«Пермский государственный национальный исследовательский университет»

Полковников Игорь Сергеевич

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ Mn_5Si_3-ЭЛЕКТРОДА В СЕРНОКИСЛОМ ФТОРИДСОДЕРЖАЩЕМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Научный руководитель:
д.х.н., профессор
Шеин Анатолий Борисович

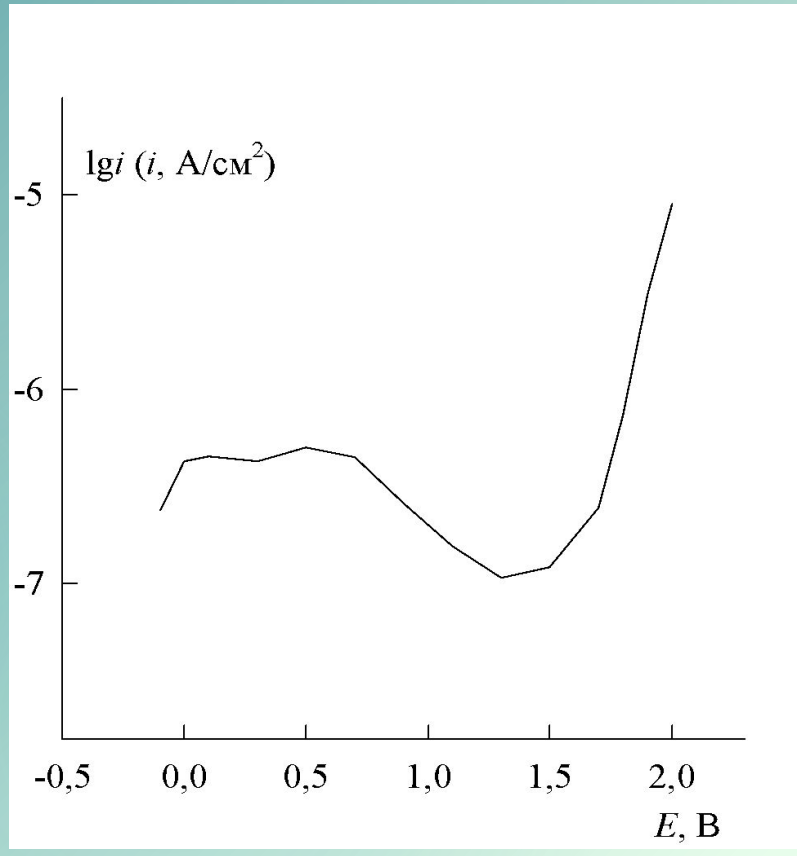
Пермь - 2017

Цель работы: установление кинетических закономерностей анодного поведения Mn_5Si_3-электрода в сернокислом бесфторидном и фторидсодержащем электролитах, выяснение механизмов растворения и пассивации силицида, определение роли металла и кремния в кинетике анодных процессов

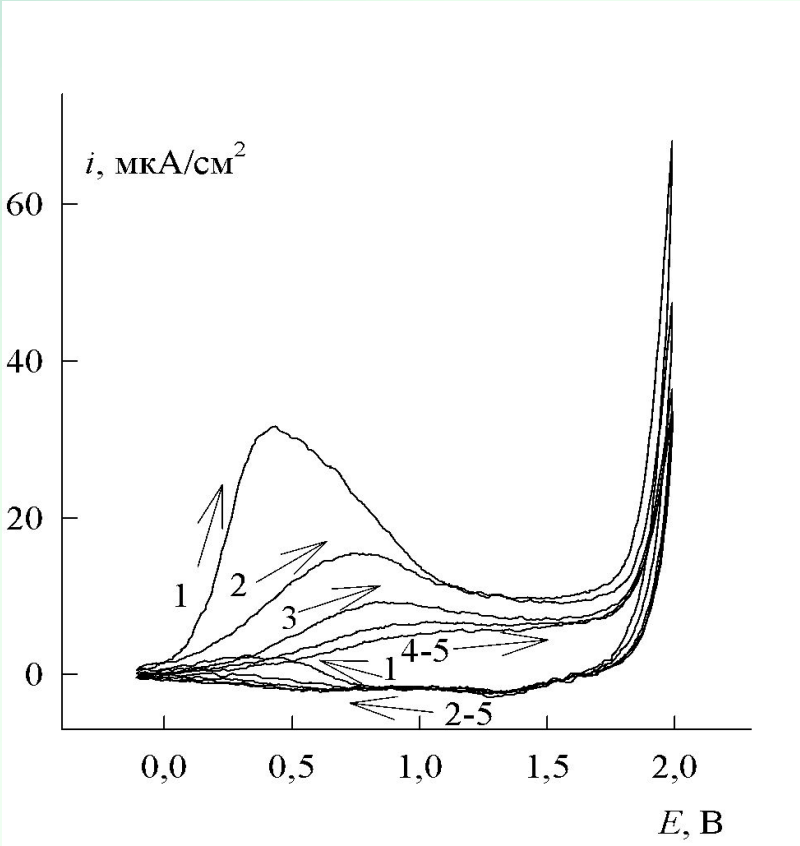
Задачи работы:

- Исследовать анодное поведение силицида марганца в растворе серной кислоты методами поляризационных и импедансных измерений. Установить кинетику и механизмы процессов, протекающих на Mn_5Si_3 при потенциалах характерных участков его анодной поляризационной кривой
- Определить влияние фторида натрия на электрохимическое поведение силицида марганца в сернокислой среде. Выяснить механизмы воздействия фтороводородной кислоты на анодное поведение Mn_5Si_3 в зависимости от величины электродной поляризации и концентрации фторида.
- Изучить морфологию поверхности Mn_5Si_3 после анодного травления в растворе серной кислоты и растворе, содержащем NaF

Анодное поведение Mn_5Si_3-электрода в 0,5 М H_2SO_4

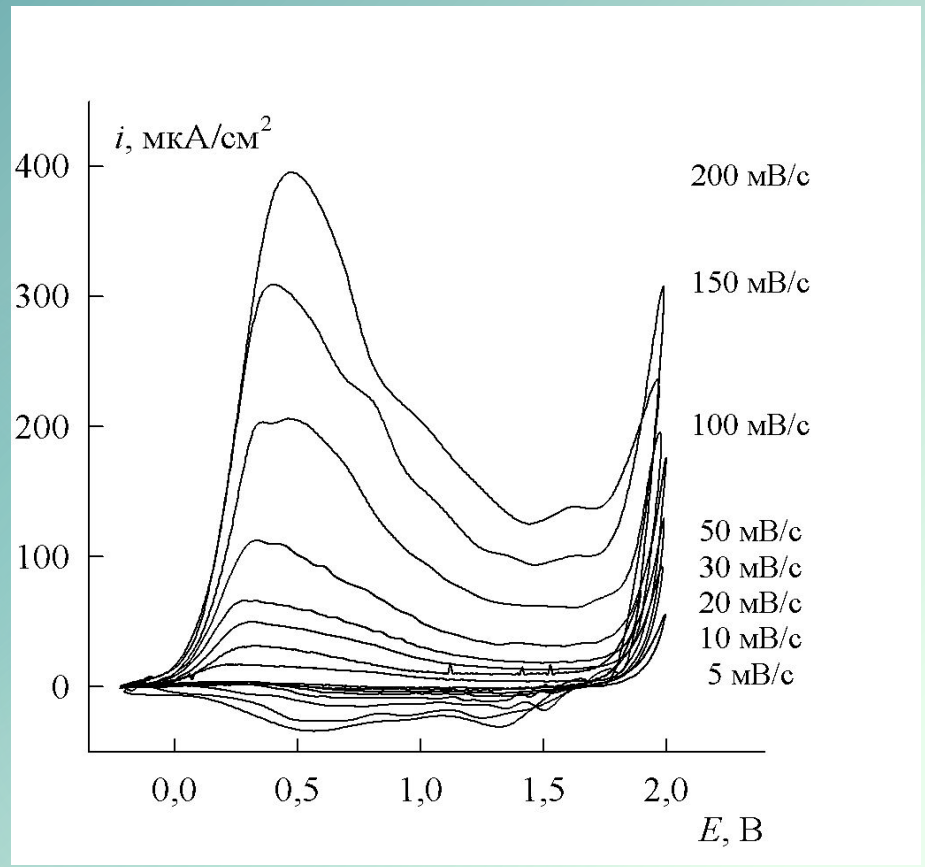


Анодная потенциостатическая кривая



Циклическая вольтамперограмма
Цифры у кривых – номера циклов поляризации

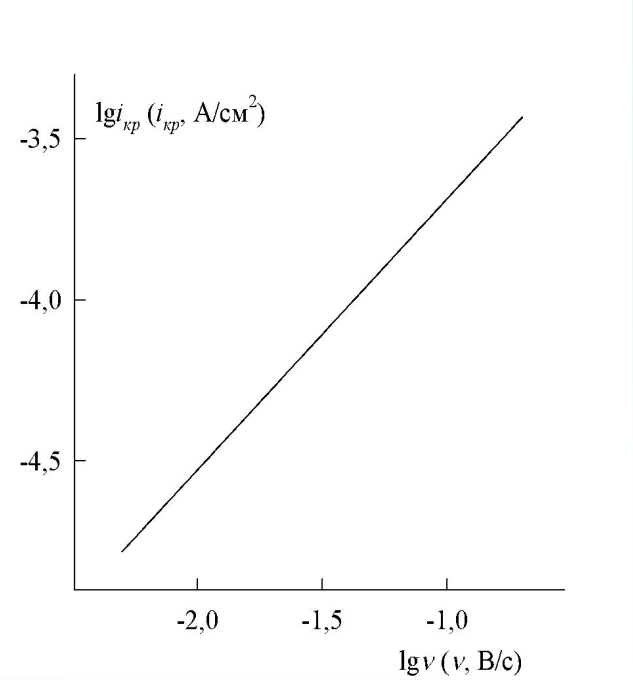
Потенциодинамические кривые Mn_5Si_3-электрода в 0,5 М H_2SO_4



$$i_{кр} = k_1\nu + k_2\nu^{1/2}$$

$k_1\nu$ – поверхностные процессы

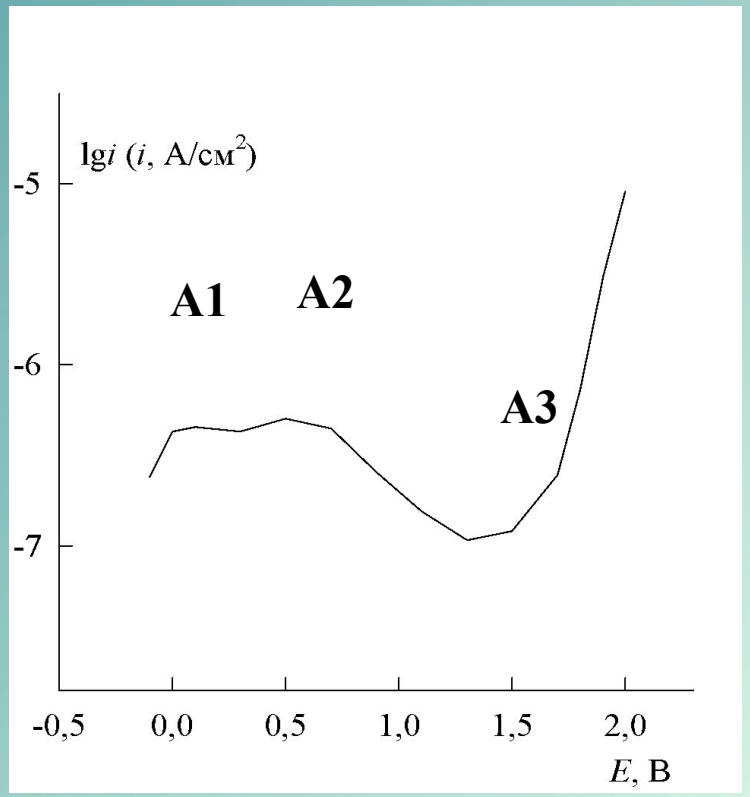
$k_2\nu^{1/2}$ – диффузионные процессы



$$i_{кр} = k\nu^x$$

$$x = 0{,}84$$

Анодное поведение Mn_5Si_3-электрода в 0,5 М H_2SO_4



Анодная потенциостатическая кривая

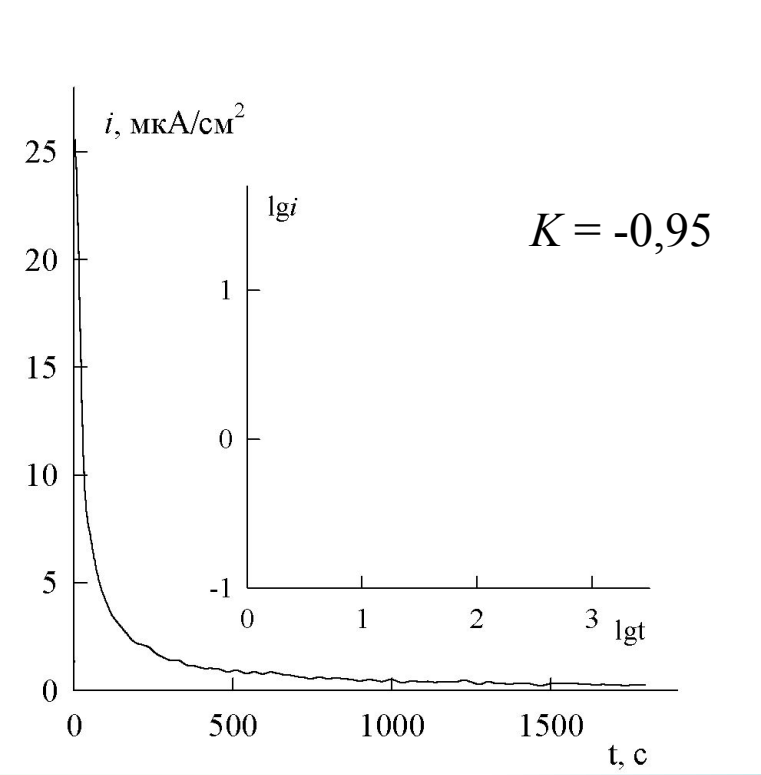
Электродные процессы:

A1-A3 $Si + 2H_2O = SiO_2 + 4H^+ + 4e^-$

A1 $Mn(v) \rightarrow Mn(s)$,
$Mn(s) = Mn^{2+} + 2e^-$

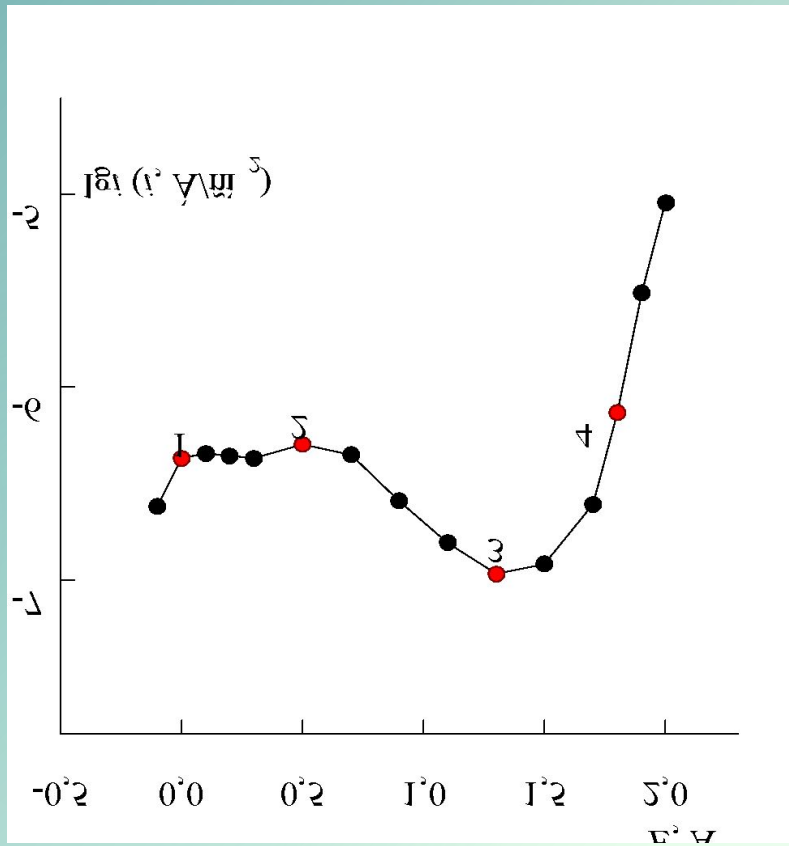
A2 $Mn + H_2O = MnO + 2H^+ + 2e^-$

A3 $Mn_2O_3 + H_2O = 2MnO_2 + 2H^+ + 2e^-$
$Mn^{2+} + 2H_2O = MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$
$2Mn^{2+} + 3H_2O = Mn_2O_3 + 6H^+ + 2e^-$

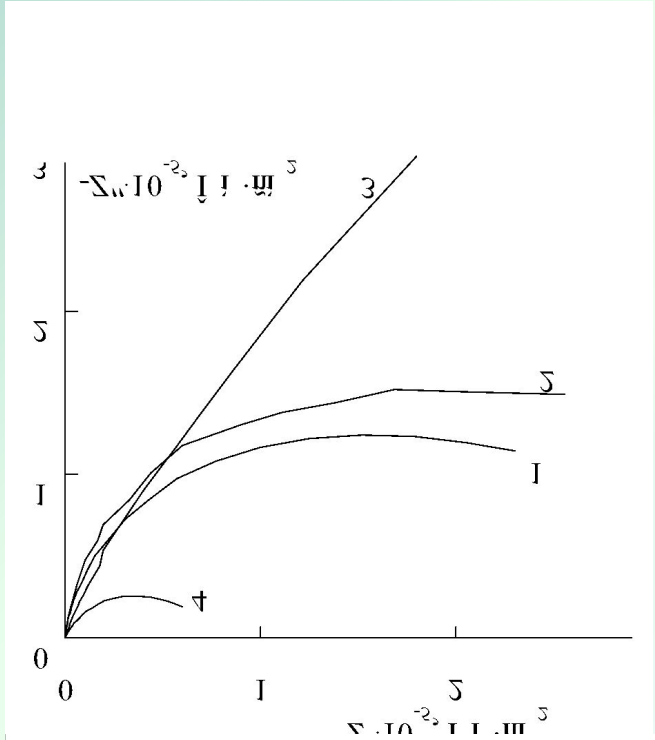


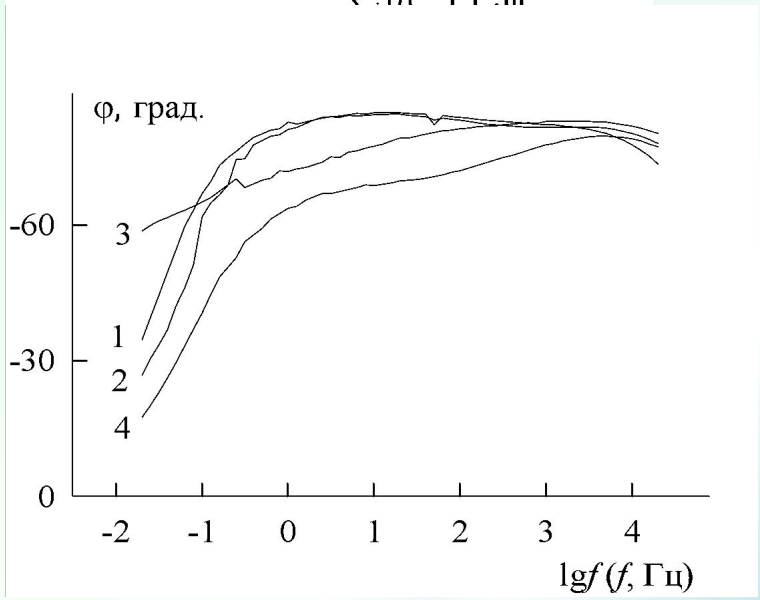
Хроноамперограмма при E = -0,1 В

Спектры импеданса Mn_5Si_3-электрода в 0,5 М H_2SO_4



Анодная потенциостатическая кривая





Зависимость толщины оксидной пленки на Mn_5Si_3-электроде от потенциала

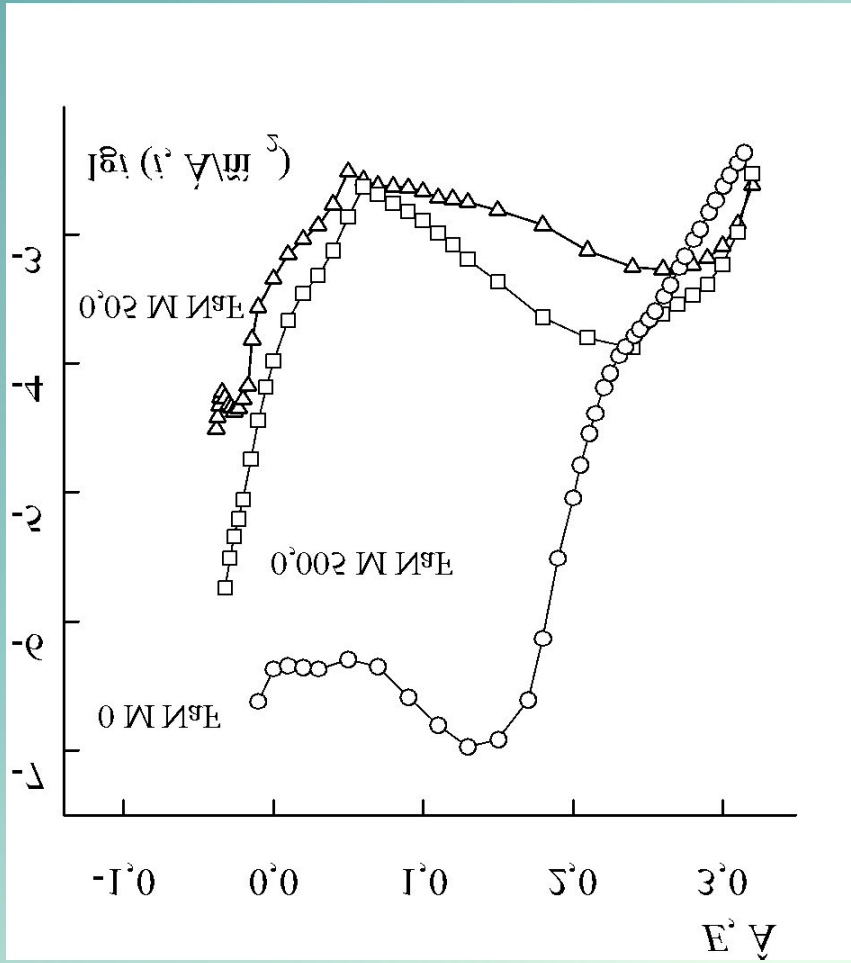
$K_i = dd/dE$, нм/В

K_{Si} = (0,4 – 0,7) нм/В

K_2 = 0,37 нм/В

K_1 = 0,68 нм/В

Анодное поведение Mn_5Si_3-электрода в 0,5 М H_2SO_4 + xNaF



Анодные потенциостатические кривые Mn_5Si_3-электрода в 0,5 М H_2SO_4

Потенциал коррозии Mn_5Si_3-электрода в 0,5 М H_2SO_4

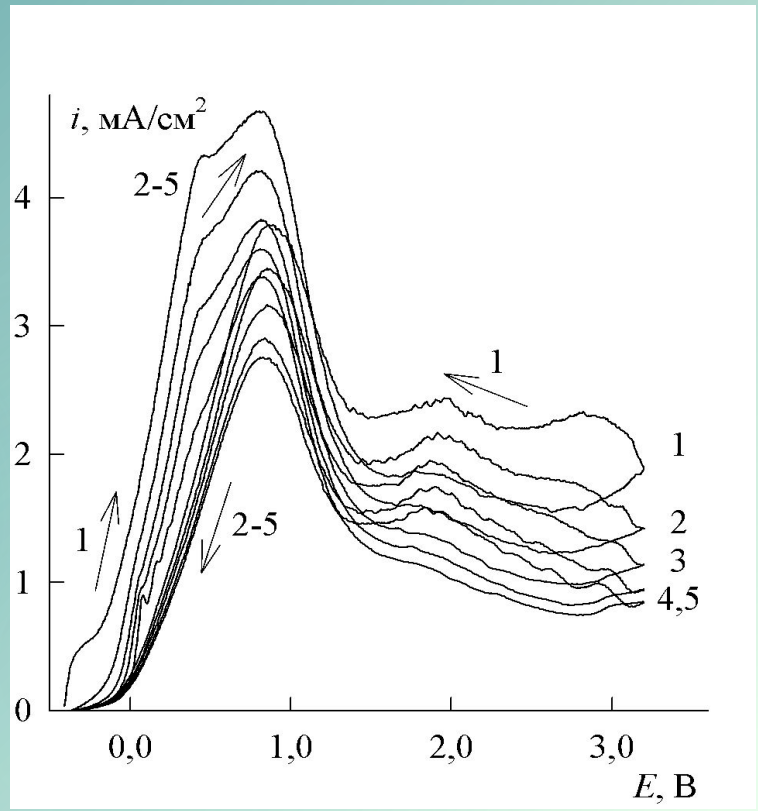
C_{NaF}, М	0	0,005	0,05
$E_{кор}$, В	-0,201 ± 0,014	-0,343 ± 0,001	-0,403 ± 0,002

$$Si + 2H_2O = Si(OH)_2 + 2H^+ + 2e^-,$$

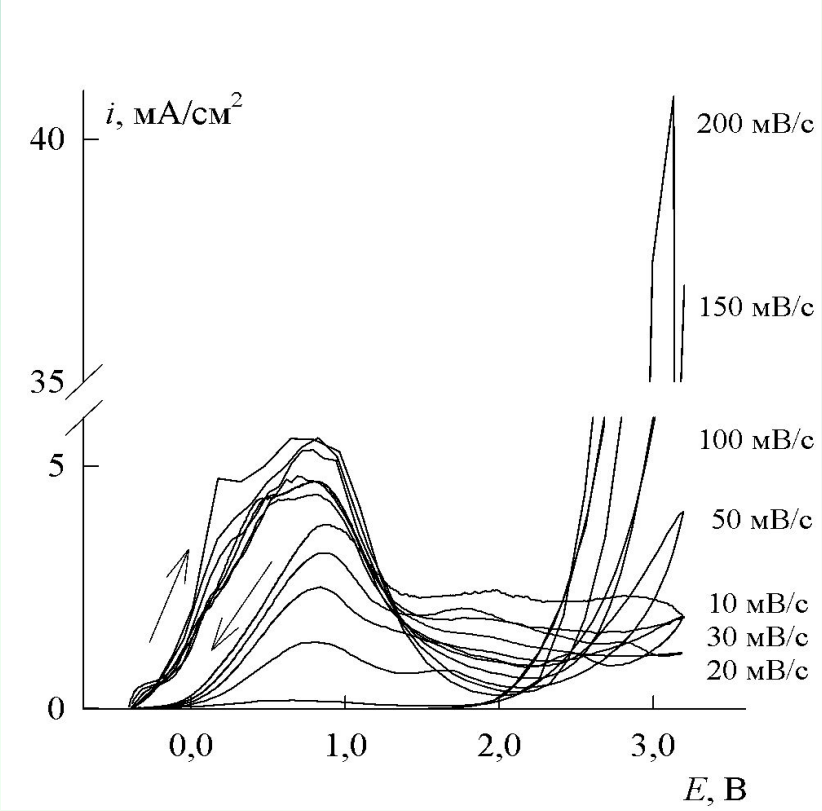
$$H_2 \left\{ \begin{array}{l} Si(OH)_2 + 2H_2O = Si(OH)_4 + H_2, \\ Si(OH)_2 + 2HF = Si(OH)_2F_2 + H_2, \end{array} \right.$$

$$Si(OH)_4 = SiO_2 + 2H_2O$$

Циклические вольтамперограммы Mn_5Si_3-электрода в 0,5 М H_2SO_4 + 0,05 М NaF

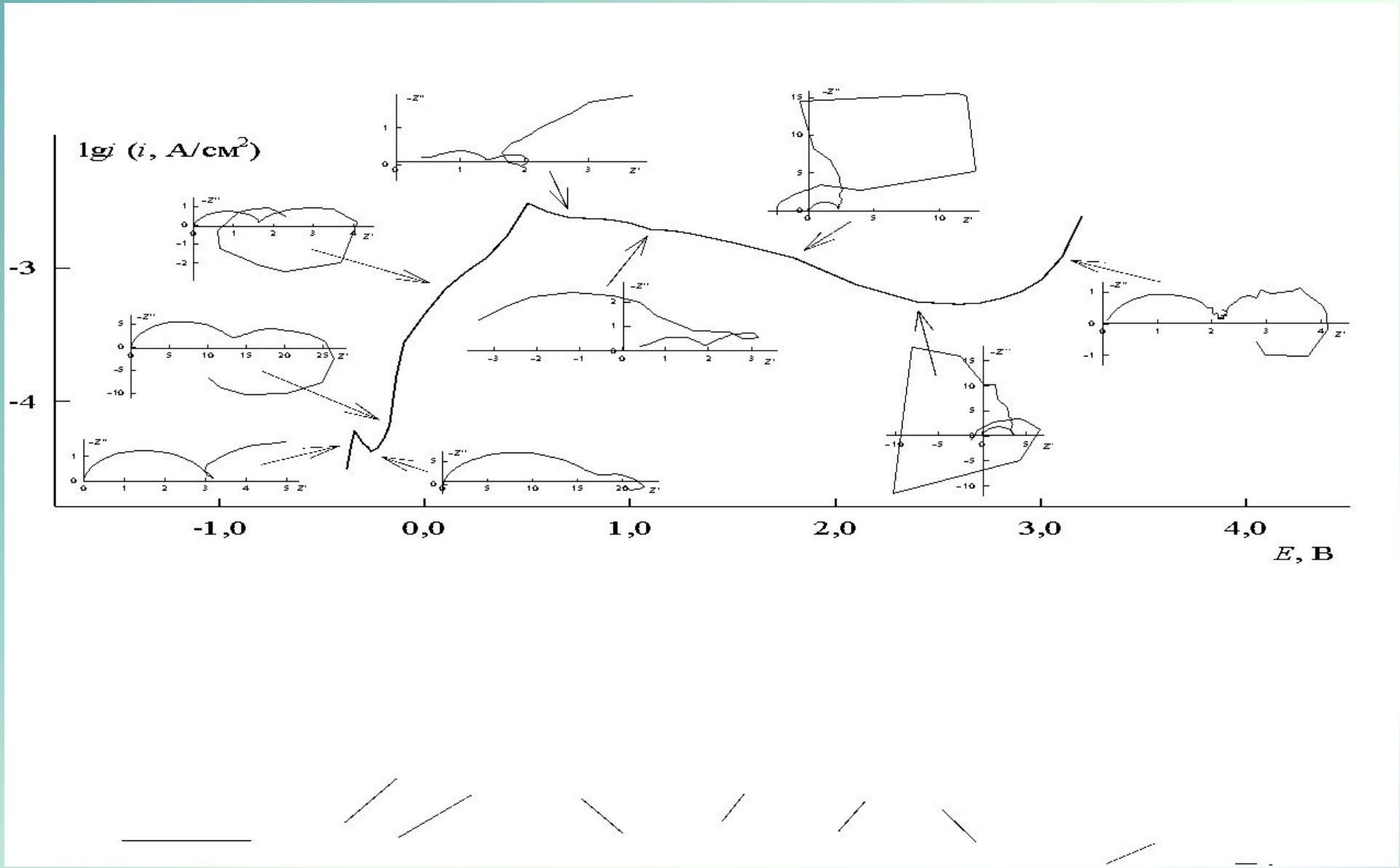


Циклическая вольтамперограмма
Цифры у кривых – номера циклов поляризации

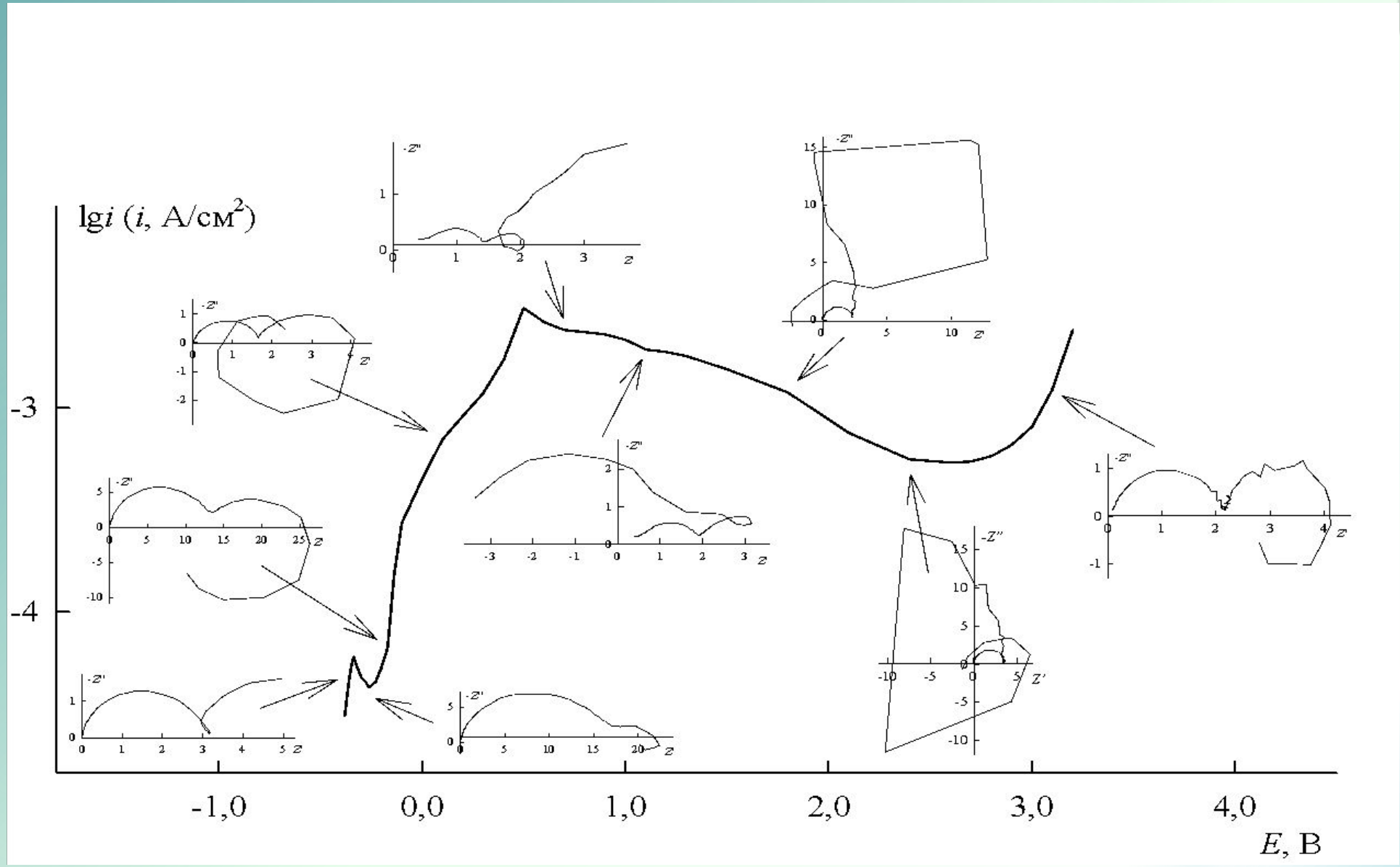


Циклические вольтамперограммы при различных скоростях развертки потенциала

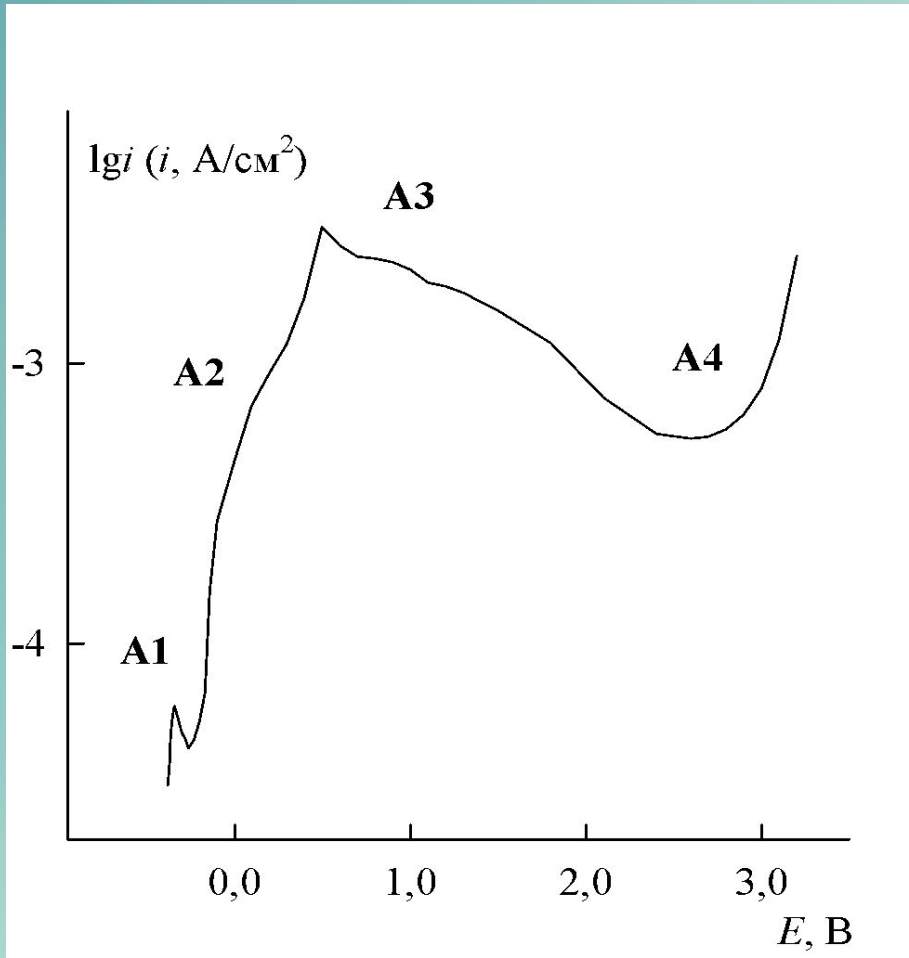
Спектры импеданса Mn_5Si_3-электрода в 0,5 М H_2SO_4 + 0,05 М NaF



Спектры импеданса Mn_5Si_3-электрода в 0,5 М H_2SO_4 + 0,05 М NaF



Анодное поведение Mn_5Si_3-электрода в 0,5 М H_2SO_4 + xNaF



Анодная потенциостатическая кривая Mn_5Si_3-электрода в 0,5 М H_2SO_4 + 0,05 М NaF

Электродные процессы:

A1

$$Mn = Mn^{2+} + 2e^-$$

A2

$$Mn + H_2O = MnO + 2H^+ + 2e^-$$

A3

$$MnO + 2H_2O = Mn_3O_4 + 2H^+ + 2e^-$$
$$2Mn_3O_4 + H_2O = 3Mn_2O_3 + 2H^+ + 2e^-$$

A4

$$Mn_2O_3 + H_2O = 2MnO_2 + 2H^+ + 2e^-$$
$$Mn^{2+} + 2H_2O = MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$$
$$2Mn^{2+} + 3H_2O = Mn_2O_3 + 6H^+ + 2e^-$$

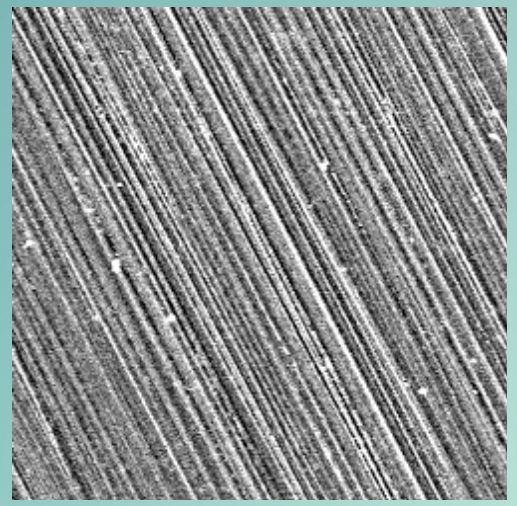
A1-A4

$$Si + 2H_2O = SiO_2 + 4H^+ + 4e^-$$
$$Si + 2HF = SiF_2 + 2H^+ + 2e^-$$
$$2SiF_2 = Si + SiF_4$$
$$SiO_2 + 6HF = H_2SiF_6 + 2H_2O$$
$$SiO(OH)_2 + 2HF = SiF_2(OH)_2 + H_2O$$

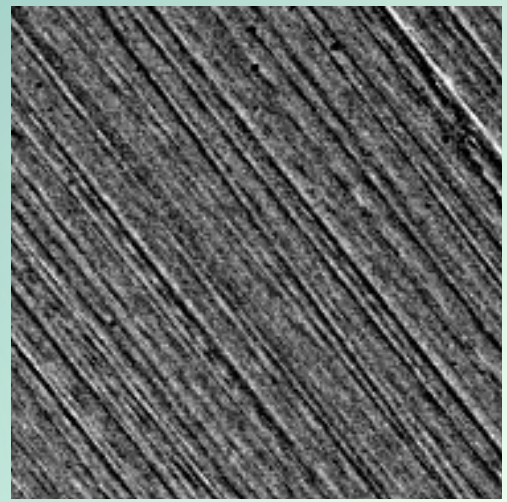
Микрофотографии поверхности Mn_5Si_3-электрода в области пассивации (×700)

Анодное травление

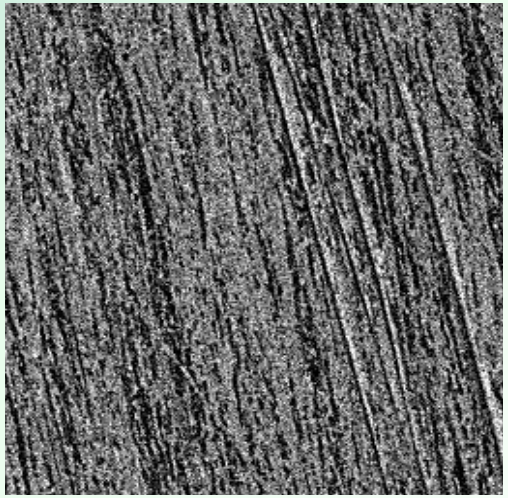
Исходный образец



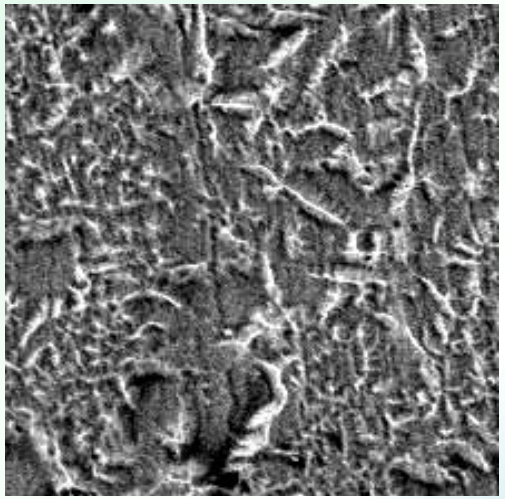
0,5 M H_2SO_4



0,5 M H_2SO_4 + 0,005 M NaF



0,5 M H_2SO_4 + 0,05 M NaF



Выводы:

1. Анодное поведение силицида марганца (Mn_5Si_3) в растворе серной кислоты в области потенциалов от *E* коррозии до *E* перепассивации включительно определяется поверхностной химически стойкой в кислых средах оксидной пленкой. Основу пленки составляет SiO_2 с небольшим содержанием оксидов марганца (MnO, Mn_2O_3, MnO_2).

2. Формирование пассивной пленки на Mn_5Si_3 в растворе серной кислоты осуществляется по линейному закону: константы анодирования составляют 0,68 и 0,37 нм/В для интервалов потенциалов (-0,1 – 0,3) В и (0,5 – 0,9) В соответственно. Толщина оксидной пленки на силициде при этих значениях *E* варьирует в диапазоне (0,5 – 1,2) нм.

3. Перепассивация Mn_5Si_3 в растворе серной кислоты обусловлена окислением металлического компонента сплава, сопровождаемого частичным разрушением оксидной пленки, возрастанием дефектности, ослаблением ее изоляционных свойств.

4. Влияние фторида натрия, вызывающего активацию анодного растворения Mn_5Si_3 в растворе серной кислоты, связано с ослаблением пассивирующего действия кислородсодержащих соединений кремния и оксидов марганца. С ростом концентрации фторида роль металла и продуктов его окисления в кинетике анодных процессов на силициде значительно возрастает. Тем не менее, роль кремния в пассивации Mn_5Si_3 даже в присутствии фторида остается высокой.

5. Активное анодное растворение Mn_5Si_3 во фторидсодержащем электролите обусловлено процессами ионизации металла и окисления кремния; реакция окисления кремния, по-видимому, включает электрохимические и химическую стадии, сопровождается выделением водорода. Пассивное состояние Mn_5Si_3 во фторидсодержащем определяется поверхностной оксидной пленкой, основу которой составляют оксиды металла с небольшим содержанием диоксида кремния. Процесс выделения кислорода на силициде в присутствии фторида характеризуется значительным перенапряжением.

Спасибо за внимание!