

В.В. Пантелеева, А.Б. Шеин

Виктория Вячеславовна Пантелеева, Анатолий Борисович Шеин (✉)

Кафедра физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990, Пермь, ул. Букирева, 15, Российская Федерация

E-mail: vikpant@mail.ru, ashein@psu.ru (✉)

АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА NiSi-ЭЛЕКТРОДЕ В РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Методами поляризационных и импедансных измерений исследовано анодное поведение NiSi-электрода в растворах 0,1-5,0 М NaOH в области от потенциала коррозии до потенциала выделения кислорода. Сделан вывод, что в щелочном электролите имеет место селективное растворение кремния из силицида никеля. Высокое химическое сопротивление NiSi обусловлено формированием на его поверхности пассивирующей пленки, состоящей преимущественно из малорастворимых продуктов анодного окисления никеля (возможно небольшое содержание диоксида кремния и силикатов). Предложена эквивалентная электрическая схема, моделирующая пассивное состояние силицида.

Ключевые слова: силицид никеля NiSi, пассивация, щелочной электролит, импеданс

V.V. Panteleeva, A.B. Shein

Viktoriya V. Panteleeva, Anatoliy B. Shein (✉)

Department of Physical Chemistry, Perm State University, 614990, Perm, Bukireva Str., 15, Russia

E-mail: vikpant@mail.ru, ashein@psu.ru (✉)

ANODIC PROCESSES ON NiSi ELECTRODE IN SODIUM HYDROXIDE SOLUTIONS

Anodic behavior of NiSi in (0.1 – 5.0) M NaOH in the range of potentials from corrosion potential up to oxygen evolution potential was studied using methods of polarization and impedance measurements. It was concluded that in the alkaline electrolyte the selective dissolution of silicon from the nickel silicide occurs. High chemical resistance of NiSi is due to the formation on its surface the passivating film, consisting mainly from poorly soluble products of anodic oxidation of nickel (it may also include a small content of silicon dioxide and silicates). The equivalent electrical circuit modeling the passive state of the silicide was proposed.

Key words: nickel silicide, passivation, alkaline electrolyte, impedance

Исследованию коррозионно-электрохимического поведения силицидов переходных металлов посвящено значительное количество работ [1-7]; сообщается, что силициды переходных металлов представляют перспективные полифункциональные электродные материалы. Однако авторы [1-7] ограничиваются в своих работах исследованием коррозионной стойкости силицидов переходных металлов [1-4], каталитической активности силицидов в реакции катодного выделения водорода [5], анодного окисления ряда органических веществ и выделения хлора на силицидах [6], состава и свойств оксидных слоев на их поверхности [7], но не изучением кинетики и механизмов анодных процессов на силицидах. Количество ра-

бот по электрохимии силицидов переходных металлов крайне ограничено [8, 9].

Предметом настоящей работы является установление кинетических закономерностей анодного окисления моносилцида никеля в растворах гидроксида натрия различной концентрации, определение роли компонентов сплава в кинетике анодных процессов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалом для исследования служил моносилцид никеля, который был получен из кремния КПЗ-1 (99,99 мас.% Si) и электролитического никеля Н-0 (99,99 мас.% Ni) методом Чохральского в печи для промышленного выращивания монокристаллов ОКБ-8093 («Редмет-8»).

Электрохимические измерения проведены при комнатной температуре ~ 20-22 °С в условиях естественной аэрации в перемешиваемых растворах 0,1-5,0 М NaOH. Для приготовления рабочих растворов использовали деионизованную воду (удельное сопротивление воды – 18,2 МОм·см, содержание органического углерода – 4 мкг/л), полученную с помощью системы очистки воды Milli-Q фирмы Millipore, и NaOH марки «х.ч.».

Перед проведением измерений рабочую поверхность электрода шлифовали абразивными бумагами с последовательным уменьшением размера зерна, обезжировали этиловым спиртом, ополаскивали рабочим раствором. При погружении в раствор электрод выдерживали при потенциале разомкнутой цепи до установления стационарного значения потенциала, далее снимали спектры импеданса и вольтамперные кривые. Перед измерением спектров импеданса при каждом потенциале проводили потенциостатическую поляризацию электрода до установления практически постоянного значения тока, после чего начинали измерения импеданса при данном E и более высоких потенциалах, изменяя потенциал с определенным шагом. На основе полученных значений i для данного значения E строили анодные потенциостатические кривые. Диапазон используемых в импедансных измерениях частот f – от 20 кГц до 0,003 Гц, амплитуда переменного сигнала 10-20 мВ.

Электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата-гальваностата с встроенным частотным анализатором Solartron 1280С фирмы Solartron Analytical в ячейке ЯСЭ-2 с разделенными пористой стеклянной диафрагмой катодным и анодным отделениями. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода – платиновый электрод. Все потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода.

При электрохимических измерениях и обработке полученных данных использовали программы CorrWare2, ZPlot2, ZView2 (Scribner Associates, Inc.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анодные потенциостатические кривые NiSi-электрода в растворах 0,1-5,0 М NaOH имеют слабо выраженный участок активного растворения, за которым следует область пассивного состояния, характеризующаяся в 0,1-2,0 М NaOH слабой зависимостью i от рН электролита (рис. 1). С ростом концентрации NaOH потенциал коррозии ($E_{кор}$) NiSi-электрода смещается в катодную область (таблица).

Таблица

Потенциал коррозии NiSi в растворах 0,1 – 5,0 М NaOH

Table. Corrosion potential of NiSi in 0.1 – 5.0 M NaOH

C_{NaOH}, M	0,1	0,5	1,0	2,0	5,0
$E_{кор}, В$	-0,35	-0,48	-0,50	-0,53	-0,64

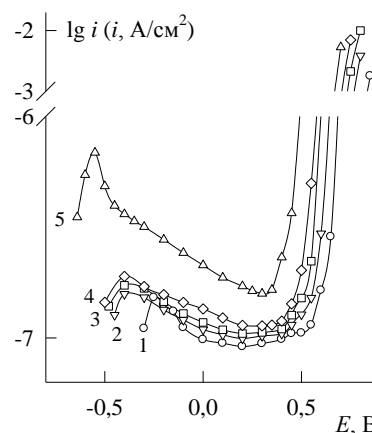


Рис. 1. Анодные потенциостатические кривые NiSi в растворах NaOH, М: 1 – 0,1, 2 – 0,5, 3 – 1,0, 4 – 2,0, 5 – 5,0
Fig. 1. Anodic polarization curves for NiSi in NaOH, M: 1 – 0.1, 2 – 0.5, 3 – 1.0, 4 – 2.0, 5 – 5.0

Циклическая вольтамперная (ЦВА) кривая NiSi-электрода в растворах NaOH имеет относительно высокие значения плотности тока при потенциалах от $E_{кор}$ до E перепассивации только в первом цикле поляризации, во втором и последующих циклах i значительно ниже и слабо изменяется с увеличением номера цикла; при понижении анодной поляризации на вольтамперограмме присутствует один катодный пик (рис. 2).

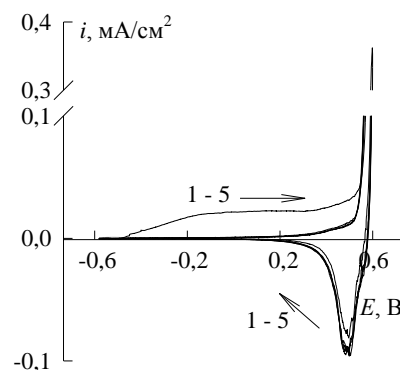


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма NiSi в 1,0 М NaOH.
Цифры у кривой – номера циклов поляризации
Fig. 2. Cyclic voltammogram for NiSi in 1.0 M NaOH. The numbers near the curve express the numbers of polarization cycles

Для выяснения роли компонентов сплава в кинетике анодных процессов на NiSi-электроде рассмотрим электрохимическое поведение Ni- и Si-электродов в щелочной среде.

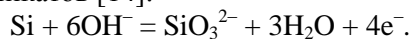
Согласно [10] стационарная анодная поляризационная кривая Ni-электрода в щелочном электролите имеет четыре характерных участка,

каждый из которых представляет волну, заканчивающуюся некоторой предельной величиной тока. В первой области потенциалов повышение i обусловлено окислением Ni до Ni(OH)₂ и HNiO₂⁻. Насыщение приэлектродного слоя раствора ионами HNiO₂⁻ и их последующий гидролиз также приводит к образованию на поверхности электрода гидроксида Ni(OH)₂. Наряду с окислением Ni до Ni(OH)₂ и HNiO₂⁻ возможно его окисление до оксида NiO. Вторая волна анодного тока связана с электрохимическим превращением продуктов пассивирующей пленки на никеле до Ni₃O₄. Интенсивное возрастание тока в третьей области авторы [10] связывают с реакцией Ni₃O₄ → Ni₂O₃, на которую при более высоких E накладываются процессы окисления Ni₃O₄ и Ni₂O₃ до NiO₂. В последнем случае кроме окисления оксидов никеля на поверхности электрода также возможен разряд гидроксильных ионов с выделением кислорода.

Аналогичные закономерности анодного поведения Ni-электрода в щелочном электролите обнаружены авторами [11,12], установившими, что рост оксидной пленки на никеле при увеличении анодной поляризации сопровождается постепенным возрастанием степени ее окисленности, а выделение кислорода происходит на поверхности, покрытой высшими оксидами никеля. Показано, что на кривой обратного хода наблюдается только один катодный пик, отвечающий восстановлению высших оксидов никеля.

Авторами [13] показано, что анодная кривая Ni-электрода в щелочном электролите имеет три максимума тока. Первый максимум соответствует ионизации абсорбированного водорода, второй – окислению Ni до Ni(OH)₂, третий – Ni(OH)₂ до NiOOH. Наибольшим омическим сопротивлением характеризуется область пассивации, обусловленная присутствием на поверхности электрода фазового гидроксида Ni(OH)₂.

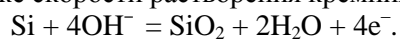
В то же время кремний в щелочных средах неустойчив и подвергается окислению с образованием силикатов [14]:



Наряду с электрохимическим растворением происходит химическое взаимодействие кремния со щелочью, также приводящее к образованию SiO₃²⁻ [15]:



Преращение растворения кремния при анодной поляризации связано с образованием на его поверхности пленки диоксида кремния (скорость растворения SiO₂ в щелочах на один-два порядка ниже скорости растворения кремния [16]):



Согласно [17] ЦВА-кривая кремния в щелочном электролите на обратном ходе не имеет катодных пиков, наблюдается лишь небольшой гистерезис между прямым и обратным ходом кривой; с увеличением номера цикла анодные токи растворения кремния уменьшаются.

На основании вышеизложенного (близость потенциалов характерных участков на $\lg i$, E -кривых NiSi к равновесным потенциалам реакций превращения никеля – образование Ni(OH)₂ [14], и продуктов его окисления – образование Ni₂O₃ и NiOOH [10-13], совпадение форм ЦВА-кривых NiSi и Ni [18], химическая и электрохимическая неустойчивость Si [14-16]) можно заключить, что анодное поведение силицида никеля в щелочном электролите определяется преимущественно металллическим компонентом сплава. Уменьшение времени достижения стационарного потенциала коррозии NiSi-электрода, смещение $E_{кор}$ в катодную область с ростом концентрации NaOH (таблица) также свидетельствуют о селективном растворении кремния из поверхностного слоя силицида (растворение кремния усиливается с увеличением pH электролита). В то же время некоторые результаты указывают на влияние кремния на электрохимическое поведение NiSi. Последнее проявляется, например, в том, что анодная стойкость моносилицида никеля значительно превышает стойкость никеля. Это объясняется не только меньшим количеством поверхностных атомов металла в силициде, но и большей прочностью связей Me-Si по сравнению со связями Me-Me, а также возможным содержанием в составе пассивирующей пленки на поверхности силицида небольших количеств диоксида кремния и силикатов.

Более детальная информация об анодном поведении силицида никеля в щелочном электролите получена при использовании электрохимической импедансной спектроскопии.

Спектры импеданса NiSi-электрода в растворах 0,1-5,0 М NaOH при потенциалах от E коррозии до E перепассивации представляют собой однотипные кривые, состоящие из двух перекрывающихся емкостных полуокружностей (рис. 3а), которым на графике зависимости фазового угла от логарифма частоты переменного тока соответствуют два слабо разделенных максимума (рис. 3б). При потенциалах, близких к E перепассивации, разделение полуокружностей на спектрах импеданса усиливается (рис. 4а); соответствующие изменения отмечаются на графиках $\varphi - \lg f$ (рис. 4б).

С ростом концентрации раствора NaOH модуль импеданса NiSi-электрода уменьшается.

Спектры импеданса на рис. 3 могут быть удовлетворительно описаны с помощью эквива-

лентной электрической схемы, состоящей из последовательно соединенного с двумя RC-цепочками сопротивления электролита и моделирующей поведение электродов, содержащих на межфазной поверхности пассивную пленку (рис. 5а) [19]. В схеме на рис. 5а: R_s – сопротивление электролита, R_1 и C_1 – сопротивление переноса заряда и емкость двойного электрического слоя на границе пассивная пленка/электролит, R_{ox} и C_{ox} – сопротивление и емкость пленки. Принимая во внимание возможную неоднородность рабочей поверхности электрода и неоднородность пассивной пленки, для моделирования двойнослойной емкости и емкости пленки использован элемент постоянной фазы CPE (рис. 5б) с импедансом

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-p},$$

где Q – обратная величина импеданса CPE при частоте $\omega = 1$ рад/с, p – коэффициент, характеризующий фазовый угол CPE.

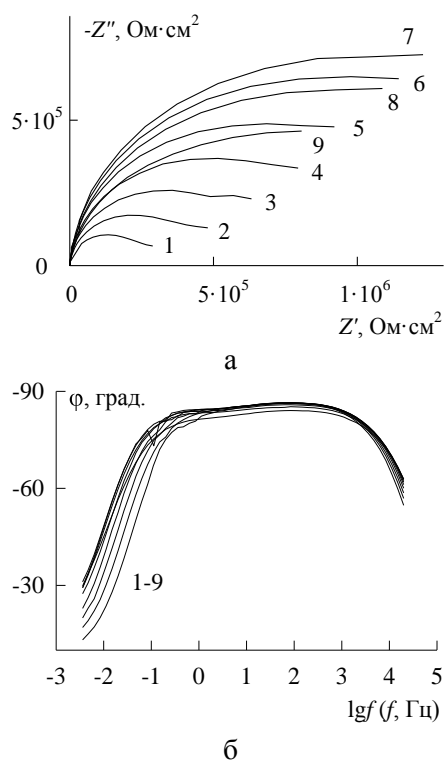


Рис. 3. Графики Найквиста (а) и Боде (б) для NiSi-электрода в 1,0 М NaOH при E , В: 1 – -0,45, 2 – -0,40, 3 – -0,30, 4 – -0,20, 5 – -0,10, 6 – 0, 7 – 0,10, 8 – 0,20, 9 – 0,30

Fig. 3. Nyquist (a) and Bode (б) diagrams for NiSi in 1.0 M NaOH at E , V: 1 – -0.45, 2 – -0.40, 3 – -0.30, 4 – -0.20, 5 – -0.10, 6 – 0, 7 – 0.10, 8 – 0.20, 9 – 0.30

На спектрах импеданса NiSi-электрода высокочастотная (ВЧ) полуокружность, которой в эквивалентной схеме на рис. 5б соответствует R_1CPE_1 -цепочка, отражает процессы релаксации на границе пассивная пленка/электролит, низкочастотная (НЧ) полуокружность (ей в схеме от-

вечает $R_{ox}CPE_{ox}$ -цепочка) – процессы релаксации в пассивной пленке. Следовательно, все изменения, описываемые НЧ-полуокружностью на графиках импеданса (рис. 3) при варьировании E , связаны с ростом и изменениями характеристик пассивирующей пленки с повышением электродной поляризации.

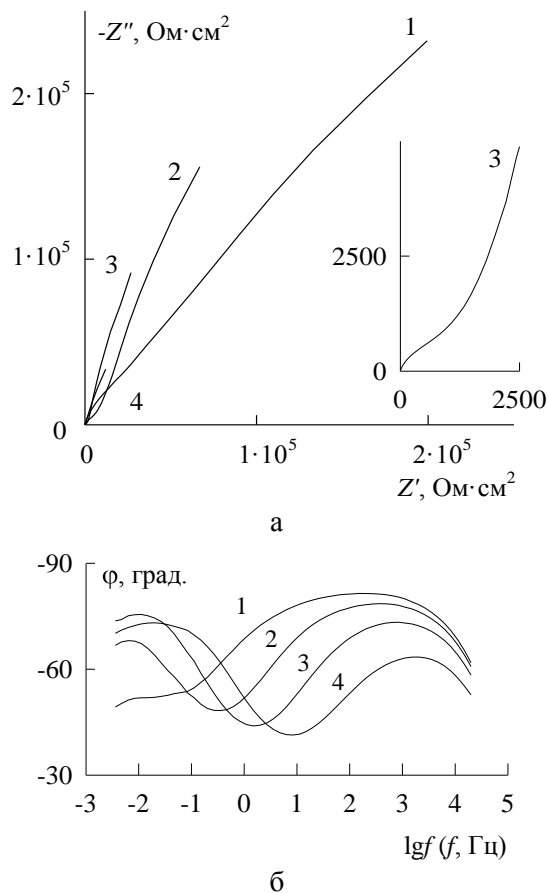


Рис. 4. Графики Найквиста (а) и Боде (б) для NiSi-электрода в 1,0 М NaOH при E , В: 1 – 0,40, 2 – 0,45, 3 – 0,50, 4 – 0,55. На вставке – высокочастотный участок графика Найквиста при $E = 0,50$ В

Fig. 4. Nyquist (a) and Bode (б) diagrams for NiSi in 1.0 M NaOH at E , V: 1 – 0.40, 2 – 0.45, 3 – 0.50, 4 – 0.55. Inset – the high-frequency part of the Nyquist diagram at $E = 0.50$ V

Спектры импеданса NiSi-электрода при потенциалах, близких к E перепассивации (рис. 4), как и в области пассивации, могут быть удовлетворительно описаны схемой на рис.5б. При этих E происходят существенные изменения пассивирующей пленки (частичное разрушение, уменьшение толщины, повышение степени окисленности пленки, возрастание ее дефектности и др.), на что указывают изменения спектров импеданса при низких частотах (рис. 4). Наиболее вероятным является окисление Ni(II) до Ni(III). На основании рис. 3-4 можно заключить, что повышение степени окисленности пассивной пленки происходит не

при определенном потенциале электрода, а в некотором интервале потенциалов.

Применение нелинейного метода наименьших квадратов (программа ZView2) показало, что эквивалентная схема на рис. 5б хорошо описывает экспериментальные спектры импеданса NiSi-электрода во всем изученном диапазоне частот. Значения χ^2 составляют $(1-4) \cdot 10^{-4}$.

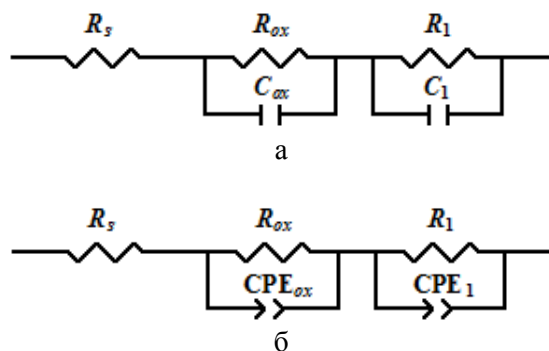


Рис. 5. Эквивалентные электрические схемы для NiSi-электрода в 0,1-5,0 М NaOH при потенциалах от $E_{корр}$ до E перепассивации без (а) и с учетом (б) неоднородности рабочей поверхности электрода и неоднородности пассивной пленки

Fig. 5. Equivalent electric circuits for NiSi electrode in 0.1-5.0 M NaOH at the re-passivation potentials from E_{corr} up to E of with-out (a) and with (b) consideration of the heterogeneity of the electrode working surface and the heterogeneity of the passive film

В то же время в работах [20-22] показано, что спектры импеданса других моносилицидов металлов триады железа (силицидов железа и кобальта) в растворах NaOH различной концентрации в области потенциалов от E коррозии до E перепассивации представляют собой сочетание емкостной ВЧ-полуокружности и наклонной НЧ-прямой в диапазоне частот от 20 кГц до 0,002 Гц. Можно предположить, что поведение силицида никеля в щелочном электролите может быть сходно с поведением силицидов железа и кобальта и также может описываться спектрами импеданса, приведенными в работах [20-22]. Однако учитывая то, что силицид никеля в щелочной среде обладает более высокой анодной стойкостью, чем силициды железа и кобальта, процессы, связанные с ростом пленки на NiSi (НЧ-прямая на спектрах импеданса FeSi и CoSi [20-22]), по-видимому, будут обнаруживаться в области более низких частот (при $f < 0,003$ Гц).

ВЫВОДЫ

В области анодных потенциалов (от E коррозии до E выделения кислорода) в растворах 0,1-5,0 М NaOH моносилицид никеля обладает высоким химическим сопротивлением, которое обусловлено формированием на его поверхности пас-

сивирующей пленки малорастворимых продуктов анодного окисления металлического компонента сплава. Влияние остаточного кремния, селективно (химически и электрохимически) растворяющегося из поверхностного слоя силицида, заключается в возможном включении в состав пассивирующей пленки на NiSi наряду с продуктами окисления металла небольших количеств диоксида кремния и силикатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-31016 мол_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Князева В.М., Бабич С.Г., Колотыркин В.И., Кожевников В.Б. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 4. С. 603-616; Knyazheva V.M., Babich S.G., Kolotyrykin V.I., Kozhevnikov V.B. // Zashchita metallov. 1991. V. 27. N 4. P. 603-616 (in Russian).
2. Herranen M., Delblanc Bauer A., Carlsson J.-O., Bunshah R.F. // Surf. Coat. Technol. 1997. V. 96. N 2-3. P. 245-254.
3. Xu J., Zhou C., Jiang S. // Intermetallics. 2010. V. 18. N 8. P. 1669-1675.
4. Chen H., Ma Q., Shao X., Ma J., Huang B.X. // Corrosion Science. 2013. V. 70. P. 152-160.
5. Vijh A.K., Belanger G., Jacques R. // Int. J. Hydrogen Energy. 1990. V. 15. N 11. P. 789-794.
6. Vijh A.K., Belanger G., Jacques R. // Materials Chemistry and Physics. 1988. V. 20. N 6. P. 529-538.
7. Martinez-Duart J.M., Gomez R., Albella J.M., Climent A., Montero I. // Thin Solid Films. 1991. V. 203. N 1. P. 61-70.
8. Шенин А.Б. Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов. Пермь: Перм. гос. ун-т. 2009. 269 с.; Shein A.B. Electrochemistry of transition metal silicides and germanides. Perm: Perm. gos. un-t. 2009. 269 p. (in Russian).
9. Пантелеева В.В. Анодные процессы на моносилицидах металлов триады железа в кислых средах. Автореф. дис. ... к.х.н. Воронеж: Воронеж. гос. ун-т. 2014. 16 с.; Panteleeva V.V. Anodic processes on iron group metal monosilicides in acidic media. Extended abstract of dissertation for candidate degree on chemical sciences. Voronezh: Voronezh. gos. un-t. 2014. 16 p. (in Russian).
10. Милютин Н.Н., Зенин Г.С., Сысоева В.В. // Ж. прикл. химии. 1973. Т. 46. № 8. С. 1680-1685; Milyutin N.N., Zenin G.S., Sysoeva V.V. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1973. V. 46. N 8. P. 1680-1685 (in Russian).
11. Черных Ю.Н., Яковлева А.А. // Электрохимия. 1970. Т. 6. № 11. С. 1671-1678; Chernykh Yu.N., Yakovleva A.A. // Elektrokimiya. 1970. V. 6. N 11. P. 1671-1678 (in Russian).
12. Зенин Г.С., Сысоева В.В., Милютин Н.Н. // Ж. прикл. химии. 1973. Т. 46. № 9. С. 1986-1991; Zenin G.S., Sysoeva V.V., Milyutin N.N. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1973. V. 46. N 9. P. 1986-1991 (in Russian).
13. Волосова С.Ю., Иофа З.А., Сафонов В.А., Яньес Л. // Электрохимия. 1981. Т. 17. № 5. С. 791-794; Volosova S.Yu., Iofa Z.A., Safonov V.A., Yan'es L. // Elektrokimiya. 1981. V. 17. N 5. P. 791-794 (in Russian).
14. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия. 1981. 488 с.; Handbook on electrochemistry. Ed. A.M. Sukhotin. L.: Khimiya. 1981. 488 p. (in Russian).
15. Реми Г. Курс неорганической химии. М.: Мир. 1972. 824 с.;

- Remi G.** The course of inorganic chemistry M.: Mir. 1972. 824 p. (in Russian)
16. **Мямлин В.А., Плесков Ю.В.** Электрохимия полупроводников. М.: Наука. 1965. 338 с.;
- Myamlin V.A., Pleskov Yu.V.** Electrochemistry of semiconductors. M.: Nauka. 1965. 338 p. (in Russian).
17. **Ракитянская И.Л.** Коррозионно-электрохимическое поведение силицидов металлов триады железа в щелочных электролитах. Автореф. дис. ... к.х.н. Пермь: Перм. гос. ун-т. 2005. 19 с.;
- Rakityanskaya I.L.** Electrochemical and corrosion behavior of iron group metal silicides in alkaline electrolytes . Extended abstract of dissertation for candidate degree on chemical sciences. Perm', Perm. gos. un-t. 2005. 19 p. (in Russian).
18. **Melendres C.A., Pankuch M.** // J. Electroanal. Chem. 1992. V. 333. N 1-2. P. 103-113.
19. **Azumi K., Ohtsuka T., Sato N.** // Trans. Japan Institute Metals. 1986. V. 27. P. 382-392.
20. **Пантелеева В.В., Игуменишева А.В., Шейн А.Б.** // Вестн. Перм. ун-та. Химия. 2012. Вып. 3(7). С. 28-44;
- Panteleeva V.V., Igumenishcheva A.V., Shein A.B.** // Vestn. Perm. un-ta. Khimiya. 2012. N 3(7). P. 28-44 (in Russian).
21. **Пантелеева В.В., Шейн А.Б.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 4. С. 59-64;
- Panteleeva V.V., Shein A.B.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 4. P. 59-64 (in Russian).
22. **Пантелеева В.В., Шейн А.Б.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 2. С. 75-81;
- Panteleeva V.V., Shein A.B.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 2. P. 75-81 (in Russian).