

УДК 544.653.22

DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-325-341

**И.С. Полковников, А.Р. Шайдуллина, В.В. Пантелеева, А.Б. Шеин**

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

### **АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА МОНОСИЛИЦИДЕ МАРГАНЦА В РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ**

*Методами поляризационных и импедансных измерений изучено анодное поведение MnSi-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 MnSi, выяснены механизмы растворения и пассивации силицида, определены кинетические параметры выделения кислорода.*

**Ключевые слова:** силицид марганца MnSi; анодный процесс; пассивация; гидроксид натрия

**I.S. Polkovnikov, A.R. Shaydullina, V.V. Panteleeva, A.B. Shein**

Perm State University. 15, Bukireva st., Perm, 614990

### **ANODIC PROCESSES ON MANGANESE MONOSILICIDE IN SODIUM HYDROXIDE SOLUTIONS**

*The anodic behavior of the MnSi electrode in solutions (0.5 - 3.0) M NaOH in the region of potentials from the corrosion potential up to the potential of oxygen evolution inclusive was studied by polarization and impedance measurements. It is concluded that the surface of manganese silicide in the alkaline electrolyte is enriched with the metallic component of the alloy and the products of its oxidation. The kinetic regularities of the anodic behavior of MnSi have been determined, the mechanisms of dissolution and passivation of the silicide have been clarified, the kinetic parameters of oxygen evolution have been determined.*

**Keywords:** manganese silicide MnSi; anodic process; passivation; sodium hydroxide

## Введение

Силициды переходных металлов представляют огромный интерес для исследования, в том числе силициды марганца [1–6]. Известно, что сплавы марганца с кремнием обладают необычным комплексом магнитных, электрических, механических свойств, а также высоким химическим сопротивлением, поэтому и являются перспективными материалами. Спектр их применения обширен: защита от коррозии, термоэлектроника, получение ферромарганца и т.д. [1–6].

В зависимости от среды электрохимическое поведение силицидов может существенно отличаться. Ранее авторами [7–10] было изучено анодное поведение силицидов марганца  $MnSi$  и  $Mn_5Si_3$  в сернокислом бесфторидном [8, 9] и фторидсодержащем [10] электролитах. Показано [8, 9], что в бесфторидных средах на первый план выходит неметаллический компонент сплава – кремний. Окисляясь, кремний образует барьерную пленку диоксида кремния, которая является определяющей в пассивации электрода. В работе [10] отмечено, что введение фторид-ионов в раствор существенно повлияло на скорость анодного растворения силицида. В результате того, что диоксид кремния растворяется в присутствии  $HF$  или  $F^-$  ионов, металлический компонент сплава и процессы, связанные с его окислением, выходят на первый план. Как известно [11], и в щелочных электролитах кремний неустойчив, на основании этого можно ожидать обогащения поверхностного слоя силицида металлом и продуктами его окисления.

Целью данной работы является выяснение роли марганца и кремния в кинетике анодных

процессов на моносилициде марганца в щелочном электролите, определение механизмов растворения и пассивации силицида.

## Материалы и методика эксперимента

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

Электрохимические измерения были проведены при температуре  $25^\circ C$  в условиях естественной аэрации в перемешиваемых растворах (0,5–3,0) М  $NaOH$ . Для приготовления растворов использовали деионизованную воду (удельное сопротивление воды – 18,2 М Ом·см, содержание органического углерода – 4 мкг/л), полученную с помощью системы очистки воды Milli-Q фирмы Millipore (Франция), и  $NaOH$  марки «хч». Измерения проведены с помощью потенциостата-гальваностата с встроенным частотным анализатором Solartron 1280C фирмы SolartronAnalytical (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, обезжировали этиловым спир-

том, ополаскивали рабочим раствором. После погружения в раствор электрод подвергали катодной поляризации при плотности тока  $0,5 \text{ mA/cm}^2$  в течение 10 мин, затем выдерживали при потенциале разомкнутой цепи до установления стационарного значения, далее снимали циклические вольтамперные кривые и спектры импеданса. Циклические вольтамперные кривые регистрировали от  $E$  коррозии в анодную область со скоростью развертки потенциала  $v = (2 - 100) \text{ мВ/с}$ . 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 кГц до 0,004 Гц, амплитуда переменного сигнала (10 – 20) мВ. В качестве критерия оценки схем на их пригодность для моделирования экспериментальных спектров импеданса использовали параметр  $\chi^2$  (вычисляется в ZView2); эквивалентная схема считалась удовлетворительной

при  $\chi^2 < 10^{-3}$  (при использовании весовых коэффициентов, рассчитанных по экспериментальным значениям модуля импеданса).

### Результаты и их обсуждение

Установлено, что анодные потенциостатические кривые MnSi-электрода в растворах (0,5–3,0) М NaOH имеют однотипный вид (рис. 1). Кривые имеют слабовыраженную область активного растворения, область первичной пассивации, после которой при потенциалах  $\geq 0,2 \text{ В}$  регистрируется участок спада тока, при дальнейшем увеличении  $E$  наблюдается область вторичной пассивации и, наконец, при значениях потенциала  $\geq 0,8 \text{ В}$  следует участок резкого возрастания плотности тока (область выделения кислорода). Потенциал коррозии смещается в катодную область с увеличением концентрации электролита, значения приведены в табл. 1. Следует отметить, что при увеличении рН электролита потенциал коррозии устанавливается значительно быстрее.

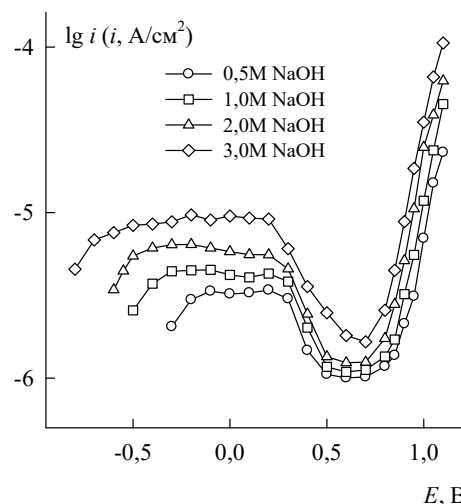


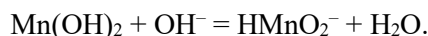
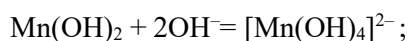
Рис.1. Анодные потенциостатические кривые MnSi-электрода в растворах NaOH

Потенциал коррозии MnSi-электрода в растворах (0,5–3,0) М NaOH

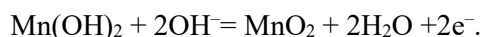
| $C_{\text{NaOH}}, \text{M}$ | 0,5                            | 1,0                            | 2,0                            | 3,0                            |
|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| $E_{\text{корр}}, \text{В}$ | $(-0,357 \pm 0,019) \text{ В}$ | $(-0,603 \pm 0,012) \text{ В}$ | $(-0,684 \pm 0,015) \text{ В}$ | $(-0,895 \pm 0,016) \text{ В}$ |

В работах [12–13], посвященных исследованию анодного поведения марганца в щелочной среде, довольно сложной задачей является определение потенциала коррозии из-за быстрого окисления марганца и сдвига потенциала в область более положительных значений [12]. При исследовании сплавов марганца с кремнием [13] делают уклон на образование полупроводниковых оксидов на поверхности электрода.

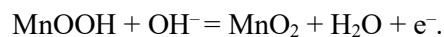
На анодных кривых MnSi-электрода (рис.1) можно наблюдать два размытых пика. С увеличением pH электролита потенциалы пиков сдвигаются в катодную область. Можно предположить, что первый пик, по-видимому, связан с процессом образования гидроксида марганца (II). Кроме этого в концентрированных щелочных электролитах может происходить образование растворимых соединений марганца (II) [14]. На основании этого можно предложить следующие реакции:



Последующее смещение потенциала в анодную область приводит к уменьшению тока. В результате окисления гидроксида марганца, очевидно, образуется диоксид марганца, который можно визуальным образом наблюдать на поверхности электрода в виде бурой пленки, переход можно описать по брутто-реакции [15]:



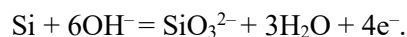
Процесс перехода марганца к более высокой степени окисления довольно сложен. В ряде работ [14, 16–19], посвященных восстановлению электролитического диоксида марганца, говорится о том, что процесс перехода Mn (IV) в Mn (II) многостадийный, включает гомогенные и гетерогенные превращения. Свойства пленки сильно зависят от условий приготовления [16]. В зависимости от модификации  $\text{MnO}_2$  возможно получить  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  или  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  параллельно с процессом образования  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  [19]. Для образования диоксида марганца можно предложить реакции:



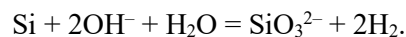
В работах [12–13] при высоких анодных потенциалах, соответствующих реакции выделения кислорода, наблюдается образование перманганат-ионов в соответствии с реакцией



Для электрохимии кремния в щелочных электролитах известен ряд превращений. Кремний неустойчив и подвергается окислению с образованием силикатов [15]:

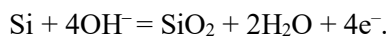


Наряду с электрохимическим растворением происходит химическое взаимодействие кремния со щелочью, также приводящее к образованию  $\text{SiO}_3^{2-}$  [11]:



Прекращение растворения кремния при анодной поляризации связано с образованием

на его поверхности пленки диоксида кремния (скорость растворения  $\text{SiO}_2$  в щелочах на один-два порядка ниже скорости растворения кремния [20]):



Селективное растворение кремния из поверхностного слоя силицида приводит к длительному установлению потенциала коррозии. С уменьшением концентрации электролита увеличивается длительность данного процесса.

На циклической вольтамперограмме MnSi-электрода в растворе 1,0 М NaOH (рис. 2) наблюдаются два пика ( $A_1$  и  $A_2$ ) на прямом ходе кривой подобно анодной потенциостатической кривой (рис. 1). На обратном ходе кривой можно увидеть катодный пик ( $K_1$ ). Данный пик, по-видимому, характеризует восстановление продуктов окисления сплава, предположительно  $\text{MnO}_2$ . Начиная со второго цикла поляризации, амплитуда и потенциалы всех пиков ( $A_1$ ,  $A_2$ ,  $K_1$ ) слабо зависят от номера цикла.

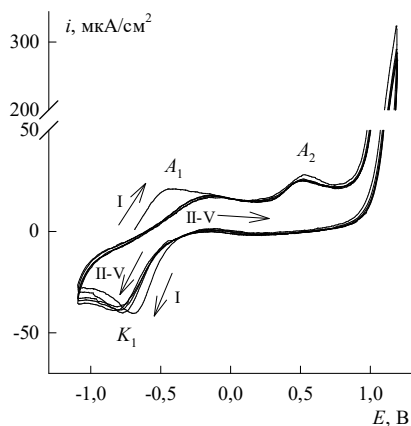


Рис. 2. Многоцикловая вольтамперограмма MnSi-электрода в 1,0 М NaOH при  $\nu = 10$  мВ/с.

I-V – номер цикла поляризации

Изменение потенциала реверса (рис. 3) в анодной области позволяет разделить процессы. По мере уменьшения потенциала реверса уменьшается амплитуда катодного пика. Ка-

тодный пик  $K_1$  почти полностью вырождается при потенциале реверса 0,1 В. По-видимому, второй анодный пик  $A_2$  и катодный пик  $K_1$  корреспондируют между собой и характеризуют процессы образования/восстановления диоксида марганца.

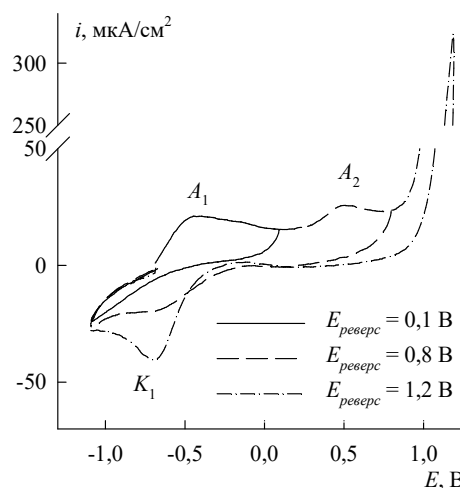


Рис.3. Влияние потенциала реверса на вид цикловольтамперограммы (I цикл)

MnSi-электрода в 1,0 М NaOH при  $\nu = 10$  мВ/с

Повышение скорости развертки потенциала ( $\nu$ ) с 2 до 100 мВ/с при регистрации ЦВА-кривых вызывает увеличение плотности тока образования/восстановления при всех исследованных  $E$  (рис. 4). Независимо от  $\nu$  амплитуда анодного пика  $A_2$  выше амплитуды пика  $A_1$ . Параметры, характеризующие пики ( $A_1$ ,  $A_2$ ,  $K_1$ ), приведены на рис. 5 и в табл. 2. При анализе зависимостей плотности тока от скорости развертки потенциала в логарифмических координатах (рис. 5,а) оказалось, что зависимость линейна. Стоит отметить, что при низких скоростях развертки потенциала ( $\leq 10$  мВ/с) наклон зависимости оказывается меньше, чем при высоких ( $> 10$  мВ/с). Числовые значения коэффициентов наклона зависимостей плотности тока от скорости развертки по-

тенциала для двух анодных пиков находятся в пределах 0,62–0,81. На основании этого можно предположить о диффузионно-адсорбционном контроле протекания реакции. Данные о характере зависимостей потенциала анодных пиков от скорости сканирования и величины пикового тока отражены на рис. 5,б и в соответственно. Как и на рис. 5,а можно выделить два линейных участка в тех же интервалах скоростей развертки потенциала. Влияние скорости развертки потенциала на  $E_n$  указывает на

то, что стадии окисления, связанные с образованием  $Mn(OH)_2$  и  $MnO_2$ , не являются строго равновесными. Критериальные параметры, характеризующие катодный пик, отличаются от параметров анодных пиков. Зависимость, показанная на рис. 5,а, также характеризуется двумя линейными областями, однако наклон прямых составляет 0,21 и 0,45. Подобные результаты указывают на преобладание диффузионных ограничений в системе.

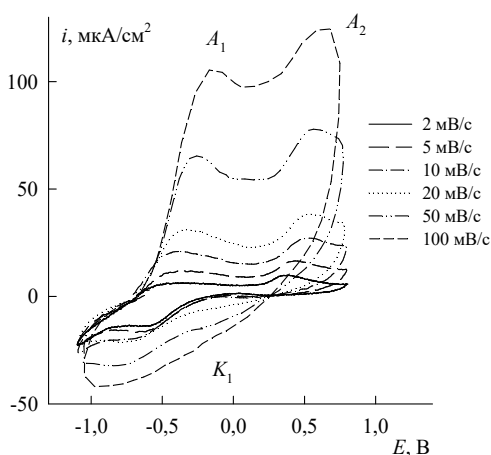
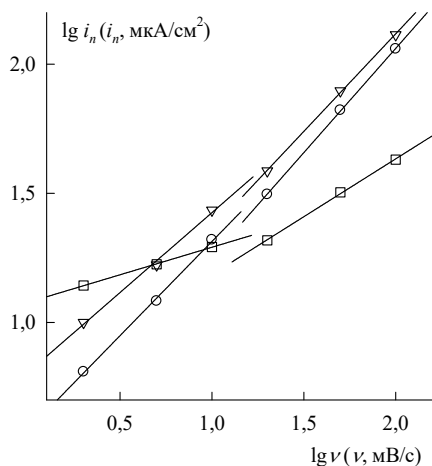
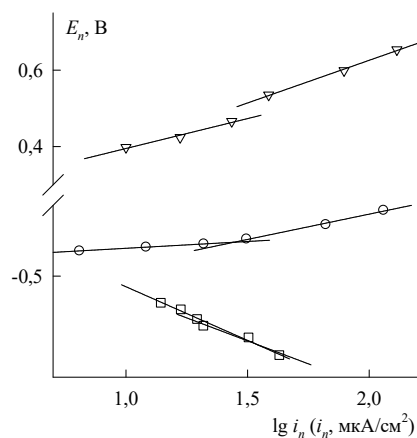


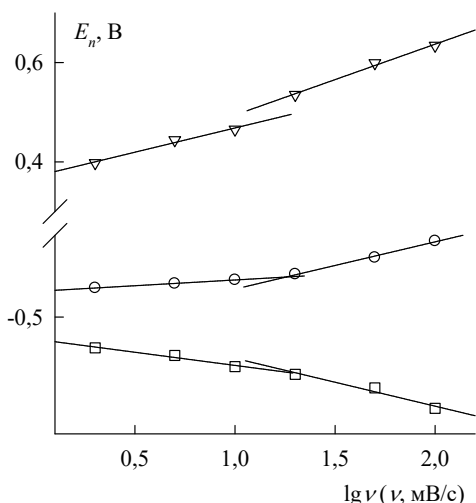
Рис. 4. Цикловольтамперограммы (I цикл) MnSi-электрода в 1,0 М NaOH при различной скорости развертки потенциала



(а)



(б)



(б)

Рис. 5. Зависимости плотности пиковых токов, потенциалов пиков от скорости сканирования потенциала и потенциалов пиков от величины пиковых токов для процессов образования  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  (○), образования  $\text{MnO}_2$  (▽) и восстановления  $\text{MnO}_2$  (□)

Таблица 2

**Значения критериальных параметров линейной вольтамперометрии для процессов образования  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  и образования/восстановления  $\text{MnO}_2$**

| Электродный процесс                               | Интервал изменения скорости сканирования потенциала | Параметр                    |                         |                           |
|---|---|-----------------------------|-------------------------|---------------------------|
|   |   | $\frac{d \lg i_n}{d \lg v}$ | $\frac{d E_n}{d \lg v}$ | $\frac{d E_n}{d \lg i_n}$ |
| $\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2$    | $\leq 10$ мВ/с                                      | 0,70                        | 0,04                    | 0,07                      |
|   | $> 10$ мВ/с   | 0,81                        | 0,18                    | 0,23                      |
| $\text{Mn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MnO}_2$ | $\leq 10$ мВ/с                                      | 0,62                        | 0,21                    | 0,12                      |
|   | $> 10$ мВ/с   | 0,76                        | 0,24                    | 0,19                      |
| $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2$ | $\leq 10$ мВ/с                                      | 0,21                        | -0,10                   | -0,48                     |
|   | $> 10$ мВ/с   | 0,45                        | -0,19                   | -0,41                     |

При потенциалах  $> 0,8$  В регистрируется резкий рост тока. Визуально наблюдается выделение газообразного вещества, по-видимому, кислорода. Помимо кислорода, визуально можно наблюдать малиновую окраску, характерную для перманганат-ионов.

При анализе участка поляризационной кривой, соответствующего реакции выделения кислорода (рис. 6,а), оказалось, что тангенс

угла наклона практически одинаков при всех значениях концентрации электролита (0,15–0,17 В). Зависимости потенциала и логарифма плотности тока от рН (рис. 6,б и в) линейны, коэффициенты наклона составляют  $-0,15$  В и  $0,82$ , соответственно. Можно сделать вывод о том, что скорость-лимитирующей стадией при образовании кислорода, по-видимому, является стадия разряда.

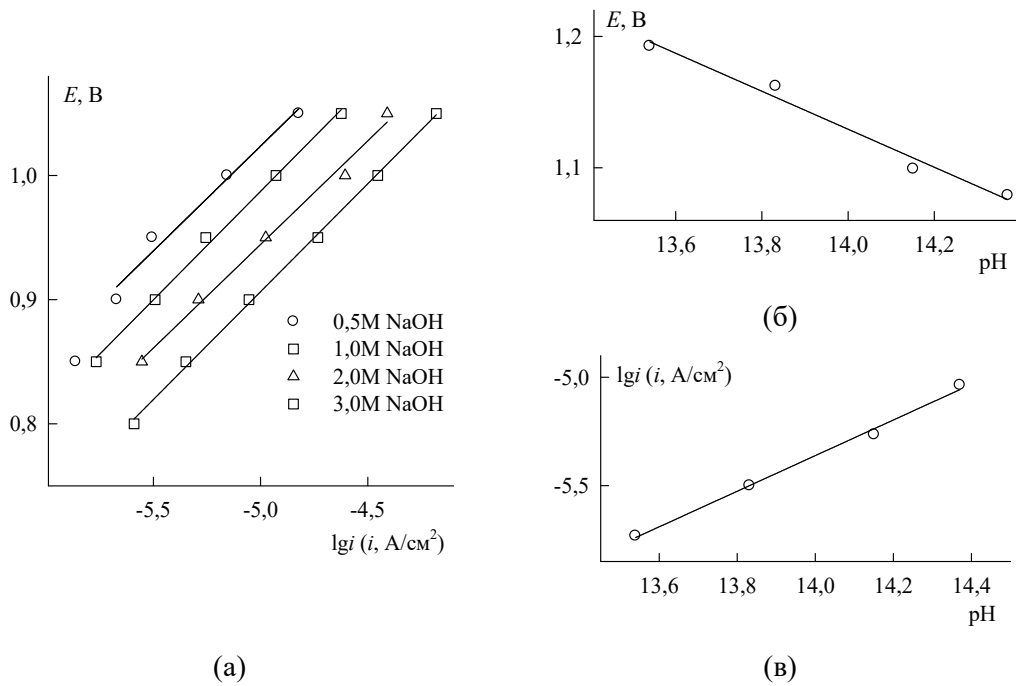
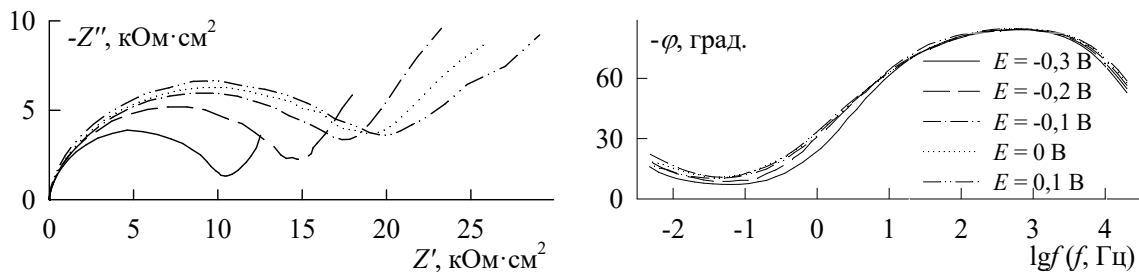


Рис. 6. Зависимости  $E$ ,  $\lg i$ ;  $E$ , pH и  $\lg i$ , pH для MnSi-электрода в области выделения кислорода в растворах NaOH

Характерные участки поляризационной кривой MnSi-электрода были исследованы методом электрохимической импедансной спектроскопии. Годографы импеданса MnSi-электрода в растворах (0,5–3,0) М NaOH имеют однотипный вид (рис. 7–10). В диапазоне потенциалов от  $E_{кор}$  до  $E \approx 0,1$  В спектры имеют две перекрывающиеся емкостные полуокружности в области высоких частот (ВЧ) и низкочастотную (НЧ) наклонную прямую.

Данная зависимость говорит о пассивации электрода продуктами окисления компонентов сплава, по-видимому, гидроксидом марганца (II). Вероятно, наклонная НЧ-прямая, появляющаяся в дополнение к двум перекрывающимся полуокружностям, наблюдаемым на графиках импеданса силицида марганца в кислой среде [8], отражает влияние pH среды на процесс окисления силицида.





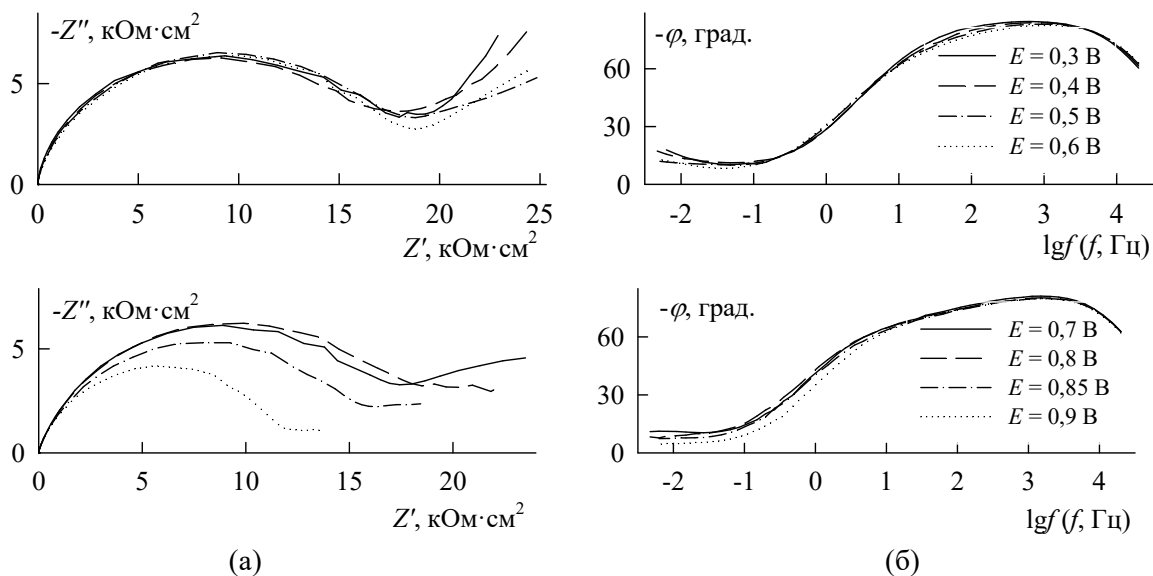


Рис.7. Графики Найквиста (а) и Боде (б) для MnSi-электрода в 0,5 М NaOH

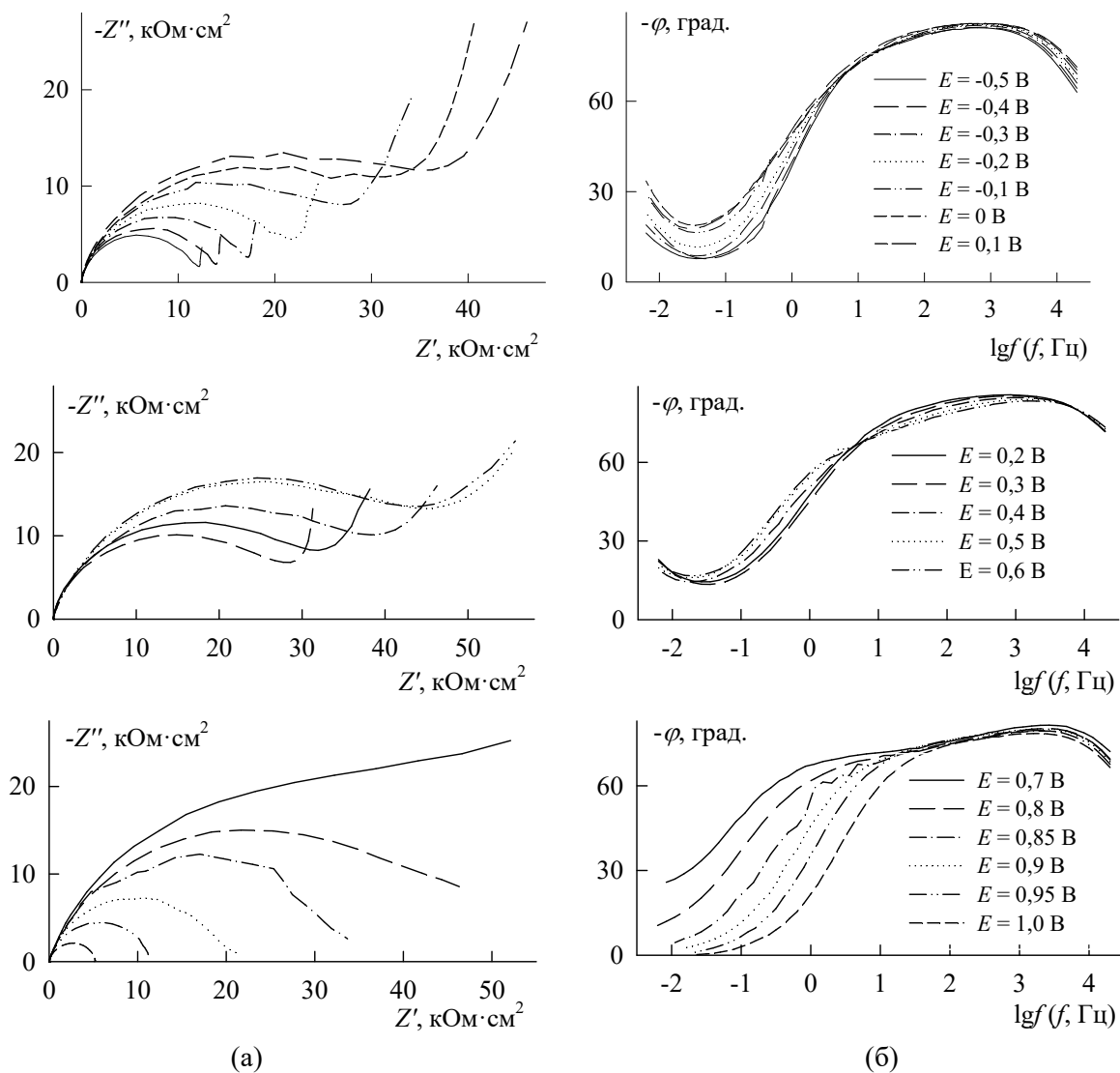


Рис.8. Графики Найквиста (а) и Боде (б) для MnSi-электрода в 1,0 М NaOH

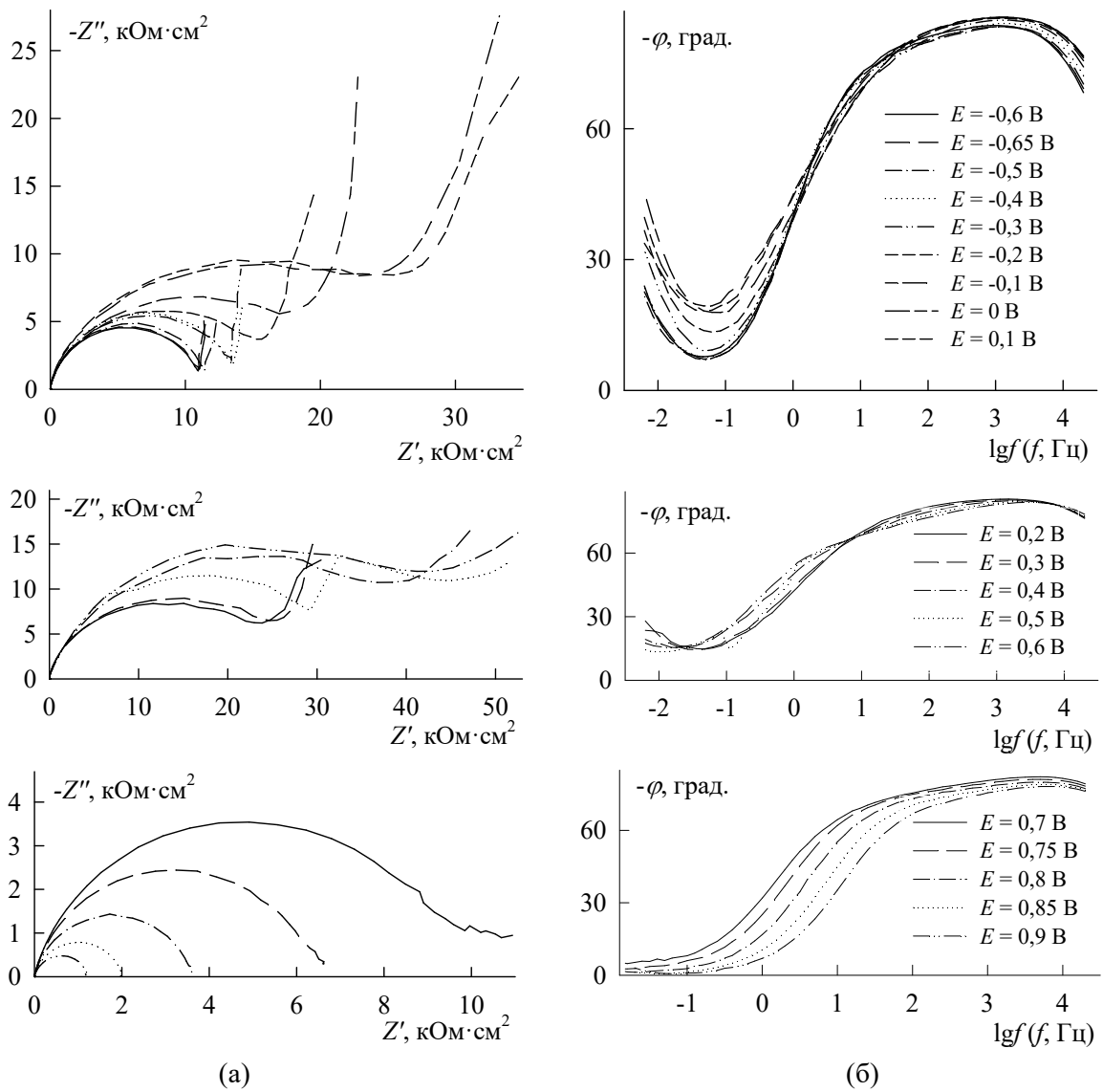
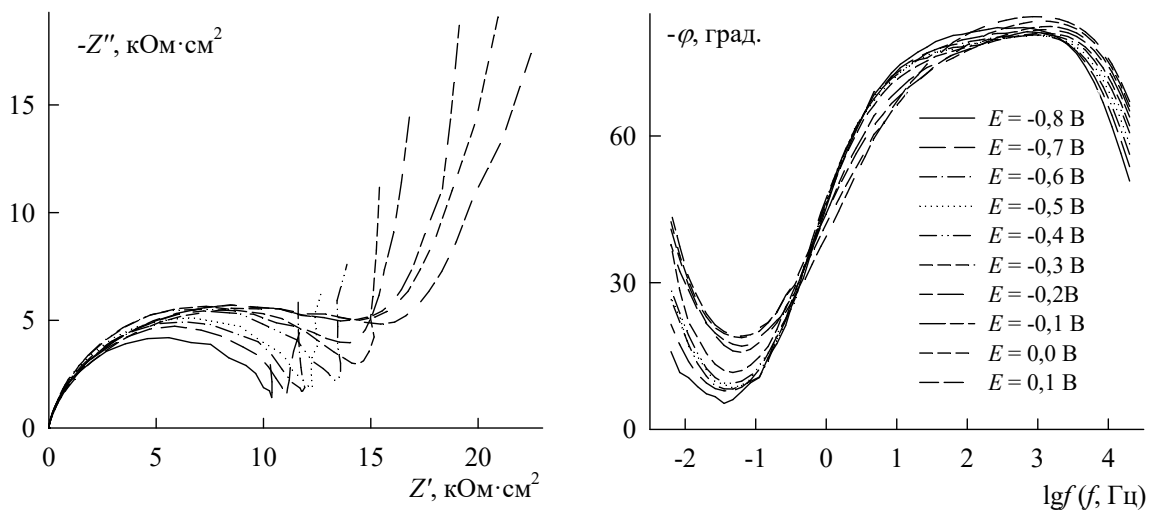


Рис.9. Графики Найквиста (а) и Боде (б) для MnSi-электрода в 2,0 М NaOH



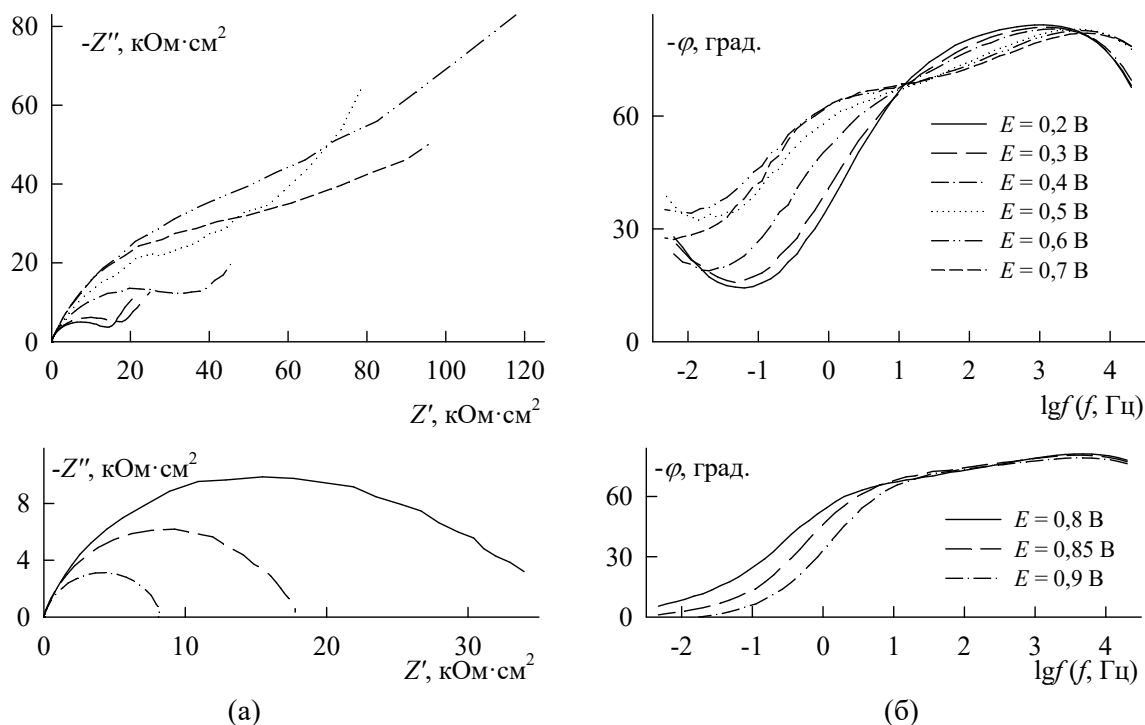


Рис.10. Графики Найквиста (а) и Боде (б) для MnSi-электрода в 3,0 М NaOH

На основе емкости, рассчитанной из НЧ-прямой на спектрах импеданса, определены величины  $d\delta/dE$  (нм/В) [21] для диапазона потенциалов от  $E_{кор}$  до  $E = -0,2$  В (таблица 3).

Таблица 3

Значения производной  $d\delta/dE$ , нм/В

| $E, \text{В}$ \ $C_{NaOH}, \text{М}$ | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 3,0 |
|--------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| -0,9                                 | –   | –   | –   | 9,1 |
| -0,8                                 | –   | –   | 8,4 | 6,5 |
| -0,7                                 | –   | 9,9 | 9,3 | 5,9 |
| -0,6                                 | –   | 9,2 | 6,4 | 5,4 |
| -0,5                                 | 7,5 | 7,8 | 4,3 | 3,9 |
| -0,4                                 | 4,3 | 4,7 | 2,9 | 3,0 |
| -0,3                                 | 2,3 | 2,4 | 1,8 | 2,4 |
| -0,2                                 | 1,5 | 1,8 | 1,6 | 2,2 |

Исходя из данных о  $d\delta/dE$ , прирост пленки уменьшается с увеличением потенциала, что, вероятно, связано с повышением барьерных свойств оксидно-гидроксидной пленки. Уменьшение прироста толщины пленки с увеличением pH сопровождается уменьшением

модуля импеданса. С ростом концентрации электролита усиливается электрохимическое растворение кремния, ток расходуется на процессы окисления кремния, что приводит к уменьшению прироста пленки.

Для понимания природы пленки на поверхности MnSi-электрода был произведен расчет дифференциальной емкости для всех исследованных концентраций при частоте 10 кГц (рис.11). Значения емкости не превышали 9 мкФ/см<sup>2</sup>. Согласно [22], для MnSi обнаруживается зависимость сопротивления, характерная для металлических проводников. Оксиды марганца являются полупроводниками, лишь диоксид марганца может характеризоваться металлической проводимостью, но при низких температурах [23]. На основании этого можно объяснить низкие значения дифференциальной емкости появлением оксидной пленки с полупроводниковыми свойствами.

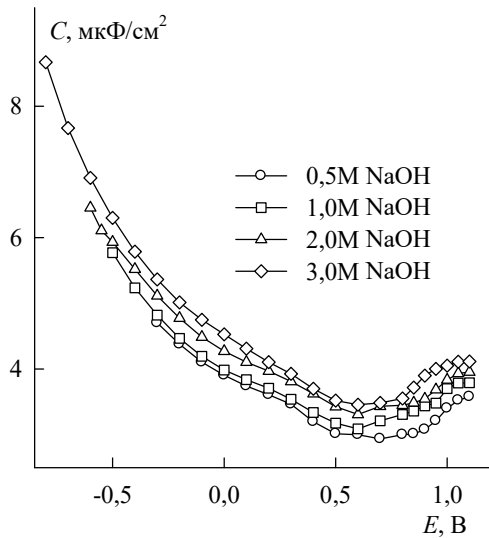


Рис.11. Зависимость дифференциальной емкости MnSi-электрода от потенциала при частоте 10 кГц в растворах NaOH

При построении зависимости емкости от потенциала (рис. 11), оказалось, что емкость убывает в интервале потенциалов от  $E_{кор}$  до области выделения кислорода, что указывает на наличие пассивных пленок, прирост которых рассчитан выше (табл. 4). Зависимость логарифма емкости от потенциала имеет три линейных участка. На основании полученных результатов можно сказать, что природа пассивации меняется с потенциалом. Вначале образуется гидроксид марганца, после чего при

потенциале 0,1 В происходит образование новых продуктов окисления сплава. При потенциалах  $> 0,8$  В рост емкости, вероятно, обусловлен удалением с поверхности электрода пассивирующей пленки в результате окисления вещества пленки до растворимых перманганат-ионов.

В соответствии с [24] пассивная пленка на поверхности многих металлов и сплавов, как в кислых, так и в щелочных средах, имеет двухслойное (состоит из плотного внутреннего слоя и рыхлого, гидратированного внешнего слоя) или многослойное строение. Для описания поведения MnSi-электрода при потенциалах области первичной пассивации в растворе (0,5–3,0) М NaOH может быть использована эквивалентная электрическая схема А (рис. 12), описывающая образование на поверхности электрода барьерной пленки. В схеме:  $R_s$  – сопротивление электролита;  $R_1$  – сопротивление оксидной пленки;  $R_2$  – сопротивление переноса заряда;  $C_1$  – емкость, которая моделирует адсорбцию продуктов окисления сплава;  $CPE_1$  – описывает емкость оксидной пленки;  $CPE_2$  – моделирует двойнослойную емкость.

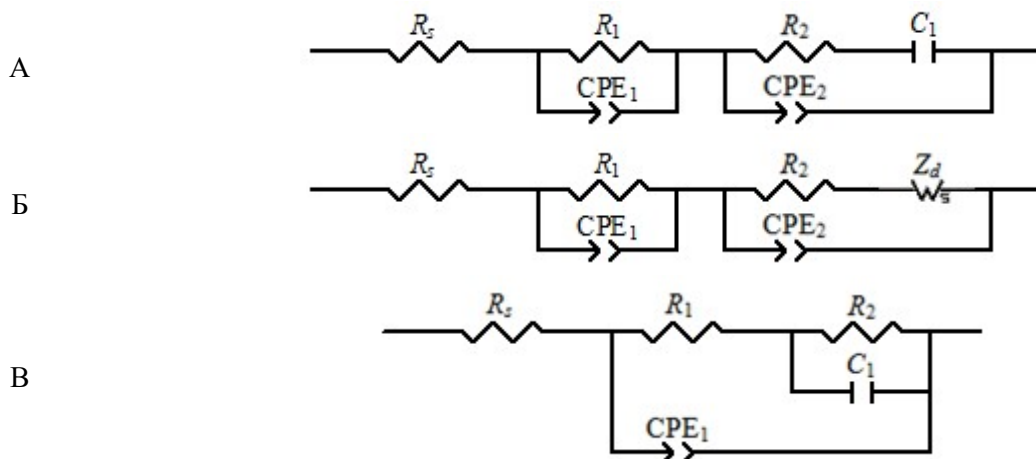


Рис.12. Эквивалентные электрические схемы для MnSi-электрода в (0,5 – 3,0) М NaOH при потенциалах: А – от  $E_{кор}$  до 0,1 В; Б – от 0,2 В до 0,7 В; В – от 0,8 В до 1,1 В

При потенциале 0,2 В наблюдается небольшое уменьшение модуля импеданса системы. Полученные результаты указывают на окисление пассивирующей пленки. Наклон НЧ-прямой уменьшается до значения  $45^\circ$ , что указывает на наличие диффузионных ограничений в системе. На поверхности находится пленка  $Mn(OH)_2$ , следовательно  $OH^-$ -ионы должны внедриться в пленку и продиффундировать для протекания реакции образования  $MnO_2$ . Появление диффузионных ограничений позволяет предложить модель Б (рис. 12). В данной модели:  $R_s$  – сопротивление электролита;  $R_1$  – сопротивление оксидной пленки;  $R_2$  – сопротивление переноса заряда;  $Z_d$  – диффузионное сопротивление переноса  $OH^-$ -ионов;  $CPE_1$  – описывает емкость оксидной пленки;  $CPE_2$  – моделирует двойнослойную емкость. При смещении потенциала в анодную область модуль импеданса увеличивается. На графиках Боде можно зафиксировать увеличение асимметрии ВЧ-пика. Полученные данные указывают на вторичную пассивацию в системе, по видимому, обусловленную окислением соединений марганца до  $MnO_2$ . Увеличение концентрации щелочного электролита приводит к уменьшению модуля импеданса системы, что указывает на частичную растворимость продуктов окисления.

В области выделения кислорода спектры импеданса состоят из двух перекрывающихся емкостных полуокружностей. С ростом поляризации модуль импеданса уменьшается. По видимому, происходит частичное разрушение оксидного слоя, сопровождающееся реакциями перехода  $MnO_2$  в  $MnO_4^-$  и образования кис-

лорода, на что указывает размытие одного из пиков на графике Боде. На основании этого для системы можно предположить схему В (рис.12). Модель характеризует адсорбцию на поверхности электрода промежуточного вещества реакции выделения кислорода. Применение нелинейного метода наименьших квадратов (программа ZView2) показало, что эквивалентные схемы хорошо описывают экспериментальные спектры импеданса  $MnSi$ -электрода. Значения  $\chi^2$  составляют  $\leq 8 \cdot 10^{-4}$ .

### Выводы

1) Анодное поведение  $MnSi$ -электрода в растворах (0,5–3,0) М NaOH определяется преимущественно металлическим компонентом сплава – марганцем, который, окисляясь до  $Mn(OH)_2$  и  $MnO_2$ , вызывает пассивацию электрода; при потенциалах области выделения кислорода происходит образование  $MnO_4^-$ -ионов. Роль кремния, химически и электрохимически растворяющегося из поверхностного слоя, сводится к потреблению части количества электричества на окисление и возможному включению продуктов его окисления в состав пассивирующих пленок.

2) Пассивирующая пленка  $Mn(OH)_2$  на поверхности  $MnSi$  в щелочном электролите имеет двухслойное строение – внутренний барьерный и внешний пористый слои; определяющую роль в пассивации силицида играет внутренний слой пленки. Импеданс и однородность пленки  $Mn(OH)_2$  имеют максимальные значения примерно в середине пассивной области; внутренний слой пленки характеризует-

ся более высокой степенью однородности, чем внешний слой.

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

4) Процесс выделения кислорода на  $MnSi$ -электроде в щелочном электролите обнаруживает кинетические закономерности, характерные для  $Mn$ -электрода. Величины  $dE/dlg i$ ,  $dlg i/dpH$ ,  $dE/dpH$  в (0,5–3,0) М  $NaOH$  составляют соответственно (0,15–0,17) В, 0,82 и т -0,15 В.

5) Во всем исследованном диапазоне потенциалов (за исключением области выделения кислорода)  $MnSi$  имеет сравнительно невысокие значения плотности тока растворения ( $i \approx 10^{-5} - 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>), что указывает на коррозионную и анодную стойкость силицида.

#### Библиографический список

1. Гельд П.В., Сидоренко Ф.А. Силициды переходных металлов четвертого периода. М.: Металлургия, 1971. 582с.
2. Князева В.М., Бабич С.Г., Колотыркин В.И., Кожевников В.Б. Металлоподобные соединения переходных металлов – новый класс коррозионностойких материалов и защитных покрытий // Защита металлов, 1991. Т. 27. № 4. С. 603-616.
3. Herranen M., Delblanc Bauer A., Carlsson J.-O. and Bunshah R.F. Corrosion properties of thin molybdenum silicide films // Surf. Coat. Technol, 1997. Vol. 96. № 2-3. P. 245-254.
4. Vijn A.K., Belanger G. and Jacques R. Electrochemical activity of silicides of some transition metals for the hydrogen evolution reaction in acidic solutions // Int. J. Hydrogen Energy, 1990. Vol. 15. № 11. P. 789-794.
5. Martinez-Duart J.M., Gomez R., Albella J.M., Climent A. and Montero I. Anodic oxidation of tantalum silicides: kinetics of growth and chemical composition // Thin Solid Films, 1991. Vol. 203. № 1. P. 61-70.
6. Borisenko V.E. Semiconducting silicides. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000. P.349.
7. Шейн А.Б. Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов. Пермь, Перм. гос. ун-т, 2009. 269с.
8. Русских М.А., Пантелеева В.В., Шейн А.Б. Анодное поведение моносилицида марганца в растворе серной кислоты // Вестник Пермского университета. Химия, 2015. Вып.3 (19). С. 50-59.
9. Окунева Т.Г., Пантелеева В.В., Шейн А.Б. Анодные процессы на  $Mn_5Si_3$ -электроде в кислых средах // Конденсированные среды и межфазные границы, 2016. Т.18. № 3. С.383-393.
10. Полковников И.С., Пантелеева В.В., Шейн А.Б. Импеданс анодных процессов на  $Mn_5Si_3$ -электроде в сернокислом фторидсодержащем электролите // Вестник Пермского университета. Химия, 2017. Вып.3 (19). С. 250-259.
11. Реми Г. Курс неорганической химии. М.: Мир, 1972. 824с.
12. Электрохимия марганца / Под ред. Р.И. Агладзе. Т. 1. Тбилиси: Изд. АН ГрузССР, 1957.518 с.
13. Электрохимия марганца / Под ред. Р.И. Агладзе. Т. 7. Тбилиси: Изд. АН ГрузССР, 1978. 196 с.
14. Kozawa A., Kalnoki-Kis T. and Yeager J. F. Solubilities of Mn(II) and Mn(III) ions in concentrated alkaline solutions// Journal of the

- electrochemical society, 1966. Vol. 113. P. 405-409.
15. *Справочник по электрохимии* / Под ред. Сухотина А.М. Л.: Химия, 1981. 488с.
16. Hernandez Ubeda M. et al. The electrochemical response of manganese hydroxide-oxide films in slightly alkaline solutions // *Electrochimica Acta*, 1998. Vol. 44. P. 513-519.
17. Bernard M.-C., Goff A.H.-L. and Thi B.V. Electrochromic Reactions in Manganese Oxides // *Electrochemical Society*, 1993. Vol. 140. P. 3065-3070.
18. Kozawa A. and Yeager J.F. The cathodic reduction mechanism of electrolytic manganese dioxide in alkaline electrolyte // *Journal of the electrochemical society*, 1965. Vol. 112. P. 959-963.
19. McBreen J. The electrochemistry of  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> and  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> in alkaline electrolyte // *Electrochimica Acta*, 1975. Vol. 20. P. 221-225.
20. Мямлин В.А., Плесков Ю.В. Электрохимия полупроводников. М.: Наука, 1965. 338с.
21. Keddam M., Lizee J.-F., Pallotta C. and Takenouti H. Electrochemical behavior of passive iron in acid medium // *Electrochemical science and technology*, 1984. Vol. 131. P. 2016-2024.
22. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. М.: Металлургия, 1979. 272с.
23. Лазарев В. Б., Красов В. Г., Шаплыгин И.С. Электропроводность окисных систем и пленочных структур. М.: Наука, 1978. 168с.
24. Одынец Л.Л., Орлов В.М. Анодные оксидные пленки. Л.: Наука, 1990. 200с.
- fourth period], *Metallurgiya*, Moscow, Russia. (In Russ.)
2. Knyazheva, V.M., Babich, S.G., Koloty`rkin, V.I. and Kozhevnikov, V.B. (1991) "Metal-lides of the transitional metals - a new class of corrosion resistant materials and the protective coating", *Zashhita metallov*, vol. 27, no. 4, pp. 603-616. (In Russ.)
3. Herranen, M., Delblanc Bauer, A., Carlsson, J.-O. and Bunshah, R.F. (1997), "Corrosion properties of thin molybdenum silicide films", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 96, no. 2-3, pp. 245-254.
4. Vijh, A.K., Belanger, G. and Jacques, R. (1990), "Electrochemical activity of silicides of some transition metals for the hydrogen evolution reaction in acidic solutions", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 15, no. 11, pp. 789-794.
5. Martinez-Duart, J.M., Gomez, R., Albella, J.M., Climent, A. and Montero, I. (1991), "Anodic oxidation of tantalum silicides: kinetics of growth and chemical composition", *Thin Solid Films*, vol. 203, no. 1, pp. 61-70.
6. Borisenko, V.E. (2000), *Semiconducting silicides*, Springer-Verlag, Berlin, Germany.
7. Shein, A.B. (2009), *Elektrokhimiya silitsidov i germanidov perekhodnykh metallov* [Electrochemistry of transition metal silicides and germanides], Perm. gos. un-t., Perm', Russia. (In Russ.)
8. Russkikh, M.A., Panteleeva, V.V. and Shein, A.B. (2015), "Anodic behavior of manganese monosilicides in sulfuric acid", *Bulletin of Perm University. Series "Chemistry"*, no.3 (19), pp. 50-59. (In Russ.)
9. Okuneva, T.G., Panteleeva, V.V. and Shein, A.B. (2016), "Anodic processes on the Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-electrode in acidic solutions",

### References

1. Gel'd, P.V. and Sidorenko, F.A. (1981), *Silitsidy perekhodnykh metallov chetvertogo perioda* [Silicides of transition metals of the

- Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy*, vol. 18, no. 3, pp. 383-393. (In Russ.)
10. Polkovnikov, I.S., Panteleeva, V.V. and Shein, A.B. (2017) "Impedance of anodic processes on  $Mn_5Si_3$ -electrode in fluoride-containing sulphate electrolyte", *Bulletin of Perm University. Series "Chemistry"*, no. 3 (19), pp. 250-259. (In Russ.)
  11. Remi, G. (1972), *Kurs neorganicheskoy khimii* [Course of inorganic chemistry], Mir, Moscow, Russia. (In Russ.)
  12. Agladze, R.I. (ed.) (1957), *Elektrokhimiya margantsa* [Manganese electrochemistry], Izd. AN GruzSSR, Tbilisi, GruzSSR. (In Russ.)
  13. Agladze, R.I. (ed.) (1978), *Elektrokhimiya margantsa* [Manganese electrochemistry], Izd. AN GruzSSR, Tbilisi, GruzSSR. (In Russ.)
  14. Kozawa, A., Kalnoki-Kis, T. and Yeager, J. F. (1966), "Solubilities of Mn(II) and Mn(III) ions in concentrated alkaline solutions", *Journal of the electrochemical society*, vol. 113, pp. 405-409.
  15. Sukhotin, A. M. (ed.) (1981), *Spravochnik po elektrokhimii* [Reference book on an electrochemistry], Khimiya, Leningrad, Russia. (In Russ.)
  16. Hernandez Ubeda, M. et al. (1998), "The electrochemical response of manganese hydroxide-oxide films in slightly alkaline solutions", *ElectrochimicaActa*, vol. 44, pp. 513-519.
  17. Bernard, M., Goff, A. and Vu Thi, B. (1993), "Electrochromic Reactions in Manganese Oxides", *Electrochemical Society*, vol. 140, pp. 3065-3070.
  18. Kozawa, A. and Yeager, J.F. (1965), "The cathodic reduction mechanism of electrolytic manganese dioxide in alkaline electrolyte", *Journal of the electrochemical society*, vol. 112, pp. 959-963.
  19. McBreen, J. (1975), "The electrochemistry of  $\beta$ - $MnO_2$  and  $\gamma$ - $MnO_2$  in alkaline electrolyte", *ElectrochimicaActa*, vol. 20, pp. 221-225.
  20. Myamlin, V.A. and Pleskov, Y.V. (1965), *Elektrokhimiya poluprovodnikov* [Electrochemistry of semiconductors], Nauka, Moscow, Russia. (In Russ.)
  21. Keddani, M., Lizee, J.-F., Pallotta, C. and Takenouti, H. (1984), "Electrochemical behavior of passive iron in acid medium", *Electrochemical science and technology*, vol.131, pp. 2016-2024.
  22. Samsonov, G.V., Dvorina, L.A. and Rud', B.M. (1979), *Silitsidy* [Silicides], Metallurgiya, Moscow, Russia. (In Russ.)
  23. Lazarev, V. B., Krasov, V. G. and Shaplygin, I.S. (1978), *Elektroprovodnost' okisnykh sistem i plenochnykh struktur* [Electrical conductivity of oxydic systems and film structures], Nauka, Moscow, Russia. (In Russ.)
  24. Odynets, L.L. and Orlov, V.M. (1990), *Anodnye oksidnye plenki* [Anodic oxide layers], Nauka, Leningrad, Russia. (In Russ.)



### Об авторах

### About the authors

Полковников Игорь Сергеевич,  
студент, кафедра физической химии  
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Polkovnikov Igor Sergeevich,  
student, Department of physical chemistry  
Perm State University. 15, Bukireva st.,  
Perm, Russia, 614990.

Шайдуллина Анна Рафитовна,  
студент, кафедра физической химии  
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Shaydullina Anna Rafitovna,  
student, Department of physical chemistry  
Perm State University. 15, Bukireva st.,  
Perm, Russia, 614990.

Пантелеева Виктория Вячеславовна,  
кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии  
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Panteleeva Viktoria Vyacheslavovna,  
Candidate of Chemistry Sciences, Assistant Professor  
Perm State University. 15, Bukireva st.,  
Perm, Russia, 614990.

Шейн Анатолий Борисович,  
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии  
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.  
ashein@psu.ru

Shein Anatoly Borisovich,  
doctor of chemistry, professor, head of the Department of physical chemistry  
Perm State University. 15, Bukireva st.,  
Perm, Russia, 614990.  
ashein@psu.ru

### Информация для цитирования

Полковников И.С., Шайдуллина А.Р., Пантелеева В.В., Шейн А.Б. Анодные процессы на моносилициде марганца в растворах гидроксида натрия // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8, вып. 3. С. 325–341. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-325-341.

Polkovnikov I.S., Shaydullina A.R., Panteleeva V.V., Shein A.B. *Anodnye prosessy na monosilicide margantsa v rastvorah gidroksida natriya* [Anodic processes on manganese monosilicide in sodium hydroxide solutions] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. Chemistry. 2018. Vol. 8. Issue 3. P. 325–341 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-325-341