

光电化学响应分析 Ni201 在中性溶液中 形成表面钝化膜的半导体性质 *

檀 玉 梁可心 张胜寒

(华北电力大学环境科学与工程学院, 保定 071003)

摘要 应用光电化学响应法和 Mott-Schottky 曲线法, 研究了 Ni201 在 500 °C 空气中生成的氧化膜和在 pH 值为 8.4 的中性缓冲溶液中阳极氧化生成钝化膜的半导体性质, 分析了 Ni201 表面钝化膜的结构和组成. Mott-Schottky 曲线表明, Ni201 在该中性溶液中生成钝化膜的平带电位约为 0.40 V, 其在 500 °C 空气中生成的氧化膜的平带电位约为 0.15 V, 前者的载流子浓度约是后者的 34 倍. 在中性缓冲溶液中生成钝化膜的光电流谱表明, Ni201 的结构由内层 NiO 和外层 Ni(OH)₂ 构成, 其带隙宽度分别为 2.8 和 1.6 eV. 其中, 具有晶体结构的内层 NiO 的带隙宽度与 Ni201 在 500 °C 空气中生成的氧化膜的带隙宽度 2.4 eV 相似. 通过光电化学法和 Mott-Schottky 曲线建立 Ni201 表面钝化膜的电子能带结构模型, 解释了其内层 NiO 和外层 Ni(OH)₂ 同是 p 型半导体组成的钝化膜的半导体性质.

关键词 Ni201, 钝化膜, Mott-Schottky 曲线, 光电化学响应, 半导体性质

中图分类号 TM16

文献标识码 A

文章编号

0412-1961(2012)08-0971-06

SEMICONDUCTOR PROPERTIES OF THE PASSIVE FILM FORMED ON Ni201 IN NEUTRAL SOLUTION

TAN Yu, LIANG Kexin, ZHANG Shenghan

School of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003

Correspondent: TAN Yu, Tel: (0312)7523072, E-mail: lucifertan@163.com

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50971059) and Fundamental Research Funds for the Central Universities (No.10QX42)

Manuscript received 2011-12-06, in revised form 2012-05-06

ABSTRACT The semiconductor properties of the passive film on Ni201 formed by anodic passivation in pH=8.4 buffer solution and the oxide film on Ni201 formed by thermally grown in air at 500 °C were investigated by photoelectrochemical response and Mott-Schottky response analysis. The Mott-Schottky plots for both the passive film and the thermal oxide film on Ni201 demonstrated that the two films exhibited p-type semiconductors with different values of flat band potential: 0.40 V for the passive film and 0.15 V for the thermally grown NiO. The photocurrent spectra of the passive film on Ni201 were derived into two peaks for inner NiO and outer Ni(OH)₂ layers, respectively. The band gap energy E_g for the inner NiO was 2.8 eV and the E_g for outer Ni(OH)₂ was 1.6 eV, respectively. The E_g of the inner NiO of the passive film on Ni201 (2.8 eV) was closed to that of the thermally grown oxide of Ni201 (2.4 eV), indicating that the inner NiO in the passive film is crystalline structure. An electronic energy band model of both p-type semiconductors of inner NiO and outer Ni(OH)₂ layers was proposed to explain the photocurrent and Mott-Schottky plots for the passive film on Ni201.

KEY WORDS Ni201, passive film, Mott-Schottky plot, photoelectrochemical response, semiconductor property

* 国家自然科学基金项目 50971059 和中央高校基本科研业务费项目 10QX42 资助

收到初稿日期: 2011-12-06, 收到修改稿日期: 2012-05-06

作者简介: 檀 玉, 男, 1981 年生, 博士

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2011.00765

Ni 及其合金因其优异的耐腐蚀性常被用于核电站一回路等苛刻环境下的结构材料, 其优异耐腐蚀性源于其上生成的具有保护性的钝化膜. 此钝化膜具有半导体结构, 其电子结构和性质对研究镍基材料的高耐蚀性有着显著的影响^[1-4], 一般认为金属材料的腐蚀速率^[5,6]、应力

腐蚀^[7]和孔蚀^[8,9]等与其表面钝化膜或氧化膜的半导体性质有关。

Mott-Schottky 曲线通常用于描述半导体的空间电荷层电容与电极电势的关系,被广泛应用于研究 Ni 及镍基合金上形成的钝化膜的半导体性质^[10-13]。Sikora 和 Macdonald^[10]认为 Ni 在硼酸缓冲溶液中阳极氧化生成的钝化膜在钝化和过钝化区均表现 p 型半导体性质。Darowicki 等^[11]发现 Mott-Schottky 曲线测量的 Ni 上钝化膜的半导体性质与测量频率有关。Da 等^[12]和 Hakiki 等^[13]认为 Ni 的氧化物虽为 p 型半导体,但其空间电荷层引发的容抗性质是不可测量的。上述文献中关于 Ni 钝化膜半导体性质的结论并不一致,可能源于 Ni 上钝化膜形成条件的不同或者其厚度的不同。

近年来,使用光电化学响应分析钝化膜的半导体性质得到广泛发展^[14-18]。钝化膜在特征单色光照射下生成光生电子,电子在电极电势作用下流向钝化膜表面或基体,表现正向或负向光电流响应,从而获得钝化膜的半导体性质,此方法是原位检测钝化膜半导体性质的一种敏感方法。Fujimoto 等^[19]提出 Ni 在 0.1 mol/L H₂SO₄ 溶液中生成的由 NiO 和 Ni(OH)₂ 组成的钝化膜,其带隙宽度 E_g 分别为 3.7 和 2.5 eV; Sunseri 等^[20]研究了 Ni 在 pH 值为 8.5 和 8.9 的缓冲溶液和 1 mol/L KOH 溶液中生成的钝化膜具有双层结构,为内层非水合的 NiO 和外层水合的 NiO,其 E_g 分别为 (3.45±0.1) 和 (3.00±0.05) eV; Wilhelm 和 Hackerman^[21]报道了 Ni 在 pH 值为 8.4 的缓冲溶液中形成的保护膜,其主要成分为 NiO,表现 p 型半导体性质, E_g 为 3.1 eV。上述文献关于 Ni 上钝化膜半导体性质中 E_g 的不同,可归结为稳态光电流测试中通过光电流响应的数值得出 E_g 时,数据存在较大的不确定性(因测试各数据时需要较长时间以获得光电流响应的稳定值,为了减少表面膜在溶液中的状态变化,仅能获得较少的数据点)和暂态光电流测试中钝化膜在脉冲光(由斩波器-锁相放大器技术获得^[22])下其状态不稳定(因脉冲光时长仅为 ms 级,锁相放大器记录的光照产生时的光电流响应可能受到上一个光照结束时的光电流恢复原状态干扰)造成的。因此,综合上述 2 种方法,本文将通过单色仪产生的单色光通过步进电机连续照射在钝化膜上(也即实验中光子能量是连续的),通过恒电位仪(最小分度 fA 级)获得其光电流响应,从而获得较宽光子能量下的连续光电流谱,进而研究钝化膜的半导体性质。

本实验利用 Ni201 在 pH 值为 8.4 的中性缓冲溶液中生成钝化膜的 I_{ph} 响应和 Mott-Schottky 曲线研究了 Ni201 表面生成钝化膜的半导体性质,建立了 Ni201 在中性缓冲溶液中生成钝化膜的电子能带结构模型,分析了 2 种相似半导体性质的氧化物组成钝化膜的电子结构性质。

1 实验方法

1.1 材料

实验所用的工业级纯 Ni201 的成分为(质量分数, %): C 0.011, Si 0.12, Mn 0.23, P 0.002, S 0.001, Fe 0.16, Ni 余量。材料经线切割为 3 mm×10 mm×12 mm 试样后,经 SiC 砂纸逐级打磨至 2000 号,后经 0.5 μm Al₂O₃ 抛光,在乙醇和高纯水中经超声波清洗后置于干燥箱中备用。

1.2 高温空气氧化

Ni201 试样在 500 °C Muffle 炉中加热 2 h。

1.3 电化学分析

电化学响应测试在自制的带有石英玻璃窗的 0.5 L 电解池中常温常压下进行,支持溶液为 pH 值为 8.4 的硼酸缓冲溶液(0.15 mol/L H₃BO₃+0.0375 mol/L Na₂B₄O₇·10H₂O),试样经 PTFE 胶带封装后暴露出 0.28 cm² 的工作面积,并由试样架固定于电解池中石英窗后固定位置上;盐桥联接的饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,Pt 电极作为辅助电极。实验前支持溶液中通入高纯 N₂ 除 O₂ 1 h。氙灯(450 W, λ >200 nm)作为光源,发出的光经装有 2.4 mm 狭缝的 CT110 单色仪(1/8 m)分光后,通过电解池上的石英玻璃窗照射到试样表面,光斑面积 2.4 mm×3.0 mm。自 200 nm 以 1.33 nm/s 速率连续步进至 800 nm。高温氧化后的试样,以上述方式置于电解池中并施加一外加电压 E 后,待其电流减小至一定值后开始进行同上的光电流测试。由 Parstat2273 恒电位仪记录此三电极体系的光电流响应。Ni201 表面阳极氧化形成钝化膜的过程为:试样在支持溶液中阴极极化(-1.0 V) 10 min,然后施加一位于钝化区的成膜电压 E_f 约 10 h,待其上形成稳定钝化膜后在不同 E 下测量光电流响应。

Mott-Schottky 曲线测试在上述溶液中进行,高温氧化后的试样或常温钝化 2 h 后的试样,由钝化区至电位负向进行此实验,扰动电压为 10 mV,频率 1000 Hz,阶跃电压 20 mV。

氧化膜的成分使用 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析,结合能以 C1s 的 284.8 eV 为基准校正,深度分析以 Ar⁺ 溅射。

2 实验结果

2.1 动电位扫描

图 1 示出了 Ni201 在 pH 值为 8.4 的缓冲溶液中的动电位扫描曲线,扫描速率为 1 mV/s。Ni201 的腐蚀电位为 -0.28 V。钝化区约从腐蚀电位至 0.8 V,应用于 Ni201 表面钝化膜半导体性质的研究均在钝化区内进行。

2.2 Mott-Schottky 分析

Mott-Schottky 曲线可以提供钝化膜的精确信息,如半导体类型、施主浓度 N_D 或受主浓度 N_A 以及平带

电位 E_{fb} . 图 2 示出了 Ni201 在 pH 值为 8.4 的中性溶液中、 $E_f=0.4$ V 的条件下钝化 2 h 后生成钝化膜和 Ni201 在 500 °C 空气中氧化 2 h 后生成氧化膜的 Mott-Schottky 曲线, 2 种保护膜均表现斜率为负的线性区域, 其均为 p 型半导体.

对于 p 型半导体, E_{fb} 和 N_A 可以通过下式获得

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = -\frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0eN_A}(E - E_{fb} + \frac{kT}{e}) \quad (1)$$

式中, C_{sc} 为实验测得的容抗值; 相对电容率 $\varepsilon=15.6$; 真空介电常数 $\varepsilon_0=8.85\times 10^{-8}$ $\mu\text{F}/\text{cm}$; e 为电子电量; E 为电极电位 (外加电压); k 为 Boltzmann 常数; T 为热力学温度. Ni201 在 pH 值为 8.4 的中性溶液中形成的钝化膜的 E_{fb} 约为 0.4 V. 经高温空气氧化生成的 NiO 的 E_{fb} 约为 0.15 V. 从半导体膜 E_{fb} 的角度讨论, Ni201 表面钝化膜的电容响应主要由外层的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 层贡献.

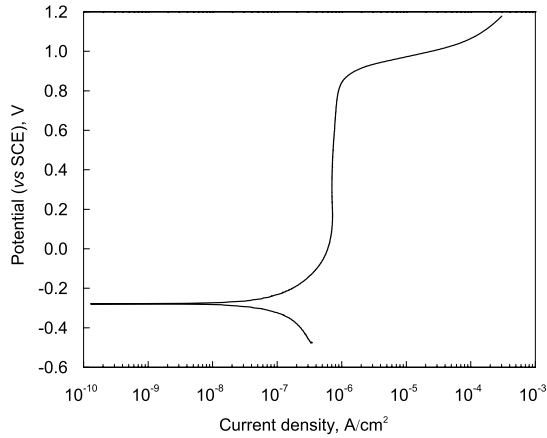


图 1 Ni201 在 pH 值为 8.4 的缓冲溶液中的动电位扫描曲线
Fig.1 Potentiodynamic polarization of Ni201 in deaerated buffer solution with pH=8.4 at room temperature with 1 mV/s scan rate

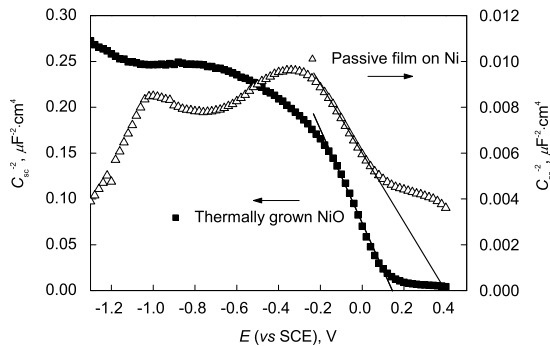


图 2 Ni201 在 500 °C 空气中生成的氧化膜和其在 pH 值为 8.4 的中性溶液中 $E_f=0.4$ V 条件下钝化 2 h 生成钝化膜的 Mott-Schottky 曲线
Fig.2 Mott-Schottky plots for NiO thermally grown in air for 2 h at 500 °C and passive film formed on Ni201 at form potential $E_f=0.4$ V for 2 h in deaerated buffer solution with pH=8.4 (C_{sc} indicates the capacity of space charge layer)

Ni201 在 pH 值为 8.4 的中性溶液中形成的钝化膜的 N_A , 经计算约为 5.99×10^{20} cm^{-3} , 是 Ni201 在 500 °C 空气中加热 2 h 生成氧化膜 $N_A(1.76\times 10^{19}$ $\text{cm}^{-3})$ 的 34 倍, 表明钝化膜的缺陷较高温氧化膜要高. 根据点缺陷模型, 钝化膜内点缺陷在电场作用下移动, 钝化膜的成长和破坏与点缺陷有关, 金属钝化膜中含有越多的氧空穴或金属离子空穴, 则钝化膜中的施主或受主浓度越大, 其在一定环境下吸附与其相反电荷的离子越多, 在含有侵蚀性离子 (如 Cl^-) 环境中, 钝化膜越容易受到破坏.

2.3 光电化学响应

图 3 示出了在 $E=-0.2$ V 时获得的 Ni201 表面钝化膜的光电流 (I_{ph}) 谱. 图 3a 为 Ni201 在高温空气中氧化形成氧化膜的 I_{ph} 谱, 阴极电流自 300 nm 开始, 在 370—400 nm 形成负峰, 这一氧化膜在文献 [23] 中已经被认定为 NiO. 图 3b 为 Ni201 在 pH 值为 8.4 的中性缓冲溶液中 $E_f=0.4$ V 条件下形成的钝化膜的 I_{ph} 谱, 阴极电流自 260 nm 开始增加至 340 nm 形成第一个负峰, 其后衰减为 0, 自 470 nm 开始增加至 510 nm 形成第二个负峰. 该 Ni201 的钝化膜的 I_{ph} 谱是由 2 组独立的电子跃迁所贡献的, 即该钝化膜由双层结构构成, 或单层结构中包含 2 个不同氧化相. 比较图 3a 和 b 可知, I_{ph} 谱中 370—400 和 340 nm 处的峰对应 Ni201 表面的氧化物 (NiO), 其微小差距可能来自于氧化过程中 O 丰富程度不同. 而图 3b 中 510 nm 处的峰对应外层 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 或水合 NiO.

为了考察以光子能量为单位衡量的半导体材料不同相的 E_g , 通常根据下式计算钝化膜中各相的 E_g 值:

$$(I_{ph}h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

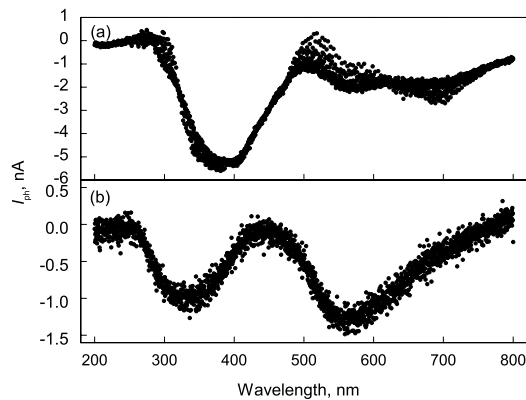


图 3 Ni201 在 500 °C 空气中生成氧化膜和 pH 值为 8.4 的中性溶液中 $E_f=0.4$ V 条件下钝化 10 h 生成钝化膜的光电流响应
Fig.3 Photocurrent (I_{ph}) spectra for NiO thermally grown on Ni201 for 2 h in air at 500 °C (a) and passive film formed on Ni201 at $E_f=0.4$ V for 10 h in deaerated buffer solution with pH=8.4 (b) (I_{ph} spectra were measured at applied potential $E=-0.2$ V)

式中, $h\nu$ 为光子能量, A 为常数, $n=2$ 通常适用于钝化膜. 图 4 示出了 $(I_{ph}h\nu)^{1/2}$ 与光子能量的关系. 通常, 将光谱中阴极光电流峰斜率为负一侧的切线延长至与横轴的交点即可获得此相的 E_g . 那么, 图 4a 中 Ni 在高温氧化中形成氧化膜的 E_g 约为 2.4 eV, 即 NiO 的 $E_g=2.4$ eV. 对照图 4b, 可以认为, Ni 在 pH 值为 8.4 的缓冲溶液中形成的钝化膜, 其内层为 NiO, 结构与高温氧化生成的尖晶石态的 NiO 类似, $E_g=2.8$ eV; 外层为 Ni(OH)₂ 或者水合 NiO, $E_g=1.6$ eV.

一般认为, 钝化膜上光电流响应的强度和方向与其空间电荷层中的电场有关. 此电场受到外加电压的影响, 当 E 高于或低于 E_{fb} 时, 钝化膜表现不同的光电流响应. 已有的实验结果表明, Fe 上的钝化膜为 n 型 [24], Cr 上的钝化膜为 p 型 [25], 在不同外加电压下均可表现阳极或阴极的光电流响应.

图 5 示出了不同 E 对 Ni201 在 $E_f=0.4$ V 形成的钝化膜的光电流响应的影响. 在 $E=E_f=0.4$ V 时, 光电流表现 2 个较不明显的阳极电流峰, 峰值分别在 2.0 和 3.8 eV 对应 Ni(OH)₂ 和 NiO. 随着 E 向负方向移动至 0.2 V 时, 上述 2 个相几乎无明显光电流响应, 这一电压与 Mott-Schottky 曲线法测得的 Ni201 在高温空气中生成的 NiO 的 E_{fb} 较接近, 但低于 Ni201 在中性溶液中生成钝化膜的 E_{fb} . $E=0$ V 时, 钝化膜表现 2 个阴极电流峰, 峰值出现的光子能量与上述讨论中阳极电流峰出现的光子能量相近. E 降低至 -0.2 V 时, 阴极电流峰更加明显, I_{ph} 值更负. 这一相对独立的光电流响应与 E 的关系证明了 Ni201 表面形成的双层钝化膜内层为 NiO 外层为 Ni(OH)₂.

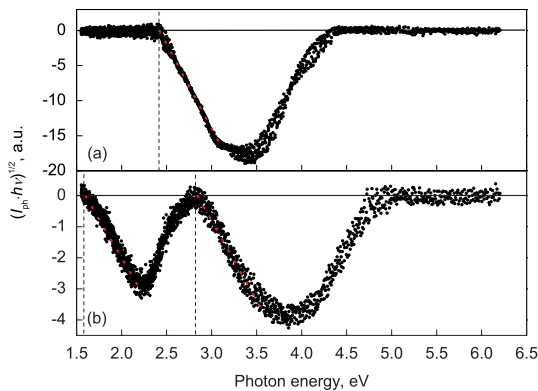


图 4 Ni201 在 500 °C 空气中生成的氧化膜和 pH 值为 8.4 的中性溶液中以钝化电压 0.4 V 钝化 10 h 的钝化膜 $(I_{ph}h\nu)^{1/2}$ 与光子能量的关系

Fig.4 $(I_{ph}h\nu)^{1/2}$ vs photon energy plots to determine the E_g for NiO thermally grown in air for 2 h at 500 °C (a) and passive film formed on Ni201 at $E_f=0.4$ V for 10 h in deaerated buffer solution with pH=8.4 (b), tested at $E=-0.2$ V

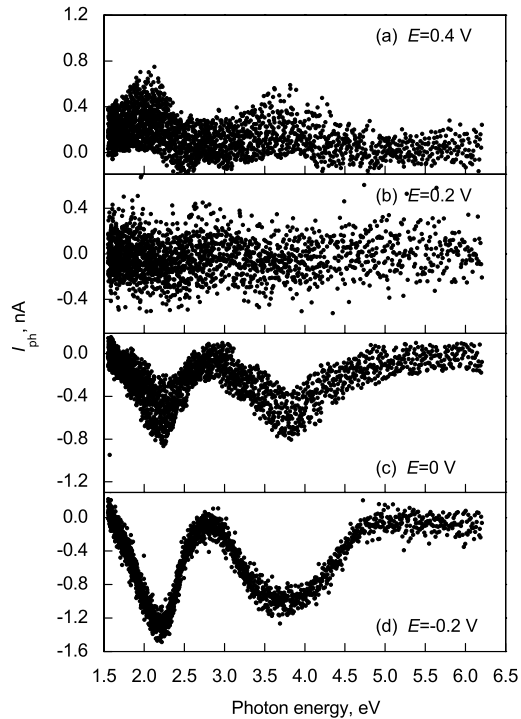


图 5 Ni201 在 pH 值为 8.4 的中性溶液中以 0.4 V 电压钝化 10 h 生成钝化膜的光电流响应与 E 的关系

Fig.5 Effects of applied potential E on the photocurrent spectra for the passive film formed on Ni201 at $E_f=0.4$ V for 10 h in buffer solution with pH=8.4

2.4 成分分析

图 6 示出了 Ni201 在 500 °C 空气中生成的氧化膜和在 pH 值为 8.4 的中性溶液中以钝化电压 0.4 V 钝化 10 h 生成钝化膜的 XPS 谱. 可见, Ni201 在 500 °C 空气中生成的氧化膜其主要成分为 NiO, 厚度约 6—8 nm; Ni201 在 pH 值为 8.4 的中性溶液中以钝化电压 0.4 V 钝化 10 h 的钝化膜, 其外层主要成分为 Ni(OH)₂, 厚度约 1.5 nm, 内层为 NiO, 厚度约 2 nm. 与光电化学响应分析结果一致.

3 分析讨论

由上述实验结果和讨论可知, Ni201 在 pH 值为 8.4 的缓冲溶液中形成的钝化膜, 内层的 NiO 和外层的 Ni(OH)₂ 均为 p 型半导体, 对应的 E_g 分别为 (2.8 ± 0.1) 和 (1.6 ± 0.1) eV, 其光电流响应均在 $E=0.2$ V 时为 0. Mott-Schottky 曲线表明 Ni201 表面钝化膜的 E_{fb} 约为 0.4 V. 因此, 对 Ni201 表面阳极氧化生成的钝化膜中的同是 p 型半导体但成分存在明显差异的氧化物作如下的电子能量模型假设.

图 7a 示出了 Ni201 表面钝化膜在热平衡态时的电子能带示意图. 通常认为, 金属和钝化膜之间存在 Ohm 阻抗, 并且 Ni(OH)₂ 与 NiO 的电子亲和能相近. 对于此模型, Ni201 表面阳极氧化形成的钝化膜共表现 3 层空间电荷层, 分别是: 在 NiO 与 Ni(OH)₂ 界面 NiO 一侧形

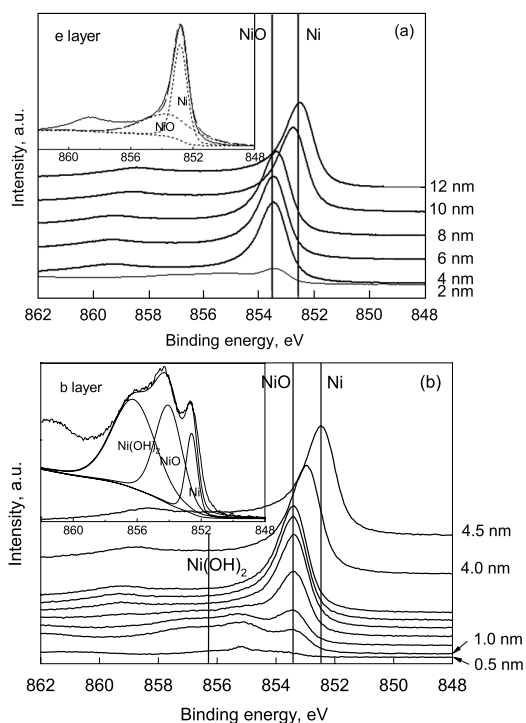


图 6 Ni201 在 500 °C 空气中生成的氧化膜和 pH 值为 8.4 的中性溶液中以钝化电压 0.4 V 钝化 10 h 生成的钝化膜的 XPS 谱

Fig.6 XPS plots of thermally grown oxide film on Ni201 in air for 2 h at 500 °C (a) and passive film formed on Ni201 with $E_f=0.4$ V for 10 h in buffer solution with pH=8.4 (b)

成的空间电荷层 I, NiO 与 Ni(OH)₂ 的界面 Ni(OH)₂ 一侧形成的空间电荷层 II 和 Ni(OH)₂ 与溶液间的空间电荷层 III.

Ni201 表面钝化膜在不同 E 下的光电流响应行为可以用图 7b—e 的电子能带模型解释. 在 $E=0.4$ V 时, 电压与图 2 中 Ni201 表面钝化膜的 E_{fb} 相同, 空间电荷层 III 消失, 阳极光电流由空间电荷层 I 与空间电荷层 II 产生, 在电压作用下两层间的光生电子向金属侧移动, 光生空穴向溶液移动, 如图 7b 所示. 因此, 在光子能量由高至低扫描过程中可以获得由 NiO 和 Ni(OH)₂ 两相贡献的不同阳极光电流. 当 $E=0.2$ V 时, 钝化膜表面的光电流响应不明显 (图 5b), 是由于在空间电荷层 II 上形成阳极光电流响应而同时在空间电荷层 III 上形成阴极光电流响应. 因为恒电位仪记录了三电极体系中流经工作电极的“净电流”, 在这一电压下钝化膜中的 Ni(OH)₂ 相没有光电流响应, 同时此 E 较 Ni201 在高温空气氧化生成氧化膜的 E_{fb} 略高, 空间电荷层很窄, 钝化膜中 NiO 相的光电流也非常弱, 其电子能带结构如图 7c 所示. 当 $E=0$ V 时, Ni201 表面钝化膜表现 2 个阴极光电流峰, 其来源为空间电荷层 I, II 和 III 中的电子 - 空穴对, 如图 7d 所示. 当 E 继续降低, 阴极光电流响应因空间电荷层在电

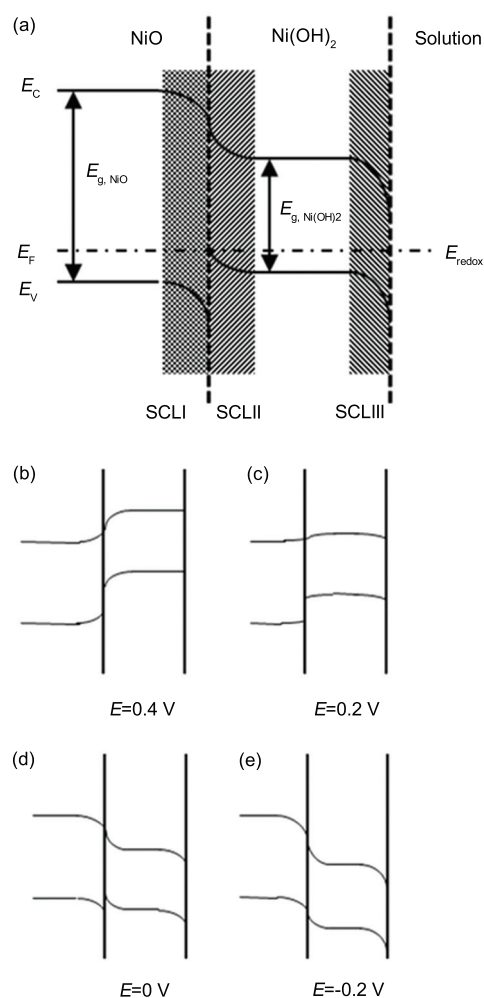


图 7 Ni201 表面钝化膜的电子能带结构示意图, 导带 E_C , 价带 E_V , 费米能级 E_F 和氧化还原电势 E_{redox} 和外加电压 E 的关系

Fig.7 Electronic energy band model at equilibrium (a) and the relationship of the electronic energy level of the conduction band E_C , valence band E_V , Fermi level E_F of each compound, redox potential E_{redox} of the electrolyte and different E (b—e) of the passive film formed on Ni201 at $E_f=0.4$ V (SCL indicates the space charge layer in the passive film)

压作用下弯曲变得更大而更强, 其电子能带结构如图 7e 所示.

钝化膜的 Mott-Schottky 曲线也可以用 Ni201 表面钝化膜的电子能带模型来解释, 此时认为钝化膜最外层的空间电荷层 III 主要表现为容抗性质. 当 E 高于 E_{fb} 时, 空间电荷层 III 并非处于耗尽态, Mott-Schottky 曲线中 C_{sc}^{-2} 与电压值呈非线性关系. 对于图 2 中示出 Ni201 表面钝化膜的 Mott-Schottky 曲线, 当 E 低于 E_{fb} 时因空间电荷层 III 的耗尽曲线表现为线性, 表明 Ni(OH)₂ 层是 p 型半导体. 比较图 2 中两曲线, 当 E 低于 E_{fb} 时, 钝化膜的负斜率增长较高温生成氧化膜的负斜率增长缓慢, 这可能是由于钝化膜中 NiO 和 Ni(OH)₂ 界面有

额外的空间电荷层引起的. 当 E 小于 -0.4 V 时, 由于空间电荷层 III 中能带的强烈弯曲, Fermi 能级接近带隙的中间, 那么能带处于反转态. 这一强烈的能带弯曲, 导致 Ni201 表面生成的钝化膜在 Mott-Schottky 曲线 E 小于 -0.4 V 时不再呈现线性, 也即这一氧化膜不是由单一相所构成.

文献 [25] 认为, Fe-Cr 合金在酸性溶液中生成的内层为 p 型外层为 n 型半导体结构的钝化膜, 不能阻止膜本身的再生长, 但具有抑制腐蚀作用; 而其中性溶液中生成的内层为 n 型外层为 n 型半导体结构钝化膜, 对腐蚀无抑制作用. 本实验中 Ni201 在中性溶液中生成的内层为 p 型外层为 p 型半导体结构的钝化膜, 根据点缺陷模型, 表面层对阴离子吸附有一定抑制作用, 可以减缓腐蚀发生的可能性.

4 结论

(1) Ni201 表面钝化膜由内层 NiO 和外层 Ni(OH)₂ 组成, 其带隙宽度 E_g 分别为 (2.8 ± 0.1) 和 (1.6 ± 0.1) eV.

(2) Ni201 表面 E_g 为 2.8 eV 的内层氧化物 NiO 与 Ni201 表面高温空气氧化生成的 NiO ($E_g = (2.4 \pm 0.1)$ eV) 具有相近的带隙宽度, 表明钝化膜中的 NiO 具有与高温氧化生成的 NiO 相近的晶体结构.

(3) Mott-Schottky 曲线结果表明 Ni201 表面的钝化膜和其在高温空气中形成的氧化膜均表现斜率为负的线性区间, 即 2 种膜均表现 p 型半导体性质.

(4) 根据光电流响应和 Mott-Schottky 曲线结果, 建立 Ni201 表面内层 NiO 外层 Ni(OH)₂ 结构的电子能带模型, 分析了 2 种同为 p 型半导体组成的钝化膜的电子结构.

参考文献

[1] Sato N. *Corros Sci*, 2000; 42: 1957
 [2] Da C B M, Rondot B, Compere C, Montemor M F, Simões A M P, Ferreira M G S. *Corros Sci*, 1998; 40: 481
 [3] Schmuki P, Bohni H. *J Electrochem Soc*, 1992; 139: 1908

[4] Kang J Q, Yang Y F, Jiang X, Shao H X. *Corros Sci*, 2008; 50: 3576
 [5] Sato N. *Corros Eng*, 2005; 54: 92
 (佐藤教男. 材料与環境, 2005; 54: 92)
 [6] Hamadou L, Kadri A, Benbrahim N. *J Electrochem Soc*, 2007; 154: 291
 [7] Rangel C M, Silva T M, Belo M D. *Electrochim Acta*, 2005; 50: 5076
 [8] Cheng Y F, Luo J L. *Electrochim Acta*, 1999; 44: 2947
 [9] Schmuki P, Bohni H. *J Electrochem Soc*, 1992; 139: 1908
 [10] Sikora E, Macdonald D D. *Electrochim Acta*, 2002; 48: 69
 [11] Darowicki K, Krakowiak S, Slepiski P. *Electrochim Acta*, 2006; 51: 2204
 [12] Belo M D, Hakiki N E, Ferreira M G S. *Electrochim Acta*, 1999; 44: 2473
 [13] Hakiki N E, Belo M D, Simões A M P, Ferreira M G S. *J Electrochem Soc*, 1998; 145: 3821
 [14] Kim J, Cho E, Kwon H. *Corros Sci*, 2001; 43: 1403
 [15] Sunseri C, Piazza S, Quarto F D. *J Electrochem Soc*, 1990; 137: 2411
 [16] Quarto F D, Piazza S, Sunseri C. *Corros Sci*, 1990; 31: 721
 [17] Searson P C, Latanision R M. *Electrochim Acta*, 1990; 35: 445
 [18] Kim J, Cho E, Kwon H. *Electrochim Acta*, 2001; 47: 415
 [19] Fujimoto S, Tsuchiya H, Sakamoto M, Shibata T, Asami K. In: Cahay M, Jensen K L, Mumford P D, Binh V T, Holland C, Lee J D eds., *Proc 201st Meeting of the Electrochemical Society*, Philadelphia, Pennsylvania, 12-17 May, 2002: 278
 [20] Sunseri C, Piazza S, Di Q F. *Mater Sci Forum*, 1995; 185-188: 435
 [21] Wilhelm S M, Hackerman N. *J Electrochem Soc*, 1981; 128: 1668
 [22] Zhang S H, Tan Y, Liang K X. *Acta Metall Sin*, 2011; 47: 1147
 (张胜寒, 檀玉, 梁可心. 金属学报, 2011; 47: 1147)
 [23] Scherer J, Ocko B M, Magnussen O M. *Electrochim Acta*, 2003; 48: 1169
 [24] Searson P C, Latanision R M. *J Electrochem Soc*, 1988; 135: 1358
 [25] Tsuchiya H, Fujimoto S, Chihara O, Shibata T. *Electrochim Acta*, 2002; 47: 4357

(责任编辑: 迟美)