

АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА Mn_5Si_3 -ЭЛЕКТРОДЕ В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

© 2019 И. С. Полковников, В. В. Пантелеева, А. Б. Шеин*

*Пермский государственный национальный исследовательский университет
15, ул. Букирева, 614990 Пермь, Российская Федерация*

Аннотация. Методами поляризационных и импедансных измерений изучено анодное поведение Mn_5Si_3 -электрода в растворах (0.5–3.0) М NaOH в области от E коррозии до E выделения кислорода включительно. Сделан вывод, что поверхность силицида марганца в щелочном электролите обогащена металлическим компонентом сплава и продуктами его окисления. Установлены кинетические закономерности анодного поведения Mn_5Si_3 , выяснены механизмы растворения и пассивации силицида, определены кинетические параметры реакции выделения кислорода.

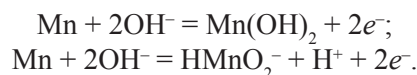
Ключевые слова: силицид марганца Mn_5Si_3 , анодный процесс, пассивация, щелочной электролит.

ВВЕДЕНИЕ

Диаграмма состояния системы Mn-Si характеризуется наличием ряда соединений: Mn_3Si , Mn_5Si_3 , $MnSi$, $MnSi_2$ и др. [1]. Коррозионно-электрохимическое поведение этих силицидов, кинетика и механизмы парциальных процессов окисления марганца и кремния в составе силицидов зависят от многих факторов: концентрации марганца и кремния в соединении, pH и состава среды и др. [2–6].

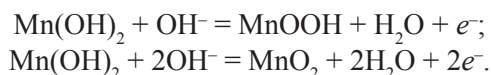
Определение закономерностей электродных процессов на силицидах марганца, установление взаимного влияния марганца и кремния в составе силицидов требует детального знания электродных реакций на отдельных компонентах сплавов.

Анодная поляризационная кривая Mn-электрода в щелочном электролите имеет два пика [7]. Первый пик обусловлен протеканием реакций:



Образующийся на поверхности $Mn(OH)_2$ частично переходит в раствор, а частично накапливается на электроде и формирует пассивирующую пленку, препятствующую его дальнейшему растворению [7].

Анодная граница существования $Mn(OH)_2$ определяется реакциями:



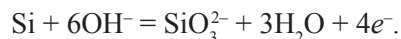
✉ Шеин Анатолий Борисович, e-mail: ashein@psu.ru

Образование на поверхности электрода пассивирующей пленки MnO_2 обуславливает вторую область пассивности марганца [7].

Повышение плотности тока с E в области перепассивации обусловлено выделением кислорода и образованием перманганат-ионов [7–10].

В соответствии с диаграммой E -pH для системы Mn- H_2O [11] в щелочных средах на поверхности Mn-электрода возможно формирование пассивирующих пленок гидроксида $Mn(OH)_2$, оксидов Mn_3O_4 , Mn_2O_3 и MnO_2 , образование растворимых соединений марганца $HMnO_2^-$, MnO_4^{2-} и MnO_4^- .

Кремний в щелочных средах менее устойчив, чем марганец, и электрохимически окисляется с образованием силикатов [12–14]:



Наряду с электрохимическим растворением происходит химическое взаимодействие кремния со щелочью, также приводящее к образованию SiO_3^{2-} [13]:



Образование на поверхности кремния пленки диоксида кремния вызывает пассивацию электрода [14]:



Таким образом, в соответствии с литературными данными в щелочных средах следует ожидать обогащения поверхности силицидов марганца ме-

таллическим компонентом сплава и формирования пассивирующих пленок, состоящих преимущественно из малорастворимых продуктов анодного окисления металла (возможно небольшое содержание продуктов окисления кремния – диоксида кремния и силикатов).

Цель настоящей работы – установление кинетических закономерностей анодного поведения Mn_5Si_3 -электрода в щелочном электролите различной концентрации, выяснение механизмов растворения и пассивации силицида, определение роли марганца и кремния в кинетике анодных процессов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалом для исследования служил силицид марганца Mn_5Si_3 , который был получен методом Чохральского в печи для промышленного выращивания монокристаллов ОКБ-8093 («Редмет-8»).

Электрохимические измерения проведены при температуре 25 °С в условиях естественной аэрации в неперемешиваемых растворах (0.5–3.0) М NaOH. Для приготовления растворов использовали деионизованную воду (удельное сопротивление воды – 18.2 МОhm·cm, содержание органического углерода – 4 mcg/l), полученную с помощью системы очистки воды Milli-Q фирмы Millipore (Франция), и NaOH марки «х.ч.». Измерения проведены с помощью потенциостата-гальваностата с встроенным частотным анализатором Solartron 1280C фирмы Solartron Analytical (Великобритания) в электрохимической 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. Потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода, плотности тока i даны в расчете на единицу геометрической поверхности 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 подвергали катодной поляризации при плотности тока 0.5 mA/cm² в течение 10 min, затем выдерживали при потенциале разомкнутой цепи до установления стационарного значения, далее снимали циклические вольтамперные кривые и спектры импеданса. Циклические вольтампер-

ные кривые регистрировали от E коррозии в анодную область со скоростью развертки потенциала $v = 10$ mV/s. Потенциалы реверса при анодно-катодной поляризации выбирали таким образом, чтобы избежать выделения водорода и кислорода. В отдельной серии экспериментов проводили поляризацию с последовательным увеличением значения E реверса. В ряде экспериментов по завершении первого цикла поляризации электрод подвергали последующим циклам (до пяти) в том же режиме. 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 $f(\omega/2\pi)$ – от 20 kHz до 0.004 Hz, амплитуда переменного сигнала 10 мВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анодные потенциостатические кривые Mn_5Si_3 -электрода в растворах (0.5–3.0) М NaOH представлены на рис. 1.

При невысоких анодных поляризациях ($\Delta E \approx 0.2$ V) на $\lg i, E$ -кривых силицида регистрируется участок небольшого увеличения плотности тока с потенциалом, за которым следует протяжен-

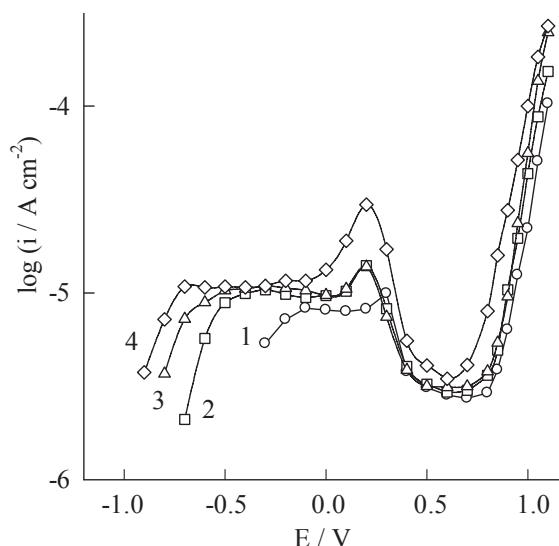


Рис. 1. Анодные потенциостатические кривые Mn_5Si_3 -электрода в растворах NaOH, М: 1 – 0.5; 2 – 1.0; 3 – 2.0; 4 – 3.0

[Fig. 1. Anodic polarization curves for Mn_5Si_3 electrode in NaOH, M: 1 – 0.5; 2 – 1.0; 3 – 2.0; 4 – 3.0]

Таблица 1. Потенциал коррозии Mn_5Si_3 -электрода в растворах NaOH**[Table 1.** Corrosion potential of Mn_5Si_3 electrode in NaOH]

C_{NaOH}, M	0.5	1.0	2.0	3.0
$E_{корр}, V$	(-0.393 ± 0.025)	(-0.764 ± 0.024)	(-0.880 ± 0.010)	(-0.956 ± 0.010)

ная область слабой зависимости i от E ; при $E > 0 V$ на анодных кривых регистрируется рост плотности тока, а затем резкий спад, сменяющийся при $E > 0.7 V$ повторным повышением i (рис. 1).

С увеличением концентрации NaOH потенциал коррозии $E_{корр}$ (табл. 1) и потенциалы характерных участков на $lg i, E$ -кривых Mn_5Si_3 -электрода смещаются в катодную область. Плотность тока растворения Mn_5Si_3 с ростом pH электролита повышается при всех исследованных E .

Близкие значения потенциалов характерных участков на $lg i, E$ -кривых Mn_5Si_3 -электрода в растворах NaOH и равновесных потенциалов реакций анодного превращения марганца и продуктов его окисления [7–11], образование на поверхности силицида при $E \approx (0.3–0.6) V$ бурой пленки диоксида марганца, окрашивание приэлектродного слоя электролита при $E > 0.6 V$ в характерный для перманганат-ионов цвет указывают на то, что электрохимическое поведение Mn_5Si_3 в щелочном электролите определяется преимущественно металлическим компонентом. Первый участок роста плотности тока с потенциалом на поляризационной кривой Mn_5Si_3 , по-видимому, обусловлен окислением Mn до

$Mn(OH)_2$, анодный пик при потенциалах $(0.2–0.3) V$ – окислением $Mn(OH)_2$ до MnO_2 , перепассивация – образованием MnO_4^- и выделением кислорода. В то же время некоторые результаты свидетельствуют о влиянии кремния на электрохимическое поведение силицида марганца. Последнее проявляется, например, в том, что анодная стойкость Mn_5Si_3 -электрода значительно превышает стойкость Mn-электрода [7–11], что может быть связано с большей прочностью связей Mn-Si по сравнению со связями Mn-Mn и Si-Si [1, 15], а также возможным содержанием в составе пассивирующих пленок на силициде диоксида кремния и силикатов.

На рис. 2 представлена циклическая вольтамперная кривая (ЦВА) Mn_5Si_3 -электрода в растворе 1.0 M NaOH, полученная со скоростью развертки потенциала $v = 10 mV/s$. На анодной ветви ЦВА-кривой при сканировании потенциала от $E_{корр}$ до потенциала реверса $E_{реверс} = 1.2 V$ в первом цикле поляризации регистрируются два выраженных пика A_1 и A_2 , на катодной ветви при сканировании потенциала до $E = -1.25 V$ – также два пика K_1 и K_2 . При переходе ко второму циклу поляризации амплитуда плотности тока в пиках A_1 и A_2 снижается, потенциалы пиков облагораживаются; дальнейшее увеличение номера цикла слабо влияет на амплитуду и положение пиков. Амплитуда плотности тока в пике K_2 с ростом цикла поляризации увеличивается, потенциал пика разблагораживается; для пика K_1 эти величины слабо зависят от номера цикла поляризации.

Снижение потенциала реверса до $0.75 V$ при регистрации ЦВА-кривой приводит к исчезновению пика K_1 , заметному уменьшению амплитуды пика K_2 и разблагораживанию потенциала этого пика (рис. 3). При поляризации Mn_5Si_3 -электрода до потенциалов, соответствующих началу второго анодного пика ($E \approx 0.2 V$), катодные пики на реверсивном ходе кривой не регистрируются. Из этого следует, что пики K_1 и K_2 характеризуют, в основном, процессы восстановления MnO_4^- -ионов и оксида MnO_2 соответственно. С ростом номера цикла поляризации закономерности изменения амплитуды и потенциалов пиков те же, что и на ЦВА-кривой, зарегистрированной до $E_{реверс} = 1.2 V$ (рис. 2). Независимо от потенциала реверса при $E < -0.7 V$ отмечается заметное увеличение катодного тока с

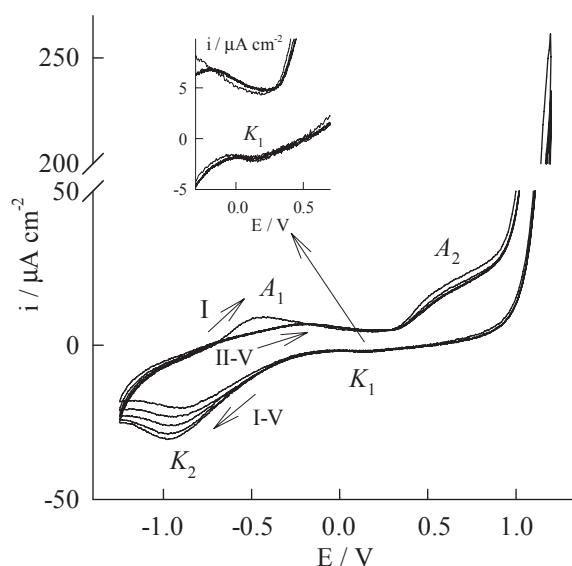


Рис. 2. Многоцикловая вольтамперограмма Mn_5Si_3 в 1.0 M NaOH при $v = 10 mV/s$. I–V – номер цикла поляризации

[Fig. 2. Multi-cycle voltammogram of Mn_5Si_3 in 1.0 M NaOH at $v = 10 mV/s$. I–V is the cycle number]

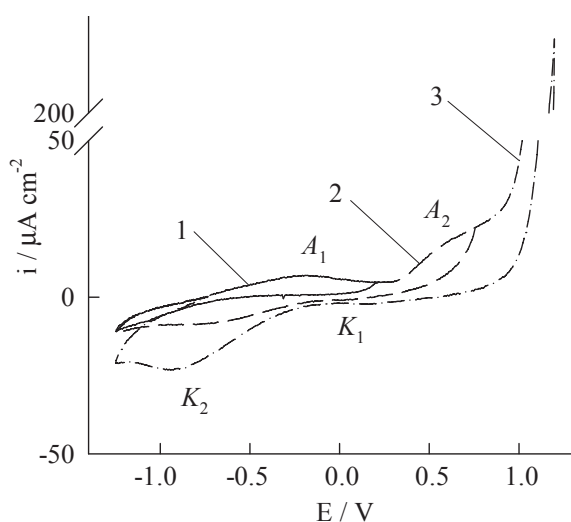


Рис. 3. Влияние потенциала реверса на вид цикловольтамперограммы (I цикл) Mn_5Si_3 в 1.0 M NaOH при $v = 10$ мВ/с. $E_{\text{реверс}}$, В: 1 – 0.2; 2 – 0.75; 3 – 1.2
[Fig. 3. Influence of reverse potential on the type of voltammogram (I cycle) for Mn_5Si_3 in 1.0 M NaOH at $v = 10$ mV/s. E_{reverse} , В: 1 – 0.2; 2 – 0.75; 3 – 1.2]

ростом номера цикла поляризации. Подобное поведение системы может быть связано с восстановлением накапливающихся в растворе растворимых продуктов ионизации марганца, образующихся при потенциалах первого анодного пика (Mn(II)).

Измерения дифференциальной емкости C показывают, что при достаточно высокой частоте переменного тока f емкость Mn_5Si_3 -электрода в области потенциалов от $E_{\text{кор}}$ до $E \approx 0.6$ В составляет (3–11) $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ и заметно снижается с увеличением поляризации; при $E > 0.6$ В отмечается рост емкости (рис. 4).

Дифференциальную емкость определяли из значения мнимой составляющей импеданса Z'' при $f = 10$ kHz:

$$C = -\frac{1}{\omega Z''},$$

где ω – круговая частота переменного тока ($\omega = 2\pi f$).

Низкие значения емкости силицида при потенциалах до ~ -0.2 В могут быть обусловлены присутствием на его поверхности пассивирующей пленки, состоящей преимущественно из Mn(OH)_2 с небольшим содержанием SiO_2 и силикатов марганца. Пассивирующий слой формируется на поверхности электрода уже при потенциале коррозии. Задержка в изменении значений емкости с потенциалом при E от -0.2 до 0.2 В и ее дальнейшее снижение, по-видимому, связаны с окислением Mn(OH)_2

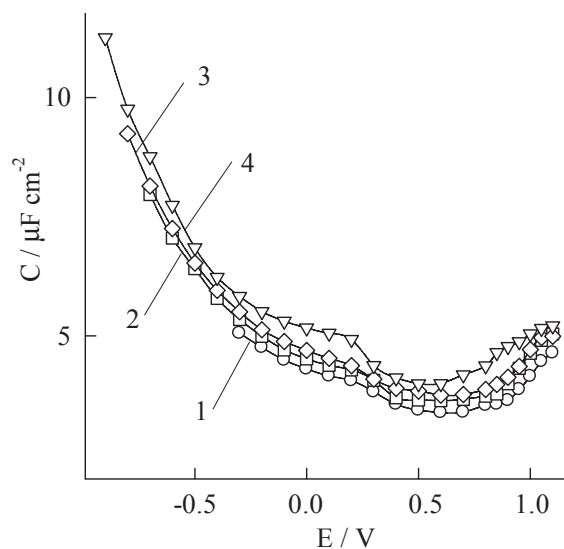


Рис. 4. Зависимость дифференциальной емкости Mn_5Si_3 от потенциала при частоте 10 кГц в растворах NaOH, М: 1 – 0.5; 2 – 1.0; 3 – 2.0; 4 – 3.0
[Fig. 4. The dependence of differential capacitance of Mn_5Si_3 on the potential at frequency of 10 kHz in NaOH, М: 1 – 0.5; 2 – 1.0; 3 – 2.0; 4 – 3.0]

до MnO_2 . Рост C при повышении поляризации электрода в области $E > 0.6$ В обусловлен перепассивацией электрода, частичным удалением MnO_2 с поверхности, по-видимому, в результате его окисления до MnO_4^- -ионов. Невысокие значения дифференциальной емкости также могут быть связаны с полупроводниковыми свойствами материала электрода. Однако согласно [1] Mn_5Si_3 обладает металлическим характером проводимости. Таким образом, фактором, обуславливающим низкие значения дифференциальной емкости силицида марганца в щелочном электролите, является присутствие на его поверхности пассивирующей пленки.

Увеличение концентрации электролита вызывает рост емкости. Последнее обусловлено обогащением поверхности Mn_5Si_3 марганцем и продуктами его окисления вследствие селективного растворения кремния и диоксида кремния из поверхностного слоя, усиливающегося с ростом pH электролита.

Спектры импеданса Mn_5Si_3 -электрода в растворах (0.5–3.0) М NaOH при потенциалах от $E_{\text{кор}}$ до $E \approx (0-0.1)$ В представляют собой однотипные кривые, состоящие из емкостной полуокружности со смещенным центром при высоких частотах (ВЧ) и наклонной прямой при низких частотах (НЧ) (на рис. 5 приведены данные для 1.0 М NaOH). На графике зависимости фазового угла ϕ от логарифма частоты переменного тока (графике

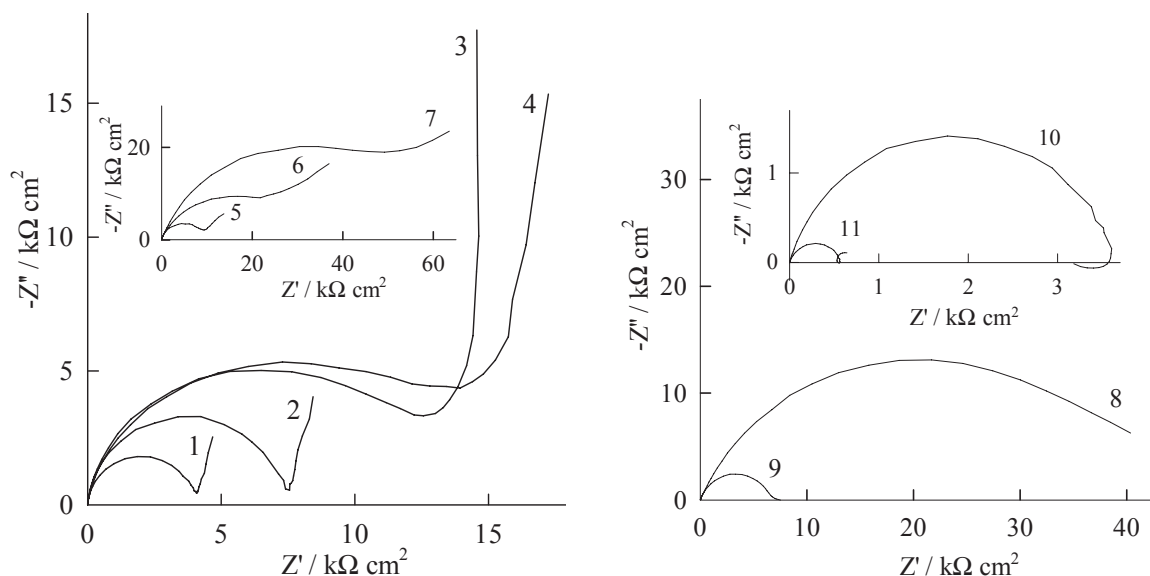


Рис. 5. Спектры импеданса Mn_5Si_3 -электрода в 1.0 M NaOH при E , В: 1 – –0.7; 2 – –0.3; 3 – –0.1; 4 – 0.1; 5 – 0.2; 6 – 0.4; 7 – 0.6; 8 – 0.8; 9 – 0.9; 10 – 0.95; 11 – 1.05
 [Fig. 5. Impedance spectra for Mn_5Si_3 electrode in 1.0 M NaOH at E , V: 1 – –0.7; 2 – –0.3; 3 – –0.1; 4 – 0.1; 5 – 0.2; 6 – 0.4; 7 – 0.6; 8 – 0.8; 9 – 0.9; 10 – 0.95; 11 – 1.05]

Боде) ВЧ-полуокружности соответствует несимметричный максимум. С увеличением анодной поляризации при этих потенциалах импеданс монотонно повышается, несмотря на то, что в начале исследованной области ток возрастает с E . С ростом концентрации электролита диаметр ВЧ-полуокружности на спектрах импеданса уменьшается, наклон НЧ-прямой увеличивается.

При потенциалах от 0.1 В до 0.7 В наклон НЧ-прямой на спектрах импеданса составляет $\sim 45^\circ$; на графике Боде в этой области отмечается формирование двух нерезких максимумов. С ростом поляризации электрода импеданс системы повышается, с увеличением концентрации электролита снижается.

В области потенциалов от 0.8 до 0.9 В НЧ-прямая на графиках Найквиста исчезает, спектр импеданса представляет полуокружность со смещенным центром. При $E > 0.9$ В на спектрах импеданса дополнительно к ВЧ-полуокружности в НЧ-области регистрируются одна индуктивная и одна емкостная полуокружности. Модуль импеданса системы с ростом поляризации и с повышением концентрации раствора снижается.

Вид графиков импеданса на рис. 5 отвечает пассивному состоянию электрода [16], то есть пассивация Mn_5Si_3 -электрода в щелочном электролите достигается уже при потенциале коррозии. ВЧ-полуокружность описывает перенос заряда при фиксированной толщине пассивирующей пленки; НЧ-прямая соответствует наличию емкости, которая

описывает накопление вещества в пленке (количество электричества, запасенного в пленке [16]).

Для емкости C , которой соответствует НЧ-прямая на спектрах импеданса Mn_5Si_3 , можно записать выражение:

$$C = \frac{dq}{dE},$$

где q – заряд, затрачиваемый на образование вещества пленки, равный [17]:

$$q = \frac{nF\gamma S\rho\delta}{M},$$

где n – число электронов, участвующих в электродной реакции, γ – фактор шероховатости поверхности (принимали равным единице), S – площадь поверхности электрода, ρ – плотность вещества пленки, δ – толщина пленки, M – молярная масса вещества пленки.

Удельная емкость пленки на единицу видимой поверхности равна:

$$C = \frac{nF\gamma\rho}{M} \frac{\delta}{dE}.$$

По этому соотношению были оценены величины производной $d\delta/dE$ для Mn_5Si_3 -электрода в растворах (0.5–3.0) M NaOH при различных E (табл. 2). Емкость определяли как обратную величину наклона линейной зависимости $-Z''$ от $1/\omega$ в области наиболее низких частот, отвечающих почти вертикальным прямолинейным участкам на графиках импеданса Mn_5Si_3 .

Таблица 2. Значения производной $d\delta/dE$, нм/В[Table 2. The values of $d\delta/dE$, nm/V]

E , В \ C_{NaOH} , М	0.5	1.0	2.0	3.0
-0.9	–	–	–	8.3
-0.8	–	–	15.5	7.5
-0.7	–	17.5	11.9	6.7
-0.6	–	15.6	10.2	5.7
-0.5	–	16.2	10.4	4.2
-0.4	–	14.7	8.4	2.9
-0.3	16.3	10.1	6.5	4.2
-0.2	7.3	4.7	3.7	2.9
-0.1	2.9	2.2	2.4	2.1

Для Mn_5Si_3 -электрода в области формирования $\text{Mn}(\text{OH})_2$ производная $d\delta/dE$ варьирует в диапазоне (2.1–17.5) nm/V (при расчете использовали $\rho = 3.26 \text{ g/cm}^3$ для $\text{Mn}(\text{OH})_2$ [18]) при разных значениях E и различной концентрации электролита.

С увеличением поляризации электрода и с повышением концентрации электролита производная $d\delta/dE$ уменьшается (табл. 2). Несмотря на заметное снижение величины $d\delta/dE$ в растворах с более высокой концентрацией NaOH плотность тока на Mn_5Si_3 в этих растворах оказывается не намного выше (рис. 1). Последнее, по-видимому, означает, что в концентрированных растворах щелочи пассивирующая пленка на Mn_5Si_3 -электроде обладает более высокими барьерными свойствами, чем в разбавленных растворах. Для MnSi -электрода [19] отмечаются те же закономерности изменения величины $d\delta/dE$ с потенциалом и pH электролита. Менее высокая скорость изменения толщины пассивирующей пленки с потенциалом на MnSi [19] по сравнению с Mn_5Si_3 , вероятно, связана с более высоким содержанием марганца в последнем.

Образование MnO_2 , по-видимому, протекает с диффузионным контролем. Об этом свидетельствует присутствие на графиках импеданса при E от 0.1 до 0.7 В прямолинейного участка с наклоном $\sim 45^\circ$ (рис. 5), отвечающего диффузионному импедансу. Формирование пассивирующей пленки может происходить на фазовой границе силицид/пленка или на границе пленка/электролит (согласно [20, 21] рост и разрушение пассивирующих пленок осуществляется на фазовых границах). С учетом диффузионного импеданса можно предположить, что превращение $\text{Mn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MnO}_2$ происходит на границе силицид/пленка, а диффузионный элемент обусловлен внедрением OH^- -ионов в поверхностную пассивирующую пленку гидроксида марганца (II) и описывает их диффузию к границе силицид/пленка.

В области потенциалов выделения кислорода вид спектров импеданса указывает на стадийный характер процесса. Тафелевский наклон $\lg i, E$ -кривых Mn_5Si_3 -электрода при этих E для растворов (0.5–3.0) М NaOH составляет (0.15–0.17) V, порядок реакции по OH^- -ионам равен 0.76, а зависимость потенциала электрода от концентрации раствора характеризуется величиной -0.12 V . В соответствии с кинетическими параметрами реакции выделения кислорода скорость процесса в данных условиях, по-видимому, определяется скоростью разряда ионов OH^- .

ВЫВОДЫ

1. В области анодных потенциалов от E коррозии до E выделения кислорода Mn_5Si_3 -электрод в щелочном электролите находится в пассивном состоянии. Пассивация силицида обусловлена формированием на его поверхности пассивирующей пленки, состоящей преимущественно из малорастворимых продуктов анодного окисления металлического компонента сплава. В первой пассивной области пассивация Mn_5Si_3 достигается за счет образования на его поверхности $\text{Mn}(\text{OH})_2$, во второй пассивной области – за счет MnO_2 .

2. Влияние остаточного кремния, селективно (химически и электрохимически) растворяющегося из поверхностного слоя силицида, заключается в потреблении части количества электричества на окисление и в возможном включении в состав пленок на Mn_5Si_3 наряду с продуктами окисления металла небольших количеств диоксида кремния и силикатов.

3. Рост пассивирующей пленки MnO_2 на силициде протекает с диффузионным контролем по массопереносу внедрившихся OH^- -ионов в поверхностную пассивирующую пленку $\text{Mn}(\text{OH})_2$ к границе силицид/пленка.

4. Процесс выделения кислорода на Mn_5Si_3 -электроде в щелочном электролите обнаруживает кинетические закономерности, характерные для Mn-электрода. Скорость процесса определяется скоростью разряда ионов OH^- .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г. В., Дворина Л. А., Рудь Б. М. *Силициды*. М.: Металлургия, 1979, 272 с.
2. Агладзе Г. Р., Квеселава В. М., Коиава Н. Ш. // *В сб.: Электрохимия марганца*, Тбилиси, АН ГССР, 1978, т. 7, с. 118–126.
3. Шеин А. Б., Зубова Е. Н. // *Защита металлов*, 2005, т. 41, № 3, с. 258–266.
4. Николайчук П. А., Шаляпина Т. И., Тюрин А. Г. // *Вестник ЮУрГУ*, 2010, № 31, с. 72–80.
5. Окунева Т. Г., Пантелеева В. В., Шеин А. Б. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016, т. 18, № 3, с. 383–393. URL: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_18_3_2016_009.pdf
6. Полковников И. С., Пантелеева В. В., Шеин А. Б. // *Вестник Пермского университета. Химия*, 2017, т. 7, № 3, с. 250–259.
7. Сухотин А. М., Осипенкова И. Г. // *Журнал прикладной химии*, 1978, т. 51, № 4, с. 830–832.
8. Агладзе Р. И., Доманская Г. М. // *В сб.: Электрохимия марганца*, Тбилиси, АН ГССР, 1957, т. 1, с. 503–514.
9. Агладзе Р. И., Доманская Г. М. // *Журнал прикладной химии*, 1951, т. 24, № 9, с. 503–514.
10. Петриашвили Л. Д. // *В сб.: Электрохимия марганца*, Тбилиси, АН ГССР, 1978, т. 7, с. 127–137.
11. Poirbaix M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Oxford, Pergamon Press, 1966, p. 664.
12. Сухотин А. М. *Справочник по электрохимии*. Л.: Химия, 1981, 488 с.
13. Реми Г. *Курс неорганической химии*. М.: Мир, 1972, 824 с.
14. Мямлин В. А., Плесков Ю. В. *Электрохимия полупроводников*. М.: Наука, 1965, 338 с.
15. Гельд П. В., Сидоренко Ф. А. *Силициды переходных металлов четвертого периода*. М.: Металлургия, 1981, 632 с.
16. Keddani M., Lizee J.-F., Pallotta C., Takenouti H. // *J. Electrochem. Soc.*, 1984, vol. 131, № 9, p. 2016. DOI: 10.1149/1.2116010
17. Hapel M., Tomkiewicz M. // *J. Electrochem. Soc.*, 1985, vol. 132, № 1, p. 32. DOI: 10.1149/1.2113786
18. Рабинович В. А., Хавин З. Я. *Краткий химический справочник*. Л.: Химия, 1978, 392 с.
19. Полковников И. С., Шайдуллина А. Р., Пантелеева В. В., Шеин А. Б. // *Вестник Пермского университета. Химия*, 2018, т. 8, № 3, с. 325–341. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-325-341
20. Одынец Л. Л., Орлов В. М. *Анодные оксидные пленки*. Л.: Наука, 1990, 200 с.
21. Попов Ю. А. *Теория взаимодействия металлов и сплавов с коррозионно-активной средой*. М.: Наука, 1995, 200 с.

UDC 541.138.2

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/723

Received 16.01.2019

Accepted 15.02.2019

ANODIC PROCESSES ON Mn_5Si_3 ELECTRODE IN ALKALINE ELECTROLYTE

© 2019 I. S. Polkovnikov, V. V. Panteleeva, A. B. Shein*

Perm State University

15, Bukirev str., 614990 Perm, Russian Federation

Abstract

Purpose. The anodic behaviour of a Mn_5Si_3 electrode in solutions of (0.5–3.0) M NaOH in the region from the E corrosion potential up to the E oxygen evolution potential was studied using the methods of polarization and impedance measurements.

✉ Shein Anatoliy B., e-mail: ashein@psu.ru

Results. The anodic polarization curves of Mn_3Si_3 have a weakly expressed region of active dissolution, regions of primary and secondary passivation, separated by a peak at a potential of ≈ 0.2 V (relative to the standard hydrogen electrode), and an area of oxygen evolution. In the first passive region, passivation of silicide is achieved due to the formation of $Mn(OH)_2$ on its surface. In the second passive region it is achieved due to the formation of MnO_2 . Oxygen evolution is accompanied by the formation of MnO_4^- -ions. Silicon is selectively (chemically and electrochemically) dissolved from the surface layer of silicide. The composition of the films on Mn_3Si_3 may include small amounts of silicon dioxide and silicates along with the products of metal oxidation.

The impedance spectra of Mn_3Si_3 at the potentials of the first passive region consist of a capacitive semicircle with an offset centre at high frequencies and an almost vertical straight line at low frequencies. Using the capacitance values corresponding to the low-frequency line of the impedance spectra, we can calculate the magnitude of the change in the thickness of the passivating film with the potential $d\delta/dE$ depending on the potential and the concentration of NaOH. The derivative $d\delta/dE$ varies in the range of 2.1–17.5 nm/V and decreases with increasing electrode polarization and increasing electrolyte concentration.

At the potentials of the second passive region, the slope of the low-frequency line on the impedance spectra is $\sim 45^\circ$, which corresponds to the diffusion impedance. The formation of MnO_2 is accompanied by diffusion control over the mass transfer of the implanted OH^- -ions into the surface passivating film $Mn(OH)_2$ towards the silicide/film interface.

Conclusion. The process of oxygen evolution on the Mn_3Si_3 electrode reveals kinetic features that are characteristic for the Mn electrode. The Tafel slope of the E , $lg i$ - curves for silicide is (0.15–0.17) V, the reaction order for OH^- - ions is 0.76, and the dependence of the electrode potential on the solution concentration is -0.12 V. The process rate depends on the discharge rate of OH^- - ions.

Keywords: manganese silicide Mn_3Si_3 , anodic process, passivation, alkaline solution.

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

REFERENCES

- Samsonov G. V., Dvorina L. A., Rud' B. M. *Silitsidy* [Silicides]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1979, 272 p. (in Russ.)
- Agladze G. R., Kveselava V. M., Koiava N. Sh. *Vsb.: Elektrokimiya margantsa* [In: Manganese Electrochemistry], Tbilisi, AN GSSR Publ., 1978, vol. 7, pp. 118–126. (in Russ.)
- Shein A. B., Zubova E. N. *Protection of Metals*, 2005, vol. 41, no. 3, pp. 234–242. DOI: 10.1007/s11124-005-0034-z
- Nikolaichuk P. A., Shalyapina T. I., Tyurin A. G. *Vestnik YuUrGU*, 2010, no. 31, pp. 72–80. (in Russ.)
- Okuneva T. G., Panteleeva V. V., Shein A. B. *Condensed Matter and Interphases*, 2016, vol. 18, no. 3, pp. 383–393. URL: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_18_3_2016_009.pdf (in Russ.)
- Polkovnikov I. S., Panteleeva V. V., Shein A. B. *Vestnik Permskogo universiteta. Khimiya*, 2017, vol. 7, no. 3, pp. 250–259. (in Russ.)
- Sukhotin A. M., Osipenkova I. G. *Zhurnal prikladnoi khimii*, 1978, vol. 51, no. 4, pp. 830–832. (in Russ.)
- Agladze R. I., Domanskaya G. M. *Vsb.: Elektrokimiya margantsa*, Tbilisi, AN GSSR Publ., 1957, vol. 1, pp. 503–514. (in Russ.)
- Agladze R. I., Domanskaya G. M. *Zhurnal prikladnoi khimii*, 1951, vol. 24, no. 9, pp. 917–514. (in Russ.)
- Petriashvili L. D. *Vsb.: Elektrokimiya margantsa* [In: Manganese Electrochemistry], Tbilisi, AN GSSR Publ., 1978, vol. 7, pp. 127–137. (in Russ.)
- Poirbaix M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions*. Oxford, Pergamon Press, 1966, p. 664.
- Sukhotin A. M. *Spravochnik po elektrokimii* [Handbook of Electrochemistry]. Leningrad, Khimiya Publ., 1981, 488 p. (in Russ.)
- Remi G. *Kurs neorganicheskoi khimii* [Course of Inorganic Chemistry]. Moscow, Mir Publ., 1972, 824 p. (in Russ.)
- Myamlin V. A., Pleskov Yu. V. *Elektrokimiya poluprovodnikov* [Electrochemistry of Semiconductors]. Moscow, Nauka Publ., 1965, 338 p. (in Russ.)
- Gel'd P. V., Sidorenko F. A. *Silitsidy perekhodnykh metallov chetvertogo perioda* [Transition Metal Silicides of the Fourth Period]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1981, 632 p. (in Russ.)
- Keddam M., Lizee J.-F., Pallotta C., Takenouti H. *J. Electrochem. Soc.*, 1984, vol. 131, no. 9, p. 2016. DOI: 10.1149/1.2116010
- Hepel M., Tomkiewicz M. *J. Electrochem. Soc.*, 1985, vol. 132, no. 1, p. 32. DOI: 10.1149/1.2113786
- Rabinovich V. A., Khavin Z. Ya. *Kratkii khimicheskii spravochnik* [Brief Chemical Hand Book]. Leningrad, Khimiya, Publ., 1978, 392 p. (in Russ.)
- Polkovnikov I. S., Shaidullina A. R., Panteleeva V. V., Shein A. B. *Vestnik Permskogo universiteta*.

Khimiya, 2018, vol. 8, no. 3, pp. 325–341. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-325-341 (in Russ.)

20. Odynets L. L., Orlov V. M. *Anodnye oksidnye plenki* [Anodic Oxide Films]. Leningrad, Nauka Publ., 1990, 200 p. (in Russ.)

21. Popov Yu. A. *Teoriya vzaimodeistviya metallov i spлавov s korrozionno-aktivnoi sredoi* [Theory of Interaction of Metals and Alloys with a Corrosive-active Medium]. Moscow, Nauka Publ, 1995, 200 p. (in Russ.)

Полковников Игорь Сергеевич – магистрант кафедры физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Российская Федерация; e-mail: Anatoly173@yandex.ru. ORCID iD 0000-0003-4381-64.

Пантелеева Виктория Вячеславовна – к. х. н., доцент кафедры физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Российская Федерация; e-mail: vikipant@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-1506-6665.

Шеин Анатолий Борисович – д. х. н., профессор, зав. кафедрой физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Российская Федерация; e-mail: ashein@psu.ru. ORCID iD 0000-0002-2102-0436.

Polkovnikov Igor S. - Master Student, Department of Physical Chemistry, Perm State University, Perm, Russian Federation; e-mail: Anatoly173@yandex.ru. ORCID iD 0000-0003-4381-64.

Panteleeva Viktoria V. - Dr. Sci. (Chem), Associate Professor, Department of Physical Chemistry, Perm State University, Perm, Russian Federation; e-mail: vikipant@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-1506-6665.

Shein Anatoliy B. – Dr. Sci. (Chem), Professor, Head of Physical Chemistry Department, Perm State University; e-mail: ashein@psu.ru. ORCID iD 0000-0002-2102-0436.