

11;12

Работа выхода электрона интерметаллических соединений состава $\text{LaNi}_{5-x}\text{T}_x$ ($\text{T} - \text{Al, Cu, Fe}; x = 0, 1$)

© И.И. Коробов, Г.В. Калинин, А.В. Иванов, С.П. Шилкин

Институт проблем химической физики РАН,
142432 Черноголовка, Московская область, Россия
e-mail: kgv@icp.ac.ru

(Поступило в Редакцию 13 декабря 2011 г.)

Методом контактной разности потенциалов при 293 К определены значения величины работы выхода электрона литых образцов и прессованных в таблетки порошков интерметаллических соединений $\text{LaNi}_{5-x}\text{T}_x$ ($\text{T} - \text{Al, Cu, Fe}; x = 0, 1$). Установлена корреляция между работой выхода электрона и теплотами образования интерметаллических соединений и их гидридных фаз.

Введение

Работа выхода электрона (РВЭ) — важнейшая эмиссионная характеристика поверхности твердого тела. В связи с отсутствием на сегодняшний день законченной теории РВЭ ее значения в основном определяют экспериментально.

В настоящее время метод контактной разности потенциалов (КРП) является наиболее универсальным из всех методов экспериментального определения РВЭ металлических фаз различного химического состава, структуры и природы, не требующий непосредственного воздействия на исследуемый образец тепловых, электромагнитных или иных полей, с помощью которого можно определить общую характеристику эмиссионных свойств поверхности металлической фазы в вакууме или в контролируемой газовой среде [1].

Для большинства индивидуальных металлов величины РВЭ надежно определены [1–4], а для металлических сплавов, особенно интерметаллических соединений, содержащих редкоземельные металлы, процесс изучения их эмиссионных свойств находится только на начальном этапе. В то же время интерметаллические соединения на основе редкоземельных металлов в силу особенностей электронного строения $4f$ -орбиталей лантаноидов обладают уникальными электрохимическими свойствами, каталитической активностью, высокими магнитными характеристиками, значительной емкостью по водороду, эмиссионной активностью и т.д., которые выгодно отличают их от других сплавов [5–7].

Ранее с помощью метода КРП проведено определение РВЭ на образцах оксигирида титана, гидридных фаз системы титан–хром и системы церий–кобальт [8–10].

В настоящей работе по методу КРП при 293 К определены значения величин РВЭ интерметаллических соединений $\text{LaNi}_{5-x}\text{T}_x$ ($\text{T} - \text{Al, Cu, Fe}; x = 0, 1$).

Экспериментальная часть

Исходные сплавы

Для приготовления интерметаллических соединений (ИМС) $\text{LaNi}_{5-x}\text{T}_x$ ($\text{T} - \text{Al, Cu, Fe}; x = 0, 1$) применяли

La чистотой 99.85%, Ni — 99.98%, Al — 99.99%, Fe — 99.96%, Cu — 99.99%. Сплавление металлов проводили в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом под давлением аргона высокой чистоты ~ 0.2 МПа.

Для получения равновесной структуры изучаемых ИМС их подвергали отжигу в вакуумированных до остаточного давления $5.0 \cdot 10^{-2}$ Па кварцевых ампулах при 873 К в течение 400 h с последующей закалкой в воде при 273 К. Для предотвращения взаимодействия сплавов с кварцем их заворачивали в молибденовую фольгу. В качестве геттера остаточного кислорода в ампулах использовали стружку иодидного титана. Содержание кислорода в сплавах не превышало $5.0 \cdot 10^{-3}\%$. Состав сплавов принимали по расчетной шихте и контролировали химическим анализом на содержание La, Ni, Al, Cu, Fe, а также рентгенофазовым анализом (табл. 1).

Определение РВЭ полученных интерметаллидов $\text{LaNi}_{5-x}\text{T}_x$ было проведено на литых сплавах и на порошках, прессованных в таблетки. Для приготовления порошков ИМС указанного состава сплавы подвергали процессу активации, а затем гидридному диспергированию в лабораторной установке высокого давления по методикам [11–13]. Реактор, содержащий навеску интерметаллида, вакуумировали до остаточного давления $5 \cdot 10^{-2}$ Па при температуре 673 К в течение 3 h для удаления с поверхности образцов адсорбированных газов (кислорода, углекислого газа, азота и т.д.), затем сплавы 5 h насыщали водородом под давлением $5.0 \cdot 10^6$ Па при 293 К с последующей десорбцией водорода в вакууме $5.0 \cdot 10^{-2}$ Па при 473 К. При этих процессах сплав разрушался и превращался в порошок. Эти операции повторяли несколько раз, пока величины удельной поверхности порошков и размеры кристаллитов становились постоянными. Полученные порошки разгружали из реактора в атмосфере аргона высокой чистоты и прессовали в таблетки. Давление прессования $5.0 \cdot 10^7$ Па/см². Остаточное содержание водорода и азота в порошках не превышало $1.0 \cdot 10^{-3}\%$, а кислорода — $5.0 \cdot 10^{-3}\%$. Термодинамические характеристики — энтальпию и энтропию разложения гидридных фаз опре-

Таблица 1. Результаты аттестации интерметаллических соединений $\text{LaNi}_{5-x}\text{T}_x$, где $\text{T} = \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}$. $x = 0, 1$

Состав $\text{LaNi}_{5-x}\text{T}_x$		Сингония	Структурный тип	Период кристаллической решетки, nm		Удельная поверхность S , m^2/g	Размер кристаллитов, nm
химический, at.%	фазовый			a	c		
$\text{La}_{0.98}\text{Ni}_{5.0}$ сплав $\text{La}_{0.99}\text{Ni}_{4.95}$ порошок	LaNi_5 LaNi_5						
$\text{La}_{0.97}\text{Ni}_{4.01}\text{Cu}_{0.98}$ сплав $\text{La}_{0.96}\text{Ni}_{4.02}\text{Cu}_{0.99}$ порошок	LaNi_4Cu LaNi_4Cu	То же	CaCu_5	0.5030 0.5031	0.4007 0.4009	~ 0.10 0.26	50
$\text{La}_{0.96}\text{Ni}_{4.02}\text{Fe}_{0.99}$ сплав $\text{La}_{0.98}\text{Ni}_{4.00}\text{Fe}_{0.98}$ порошок	LaNi_4Fe LaNi_4Fe	» »	CaCu_5	0.5043 0.5041	0.4016 0.4017	~ 0.10 0.28	53
$\text{La}_{0.99}\text{Ni}_{4.00}\text{Al}_{0.97}$ сплав $\text{La}_{1.00}\text{Ni}_{4.00}\text{Al}_{0.98}$ порошок	LaNi_4Al LaNi_4Al	» »	CaCu_5	0.5065 0.5066	0.4065 0.4064	~ 0.10 0.30	57

Таблица 2. Работа выхода электрона, энтропия, теплоты образования интерметаллидов $\text{LaNi}_{5-x}\text{T}_x$ и их гидридных фаз $\text{LaNi}_{5-x}\text{T}_x\text{H}_y$. Величины коэффициентов A и B в уравнении $\ln P = A/T + B$ в системах $\text{LaNi}_{5-x}\text{T}_x-\text{H}_2$ ($\text{T} = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Al}$; $x = 0, 1$, $y = 6.1, 5.1, 5.1, 4.8$)

ИМС $\text{LaNi}_{5-x}\text{T}_x$	РВЭ литых образцов, eV	РВЭ прессованных образцов, eV	$-\Delta H$ $\text{LaNi}_{5-x}\text{T}_x$, [19]	$-\Delta H$ $\text{LaNi}_{5-x}\text{T}_x\text{H}_y$, [19]	$-\Delta H$ $\text{LaNi}_{5-x}\text{T}_x\text{H}_y$,	ΔS $\text{LaNi}_{5-x}\text{T}_x\text{H}_y$,	Величины коэффициентов A и B в уравнении $\ln P = A/T + B$	
			KJ/mol ИМС	KJ/mol H_2	KJ/mol H_2	J/mol H_2 K	A	B
LaNi_5	3.87	3.90	131.8	29.7	29.6	116	1725	6.00
LaNi_4Fe	3.80	3.83	129.7	34.3	33.6	119	1940	6.22
LaNi_4Cu	3.78	3.81	143.1	33.9	37.0	117	1760	6.10
LaNi_4Al	3.72	3.73	245.2	47.7	46.5	126	2429	6.59

деляли из зависимости равновесного давления водорода в области $\beta \rightarrow \alpha$ инвариантного фазового перехода от обратной температуры по уравнению Вант-Гоффа

$$\ln P = A/T + B, \quad (1)$$

где $A = -\Delta(H/R)$, $B = \Delta S/R$, P — равновесное давление диссоциации гидридной фазы при температуре T , которое соответствует середине области фазового перехода β -фаза \rightarrow α -фаза [5]. Изотермы для систем $\text{LaNi}_{5-x}\text{T}_x-\text{H}_2$ снимали при температурах 298, 313 и 333 К, величины коэффициентов A и B , значения ΔH и ΔS , вычисленные из уравнения (1), приведены в табл. 2.

Давление в системе измеряли образцовыми манометрами класса точности 0.4. В дальнейшей работе использовали порошки $\text{LaNi}_{5-x}\text{T}_x$, подвергнутые 10 циклам „гидрирование–дегидрирование“.

Источником водорода с чистотой не менее 99.999% служил автономный лабораторный генератор водорода, содержащий в качестве рабочего материала гидридные фазы на основе интерметаллидов TiFe и LaNi_5 , принцип действия которого подробно описан в [14,15].

Все последующие работы с полученными металлическими фазами проводили в атмосфере аргона высокой чистоты (ТУ 6-21-12-94).

Методы анализа

Определение РВЭ (eV) интерметаллических соединений состава $\text{LaNi}_{5-x}\text{T}_x$ осуществляли по методу КРП при 293 К в среде аргона высокой чистоты на прессованных в таблетки порошках и литых цилиндрических образцах диаметром 5 mm и высотой 7 mm, торцевые поверхности которых полировали непосредственно перед измерениями. Установка для определения РВЭ

подробно описана в [16]. Литые и прессованные образцы каждого состава $\text{LaNi}_{5-x}\text{T}_x$ загружали в измерительную ячейку попарно. Погрешность измерений не превышала ± 0.02 eV.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре АДП-2 (монокроматическое $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Погрешность определения периодов кристаллических решеток $\text{LaNi}_{5-x}\text{T}_x$ не превышала ± 0.0003 nm. Из порошковых дифрактограмм проведена оценка области когерентного рассеяния D_{hkl} по формуле Шерера

$$D_{hkl} = \frac{k'\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad (2)$$

(в направлении, перпендикулярном плоскости hkl), где k' — коэффициент анизотропии, который в нашем случае был принят равным 0.9, λ — длина волны рентгеновского излучения, для $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54178$ Å, θ — дифракционный угол и β — полуширина дифракционного пика (в рад.).

Удельную поверхность образцов (S) находили по величине низкотемпературной адсорбции криптона после удаления из твердой фазы летучих примесей в вакууме $1.3 \cdot 10^{-3}$ Pa при температуре 573 K и рассчитывали по методу БЭТ [17]. Площадь, занимаемую адсорбированной молекулой криптона, принимали равной $19.0 \cdot 10^{-20}$ m². Погрешность определения не превышала 10%.

Содержание водорода, азота и кислорода в сплавах и порошках определяли на CHNSO-анализаторе. Анализ сплавов на содержание никеля, меди и железа проводили атомно-абсорбционным методом на резонансных линиях 232.0, 324.8 и 372.0 nm, соответственно, с использованием дейтериевого корректора фона. Лантан определяли прямым комплексонометрическим титрованием трилоном Б в присутствии индикатора — ксиленолового оранжевого при pH = 5–6, алюминий — обратным комплексонометрическим титрованием избытка трилона Б ацетатом цинка в присутствии индикатора — ксиленолового оранжевого при pH = 5–6.

Результаты и обсуждение

В табл. 1 представлены результаты аттестации полученных соединений (литых и порошкообразных) $\text{LaNi}_{5-x}\text{T}_x$. Результаты химического и рентгенофазового анализов свидетельствуют об однофазности этих соединений. Периоды кристаллических решеток изучаемых ИМС в пределах ошибки определения не отличаются от литературных значений [5,18,19]. Размер кристаллитов, оцененный по формуле (2), находится в пределах 45–60 nm. В то же время эффективные диаметры частиц порошков $\text{LaNi}_{5-x}\text{T}_x$, рассчитанные из величин их удельной поверхности и плотности, равной ~ 8 g/cm³, в приближении сферической формы частиц соответствуют 2.5–3.0 μm. Исходя из представленных данных, можно оценить количество кристаллитов в частицах

порошков интерметаллических соединений $\text{LaNi}_{5-x}\text{T}_x$ как равное $\sim 6 \cdot 10^4$ кристаллитов в одной сферической частице. Сопоставляя приведенные в табл. 2 результаты определения РВЭ с теплотами образования $\text{LaNi}_{5-x}\text{T}_x$ и их гидридных производных, можно сделать следующие выводы:

— частичное замещение никеля в структуре LaNi_5 на металлы с меньшей электроотрицательностью — Cu, Fe, Al [20] приводит к увеличению теплот образования интерметаллических соединений $\text{LaNi}_{5-x}\text{T}_x$ и их гидридных фаз, в то время как изменение энтропии в системах $\text{LaNi}_{5-x}\text{T}_x\text{—H}_2$ незначительно;

— РВЭ прессованных порошков $\text{LaNi}_{5-x}\text{T}_x$ выше, чем у литых образцов, что может быть связано с большей поверхностью прессованных порошков $\text{LaNi}_{5-x}\text{T}_x$ по сравнению с литыми образцами.

Заключение

Методом контактной разницы потенциалов в атмосфере аргона высокой чистоты при 293 K определены значения величин РВЭ литых образцов и прессованных в таблетки порошков интерметаллических соединений $\text{LaNi}_{5-x}\text{T}_x$ (Т — Al, Cu, Fe; $x = 0, 1$). Установлена корреляция величин РВЭ с электроотрицательностью металлов, замещающих никель в интерметаллиде LaNi_5 и теплотами образования $\text{LaNi}_{5-x}\text{T}_x$ и их гидридных фаз.

Список литературы

- [1] Савицкий Е.М., Буров И.В., Литвак Л.Н. // ДАН СССР. 1974. Т. 218. № 4. С. 818–820.
- [2] Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [3] Ибрагимов Х.И., Корольков В.А. Работа выхода электрона в физико-химических исследованиях. М.: Интермет Инжиниринг, 2002. 526 с.
- [4] Малов Ю.И., Онищенко А.В., Миронкова Л.И. // Физика металлов и металловедение. 1979. Т. 47. № 4. С. 889–890.
- [5] Kuijpers F.A. // Philips Res. Rep. Suppl. 1973. Vol. 28. N 2. P. 1–102.
- [6] Тейлор К. Интерметаллические соединения редкоземельных металлов. М.: Мир, 1974. 154 с.
- [7] Andrievski R.A., Tarasov B.P., Korobov I.I., Shilkin S.P. // Int. J. Hydrogen Energy. 1996. Vol. 21. N 11/12. P. 949–954.
- [8] Малов Ю.И., Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Троицкая С.Л., Шилкин С.П. // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 1. С. 15–17.
- [9] Малов Ю.И., Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Троицкая С.Л., Шилкин С.П. // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 3. С. 514–516.
- [10] Бурлакова А.Г., Иванов А.В., Шилкин С.П. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 8. С. 156–158.
- [11] Семенов К.Н., Шилкин С.П., Бурнашева В.В., Волкова Л.С., Говоркова Л.В., Мозгина Н.Г. // ЖОХ. 1984. Т. 54. Вып. 3. С. 491–495.

- [12] Семенов К.Н., Шилкин С.П., Бурнашева В.В., Коробов И.И., Волкова Л.С., Говоркова Л.В. // ЖОХ. 1983. Т. 53. Вып. 5. С. 961–966.
- [13] Шилкин С.П., Бурнашева В.В., Волкова Л.С., Семенов К.Н. // ЖОХ. 1987. Т. 57. Вып. 5. С. 1010–1014.
- [14] Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Шилкин С.П. // ЖОХ. 1996. Т. 66. Вып. 8. С. 1249–1251.
- [15] Фокин В.Н., Троицкая С.Л., Шилкин С.П., Фокина Э.Э., Румынская З.А. // ЖОХ. 1992. Т. 62. Вып. 8. С. 1719–1725.
- [16] Онищенко А.В., Малов Ю.И., Корольков В.А. // Метрология. 1979. № 5. С. 49–53.
- [17] Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А.В. Киселева, В.П. Древинга. М.: Изд-во МГУ, 1973. 447 с.
- [18] Percheron Guegan A., Lartigue C., Achard J.C. // J. Less-Common Metals. 1980. Vol. 74. P. 1–12.
- [19] Achard J.C., Percheron Guegan A. // Entropie. 1984. Vol. 20. N 116–117. P. 43–54.
- [20] Соколовская Е.М., Гузей Л.С. Металлохимия. М.: Изд-во МГУ, 1986. 264 с.