

В. В. Пантелеева, А. Б. Шеин, О. Ю. Каменщиков

Пермский государственный национальный
исследовательский университет
Россия, 614990, Пермь, ул. Букирева, 15
E-mail: vikpant@mail.ru; ashein@psu.ru

Импеданс анодных процессов на пассивном NiSi-электроде в сернокислом фторидсодержащем электролите*

Методами поляризационных и импедансных измерений исследованы механизм и кинетика анодного окисления NiSi-электрода в растворах $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + (0,005-0,05) \text{ M NaF}$ в области пассивного состояния. Спектры импеданса интерпретированы в предположении о формировании на поверхности силицида никеля двухслойной оксидной пленки, внешний слой которой имеет пористое строение. Рост пористого слоя при повышении потенциала электрода в исследованных растворах осуществляется по линейному закону (константа анодирования составляет $2,2 \text{ nm/V}$). Увеличение концентрации NaF приводит к снижению толщины пористого слоя. Рост барьерного слоя оксидной пленки описан в рамках модели точечных дефектов. Коэффициент диффузии кислородных вакансий внутри барьерного слоя пленки составляет $8,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ и слабо изменяется с потенциалом и содержанием фторида натрия в растворе. Микроскопические и профилометрические исследования свидетельствуют о развитии поверхности NiSi-электрода в ходе анодного травления.

Ключевые слова: метод импедансных измерений; двухслойная оксидная пленка; моносилициды металлов.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31016 мол_а.

© Пантелеева В. В., Шеин А. Б., Каменщиков О. Ю., 2016

Введение

При изучении анодных процессов на моносилицидах металлов триады железа в растворе $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ было установлено, что фактором, обуславливающим высокое химическое сопротивление пассивных FeSi, CoSi и NiSi в сернокислом электролите, явля-

ется поверхностная химически стойкая в кислых средах пленка, близкая по составу к SiO_2 , для которой такие характеристики, как импеданс, электрическое сопротивление, удельное сопротивление и однородность имеют

максимальные значения примерно в середине области пассивации [1–4].

Однако при содержании в растворе фтороводородной кислоты или ее солей пассивационное влияние диоксида кремния ослабляется: при взаимодействии SiO_2 с HF или F^- -ионами образуются кремнефтористоводородная

кислота или растворимые фторосиликаты [4–7].

Целью настоящего исследования является изучение концентрационного влияния фторида натрия на кинетику и механизм анодного окисления NiSi -электрода в растворе серной кислоты в области пассивного состояния.

Методика эксперимента

Материалом для исследования служил моносилцид никеля, который был получен методом Чохральского из кремния КПЗ-1 (99,99 мас. % Si) и электролитического никеля Н-0 (99,99 мас. % Ni).

Электрохимические измерения проводили в растворах 0,5 М H_2SO_4 + (0,005–0,05) М NaF при комнатной температуре (~20–22 °С) в условиях естественной аэрации во фторопластовой ячейке с помощью потенциостата-гальваностата с встроенным частотным анализатором Solartron 1280C (Solartron Analytical). Для приготовления растворов использовали деионизованную воду (удельное сопротивление 18,2 М Ом · см) и реактивы H_2SO_4 марки «х.ч.» и NaF марки «ч.д.а.». Все потенциалы в работе приведены относительно нормального водородного электрода.

Перед проведением измерений рабочую поверхность электрода шлифовали абразивными бумагами с последовательным уменьшением размера

зерна, обезжиривали этиловым спиртом, ополаскивали рабочим раствором. После погружения в раствор электрод выдерживали при потенциале разомкнутой цепи до установления стационарного значения потенциала, далее снимали вольтамперные кривые и спектры импеданса. Диапазон используемых в импедансных измерениях частот f ($\omega/2\pi$) – от 20 кГц до (0,005–0,002) Гц – амплитуда переменного сигнала (10–20) мВ.

Морфологию поверхности образца до и после электрохимических испытаний исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа S-3400N (Hitachi). Изображения были получены в высоком вакууме при ускоряющем напряжении 10 кВ в режиме рассеяния вторичных электронов.

Исследование микрошероховатости поверхности электрода осуществляли на интерференционном микроскопе – бесконтактном профилометре New View-5000 (Zygo).

Результаты и их обсуждение

Анодные потенциостатические кривые NiSi -электрода в растворах 0,5 М H_2SO_4 + (0–0,05) М NaF приведены на рис. 1. При потенциалах от 0,40 до 1,70 В, соответствующих области

пассивного состояния, на поляризационных кривых NiSi наблюдается заметный рост i с увеличением поляризации электрода и с повышением содержания фторида натрия в растворе.

В области потенциалов пассивного состояния годографы импеданса NiSi-электрода в исследованных растворах состоят из полуокружности емкостного типа при высоких частотах и наклонной прямой при низких частотах (рис. 2).

Для моделирования спектров импеданса NiSi (рис. 2) использована эквивалентная электрическая схема, описывающая присутствие на поверхности электрода двухслойной пассивирующей пленки, состоящей из внутреннего барьерного и внешнего пористого слоев (рис. 3). Рост пленки сопряжен с переносом дефектов внутри барьерного слоя, к которому через поры внешнего слоя осуществляется доступ электролита. На границе раздела барьерный слой/электролит в результате взаимодействия вещества оксидной пленки с фтороводородной кислотой происходит его частичный переход в раствор и формирование пор. В схеме на рис. 3: R_s – сопротивление электролита между носиком капилля-

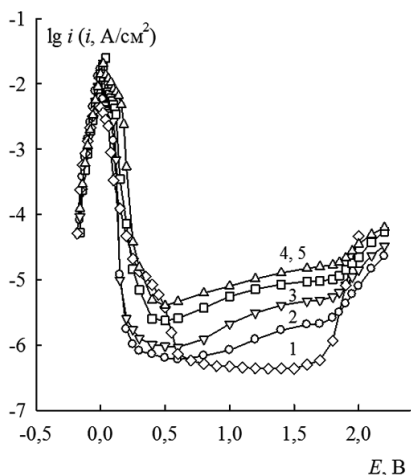


Рис. 1. Анодные потенциостатические кривые NiSi в 0,5 М H_2SO_4 + NaF, М: 1 – 0; 2 – 0,005; 3 – 0,01; 4 – 0,02; 5 – 0,05

ра Луггина и рабочей поверхностью электрода; R_1 – сопротивление электролита в порах внешнего слоя; R_2 – сопротивление переноса заряда; Z_d – импеданс Варбурга, описывающий перенос дефектов внутри барьерного слоя, элементы постоянной фазы CPE_1 и CPE_2 моделируют емкость неоднородного внешнего слоя оксидной пленки и границы раздела барьерный слой/электролит, соответственно.

Параметр χ^2 для эквивалентной схемы на рис. 3 принимает значения $(8-20) \cdot 10^{-5}$, что говорит о хорошей корреляции между моделью и экспериментальными данными.

Из рассчитанных по эквивалентной схеме на рис. 3 данных следует, что при повышении потенциала NiSi-электрода во всех исследованных растворах толщина внешнего пористого слоя увеличивается с E примерно по линейному закону, при этом рост пористости

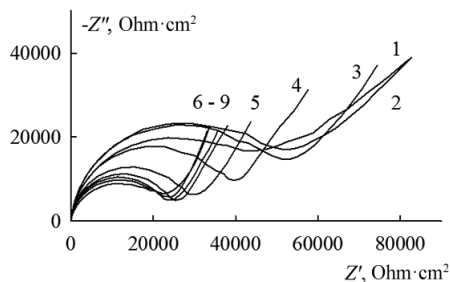


Рис. 2. Спектры импеданса NiSi в 0,5 М H_2SO_4 + 0,02 М NaF при E , В: 1 – 0,40; 2 – 0,50; 3 – 0,60; 4 – 0,80; 5 – 1,00; 6 – 1,20; 7 – 1,40; 8 – 1,60; 9 – 1,70

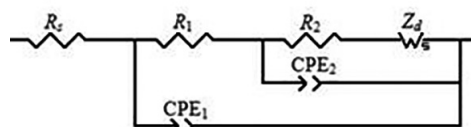


Рис. 3. Эквивалентная электрическая схема для NiSi в 0,5 М H_2SO_4 + (0,005–0,05) М NaF в области пассивного состояния

опережает рост толщины слоя. В предположении, что основу оксидной пленки на поверхности силицида никеля во фторидсодержащем электролите составляет NiO (или гидратированный оксид Ni(OH)₂), оценена толщина d пористого слоя оксидной пленки: постоянная роста ($K = dd/dE$) пористого слоя оксидной пленки в интервале потенциалов от 0,8 до 1,6 В равна 2,2 нм/В (толщина пористого слоя при этом изменяется от 3,2 до 5,0 нм для растворов с разным содержанием NaF). Если допустить, что пассивная пленка представляет смешанный оксид и наряду с оксидом никеля также содержит некоторое количество диоксида кремния, то константа анодирования окажется несколько меньше. Повышение концентрации фторида натрия приводит к небольшому снижению толщины пористого слоя оксидной пленки, что, по-видимому, связано с растворением вещества пленки в присутствии HF. Толщина барьерного слоя также повышается с ростом E. Коэффициент диффузии кислородных вакансий D внутри барьерного слоя пассивирующей пленки на NiSi в растворе 0,5 М H₂SO₄ +

+ 0,02М NaF при E = 1,2 В составляет $8,5 \cdot 10^{-16}$ см²/с и слабо изменяется с ростом поляризации электрода и содержанием фторида натрия в растворе. Небольшое увеличение коэффициента диффузии (однако весьма слабое) при повышении концентрации фторида натрия в растворе, вероятно, связано с ростом дефектности структуры барьерного слоя пленки, образуемой в присутствии фторида.

Микроскопическое исследование NiSi до и после электрохимических испытаний показывает, что анодное травление силицида при E области пассивного состояния в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05М NaF приводит к значительному развитию электродной поверхности (на рис. 4 для сравнения представлены фотографии поверхности электрода до и после анодного травления в бесфторидном и фторидсодержащем растворах).

Развитие поверхности электрода в сернокислом бесфторидном электролите может быть обусловлено растрывом при потенциалах области активного растворения и активно-пассивного перехода. Введение в раствор фторида

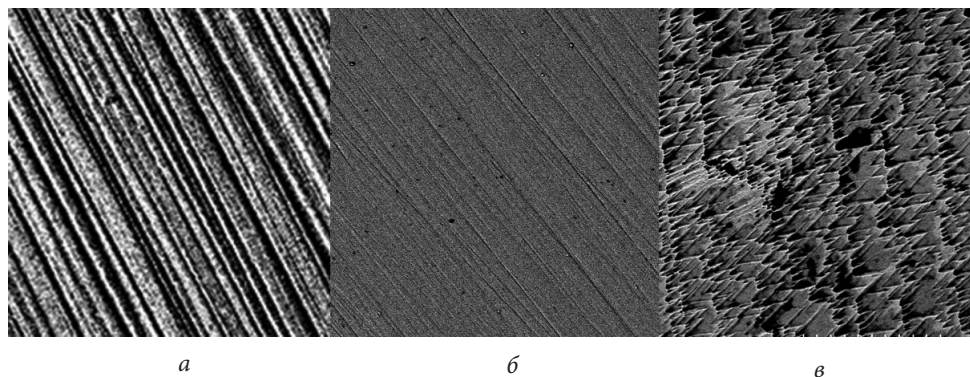


Рис. 4. Микрофотографии поверхности NiSi ($\times 700$) до (а) и после анодного травления в 0,5 М H₂SO₄ (б) и 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF (в) при E = 1,2 В

натрия приводит к еще более существенному растравливанию электродной поверхности, что обусловлено растворением в присутствии фторида образующихся при анодном окислении NiSi в области пассивного состояния оксидов NiO и SiO₂.

Результаты измерения параметров микрошероховатости поверхности

NiSi-электрода полностью коррелируют с данными микроскопических исследований. Значения R_a и rms изменяются следующим образом: R_a (нм)/rms (нм) = = 25,5/34,3 (исходный образец): 79,8/119,4 (анодное травление в 0,5 М H₂SO₄ при E = 1,2В) : 957,5/1240,8 (анодное травление в 0,5 М H₂SO₄ + 0,05 М NaF при E = 1,2 В).

Заключение

Исследование анодного поведения NiSi-электрода в сернокислом электролите, содержащем переменное количество фтороводородной кислоты, показывает, что присутствие HF в растворе оказывает достаточно сильное влияние на вольтамперные и импеданс-

ные характеристики силицида. Последнее проявляется в существенном ослаблении пассивирующего действия кислородсодержащих соединений компонентов сплава и активации растворения NiSi.

1. Panteleeva V. V., Shein A. B. Impedance of CoSi-electrode in sulphuric acid solution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012;55(7):35–40.
2. Panteleeva V. V., Shein A. B. Impedance of anodic processes on FeSi-electrode in sulphuric acid solution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* 2013;56(10):48–53.
3. Panteleeva V. V., Shein A. B. Growth of anodic oxide films on iron-triad metal monosilicides in sulfuric acid electrolyte. *Russian J. Electrochemistry.* 2014;50(11):1036–1043. DOI: 10.1134/s102319351411007X. 1.
4. Shein A. B. *Elektrokhimia silicidov i germanidov perehodnih metallov.* Perm: Perm. Gos. Univ., 2009. 269 pp. (in Russian).
5. Batenkov V. A. *Elektrokhimia poluprovodnikov.* Barnaul: Alt. Gos. Univ., 2002. 162 pp. (in Russian).
6. Panteleeva V. V., Shein A. B. Anodic dissolution of iron silicide in sulfuric acid solution, containing sodium fluoride. *Vestn. Tamb. Univ. Estestv. Techn. Nauk.* 2013;18(5):2237–2240.
7. Remi G. *Kurs neorganicheskoy khimii.* Moscow, 1972. 824 pp. (in Russian).