

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

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

ДОСЛІДЖЕННЯ СИСТЕМИ LaNi₅-ВОДЕНЬ-КИСЕНЬ МЕТОДОМ ВТОРИННОЇ ІОННОЇ МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ

УДК 537.534.8: 621.528.5

У роботі представлено результати дослідження поверхні сплаву LaNi₅ методом мас-спектрометрії вторинних іонів. Показано, що одночасний вплив водню і кисню на поверхню сплаву приводить до утворення складної поверхневої хімічної структури, що складається з гідридів, гідроксидів і оксидів лантану та нікелю. Стехіометричні співвідношення у цих сполуках визначаються долями водню і кисню у газовій суміші. Взаємодія кисню з поверхнею сплаву викликає поверхневу сегрегацію і угруповання атомів нікелю з утворенням великих нікелевих кластерів. Доки на поверхні таких кластерів є вільні від оксидів і гідроксидів ділянки, вони виступають каталітично активними центрами для дисоціативної хемосорбції молекул водню і, таким чином, сприяють процесам гідрування.

Ключові слова: вторинна іонна мас-спектрометрія (ВІМС), поверхня, сплави-накопичувачі водню, водень, кисень, гідриди.

1. Вступ

Відповідно до існуючих уявлень [1–3] процес утворення гідридів металів в атмосфері водню включає кілька стадій. На першій стадії молекула водню, потрапляючи на поверхню металу, залежно від її кінетичної енергії та висоти енергетичного бар'єра активації може бути фізсорбована або дисоціативно хемосорбована. На наступній стадії хемосорбовані атоми водню проникають через поверхню і розчиняються в об'ємі. У результаті об'ємної дифузії і дифузії по границях зерен утворюється твердий розчин проникнення (α -фаза), а потім і гідрид металу (β -фаза). Утворення гідридної фази проходить через стадії зародкоутворення, росту зерен і твердофазних перетворень. Гідрид металу зазвичай характеризується істотно більш високим змістом атомів водню і їхнім упорядкованим розташуванням у кристалічній ґратці.

© В.О. ЛІТВИНОВ, І.І. ОКСЕНЮК, Д.І. ШЕВЧЕНКО,
В.В. БОБКОВ, 2021

Таким чином, дисоціативна хемосорбція водню є необхідним і важливим етапом у процесах утворення гідридів металів. Чисті поверхні багатьох перехідних металів і сплавів мають здатність дисоціативно хемосорбувати водень, однак, присутність на них адсорбатів, у тому числі кисню, помітно змінює їхні властивості. Зокрема, значно зменшується коефіцієнт прилипання водню. Це пояснюється насиченням обірваних зв'язків на ділянках поверхні, вкритих адсорбатом. Для цих ділянок енергія активації хемосорбції водню, у порівнянні із чистою поверхнею, збільшується. Якщо всі поверхневі ділянки вкриті адсорбатом, поверхня стає інертною, енергія активації хемосорбції водню високою, а швидкість реакції низькою. Знову стати реакційноздатною поверхня може тільки, якщо адсорбовані атоми будуть вилучені, або поверхневі і адсорбовані атоми будуть перегруповані таким чином, щоб був утворений специфічний поверхневий шар, який не перешкоджатиме дисоціативній хемосорбції водню [2]. Таким чином, вважається,

що домішкові гази, які присутні у водні, адсорбовані на поверхні металу або сплаву, утворюють певну поверхневу структуру, що знижує каталітичні властивості поверхні матеріалу. Така структура перешкоджає дисоціації молекул водню у процесах гідрування і асоціації атомів водню в молекулу у процесах дегідрування [4]. Оскільки поглинання і десорбція водню у процесах гідрування (дегідрування) значною мірою залежать від структури і стану поверхні, то хемосорбція домішкових газів, модифікуючи структуру і стан поверхні, може впливати і на ці процеси [5]. Незважаючи на те, що недостатня стійкість інтерметалічних гідридоутворюючих сполук до отруєння газоподібними домішками, такими як O_2 , пари H_2O , CO , CO_2 та ін., є основною проблемою для технологічних застосувань, на сьогодні є небагато інформації щодо фундаментальних механізмів отруєння поверхні [4, 6]. Це є підставою для продовження досліджень впливу стану поверхні, модифікованої адсорбованими домішками, на процеси взаємодії з воднем [7, 8].

Інтерметалевий сплав $LaNi_5$ широко застосовується у різних технологічних додатках, заснованих на використанні металогідридів. При великій воднеємності та відмінній кінетиці сорбції-десорбції він характеризується відносно малою чутливістю до домішок у газоподібному водні. Навіть якщо поверхня вкрита товстим шаром, що складається з різних оксидів і гідроксидів компонентів сплаву, то реакційна здатність водню з $LaNi_5$, як і раніше, залишається більш високою, ніж у вкритих оксидами перехідних металів. Цим він вигідно відрізняється від більшості сплавів-накопичувачів водню. Вивчаючи причини такої ситуації, автори [2, 9–13] запропонували модель взаємодії водню з $LaNi_5$, у якій визначальним фактором є поверхнева сегрегація, тобто реконструкція металевої поверхні вихідного інтерметаліду з утворенням чистих металів або їхніх оксидів. Відповідно до цієї моделі, у вихідному стані поверхня $LaNi_5$ у порівнянні з об'ємом збагачена лантаном, оскільки поверхнева енергія лантану нижче, ніж у нікелю [2]. Селективне окислення лантану на поверхні додатково знижує його поверхневу енергію, сприяючи сегрегації [14]. Лантан дифундує до поверхні і зв'язується з киснем. У міру окислення лантану атоми нікелю групуються, утворюючи великі кластери, які в деяких випадках виходять на поверхню [15]. В ре-

зультаті поверхня являє собою суміш оксиду лантану і металевого нікелю. При контакті з воднем на оголеному каталітично активному нікелі утворюється атомарний водень, який мігрує в оксидні зерна і перетворює їх в гідроксид. В роботі [15] підкреслюється, що оскільки водень мало розчинний в нікелі, то він досягає $LaNi_5$, який розташований нижче, шляхом міграції уздовж межі поділу Ni і La_2O_3 ($La(OH)_3$). Таким чином, хемосорбція на поверхні реактивних домішок, зокрема кисню, не блокує процес дисоціативної хемосорбції при гідруванні.

У роботах [6, 16] при розгляді механізмів початкової активації $LaNi_5$ пропонується модель, яка не вимагає наявності на поверхні і в приповерхневій області сплаву каталітично активних нікелевих кластерів. Вважається, що каталітичну активність для ініціювання дисоціації водню на поверхні $LaNi_5$ проявляють оксиди і субоксиди лантану, такі як LaO_x , La_2O_{3-x} та $LaNiO_x$. Гідроксиди лантану або оксиди і гідроксиди нікелю, мабуть, каталітичної активності при дисоціації молекул водню не виявляють. Дисоційовані атоми водню проникають крізь оксидний шар і досягають $LaNi_5$, який розташований під ним [17].

Таким чином, відсутній єдиний погляд на процеси гідридоутворення в умовах присутності в водні реактивних домішок і, зокрема, кисню. Для кращого розуміння комплексу проблем, пов'язаних із кінетикою поглинання водню і проблем активації, необхідні додаткові дослідження впливу поверхневих ефектів. Це спричинить подальший прогрес у використанні сплавів, які особливо підходять для технологічних застосувань.

У літературі є чимало досліджень з поглинання водню металами, проте, у дуже небагатьох публікаціях розглядається вплив самої поверхні матеріалу на характеристики процесу сорбції-десорбції водню. Однією з причин цього є те, що виявлення водню з використанням найбільш поширених аналітичних методів дослідження поверхні є дуже проблематичним. Електронні спектральні методи (наприклад, AES і XPS) не завжди можуть виявити водень та його сполуки. Однією з унікальних особливостей мас-спектрометричних методів якраз і є здатність виявлення водню та його сполук [18].

Метою цієї роботи є дослідження складу хімічних сполук на поверхні сплаву-накопичувача во-

дно LaNi_5 на початкових стадіях взаємодії з воднем і киснем, а також зміна цього складу в залежності від парціальних тисків водню і кисню в газовій суміші.

2. Методика досліджень

У даній роботі дослідження проводилося з використанням методу вторинної іонної мас-спектрометрії (ВІМС) [19]. Цей метод, на відміну від переважної більшості аналітичних методів дослідження поверхні, дозволяє безпосередньо детектувати водень і його сполуки, а також досліджувати зміну складу таких сполук залежно від експериментальних умов.

Досліджувані зразки опромінювалися первинними іонами Ar^+ з енергією 10 кеВ при аналізі позитивних і 18 кеВ при аналізі негативних вторинних іонів. Щільність струму первинного пучка становила $9 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ при вимірі позитивних і $17 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ при вимірі негативних вторинних іонів, що відповідає динамічному режиму ВІМС. Аналізу піддавалися низькоенергетичні вторинні іони ($10 \pm 3 \text{ еВ}$), розпилені у вузькому діапазоні енергій. Інтенсивності емісій вторинних іонів вимірювалися у динамічному діапазоні не менше ніж 6 порядків. У випадку, коли емісії багатоатомних вторинних іонів, що характеризують склад хімічних сполук на поверхні, складним чином перекриваються за масами, проводився поділ їхніх питомих внесків за звичайною процедурою, з урахуванням природної поширеності ізотопів. Перед вимірами зразки відпалювали у залишковому вакуумі з метою часткового очищення поверхні від хімічних сполук. Після відпалу проводилося очищення поверхні пучком первинних іонів до повної стабілізації складу мас-спектрів та інтенсивності емісій вторинних іонів. Склад газової фази і малі парціальні тиски газів у вакуумній камері контролювалися і вимірювалися за допомогою газового мас-спектрометра.

Динамічний режим ВІМС, при якому проводилися виміри, звичайно, припускає, що первинний пучок може впливати на склад і кількість хімічних сполук на поверхні зразка. Тому при аналізі результатів основна увага приділялася не абсолютним значенням інтенсивності емісії вторинних іонів, а змінам інтенсивності залежно від експериментальних параметрів.

3. Експериментальні результати та їх обговорення

При обговоренні питань, пов'язаних з впливом кисню на процеси взаємодії водню з поверхнею сплаву, і при проведенні відповідних експериментів вельми корисною є інформація про те, як, власне, водень і кисень окремо взаємодіють з відносно чистою поверхнею та як при такій взаємодії змінюється хімічний склад поверхневих моношарів сплаву. У зв'язку з цим на першому етапі роботи було проведено дослідження складу хімічних сполук на поверхні LaNi_5 при взаємодії окремо з воднем і окремо з киснем.

Як показали вимірювання, мас-спектри позитивних і негативних вторинних іонів, розпилених з відносно чистої поверхні LaNi_5 при залишкових парціальних тисках кисню і водню, містять великий набір емісій атомарних і кластерних іонів обох компонентів сплаву, а також емісії, які відповідають сполукам цих елементів з воднем, киснем, вуглецем. Причому, в спектрі позитивних іонів найінтенсивнішою емісією виявилася емісія іонів оксиду лантану. Це, ймовірно, зумовлено наявністю кисню як домішки в об'ємі зразка. Такий склад мас-спектрів свідчить про те, що на поверхні досліджених зразків від самого початку є деяка кількість хімічних сполук, до складу яких входять оксиди, гідриди, гідроксиди, карбіди компонентів сплавів.

Дослідження взаємодії LaNi_5 з воднем при залишкових парціальних тисках кисню показали наступне. При підвищенні парціального тиску водню від $\sim 7 \cdot 10^{-7}$ до $\sim 3-7 \cdot 10^{-3}$ Па інтенсивність емісії більшості реєстрованих позитивних і негативних водневмісних вторинних іонів істотно збільшується [19]. При цьому практично незмінними залишаються інтенсивності емісії кисневмісних іонів. Наявність при підвищених парціальних тисках водню досить інтенсивних емісій водневмісних іонів з лантаном і нікелем, а також комплексних лантан-нікелевих іонів, вказує на те, що при хемосорбції на чистій поверхні водень утворює міцні хімічні зв'язки з обома компонентами сплаву. Зростання інтенсивності таких емісій з ростом потоку водню на поверхню свідчить про збільшення на поверхні кількості водневмісних хімічних сполук, до складу яких входить і нікель, і лантан. На поверхні і в приповерхневій області зразка утворюється водневмі-

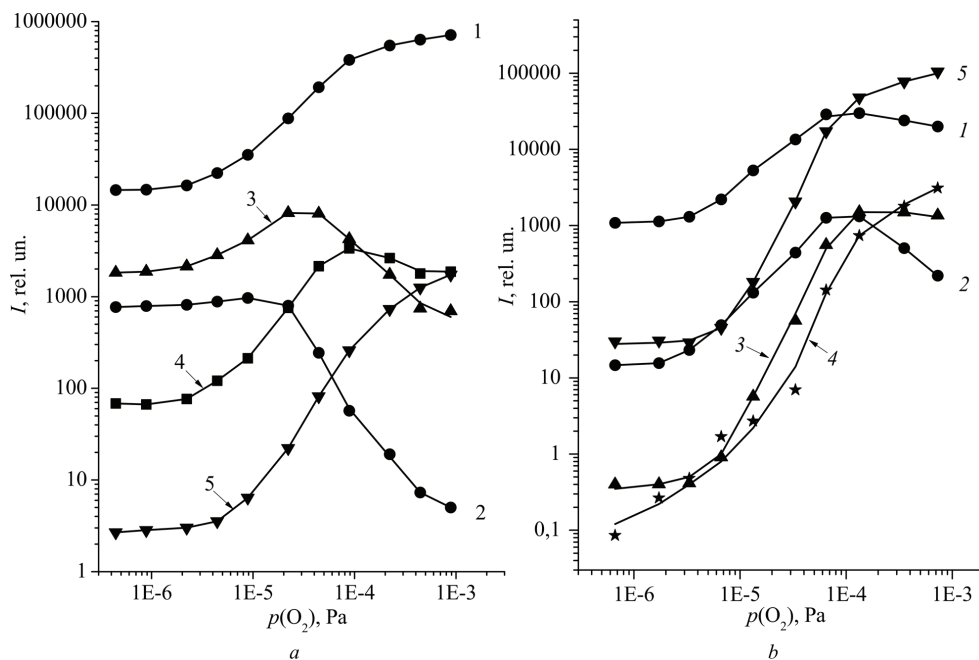


Рис. 1. Залежності інтенсивності емісії вторинних іонів з лантаном і нікелем від парціального тиску водню, розпилені з поверхні LaNi_5 , при кімнатній температурі: *a* – 1 – LaH^+ , 2 – La_2H^+ , 3 – LaH_2^+ , 4 – LaOH^+ ; *b* – 1 – $^{58}\text{NiH}^-$, 2 – $^{58}\text{Ni}_2\text{H}^-$, 3 – Ni_3H^- ($m/z = 175$), 4 – Ni_4H^- ($m/z = 233$), 5 – $^{58}\text{NiH}_2^-$, 6 – $^{58}\text{Ni}_2\text{H}_2^-$, 7 – H^-

сна структура з певним стехіометричним співвідношенням компонентів. У разі вторинно-іонних мас-спектрометричних експериментів така структура характеризується як власне набором водневмісних вторинних іонів (позитивних і негативних), так і співвідношенням інтенсивності їх емісії. Залежності інтенсивності емісії від парціального тиску водню для переважної більшості позитивних і негативних водневмісних вторинних іонів в зазначеному діапазоні тисків водню можуть бути апроксимовані степеневою функцією з показником ступеню як більшим, так і меншим одиниці. На рис. 1 наведені приклади вимірюваних залежностей інтенсивності емісії позитивних і негативних водневмісних вторинних іонів від парціального тиску водню при залишковому ($\sim 1 \cdot 10^{-8}$ Па) парціальному тиску кисню.

Поява і збільшення кількості водневмісних хімічних сполук на поверхні, зокрема гідридів компонентів сплаву різного складу, зі зростанням тиску водню свідчить про дисоціативний характер хемосорбції водню. Це, власне, і є передумовою початку процесу гідрування і може розглядатися як одна з його стадій.

При дослідженні взаємодії LaNi_5 з киснем були виміряні мас-спектри позитивних і негативних вторинних іонів, розпилені з поверхні в діапазоні парціальних тисків кисню $6,6 \cdot 10^{-7}$ – $8,8 \cdot 10^{-7}$ Па при кімнатній температурі і залишковому парціальному тиску водню (5 – $8 \cdot 10^{-7}$ Па). Збільшення парціального тиску кисню призводить до появи в мас-спектрах великого набору кисневмісних емісій позитивних і негативних вторинних іонів компонентів сплаву $\text{La}_n\text{O}_m^\pm$, $\text{Ni}_n\text{O}_m^\pm$ (де n і m приймають ряд значень від 1 до 4, різних для позитивних і негативних іонів). Є також велика кількість кисневмісних емісій комплексних вторинних іонів, до складу яких входять атоми лантану, нікелю і кисню у різних співвідношеннях, типу $\text{La}_n\text{Ni}_m\text{O}_k^\pm$. Разом з емісіями іонів оксидів в спектрах є відповідні емісії іонів гідроксидів, а також іонів гідридів. На підставі вимірів були побудовані залежності інтенсивності ряду кисневмісних емісій від парціального тиску кисню в камері мішені при залишковому парціальному тиску водню. Як приклад, на рис. 2 наведено ряд таких залежностей.

Аналіз виміряних залежностей від парціального тиску кисню показав, що інтенсивності емісії ря-

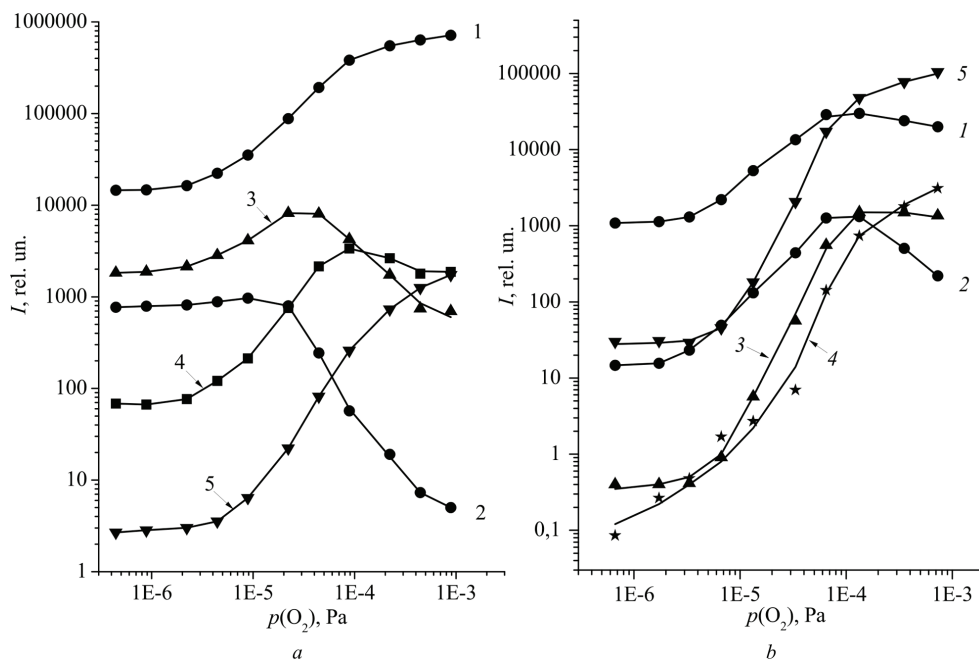


Рис. 2. Залежності інтенсивності емісії вторинних іонів з лантаном і нікелем від парціального тиску кисню, розпилені з поверхні LaNi_5 , при кімнатній температурі: *a* – 1 – LaO^+ , 2 – La_2O^+ , 3 – La_2O_2^+ , 4 – La_2O_3^+ , 5 – LaO_2^+ ; *b* – 1 – $^{58}\text{NiO}^-$, 2 – $^{58}\text{Ni}_2\text{O}^-$, 3 – $^{58}\text{Ni}_2\text{O}_2^-$, 4 – $^{58}\text{Ni}_2\text{O}_3^-$, 5 – $^{58}\text{NiO}_2^-$

ду кисневмісних вторинних іонів зі збільшенням тиску кисню проходять через максимум. Причому, чим більше атомів кисню у складі вторинного іона припадає на атом металу, тим при більш високому тиску кисню спостерігається максимум. Є також вторинні іони, інтенсивність емісії яких з ростом парціального тиску кисню прагне до виходу на плато. Таким чином, проведені дослідження дають підстави вважати, що на поверхні і у приповерхневій області LaNi_5 в результаті впливу кисню утворюється складна хімічна структура, що включає кисень, лантан і нікель. Хід залежностей на рис. 2 відображає процес збільшення кількості атомів кисню, що припадають на атом матриці, у кисневмісній структурі, яка утворюється, при збільшенні парціального тиску кисню.

Далі, було проведено вимірювання інтенсивності емісії позитивних і негативних водневмісних вторинних іонів, розпилені з поверхні LaNi_5 у залежності від парціального тиску водню для підвищених значень парціального тиску кисню. Тобто в умовах, коли водень в ролі домішки містить різні долі кисню і на поверхню одночасно впливає не тільки водень, а і кисень. При цьому вважається,

що інтенсивності емісії водневмісних вторинних іонів та їх зміна об'єктивно відображають процес початкових стадій гідридоутворення.

Тиск кисню в камері мішені під час вимірювання залежностей контролювався за допомогою газового мас-спектрометра. Виміри проводилися в такий спосіб. Поверхня мішені у залишковому за воднем і киснем вакуумі очищувалася первинним пучком, потім встановлювалося вибране значення парціального тиску кисню. Після стабілізації інтенсивності емісії спостережуваних вторинних іонів вимірювалися мас-спектри для ряду значень парціального тиску водню. Процедура повторювалася для наступного значення парціального тиску кисню. Тобто на поверхні створювалося певне рівноважне оксидне покриття, і на цьому фоні розглядалися процеси взаємодії з воднем. На основі аналізу мас-спектрів будувалися залежності інтенсивності емісії позитивних і негативних вторинних іонів оксидів, гідроксидів, гідридів компонентів сплаву та ін., що присутні у мас-спектрах, від парціального тиску водню при різних значеннях парціального тиску кисню. Тут необхідно підкреслити, що кількість і склад хімічних сполук на до-

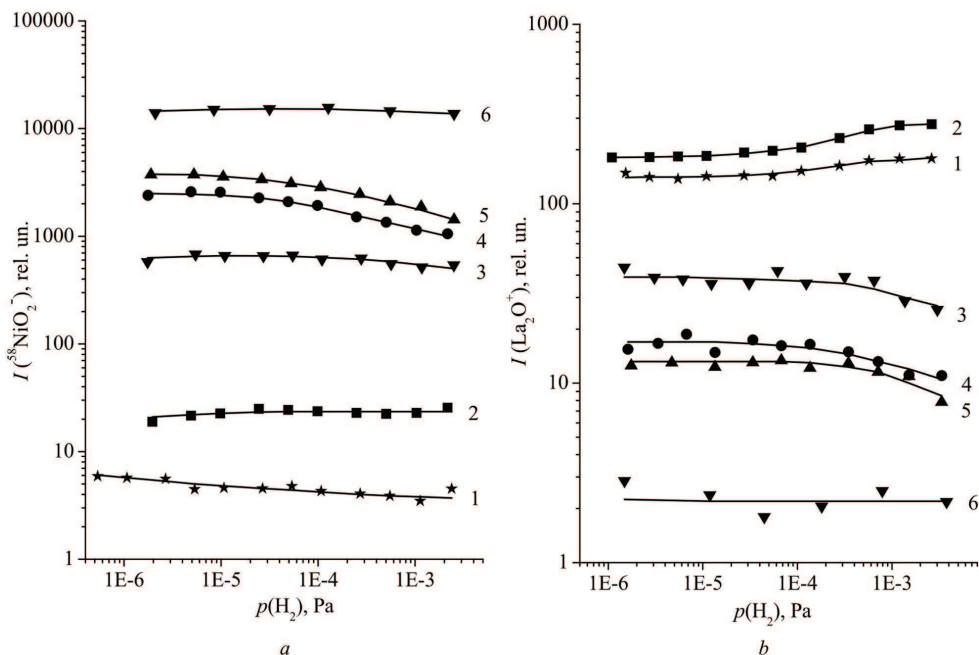


Рис. 3. Залежності інтенсивності емісії вторинних іонів оксидів від парціального тиску водню, розпилених з поверхні LaNi_5 , при кімнатній температурі для ряду значень парціального тиску кисню $p(\text{O}_2)$: 1 – $1,3 \cdot 10^{-8}$, 2 – $1 \cdot 10^{-5}$, 3 – $4 \cdot 10^{-5}$, 4 – $7 \cdot 10^{-5}$, 5 – $1 \cdot 10^{-4}$, 6 – $5 \cdot 10^{-4}$ Па

сліджуваній поверхні є результатом одночасної дії декількох процесів: хемосорбції компонентів газової фази, дифузії в об’єм, десорбції з поверхні і розпилення первинним пучком.

Аналіз вимірних залежностей показав таке. Для іонів оксидів зі зростанням тиску водню в діапазоні від залишкового до $\sim 2\text{--}2,5 \cdot 10^{-3}$ Па при фіксованому парціальному тиску кисню інтенсивності емісії позитивних і негативних вторинних іонів і з лантаном, і з нікелем змінюються мало (не більше ніж в межах фактора 2–3). Збільшення парціального тиску кисню призводить до зміщення кривих водневих залежностей в область більших або менших значень інтенсивності. Для вторинних іонів оксидів з лантаном і з нікелем таке зміщення відбувається, в загальному випадку, по-різному. Спільним для іонів оксидів з лантаном і з нікелем є те, що для іонів з великим відношенням кількості атомів кисню до кількості атомів металу у розпиленому іоні (“збагачені” киснем іони) криві залежностей від парціального тиску водню зміщуються в область більших значень інтенсивності. Для іонів з меншим відношенням кількості атомів кисню до кількості атомів металу в іоні (“збіднені” киснем іони) криві залежностей від парціально-

го тиску водню зміщуються спочатку в область більших значень інтенсивності, потім в область менших значень, проходячи своєрідний максимум. Причому такий максимум для різних іонів має місце при різних тисках кисню. Відносно зміщення кривих для іонів оксидів з лантаном і з нікелем є якісна відповідність результатам вимірювання залежностей від парціального тиску кисню для таких іонів (рис. 2). Як приклад на рис. 3 наведені вимірні залежності від парціального тиску водню для вторинних іонів оксидів з першої і другої групи, умовно “збагачених” киснем ($^{58}\text{NiO}_2^-$) і умовно “збіднених” киснем (La_2O^+).

Інтенсивності емісії вторинних іонів гідроксидів з лантаном і з нікелем, на відміну від іонів оксидів, при зростанні парціального тиску водню для фіксованого парціального тиску кисню збільшуються. Такі зростаючі залежності від парціального тиску водню для іонів гідроксидів при збільшенні парціального тиску кисню в діапазоні від залишкового до $1 \cdot 10^{-4}$ Па або зміщуються в область більших значень інтенсивності, або зміщуються спочатку в область більших значень інтенсивності, а потім в область менших значень, проходячи через своєрідний максимум. Ця ситуація є аналогічною

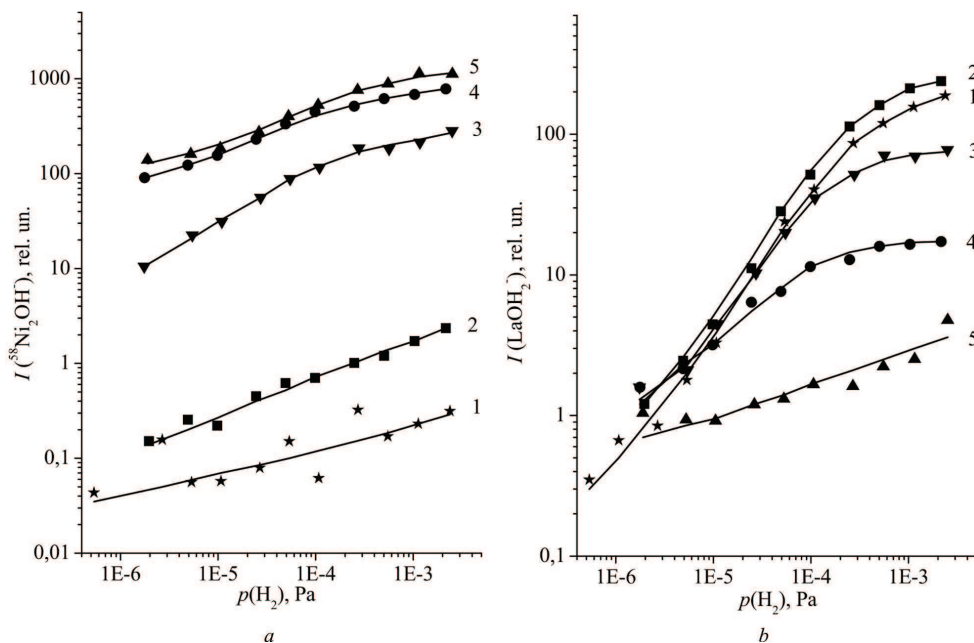


Рис. 4. Залежності інтенсивності емісії вторинних іонів гідроксидів від парціального тиску водню, розпилених з поверхні LaNi_5 , при кімнатній температурі для ряду значень парціального тиску кисню $p(\text{O}_2)$: 1 – $1,3 \cdot 10^{-8}$, 2 – $1 \cdot 10^{-5}$, 3 – $4 \cdot 10^{-5}$, 4 – $7 \cdot 10^{-5}$, 5 – $1 \cdot 10^{-4}$ Па

тій, що спостерігається у випадку з іонами оксидів. Це дає підстави вважати, що гідроксиди утворюються на ділянках поверхні, зайнятих оксидами, і їх кількість відповідає кількості оксидів і, природно, збільшується з ростом парціального тиску водню.

Для гідроксидів нікелю, наприклад NiO_2H^- , NiO_3H^- , $\text{Ni}_2\text{O}_3\text{H}^-$, залежності від парціального тиску водню, як правило, зміщуються в область більших значень інтенсивності. Це відповідає залежностям від парціального тиску кисню інтенсивності емісії вторинних іонів оксидів нікелю для цього діапазону парціальних тисків кисню. При зміщенні криві залишаються приблизно подібними. Приклади наведені на рис. 4 а.

Для іонів гідроксидів лантану ситуація дещо відрізняється. У ряді випадків, як і для іонів гідроксидів нікелю, криві для іонів LaO_2H^+ , LaO_3H^- , LaNiO_2H^- , LaO_3H^+ , збагачених киснем, зміщуються в область більших значень інтенсивності, при цьому залишаються подібними. Для емісій, збіднених киснем, наприклад, LaOH^- , LaOH_2^- , LaNiOH^- , La_2OH^+ , La_2NiOH^+ криві, переважно, зміщуються або в область більших значень інтенсивності, потім в область менших значень, або в область менших

значень інтенсивності, при цьому їх нахил зменшується, рис. 4 б. Це також відповідає залежностям інтенсивності емісії вторинних іонів оксидів лантану від парціального тиску кисню.

Зростання інтенсивності емісії вторинних іонів гідроксидів зі збільшенням парціального тиску водню, в дослідженому діапазоні тисків, свідчить про збільшення кількості гідроксидів певного складу, тобто гідроксидів, фрагментація яких при розпиленні призводить до утворення зазначених іонів. Зменшення нахилу кривих водневих залежностей вказує на те, що з ростом частки кисню в газовій суміші збільшення парціального тиску водню все менше впливає на склад і кількість гідроксидів на поверхні і у приповерхневій області.

Що стосується емісій вторинних іонів гідридів, то, як і для іонів гідроксидів, інтенсивності емісії таких іонів зі збільшенням парціального тиску водню переважно збільшуються, але при підвищенні частки кисню в газовій суміші це зростання стає все менш значимим. Це є спільною рисою вимірюваних залежностей для іонів гідридів з лантаном і з нікелем. На рис. 5, 6 наведені приклади вимірюваних залежностей для вторинних іонів з лантаном і з нікелем.

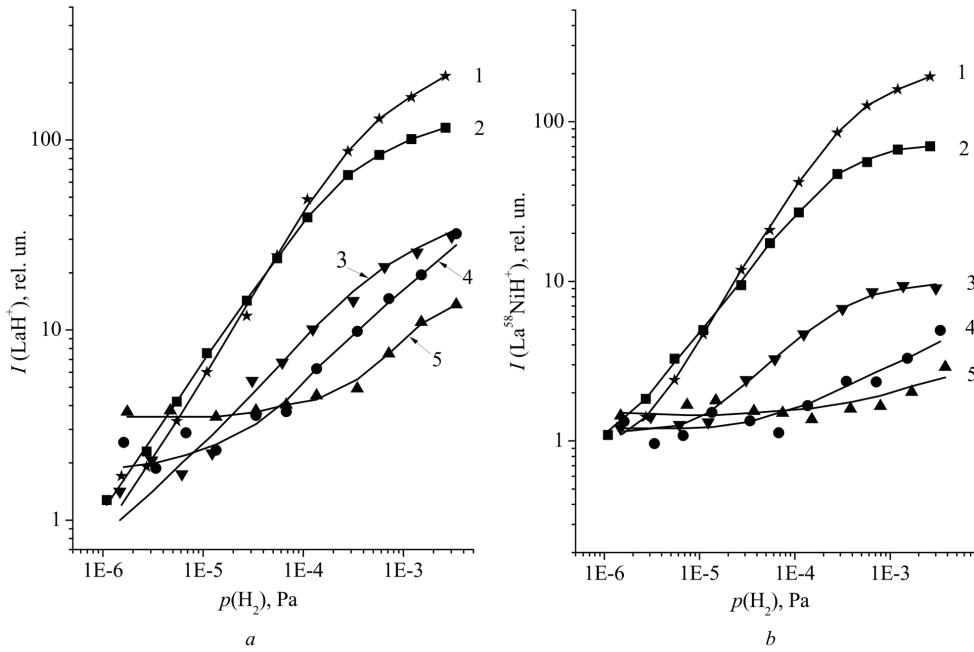


Рис. 5. Залежності інтенсивності емісії вторинних іонів гідридів від парціального тиску водню, розпилених з поверхні LaNi_5 , при кімнатній температурі для ряду значень парціального тиску кисню $p(\text{O}_2)$: 1 – $1,3 \cdot 10^{-8}$, 2 – $1 \cdot 10^{-5}$, 3 – $4 \cdot 10^{-5}$, 4 – $7 \cdot 10^{-5}$, 5 – $1 \cdot 10^{-4}$ Па

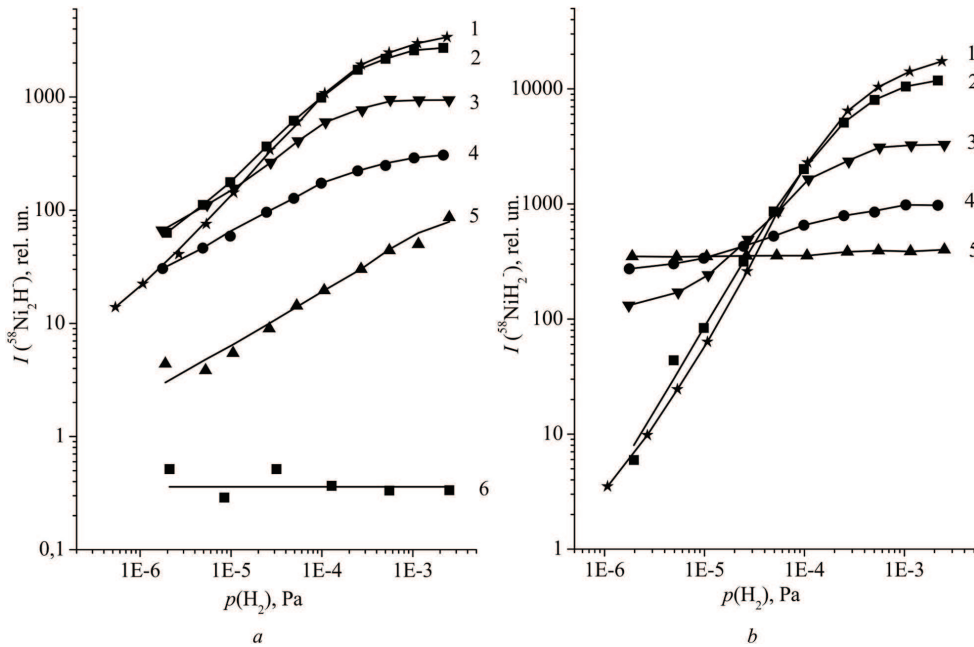


Рис. 6. Залежності інтенсивності емісії вторинних іонів гідридів від парціального тиску водню, розпилених з поверхні LaNi_5 , при кімнатній температурі для ряду значень парціального тиску кисню $p(\text{O}_2)$: 1 – $1,3 \cdot 10^{-8}$, 2 – $1 \cdot 10^{-5}$, 3 – $4 \cdot 10^{-5}$, 4 – $7 \cdot 10^{-5}$, 5 – $1 \cdot 10^{-4}$, 6 – $5 \cdot 10^{-4}$ Па

Аналіз наведених залежностей (рис. 5) дозволяє зробити висновок про те, що гідриди лантану, фрагментами яких є відповідні вторинні іони, утворюються на поверхні вільній від оксидів (гідроксидів). Зі зменшенням площі такої вільної поверхні зменшується і кількість гідридів лантану, це призводить до зменшення інтенсивності емісії відповідних іонів (рис. 5, а). Така ситуація характерна і для комплексних гідридів, що включають лантан і нікель (рис. 5, б). Не можна, звичайно, виключити, що певний внесок в емісію іонів гідридів лантану може давати і фрагментація відповідних гідроксидів.

Аналіз залежностей для іонів гідридів нікелю (рис. 6) допускає таку ж інтерпретацію. Частина гідридів нікелю, як і гідридів лантану, утворюється на вільній від оксидів та гідроксидів поверхні, і їх кількість зменшується зі зменшенням площі такої поверхні. Про це свідчать залежності інтенсивності емісії вторинних іонів від парціального тиску водню як для ряду вторинних іонів гідридів нікелю, так і для іонів гідриду лантану. Вони зміщуються в область менших значень інтенсивності і зменшують свій нахил поступово у всьому діапазоні зміни парціальних тисків кисню (Ni_2H^- , Ni_3H^-) (рис. 6, а). Для емісій іонів гідридів нікелю NiH^- , NiH_2^- , збагачених воднем, трансформація залежностей відбувається досить різко при переході від тиску кисню $1 \cdot 10^{-5}$ до тиску $4 \cdot 10^{-5}$ Па, рис. 6, б. Тут вторинні іони з масою 60 а.о.м. інтерпретуються як NiH_2^- , хоча при досить високих парціальних тисках кисню можлива підкладка, наприклад, від AlO_2H^- , оскільки зразок містить велику кількість алюмінію в ролі домішки.

Як видно з рис. 6, б, при відносно малих парціальних тисках водню, в діапазоні $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ Па, збільшення парціального тиску кисню призводить до збільшення інтенсивності емісії іонів гідридів $^{58}\text{NiH}_2^-$ на один-два порядки. У той самий час, при великих парціальних тисках водню, в діапазоні $1 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ Па, зростання парціального тиску кисню призводить до зменшення інтенсивності емісії іонів гідридів. Таку поведінку важко пояснити у межах вищенаведених міркувань про те, що внесок в емісію тих чи інших вторинних іонів гідридів нікелю дають тільки ділянки поверхні, вільні від оксидів і гідроксидів. У такій моделі немає передумов для зростання інтенсивності емісії іонів гідриду нікелю. При збільшен-

ні парціального тиску кисню поверхня все більшою мірою вкривається оксидами, і ділянок відносно чистої поверхні для утворення гідридів нікелю стає все менше. Таким чином, інтерпретація отриманих експериментальних даних щодо емісії ряду іонів гідриду нікелю вимагає іншого підходу.

Як було зазначено вище, є дослідження, згідно з якими поява на поверхні LaNi_5 кисню призводить до суттєвої реконструкції поверхні з утворенням великих кластерів атомів нікелю. Такі кластери мають високу каталітичну активність і забезпечують дисоціативну хемосорбцію водню, необхідну при гідруванні, перешкоджаючи, таким чином, блокуванню поверхні реактивними домішками (киснем). Утворення нікелевих кластерів підтверджується експериментальними даними з вимірювання магнітних властивостей LaNi_5 . Згідно з цими даними окислення призводить до появи високих феромагнітних властивостей сплаву, що і інтерпретується як утворення кластерів нікелю [9–13].

У вторинній іонній емісії одним з показників того, що поверхня, яка розпилюється, складається з однорідних атомів, є наявність в мас-спектрі поліатомних вторинних іонів, до складу яких входять лише атоми матриці (кластерні вторинні іони). Іншими словами, відповідно до моделі розпилення таких іонів [19], необхідно, щоб на поверхні і в найближчих приповерхневих моношарах атоми, що утворюють вторинний іон, спочатку перебували поруч, а в найближчому оточенні були відсутні інші атоми. У нашому випадку показником того, що на поверхні і в приповерхневій області при деяких експериментальних умовах утворюються ділянки металевого нікелю, є збільшення інтенсивності емісії поліатомних вторинних іонів нікелю Ni_n^+ , а також, в деякій мірі, таких іонів з киснем і воднем. Авторами цієї роботи, як було зазначено раніше, були виміряні залежності інтенсивності емісії різних вторинних іонів, в тому числі і вторинних іонів нікелю Ni_n^+ від парціальних тисків кисню при залишковому парціальному тиску водню (рис. 7).

З наведених залежностей видно, що при тисках водню близьких до залишкових, збільшення парціального тиску кисню в діапазоні $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ – $8 \cdot 10^{-5}$ Па призводить до істотного зростання інтенсивності емісії іонів Ni_2^+ , Ni_3^+ , Ni_4^+ . При цьому зростає і емісія іонів оксидів нікелю Ni_nO^+ . Це явно свідчить про те, що на поверхні, яка розпилює-

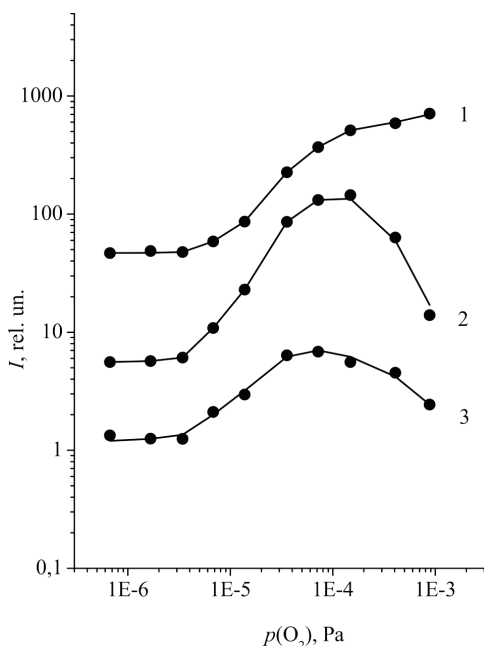


Рис. 7. Залежності інтенсивності емісії поліатомних вторинних іонів з нікелем від парціального тиску кисню, розпиленіх з поверхні LaNi_5 , при кімнатній температурі: 1 – $^{58}\text{Ni}_2^+$, 2 – Ni_3^+ ($m/z = 176$), 3 – Ni_4^+ ($m/z = 234$)

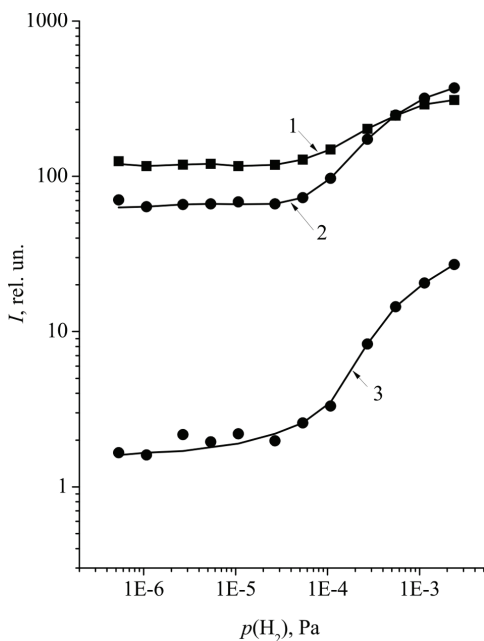


Рис. 8. Залежності інтенсивності емісії поліатомних вторинних іонів з нікелем від парціального тиску водню, розпиленіх з поверхні LaNi_5 , при кімнатній температурі: 1 – $^{58}\text{Ni}_2^-$, 2 – Ni_3^- ($m/z = 174$), 3 – Ni_4^- ($m/z = 234$)

ться, і в приповерхневій області в зазначеному діапазоні тисків кисню утворюються і збільшуються ділянки, на яких три, чотири або більше атомів нікелю знаходяться поруч. Це, власне, і дозволяє інтерпретувати отримані результати як угруповання атомів нікелю на поверхні і в приповерхневій області [20]. При парціальних тисках кисню вище $8 \cdot 10^{-5}$ Па інтенсивність емісії іонів нікелю Ni_3^+ , Ni_4^+ знижується, очевидно, через те, що при зазначених тисках кисню значна частина згрупованих атомів нікелю вкривається оксидами.

Цікаво, що виміряні в даній роботі залежності інтенсивності емісій поліатомних вторинних іонів нікелю від парціального тиску водню при парціальному тиску кисню близькому до залишкового показали результат якісно схожий з вищеописаним (рис. 8). Виявилось, що поява на поверхні хемосорбованого водню також призводить до угруповання атомів нікелю. Про це свідчить зростання інтенсивності емісії іонів Ni_2^- , Ni_3^- , Ni_4^- , а також Ni_3^+ , Ni_4^+ зі збільшенням парціального тиску водню. Цей результат свідчить про наступне. Незважаючи на те, що ентальпія утворення гідриду лантану (LaH_2) істотно менша за ентальпію утворення оксиду лантану (La_2O_3) [21, 22], хемосорбція водню на LaNi_5 , як і хемосорбція кисню, може стати причиною поверхневої сегрегації і угруповання атомів нікелю, хоча і в меншій мірі, ніж хемосорбція кисню. Таким чином, поверхнева сегрегація і угруповання атомів нікелю є загальною реакцією поверхневих і приповерхневих моношарів сплаву LaNi_5 на спільну хемосорбцію водню і кисню.

Залучення ефекту утворення кластерів нікелю дозволяє в такий спосіб пояснити особливості залежностей, наведених на рис. 6, б. Спочатку іони $^{58}\text{NiH}_2^-$, збагачені воднем, розпилюються з відносно чистих ділянок поверхні, де поруч з атомами нікелю досить місця для хемосорбції двох атомів водню. Збільшення парціального тиску кисню ініціює поверхневу сегрегацію та утворення кластерів нікелю, які займають певні ділянки поверхні. Поверхня таких нікелевих кластерів може окислюватися до NiO або Ni_2O_3 , а в присутності водню, в тому числі залишкового, оксид перетворюється в гідроксид $\text{Ni}(\text{OH})_2$ або $\text{Ni}(\text{OH})_3$ [14, 15]. У цьому випадку в емісію іонів гідридів нікелю дають внесок різні ділянки поверхні. Як і при залишковому тиску кисню, внесок дають ділянки поверхні, не зайняті кластерами нікелю до тих пір, поки, як

зазначено вище, поряд з атомами нікелю залишається достатньо місця для хемосорбції двох атомів водню. Внесок дають також ділянки, зайняті кластерами нікелю. На поверхні кластерів в результаті реакції з залишковим воднем утворюються гідриди нікелю, і до певних тисків кисню завжди є місця для хемосорбції двох і більше атомів водню. Крім того, свій внесок дає фрагментація гідроксидів нікелю з певним стехіометричним співвідношенням, що утворилися і на ділянках вільних від кластерів нікелю, і на ділянках, зайнятих ними.

При зростанні парціального тиску кисню, в процесі окислення і утворення гідроксидів лантану і нікелю, на ділянках поверхні, не зайнятих кластерами, зменшується можливість хемосорбції кількох атомів водню біля атомів нікелю. Отже, зменшується і внесок цієї частини поверхні в емісію відповідних іонів в результаті фрагментації гідридів нікелю. На поверхні нікелевих кластерів також відбуваються процеси утворення оксидів і гідроксидів, тепер уже тільки нікелю. Отже, зменшується внесок і цієї частини поверхні в емісію відповідних іонів в результаті фрагментації гідридів нікелю. В кінцевому підсумку, емісія іонів гідриду нікелю, збагачених воднем, що зумовлена фрагментацією гідридів нікелю, стає малою. В цьому випадку емісію іонів гідридів нікелю визначає тільки фрагментація гідроксидів нікелю.

Таким чином, отримані експериментальні дані дозволяють представити початкові етапи процесів взаємодії воднево-кисневої газової суміші з поверхнею сплаву LaNi_5 таким чином. Якщо кисню у газовій фазі мало, то вплив водню на LaNi_5 призводить до утворення на поверхні сплаву водневмісної (гідридної) структури, до складу якої входить нікель, лантан і водень, з певними стехіометричними співвідношеннями. З ростом парціального тиску водню кількість гідридів різного складу зростає. Наявність гідридів свідчить про дисоціативний характер хемосорбції водню.

Якщо в газовій фазі присутній кисень (до певної частки), то вплив на LaNi_5 такої газової суміші поряд з утворенням гідридів призводить до утворення оксидів і гідроксидів обох компонентів сплаву лантану і нікелю, хоча лантан і характеризується більш високою хімічною спорідненістю до кисню. В результаті на поверхні утворюється хімічна структура, що складається з гідридів, гідроксидів і оксидів лантану та нікелю. Експериментальні ре-

зультати не дають підстав вважати, що ці гідриди, гідроксиди і оксиди лантану та нікелю якимось розділені просторово, тобто утворюють фазові включення. З ростом тиску кисню кількість оксидів і гідроксидів збільшується. Стехіометричні співвідношення в оксидних сполуках, як зазначалося раніше, змінюються в сторону збільшення кількості атомів кисню, що припадають на атом матриці. З підвищенням тиску водню кількість оксидів не змінюється, оскільки кисень утворює більш сильний зв'язок з металом, ніж водень, і водень його замінити не може. Кількість гідроксидів зростає зі збільшенням кількості оксидів.

Одночасно з цим, хемосорбція кисню на поверхні сплаву ініціює поверхневу сегрегацію та утворення атомів нікелю з утворенням великих нікелевих кластерів. У цих умовах на поверхні є ділянки власне сплаву LaNi_5 , які вкриті гідридами, гідроксидами і оксидами лантану та нікелю, і ділянки, зайняті нікелевими кластерами. На поверхні нікелевих кластерів утворюються гідриди, оксиди і гідроксиди нікелю. Поки на поверхні кластерів нікелю є вільні від оксидів (гідроксидів) ділянки, вони, як і у разі відсутності кисню в газовій фазі, можуть служити каталітично активними центрами для дисоціативної хемосорбції молекул водню з газової фази і, таким чином, сприяти процесам гідрування. Водень на поверхні кластерів нікелю може також відновлювати оксид нікелю до металевого стану, в деякій мірі складаючи конкуренцію кисню, це, в свою чергу, збільшує швидкість реакції гідрування.

Зазначені процеси, як було сказано вище, мають місце до певних значень парціального тиску кисню, тобто для випадку, коли поруч з атомом металу (зокрема, нікелю) ще є вільні місця для хемосорбції водню. Зі збільшенням частки кисню ймовірність того, що поруч з атомом металу залишаються вільні місця для хемосорбції водню, зменшується. Ці місця займає кисень, утворюючи оксиди. Отже, зменшується і кількість гідридів компонентів сплаву, наявність яких є свідченням дисоціативного характеру хемосорбції водню і передумовою можливості процесу гідрування.

Якщо кисню в газовій суміші багато, в нашому випадку при парціальному тиску кисню більше $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ Па, то поверхня практично повністю вкривається суцільним шаром оксидів і гідроксидів. Водень, який приходить на поверхню, не

може утворювати хімічних зв'язків з компонентами сплаву, а, отже, і брати участь в процесах гідрування.

4. Висновки

Дослідження складу хімічних сполук на поверхні сплаву-накопичувача водню LaNi_5 на початкових стадіях взаємодії з воднем і киснем показали наступне. Одночасний вплив водню і кисню на поверхню сплаву призводить до утворення складної поверхневої хімічної структури, що складається з гідридів, гідроксидів і оксидів лантану та нікелю. З ростом тиску кисню кількість оксидів і гідроксидів компонентів сплаву збільшується. Стехіометричні співвідношення в оксидних і гідроксидних сполуках змінюються у бік збільшення кількості атомів кисню, що припадають на атом матриці. З ростом тиску водню кількість оксидів не змінюється, кількість гідроксидів зростає.

Крім того, хемосорбція кисню на поверхні сплаву викликає поверхневу сегрегацію та угруповання атомів нікелю з утворенням нікелевих кластерів. У цих умовах на поверхні є ділянки власне сплаву LaNi_5 , які вкриті гідридами, гідроксидами і оксидами лантану та нікелю, і ділянки, зайняті нікелевими кластерами, вкритими гідридами, оксидами і гідроксидами нікелю. Поки на поверхні кластерів нікелю є вільні від оксидів і гідроксидів ділянки, вони можуть служити каталітично активними центрами для дисоціативної хемосорбції молекул водню і, таким чином, сприяти процесам гідрування.

При великих парціальних тисках кисню поверхня повністю вкривається суцільним шаром оксидів і гідроксидів. Водень, який приходить на поверхню, не може утворювати хімічних зв'язків з компонентами сплаву, а, отже, і брати участь в процесах гідрування.

Результати, отримані в даній роботі, дають підстави вважати, що хемосорбція водню на LaNi_5 , як і хемосорбція кисню, може певною мірою викликати поверхневу сегрегацію та угруповання атомів нікелю. Таким чином, поверхнева сегрегація і угруповання атомів нікелю є загальною реакцією поверхневих і приповерхневих моношарів сплаву LaNi_5 на хемосорбцію як кисню, так і водню.

1. G. Sandrock. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *J. Alloys Compd.* **293–295**, 877 (1999).

2. L. Schlapbach, A. Seiler, F. Stucki, H.C. Siegmann. Surface effects and the formation of metal hydrides. *J. Less Common Met.* **73**, 145 (1980).
3. A.N. Perevesenzev, B.M. Andreev, V.K. Kapyshev, L.A. Rivkis, M.P. Malek, V.M. Bystritskii, V.A. Stolupin. Hydrides of intermetallic compounds and alloys, their properties and application in atomic technology. *Fiz. Elem. Chast. At. Yad.* **19**, 1386 (1988) (in Russian).
4. G.D. Sandrock, P.D. Goodell. Surface poisoning of LaNi_5 , FeTi and (Fe, Mn) Ti by O_2 and H_2O . *J. Less Common Met.* **73**, 161 (1980).
5. G.D. Sandrock, P.D. Goodell. Cyclic life of metal hydrides with impure hydrogen: overview and engineering considerations. *J. Less Common Met.* **104**, 159 (1984).
6. H. Uchida, M. Ozawa. Kinetics of hydrogen absorption by LaNi_5 with oxide surface layers. *Z. Phys. Chem. NF* **147**, 77 (1986).
7. P. Selvam, B. Viswanathan, C.S. Swamy, V. Srinivasan. Surface properties and their consequences on the hydrogen sorption characteristics of certain materials *J. Less Common Met.* **163**, 89 (1990).
8. F. Schweppe, M. Martin, E. Fromm. Hydrogen absorption of LaNi_5 powders precovered with O_2 , CO , H_2S , CO_2 or N_2 . *J. Alloys Compd.* **253–254**, 511 (1997).
9. H.C. Siegmann, L. Schlapbach, C.R. Brundle. Self-restoring of the active surface in the hydrogen sponge LaNi_5 . *Phys. Rev. Lett.* **40**, 972 (1978).
10. L. Schlapbach, A. Seiler, H.C. Siegmann, T.V. Waldkirch, P. Zucher, C.R. Brundle. Self restoring of the active surface in LaNi_5 . *Int. J. Hydrog. Energy* **4**, 21 (1979).
11. L. Schlapbach, C.R. Brundle. XPS study of the chemisorption induced surface segregation in LaNi_5 and ThNi_5 . *J. Phys.-Paris* **42**, 1025 (1981).
12. Th. von Waldkirch, P. Zucher. Surface segregation in LaNi_5 induced by oxygen. *Appl. Phys. Lett.* **33**, 689 (1978).
13. F. Stucki, L. Schlapbach. Magnetic properties of LaNi_5 , FeTi, Mg_2Ni and their hydrides. *J. Less Common Met.* **74**, 143 (1980).
14. J.J. Burton, E.S. Machlin. Prediction of segregation to alloy surfaces from bulk phase diagrams. *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1433 (1976).
15. W.E. Wallace, R.F. Karlicek, H. Imamura. Mechanism of hydrogen absorption by lanthanum-nickel (LaNi_5). *J. Phys. Chem.* **83**, 1708 (1979).
16. H. Uchida, Y. Ohtani, M. Ozawa, T. Kawahata, T. Suzuki. Surface processes of H_2 in the initial activation of LaNi_5 . *J. Less Common Met.* **172–174**, 983 (1991).
17. H. Uchida, Y. Ohtani, T. Kawahata, H. Minamitanj, N. Ninomiya, E. Fromm, N. Hosoda, H.H. Uchida. Reaction kinetics of H_2 absorption by lanthanum with and without surface oxide layers. *J. Less Common Met.* **172–174**, 832 (1991).
18. K.-H. Muller, H. Paulus, G. Kiss The influence of surface effects on the hydrogen absorption investigated on the V-H model system. *Appl. Surf. Sci.* **179**, 292 (2001).
19. V.T. Cherepin. *Ion Microprobe Analysis* (Naukova Dumka, 1992) (in Russian).

20. H. Zuchner, U. Bilitewski, G. Kirch. Auger electron spectroscopy and secondary ion mass spectrometry investigations of the activation of TiFe for hydrogen uptake. *J. Less Common Met.* **101**, 441 (1984).
21. *Metal Hydrides*. Edited by W. Mueller, J. Blackledge, G. Libowitz (Atomizdat, 1973) (in Russian).
22. C.J. Smithells. *Metals Reference Book, 7th ed.* Edited by E.A. Brandes and G.B. Brook (Butterworth-Heinemann, 1992) [ISBN: 0 7506 3624 6].

Одержано 14.09.20

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

SECONDARY-ION MASS SPECTROMETRY
STUDY OF LaNi_5 -HYDROGEN-OXYGEN SYSTEM

The results obtained while studying the surface of the LaNi_5 alloy using secondary ion mass spectrometry are reported. It

has been shown that the simultaneous action of hydrogen and oxygen on the alloy surface leads to the formation of a complex chemical surface structure consisting of hydrides, hydroxides, and oxides of lanthanum and nickel. The stoichiometric ratios of elements in those compounds depend on the hydrogen and oxygen fractions in the gas mixture. Oxygen interaction with the alloy surface stimulates the surface segregation and grouping of nickel atoms into large clusters. Until there remain sites free from oxides and hydroxides on the surface of such nickel clusters, they serve as catalytically active centers for dissociative chemisorption of hydrogen molecules, thus promoting hydrogenation processes.

Keywords: secondary ion mass spectrometry, surface, hydrogen storage alloys, hydrogen, oxygen, hydrides.