а також комплексних іонів LaNiH^+ , LaNi_2H^+ , NiMnH^+ така апроксимація також можлива, однак, у всіх випадках з різними показниками ступеня, меншими від одиниці.

Наявність групи вторинних іонів, що містять більше одного атома водню і відрізняються значенням показника ступеня степеневої функції, що апроксимує залежність інтенсивності емісії від парціального тиску водню, дає підстави вважати таке. У міру накопичення водню на поверхні й

у приповерхневій області зразків формується бачківська воденьвмісна структура, характерними фрагментами якої є вторинні іони, що містять більше одного атома водню. Ця сполука характеризується тим, що нікель, двовалентний у більшості хімічних сполук, має міцні зв'язки із двома атомами водню, а тривалентний лантан – із більш ніж двома. Той факт, що в число характерних іонів для цієї сполуки входить комплексний іон LaNiH_2^- , свідчить про те, що така воденьвмісна структура, яка формується, включає обидва основні компоненти сплаву. Таким чином, можна припустити, що в зазначених умовах експерименту на поверхні й у приповерхневій області утворюється воденьвмісна інтерметалева сполука, що зумовлена хемосорбційною взаємодією водню з поверхневими атомами сплаву. Вона характеризується певним стехіометричним співвідношенням. Таку сполуку не можна ототожнювати з об'ємною гідридною фазою сплаву (β -фаза), яка утворюється в об'ємі зразка при істотно більш високих тисках і характеризується рядом термодинамічних і кристалографічних параметрів. Емісія вторинних іонів, що містять менше двох атомів водню, є результатом фрагментації поверхневих воденьвмісних структур, у яких компоненти сплаву не проявляють граничну валентність. Зростання інтенсивності таких емісій відображає тільки збільшення кількості таких структур або, фактично, збільшення кількості водню, що утворив зв'язок із компонентами сплаву, у найрізноманітніших комбінаціях.

При парціальних тисках водню, більших за $\sim 7 \times 10^{-3}$ Па, при кімнатній температурі на поверхні й у приповерхневій області зразків повністю формується воденьвмісна структура, склад якої, судячи з того, що криві на рис. 1, 2 мають тенденцію до виходу на плато, не зазнає якісних або кількісних змін за подальшого підвищення парціального тиску водню.

У процесах гідрування інтерметалевих сплавів температура є не менш важливим параметром, ніж тиск водню, тому в роботі були виміряні залежності інтенсивності емісій воденьвмісних вторинних іонів від температури зразків. Виміри проводилися при залишковому і, для більшої наочності, при підвищеному парціальному тиску водню $P_{\text{H}_2} = 3,54 \cdot 10^{-4}$ Па. Як і у випадку залежностей від парціального тиску водню, температурні залежності для вторинних іонів, що включають основ-

ні компоненти сплавів, тобто лантану і нікелю, подібні для всіх трьох досліджених зразків. Як приклад на рис. 3 наведений ряд таких залежностей для вторинних іонів, розпилених з поверхні зразка LaNi_5 .

Температурні залежності для воденьвмісних вторинних іонів, що включають атоми лігатури, розпилені зі сплавів $\text{LaNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,5}$ і негативних воденьвмісних вторинних іонів з алюмінієм, розпилені з поверхні $\text{LaNi}_{4,75}\text{Al}_{0,25}$, мають в основному такий самий спадаючий характер. Основною характерною рисою температурних залежностей, виміряних при підвищеному парціальному тиску водню, для всіх досліджених зразків є істотне зменшення інтенсивності емісії практично всіх позитивних і негативних воденьвмісних іонів при підвищенні температури. Інтенсивність емісії таких іонів корелює з кількістю воденьвмісних сполук на поверхні, отже, зменшення інтенсивності цих емісій свідчить про зменшення кількості воденьвмісних хімічних сполук.

Рівноважне покриття поверхні адсорбованими частинками і продуктами хімічних реакцій цих частинок з поверхневими атомами твердого тіла визначається динамічною рівновагою між декількома процесами. Це адсорбційно-десорбційні процеси, оскільки рівноважне покриття реалізується за умови адсорбційно-десорбційної рівноваги між газовою фазою й поверхнею, процеси розпилення первинним пучком і процеси дифузії адсорбованих частинок в об'єм. Параметри процесів розпилення, у першому наближенні, з температурою не змінюються у дослідженому діапазоні температур і, отже, на рівноважне покриття при різних температурах розпилення впливає однаково. Параметри дифузійних процесів, як правило, можуть істотно залежати від температури, особливо для гідридоутворюючих сплавів. Для того, щоб з'ясувати, яка роль процесів дифузії в наших експериментальних умовах, був проведений такий експеримент.

Поверхня зразка (LaNi_5) очищувалася первинним пучком високої щільності. Потім протягом 1–2 с у камеру напускали водень до тиску $1,8 \times 10^{-4}$ Па і далі вимірювали залежність інтенсивності емісії характерного для воденьвмісних сполук іона Ni_2H^- від часу. Щільність первинного струму при цьому становила $j = 1,13$ мкА \cdot см $^{-2}$. Менша щільність, ніж при вимірі температурних залежностей, використовувалася для того, щоб

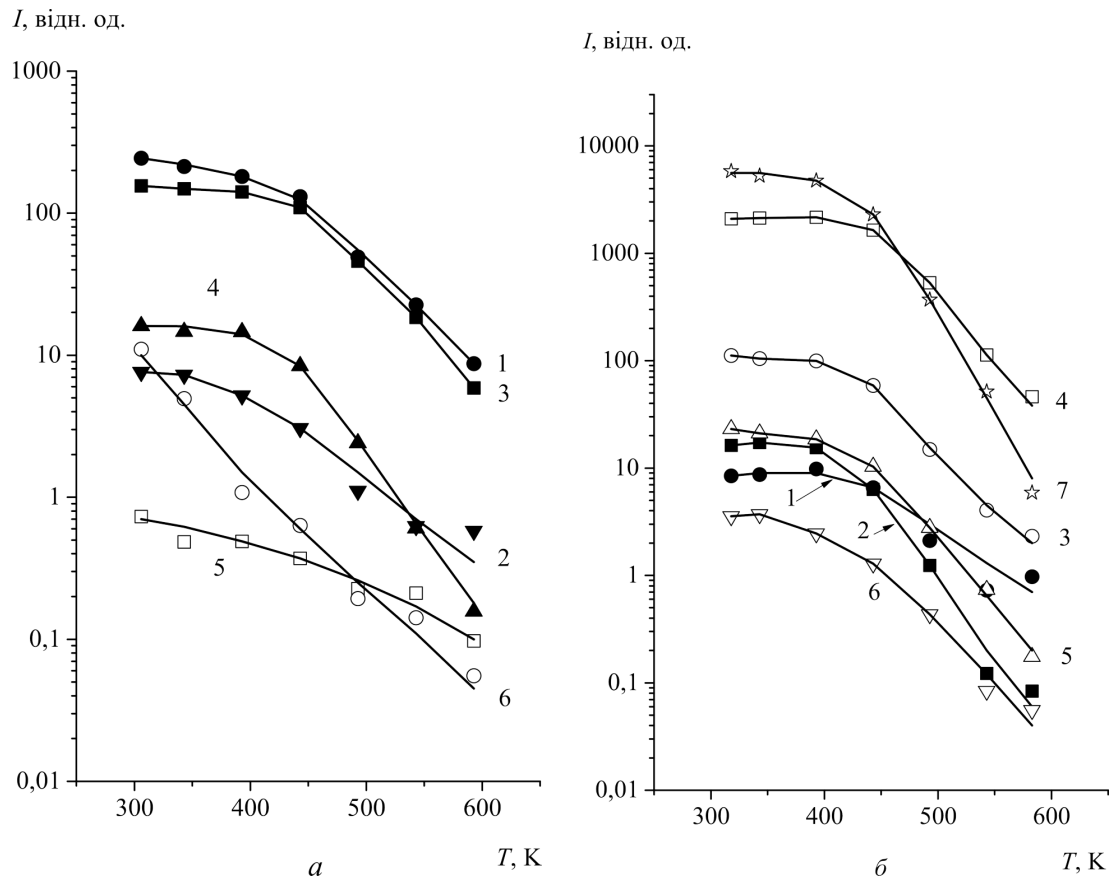


Рис. 3. Залежність інтенсивності емісії позитивних і негативних воденьвмісних вторинних іонів, розпиленіх з поверхні LaNi_5 від температури при підвищеному до $p(\text{H}_2) = 3,54 \cdot 10^{-4}$ Па тиску водню, при щільності струму первинних іонів $j = 4,5 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$; а - 1 - LaH^+ ; 2 - LaH_2^+ ; 3 - La_2H^+ ; 4 - La_2H_2^+ ; 5 - $^{58}\text{NiH}^+$; 6 - $^{58}\text{Ni}_2\text{H}^+$; б - 1 - LaH^- ; 2 - LaH_2^- ; 3 - $^{58}\text{NiH}^-$; 4 - $^{58}\text{Ni}_2\text{H}^-$; 5 - Ni_3H^- ($m = 175$ а.о.м.); 6 - Ni_4H^- ($m = 233$ а.о.м.); 7 - $^{58}\text{NiH}_2^-$

зменшити розпилюючу дію первинного пучка. Час витримки становив 150 с. Результати виміру залежності інтенсивності емісії характерного іона від часу наведені на рис. 4. Після витримки протягом 150 с водень скачували за час ~ 1 с. Щільність первинного пучка збільшували до $j = 4,5 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ і вимірювали залежність інтенсивності емісії від часу, тобто в процесі розпилення шару воденьвмісних сполук, що утворився. Така процедура повторювалася для ряду температур зразка. Ці дані наведені на рис. 5.

З наведених на рис. 4 даних видно таке. По-перше, інтенсивність емісії характерних для сполук, що містять водень, вторинних іонів з часом збільшується, що цілком природно. Всі криві мають тенденцію до виходу на плато. Оскільки зареєстровані іони розпилюються із верхніх моношарів,

то зростання їх кількості свідчить про збільшення на поверхні кількості сполук, що містять водень, фрагментом яких є іон Ni_2H^- . По-друге, інтенсивність емісії характерного іона зменшується з ростом температури, при якій проводилася витримка. Таке зменшення, за тією ж логікою, можна пояснити тим, що при фіксованому парціальному тиску водню підвищення температури зразка призводить до утворення на поверхні меншої кількості воденьвмісних сполук. Динамічна рівновага між процесами адсорбції, десорбції, дифузії та розпиленням у цьому випадку реалізується швидше, криві швидше виходять на плато.

Була зроблена приблизна оцінка кількості розпиленіх моношарів від часу для коефіцієнта розпилення, що дорівнює 4. Аналіз даних (рис. 5) дозволяє зробити висновок, що під час експозиції при

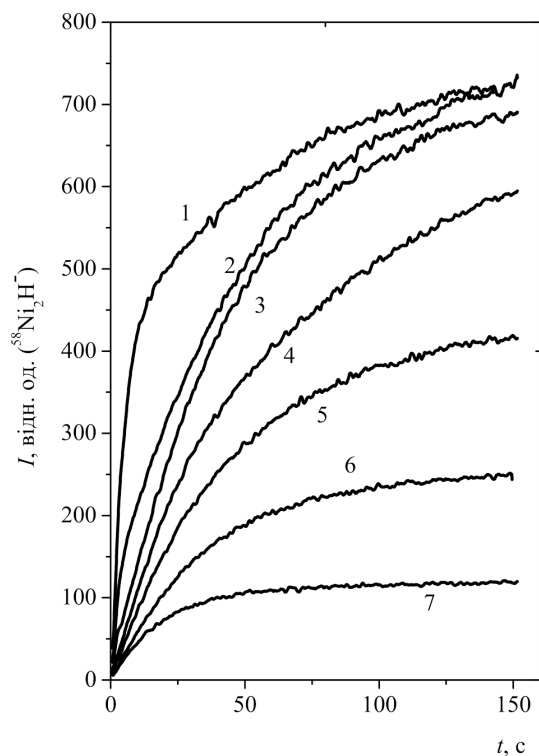


Рис. 4. Залежність інтенсивності емісії вторинних іонів Ni_2H^- , розпилені з поверхні LaNi_5 , від часу для різних температур зразка при щільності струму первинних іонів $j = 1,13 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ і парціальному тиску водню $p(\text{H}_2) = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$: 1 – 313; 2 – 348; 3 – 373; 4 – 423; 5 – 448; 6 – 473; 7 – 498 K

зазначеному парціальному тиску в дослідженому діапазоні температур водень дифундує з утворенням хімічних зв'язків у помітних кількостях тільки на глибину ~ 10 моношарів.

Крім зазначеного вище, необхідно відзначити таке. При розпиленні кількість сполук, що містять водень, для різних етапів розпилення змінюється складним чином. Якщо вважати, що в цьому випадку саме розпилення є процесом, який визначає склад поверхневих сполук, тобто не враховувати дифузію водню під час вимірів, то можна вважати, що дані, отримані в процесі розпилення, фактично являють собою результати пошарового аналізу. Це дозволяє простежити залежність кількості воденьвмісних сполук від температури, при якій проводилася витримка, для різних етапів розпилення. На рис. 6 наведені такі дані.

Аналіз наведених на рис. 6 залежностей показує, що в першому моношарі на початку розпилення

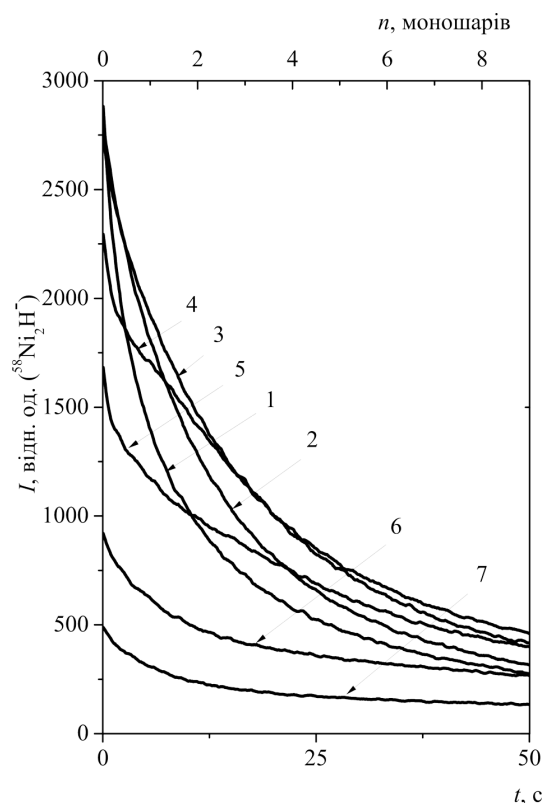


Рис. 5. Залежність інтенсивності емісії вторинних іонів Ni_2H^- від часу розпилення після експонування при парціальному тиску водню $p(\text{H}_2) = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$ при різних температурах і щільності струму первинних іонів $j = 4,5 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$: 1 – 313; 2 – 348; 3 – 373; 4 – 423; 5 – 448; 6 – 473; 7 – 498 K

$\sim 0,2$ с кількість воденьвмісних сполук зменшується монотонно з ростом температури витримки, тобто крива монотонно спадаюча. Для наступних моношарів з'являється тенденція до появи максимуму інтенсивності емісії при температурах більших, ніж початкова. Так, у другому (після $\sim 5,6$ с розпилення) і, аналогічно, у третьому і четвертому моношарах (після ~ 11 і 17 с розпилення) кількість воденьвмісних сполук із ростом температур витримки від 313 K до 373 K збільшується. У п'ятому і більш глибоких моношарах кількість воденьвмісних сполук збільшується з ростом температур витримки аж до 423 K. При більших температурах витримки кількість сполук зменшується для всіх моношарів. Таким чином, в області від п'ятого моношара й глибше максимум інтенсивності емісії, а, отже, і кількості воденьвмісних спо-

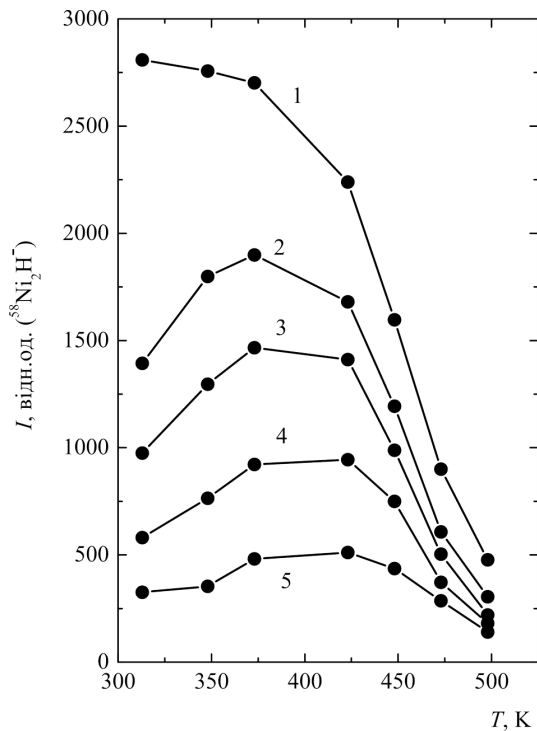


Рис. 6. Залежність інтенсивності емісії вторинних іонів Ni_2H^- , розпилених з поверхні LaNi_5 , від температури витримки для різних етапів розпилення: 1 – 0,2; 2 – 5,6; 3 – 11; 4 – 22; 5 – 44 с

дук, перебуває в інтервалі температур 373–423 К. При цьому для кожного наступного моношару спостерігається загальне зниження інтенсивності емісії.

Наведені результати дозволяють зробити такі висновки. Після витримки протягом 150 с, при парціальному тиску водню $\sim 10^{-4}$ Па, кількість хімічних сполук на поверхні при збільшенні температури витримки до ~ 500 К монотонно зменшується в кілька разів. У більш глибоких моношарах кількість воденьвмісних сполук при збільшенні температури, при якій проводилася витримка, спочатку росте і тільки після ~ 423 К починає зменшуватися. Максимальна кількість сполук на глибині більше ~ 5 моношарів утворюється в діапазоні температур 373–423 К.

Таким чином, є підстави вважати, що в експериментальних умовах, реалізованих у цій роботі, процеси взаємодії водню з досліджуваними сплавами мають місце тільки, в основному, на поверхні й у найближчій приповерхневій області. Це, у свою

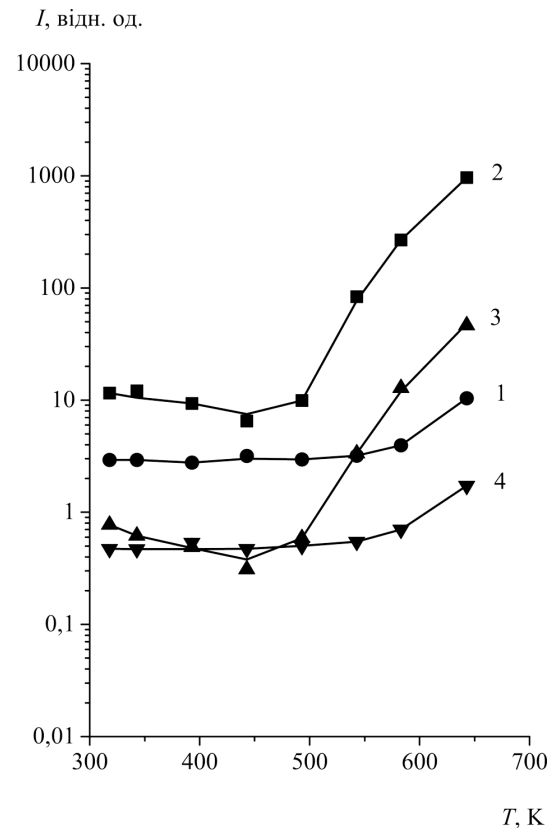


Рис. 7. Залежність від температури інтенсивності емісії негативних вторинних іонів, що містять вуглець, розпилених з поверхні LaNi_5 , при залишковому парціальному тиску водню, і щільності струму первинних іонів $j = 4,5 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$: 1 – $^{58}\text{NiC}^-$; 2 – $^{58}\text{NiC}_2^-$; 3 – LaC_2^- ; 4 – LaC_4^-

чергу, дозволяє інтерпретувати отримані результати як початкові стадії процесів накопичування водню (гідрування), а саме як взаємодію водню власне з поверхнею зазначених сплавів, без урахування значної дифузії його в об'єм, як одного з каналів зміни складу поверхні. При цьому, звичайно, не можна забувати і про ефекти, що викликані первинним пучком, а саме – імплантація атомів віддачі водню, що перебувають на поверхні, та іонне переміщення.

Крім температурних залежностей інтенсивності емісії воденьвмісних вторинних іонів були виміряні температурні залежності для кисеньвмісних іонів основних компонентів досліджуваних сплавів, та іонів, що містять вуглець. Як приклад на рис. 7, 8 наведено температурні залежності для таких вторинних іонів, розпилених з поверхні

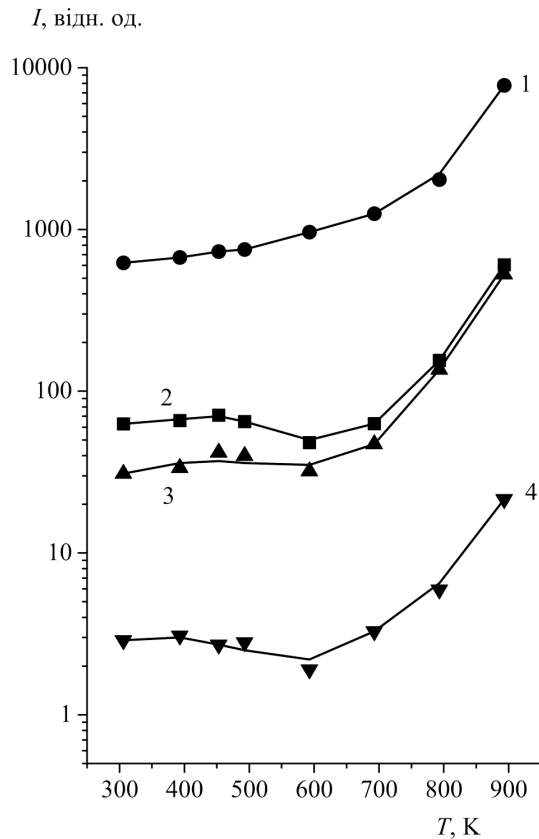


Рис. 8. Залежність від температури інтенсивності емісії позитивних вторинних кисеньвмісних іонів, розпилених з поверхні LaNi_5 , при залишковому парціальному тиску водню і щільності струму первинних іонів $j = 4,5 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$: 1 – LaO^+ , 2 – La_2O^+ , 3 – La_2O_2^+ , 4 – $\text{La}^{58}\text{NiO}^+$

LaNi_5 , що виміряні при залишковому парціальному тиску водню.

Наявність емісій іонів, що містять вуглець, зумовлена тим, що вуглець є в об'ємі полікристалічних зразків у ролі домішки. Загальною рисою всіх температурних залежностей емісій іонів, що містять, вуглець є більше або менше зростання інтенсивностей емісії зі збільшенням температури (рис. 7). Особливо інтенсивне зростання спостерігається при температурах більш $\sim 450 \text{ K}$ ($^{58}\text{NiC}_2^-$, LaC_2^-). Це, скоріше за все, пояснюється тим, що при цих температурах вуглець із об'єму починає дифундувати до поверхні, де й утворює хімічні зв'язки з компонентами сплаву.

Присутність у мас-спектрах вторинних іонів емісій іонів, що містять кисень, є наслідком як при-

сутності оксидів в об'ємі зразків як об'ємної домішки, так і в меншому ступені результатом сорбції кисню з газової фази. Як випливає з рис. 8, інтенсивність емісії іонів оксидів при температурах більш ніж $\sim 600 \text{ K}$ має загальну тенденцію до збільшення з ростом температури. Спостережуване зростання інтенсивностей емісій іонів, що містять кисень, логічно зв'язати з інтенсифікацією процесів утворення оксидів при цих температурах.

4. Висновки

Проведені дослідження показали, що у звичайних умовах поверхня зразків сплавів LaNi_5 , $\text{LaNi}_{4,75}\text{Al}_{0,25}$ та $\text{LaNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,5}$, які використовуються, головним чином, в ролі матеріалів-накопичувачів водню, вкрита шаром хімічних сполук, до складу яких входять оксиди, гідриди, гідроксиди, карбіди компонентів сплавів.

Дослідження початкових стадій процесів взаємодії цих сплавів з воднем показали, що в процесі накопичення водню на поверхні і у найближчій приповерхневій області зразків утворюється воденьвмісна структура, характерними фрагментами якої є вторинні іони, що містять більше одного атома водню. Ця поверхнева структура, судячи зі складу вторинних іонів і залежності інтенсивності їх емісії від парціального тиску водню, характеризується тим, що атоми нікелю в ній мають зв'язок із двома сусідніми атомами водню, а атоми лантану з більш ніж двома сусідніми атомами водню.

Воденьвмісна структура, що формується, включає обидва основні компоненти сплаву і La, і Ni для всіх досліджених сплавів, хоча прийнято вважати, що гідридоутворюючим елементом у таких сплавах є лантан. У випадку сплаву $\text{LaNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,5}$ марганець, як додатковий компонент сплаву, також входить до складу такої воденьвмісної структури і, отже, бере безпосередню участь у процесах гідридоутворення. У випадку зразка $\text{LaNi}_{4,75}\text{Al}_{0,25}$ алюміній, на відміну від марганцю, безпосередніх хімічних зв'язків з воднем у помітних кількостях не утворює. Тобто, атоми алюмінію у цьому сплаві особистої участі в процесах гідридоутворення, у сенсі утворення хімічних зв'язків, не приймають. Основна їх роль полягає в реконструкції кристалічної ґратки.

Дослідження температурних залежностей інтенсивності емісії воденьвмісних вторинних іонів по-

казали, що з ростом температури кількість воденьвмісних сполук на поверхні та в приповерхневій області зменшується. Таке зменшення пов'язане, насамперед, зі зменшенням коефіцієнта прилипання молекул водню.

Дослідження залежностей інтенсивності емісії від часу для вторинних іонів, що характеризують наявність воденьвмісних сполук на поверхні, виміряних у процесі адсорбції водню, а потім у процесі розпилення поверхневих сполук, що утворилися, проведене при різних температурах зразка, показало таке. У процесі адсорбції водню кількість воденьвмісних сполук, що утворилися на поверхні й у приповерхневій області, монотонно зменшується зі збільшенням температури, рівноважне покриття сполуками реалізується швидше. У дослідженому діапазоні температур водень дифундує в помітних кількостях на глибину ~ 10 моношарів. Таким чином, в експериментальних умовах, реалізованих у даній роботі, процеси взаємодії водню з досліджуваними сплавами мають місце тільки на поверхні та в найближчій приповерхневій області. Це, в свою чергу, дозволяє інтерпретувати отримані результати як початкові стадії процесів гідрування, без врахування істотної дифузії водню в об'єм як одного з каналів зміни складу поверхні.

1. Б.А. Колачев, Р.Е. Шалин, А.А. Ильин. *Сплавы-накопители водорода* (Металлургия, 1995).
2. J.H.N. van Vucht, F.A. Kuyjpers, H.C.A.M. Bruning. Reversible room-temperature absorption of large quantities of hydrogen by intermetallic compounds. *Philips Res. Repts.* **25** (2), 133 (1970).
3. В.М. Ажажа, М.А. Тихоновский, А.Г. Шепелев, Ю.П. Курило, Т.А. Пономаренко, Д.В. Виноградов. Материалы для хранения водорода: Анализ тенденций развития на основе данных об информационных потоках. *ВАНТ. Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники* № 1, 145 (2006).
4. P. Dantzer. Properties of intermetallic compounds suitable for hydrogen storage applications. *Materials Science and Engineering* **329–331**, 313 (2000).
5. Б.П. Тарасов, М.В. Лотоцкий, В.А. Яртысь. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумуляирования водорода. *Рос. хим. эс.* **L(6)**, 34 (2006).
6. S. Luo, J.D. Clewley, Ted B. Flanagan, R.C. Bowman Jr., L.A. Wade. Further studies of the isotherms of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Sn}_x\text{-H}$ for $x = 0-0.5$. *J. Alloys Compd.* **267** (1–2), 171 (1998).
7. А.Н. Перевезенцев, Б.М. Андреев, В.К. Капышев, Л.А. Ривкис, М.П. Малек, В.М. Быстрицкий, В.А. Столупин. Гидриды интерметаллических соединений и сплавов, их свойства и применение в атомной технике. *Физика элементарных частиц и атомного ядра* **19** (6), 1386 (1988).
8. T. Takeshita, S.K. Malik, W.E. Wallace. Hydrogen absorption in RNi_4Al (R = Rare Earth) ternary compounds. *J. Solid State Chemistry* **23** (3-4), 271 (1978).
9. M.H. Mendelsohn, D.M. Gruen, A.E. Dwight. The effect of aluminum additions on the structural and hydrogen absorption properties of AB_5 alloys with particular reference to the $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ternary alloy system. *J. Less Common Metals* **63** (2), 193 (1979).
10. L.G. Shcherbakova, Yu.M. Solonin, Ye.N. Severyanina. Influence of metal substitute on electrochemical and sorption characteristics of LaNi_5 based alloys. *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems* 645 (2008).
11. H. Diaz, A. Percheron-Guegan, J.C. Achard, C. Chatillon, J.C. Mathieu. Thermodynamic and structural properties of $\text{LaNi}_{5-y}\text{Al}_y$ compounds and their related hydrides. *Int. J. Hydrogen Energy* **4** (5), 445 (1979).
12. P.D. Goodell. Cycling hydriding response of LaNi_5 in hydrogen containing oxygen as a minor impurity. *J. Less Common Metals* **89**, 45 (1983).
13. K. Suzuki, K. Ishikawa, K. Aoki. Degradation of LaNi_5 and $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ Hydrogen-Absorbing Alloys by Cycling. *Material Transactions, JIM* **41** (5), 581 (2000).
14. J.I. Han, J.Y. Lee. Influence of oxygen impurity on the hydrogenation properties of LaNi_5 , $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ and $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ during long-term pressure-induced hydriding-dehydriding cycling. *J. Less Common Metals* **152** (2), 329 (1989).
15. P. Dantzer. Static, dynamic and cycling studies on hydrogen in the intermetallics LaNi_5 and $\text{LaNi}_{4.77}\text{Al}_{0.22}$. *J. Less Common Metals* **131**, 349 (1987).
16. R.C. Bowman, D.M. Gruen, M.H. Mendelsohn. NMR studies of hydrogen diffusion in $\beta\text{-LaNi}_{5-y}\text{Al}_y$ hydrides. *Solid State Communications* **32** (7), 501 (1979).
17. R.C. Bowman, B.D. Craft, A. Attalla, M.H. Mendelsohn, D.M. Gruen. Role of aluminum substitution on hydrogen diffusion in $\beta\text{-LaNi}_{5-y}\text{Al}_y\text{H}_x$. *J. Less Common Metals* **73** (2), 221 (1980).
18. C.E. Lundin, F.E. Lynch, C.B. Magee. A correlation between the interstitial hole sizes in intermetallic compounds and the thermodynamic properties of the hydrides formed from those compounds. *J. Less Common Metals* **56** (1), 19 (1977).
19. W.E. Wallace, E.B. Boltich. Reduction of hydrogen solubility by alloying RNi_5 systems with Al. *J. Solid State Chemistry* **33** (3), 435 (1980).
20. C. Lartigue, A. Percheron-Guegan and J.C. Achard. Thermodynamic and structural properties of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Mn}_x$ compounds and their related hydrides. *J. Less Common Metals* **75**, 23 (1980).

21. L. Schlapbach, A. Seiler, F. Stucki, H.C. Siegmann. Surface effects and the formation of metal hydrides. *J. Less Common Metals* **73** (1), 145 (1980).
22. В.А. Литвинов, А.Г. Коваль, Б.М. Физгеер. Об энергетических спектрах вторичных ионов, распыленных с поверхности некоторых металлов и их окислов. *Изв. АН СССР: Сер. Физ.* **55**, 2423 (1991).
23. V.A. Litvinov, V.T. Koppe, V.V. Bobkov. SIMS investigations of hydrogen interaction with a zirconium getter alloy surface. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* **76** (5), 553 (2012).
24. А.А. Радциг, Смирнов. *Справочник по атомной и молекулярной физике* (Атомиздат, 1980).
25. R. Dobreleit, H. Zuchner. SIMS Investigations on the SmCo_5D_n and LaNi_5H_n Systems *Z. Naturforsch* **50** (a), 533 (1995).
26. H. Zuchner, J. Kintrup, R. Dobreleit, I. Untiedt. Chemical structure and bonding characteristics of metal hydrogen systems studied by the surface analytical techniques SIMS and XPS. *J. Alloys Comp.* **293–295**, 202 (1999).
27. P. Joyes. Sur la formation d'ions polyatomiques secondaires. *J. Physique* **44** (2), 221 (1983).

Одержано 06.08.17

V.A. Litvinov, I.I. Okseniuk,
D.I. Shevchenko, V.V. Bobkov

SIMS STUDY OF THE SURFACE OF LANTHANUM-BASED ALLOYS

S u m m a r y

The results of researches of the surfaces of intermetallic alloys LaNi_5 , $\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$, and $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ with the use of secondary ion mass spectrometry are presented. It is shown that, at hydrogen partial pressures of 10^{-7} – 10^{-2} Pa and temperatures of 300–900 K, the processes of hydrogen interaction with the examined alloys take place only at the alloy surface and in its near-surface region. In the temperature interval from the room one to 500 K, hydrogen diffuses in appreciable amounts to depths of up to 10 monolayers. As the temperature increases, the amount of hydrogen-containing chemical compounds on the surface and in the near-surface region decreases, whereas the amount of carbides and oxides of the alloy components increases. As hydrogen is accumulated on the surface, a hydrogen-containing structure is formed, in which nickel atoms are chemically bonded with two, and lanthanum atoms with more than two hydrogen atoms.