

## 用电子能谱技术研究 LaNi<sub>5</sub> 的表面状态

虞心南 谢 侃 张青哲 林彰达

(中国科学院物理研究所)

1981年2月28日收到

目前,有关稀土-过渡金属间化合物 LaNi<sub>5</sub> 的晶体结构、化学组成及吸氢特性的研究已有许多报道<sup>[1]</sup>,并在一些国家作为储氢材料开始应用。

本文主要叙述在美国 PHI 550 联合装置上用 AES (俄歇电子能谱)和 XPS (X 射线光电子谱)研究 LaNi<sub>5</sub> 的表面物理、化学状态及其过程,为探明此类材料的活化和吸氢机制提供实验依据。

### 一、试验结果及分析

对样品采用通常使用的制备方法和活化条件,同时测试了吸氢性质<sup>[2]</sup>。

#### 1. 表面成分

我们用 AES 测量 LaNi<sub>5</sub> 的表面组成。其

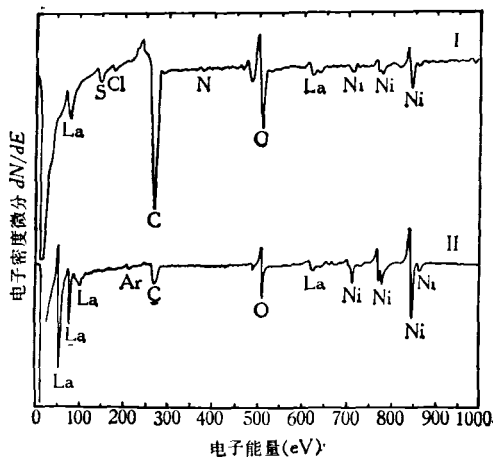


图1 室温处理 LaNi<sub>5</sub>, 用氩离子剥离前后的 AES 谱  
I——剥离前; II——剥离十分钟后

测量条件是: 入射电子束能量为 3keV, 束流 20 $\mu$ A, 调制电压 6eV; 倍增器电压为 850V; 时间常数 0.01 秒, 灵敏度 40 $\times$ ; 测量时真空度为 2—3  $\times 10^{-9}$  托; 氩离子束电压 1.8kV, 离子束流 20mA, 剥离时的真空度 2  $\times 10^{-7}$  托。

图 1 是测得的 LaNi<sub>5</sub> AES 谱。由图可见, 试样表面杂质有碳、氧、氮、硫和氯, 其中以碳、氧污染为主。

剥离后的 AES 谱表明, 大部分碳以吸附态(或以表面化合物)存在于表面。然而, 剥离后的氧峰仍然较强, 可见除部分氧存在于表面之外, 有相当部分氧以相应的氧化物存在于体内(详细讨论见后)。若处理温度越高, 形成的氧化物越多, 渗入体内越深。例如, 室温时体内氧原子浓度为 3—4%, 经过 500 $^{\circ}$ C 处理后, 氧原子浓度达到  $\sim 26\%$ 。

#### 2. 表面分凝

将 LaNi<sub>5</sub> 样品分别以室温 200 $^{\circ}$ C 和 500 $^{\circ}$ C 加热处理五分钟(真空度  $\sim 10^{-5}$  托), 并用氩离子作深度剥离, 得图 2, 其中横坐标为剥离时间

表 1

编号	样品处理情况 (LaNi <sub>5</sub> 活化前)	表面原子百分比				备注
		镧	镍	氧	La/Ni	
1	室温( $\sim 28^{\circ}$ C)	21.0	35.5	43.5	0.59	加热处理 时真空度 $\sim 10^{-5}$ 托
2	200 $^{\circ}$ C, 5 分钟	29.0	46.0	25.0	0.63	
3	500 $^{\circ}$ C, 5 分钟	32.0	23.0	45.0	1.39	
4	700 $^{\circ}$ C	36.0	21.0	43.0	1.71	
5	900 $^{\circ}$ C	60.0	5.0	35.0	12.0	

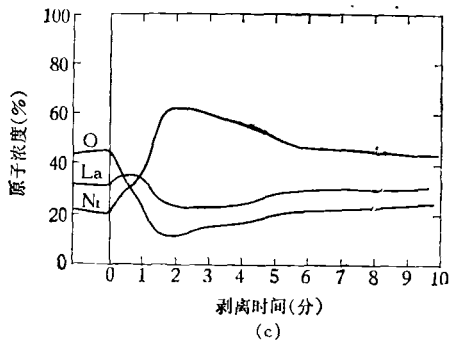
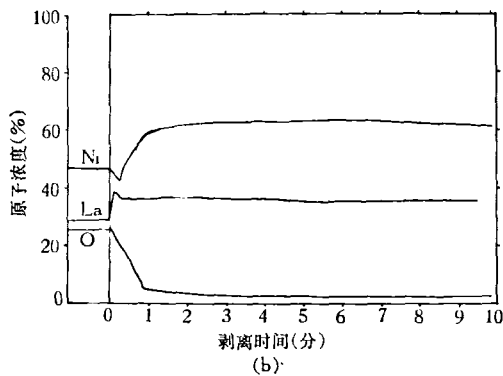
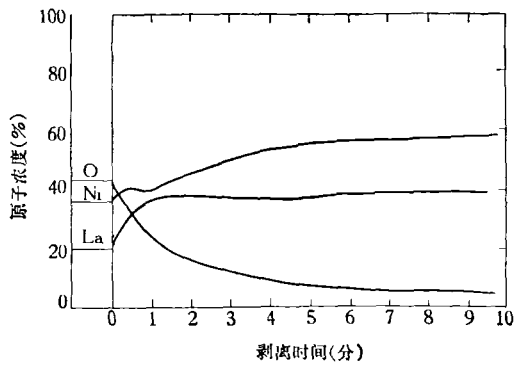


图 2  
(a) 室温处理  $\text{LaNi}_5$  的 AFS 剖面;  
(b)  $200^\circ\text{C}$  处理  $\text{LaNi}_5$  的 AFS 剖面;  
(c)  $500^\circ\text{C}$  处理  $\text{LaNi}_5$  的 AFS 剖面

(分)<sup>3)</sup>，纵坐标为镧、镍和氧的原子浓度百分比。将不同温度处理后测得的镧、镍和氧表面原子浓度列于表 1。

由图 3 看出，镧在表面的分凝随温度升高而增加。分凝结果，镧富集于最表层，由于镧分凝到表层，因此次表层里镧的含量相对减少，而镍含量相对增加，次表层由于镍的富集而称为富镍层。环境温度高低影响富集层厚度。

$\text{LaNi}_5$  活化期间，晶格参数发生显著变化，

物理

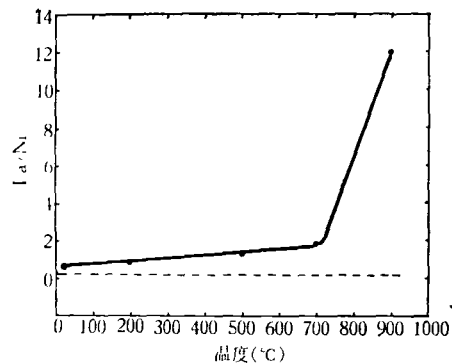


图 3 镧的表面分凝与温度的关系

晶胞体膨胀达 27%，迫使块样破碎，给出约  $0.25\text{m}^2/\text{g}$  的表面积，巨大的表面为镧的分凝提供了有利条件。据我们初步测量，未活化  $\text{LaNi}_5$  的表层中  $\text{La}/\text{Ni}$  是 0.59，经过活化处理后，分凝加剧， $\text{La}/\text{Ni}$  迅速增加到 3.17 左右。

氢化过程中的吸放热循环和样品的进一步粉碎，促使镧继续分凝。例如，作了近一百个吸放氢循环之后，在表层中  $\text{La}/\text{Ni}$  增大到 4.35，约比一个吸放氢循环的分凝量增加了 37% 左

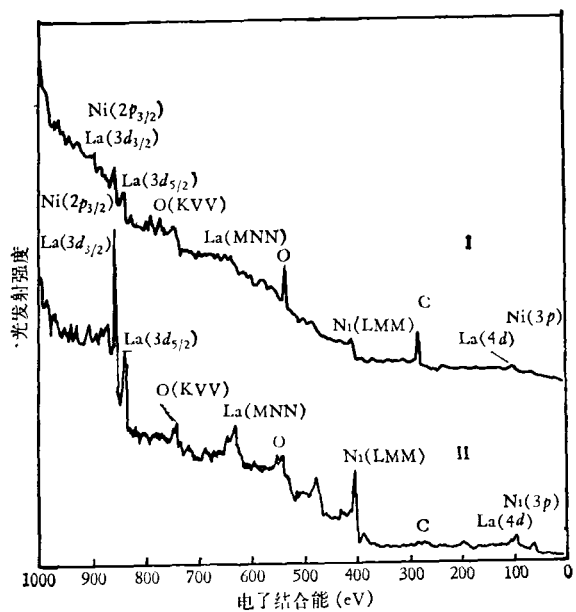


图 4 剥离前、后  $\text{LaNi}_5$  的 XPS 全谱  
I——剥离前；II——剥离后

1) 国外有人用已知厚度的  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  膜作溅射厚度校正。但是，由于样品与  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  的原子序数不同，其溅射速率差异很大，故用它来校正并不理想。溅射厚度的校正试验，作者正在进行中。

右。

### 3. 表面化合物

我们用 XPS 的测量条件是：以  $MgK\alpha$  辐射作光源；电压 10kV，电流 40mA，通能 50eV；倍增器电压 2345eV；时间常数为一秒。

图 4 是  $LaNi_5$  的 XPS 全谱，其中有镧、镍、氧等谱峰，经剥离后，镧、镍谱峰更为清晰，并与 AES 谱相对应。

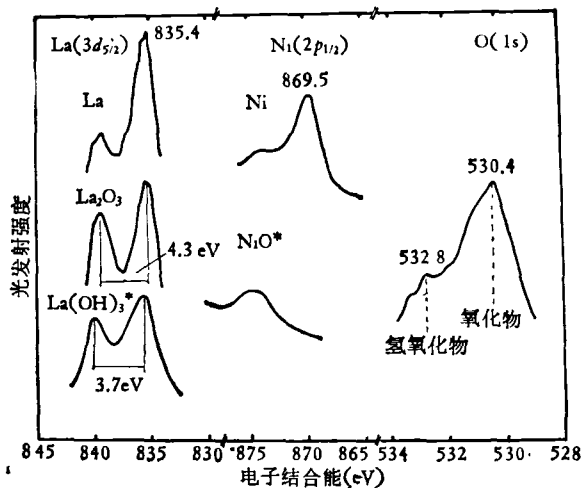


图 5  $La(3d_{5/2})$ ,  $Ni(2p_{1/2})$ ,  $O(1s)$  标准谱

图 5 是测得的  $La(3d_{5/2})$ ,  $Ni(2p_{1/2})$  和  $O(1s)$  的 XPS 标准谱图（其中带 \* 号的谱引自参考文献 [3]）。

由  $LaNi_5$  测得的  $La(3d_{5/2})$   $Ni(2p_{1/2})$  和  $O(1s)$  的 XPS 谱图 6。与标准谱比较，图 6(a) 给出的  $La(3d_{5/2})$  分裂峰与标准氢氧化镧  $La(3d_{5/2})$  的分裂峰间距 3.7eV 相对应；图 6(b) 给出的  $Ni(2p_{1/2})$  峰的电子结合能是 874eV [实测金属态镍  $Ni(2p_{1/2})$  的电子结合能为 869.5eV]， $Ni(2p_{3/2})$  的电子结合能为 855.8eV，[实测金属态镍  $Ni(2p_{3/2})$  的电子结合能是 852.5 eV]，与标准谱中  $NiO$  的  $Ni(2p_{1/2})$  峰相吻合，说明镍处于氧化态。图 6(c) 中  $O(1s)$  出现双峰，分别约为 530eV 和 532.5eV，与图 (5) 比较，前者为氧化物峰，后者为氢氧化物峰，氧的化合态与镧、镍的分析结果完全一致。因此，不难确定  $LaNi_5$  的主要表面化合物分别是氢氧化镧和一氧化镍。

由图 7 看出，剥离后，四个部位上  $La(3d_{5/2})$  的化学位移由 3.7eV 变到 4.1eV，与标准氧化镧相一致。可见分凝到表层的镧被氧化，吸湿成为氢氧化物，次内层呈氧化物。

$Ni(2p_{1/2})$  由 874eV 位移到 869.2eV，为金属态镍。此外， $La(3d_{5/2})$  和  $Ni(2p_{1/2})$  的峰高比随深度变化，可以认为是由于它们结合状态的不同。 $O(1s)$  的 529 eV 和 531.8eV 峰比值的的变化和镧、镍分析一致。氧峰的分裂是由于氧与其它元素的键合状态或它所处的化学环境

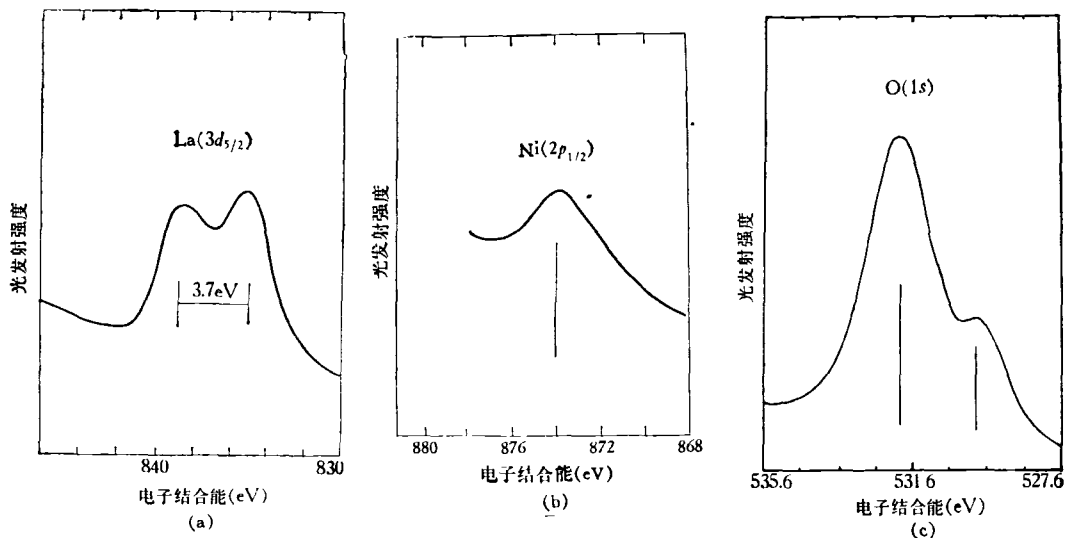


图 6

(a)  $LaNi_5$  的  $La(3d_{5/2})$  谱；(b)  $LaNi_5$  的  $Ni(2p_{1/2})$  谱；(c)  $LaNi_5$  的  $O(1s)$  谱

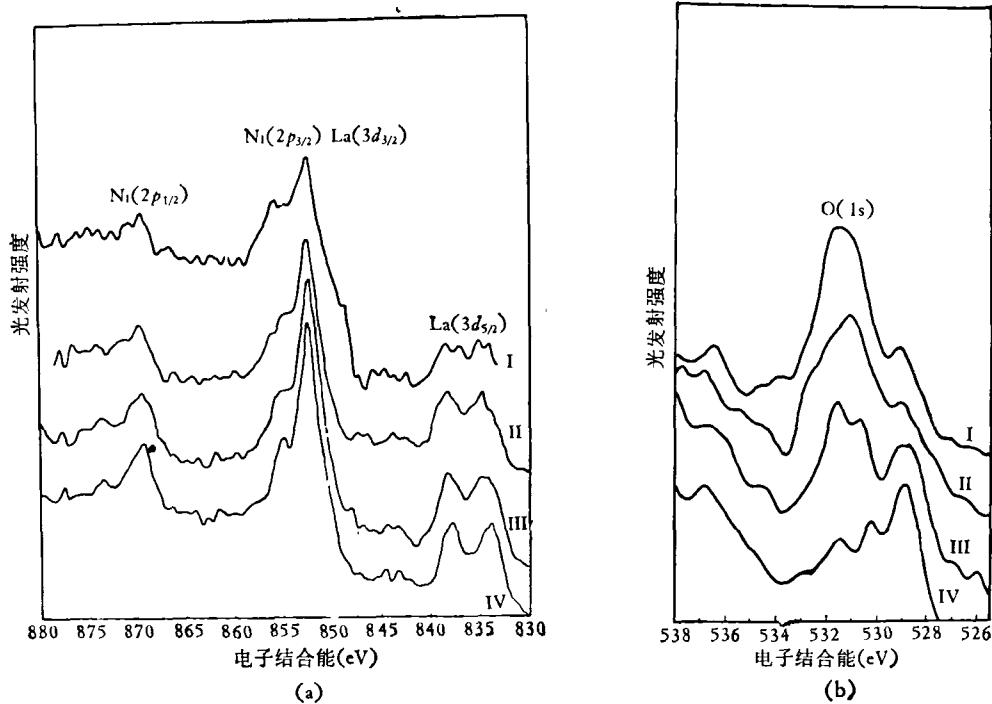


图 7

(a) 剥离 30'', 1', 3', 10' 四个部位的镧、镍谱;  
氢离子剥离: I—30'' II—1' III—3' IV—10'

(b) 剥离 30'', 1', 3', 10' 四个部位的氧谱  
氢离子剥离: I—30'' II—1' III—3' IV—10'

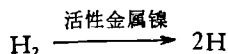
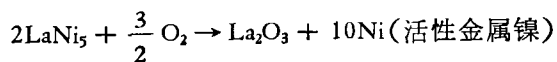
变化的缘故。

## 二、讨论与小结

1.  $\text{LaNi}_5$  表面杂质主要是碳和氧, 碳是表面污染, 氧除形成表面化合物外, 还渗入体内。

2. 实验结果表明, 镧在室温下会分凝, 加温加速了它在表面的分凝; 活化后样品高度粉碎; 氢化时的吸放热过程是镧分凝的又一原因。分凝结果, 最表层为富镧层, 次表层为富镍层。

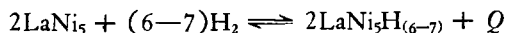
3. 镧极易氧化, 分凝到表面上的镧很容易夺走吸氢时的毒物, 从而保护了镍的催化活性, 确保氢分子的催化分裂, 其反应如下:



这就是  $\text{LaNi}_5$  具有较强抗污染性能的原因。

4. XPS 结果得出,  $\text{LaNi}_5$  表面上镧呈氢氧

化镧, 镍呈一氧化镍; 次表层镧呈氧化镧、镍呈金属态。表面上的氧化膜阻隔氢与样品的接触, 尤其是与镍的接触, 因此活化过程需要较高的氢压和较长的孕育期, 其作用可能是高压氢对氧化膜的还原和加速氢的扩散, 一旦完成上述过程, 便发生以下氢化反应:



由于活化时样品破碎至微米级, 给出了巨大的新鲜表面, 为样品全部活化提供了条件, 活化后粉状  $\text{LaNi}_5$  表面是极其清洁的, 它的吸氢不再需要较高的氢压和漫长的孕育期。

作者感谢杨中兴同志帮助处理样品。

## 参 考 文 献

- [1] F. A. Kuijpers, *Philips Research Reports Supplements*, 2(1973), 19.
- [2] 伍乃娟、虞心南、齐上雪、沈电洪、戴守恩, *真空技术*, 3(1980), 1-7.
- [3] J. Brunner, M. Thüler, *Helv. Phys. Acta*, 50 (1977), 142.