

УДК 541.138.2

DOI: 10.17072/2223-1838-2016-3-20-30

**В.В. Пантелеева, А.Б. Шейн, В.И. Кичигин**

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА  
АНОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА СИЛИЦИДАХ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА  
В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ**

*Обобщены и проанализированы основные результаты исследования импеданса анодных процессов на силицидах металлов группы железа ( $FeSi$ ,  $Co_2Si$ ,  $CoSi$ ,  $CoSi_2$  и  $NiSi$ ) в растворах серной кислоты. Обсуждены особенности кинетики и механизмов электродных процессов на силицидах в зависимости от природы металла и концентрации кремния в их составе. Рассмотрено влияние pH и деаэрации электролита на вольтамперные и импедансные характеристики силицидов.*

**Ключевые слова:** силицид железа ( $FeSi$ ); силициды кобальта ( $Co_2Si$ ,  $CoSi$ ,  $CoSi_2$ ); силицид никеля ( $NiSi$ ); анодный процесс; сернокислый электролит; импеданс.

**V.V. Panteleeva, A.B. Shein, V.I. Kichigin**

Perm State University, Perm, Russia

**ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY OF ANODIC PROCESSES ON IRON  
GROUP METAL SILICIDES IN SULFURIC ACID**

*The results of the investigation of the impedance of anodic processes on iron group metal silicides ( $FeSi$ ,  $Co_2Si$ ,  $CoSi$ ,  $CoSi_2$ ,  $NiSi$ ) in sulfuric acid solutions have been summarized and analyzed. The mechanisms and the kinetics of the electrode processes on the silicides depending on the nature of the metal and silicon concentration have been discussed. The influence of pH and de-aeration of the electrolyte on the voltammetric and impedance characteristics of the silicides has been considered.*

**Keywords:** iron silicide ( $FeSi$ ); cobalt silicides ( $Co_2Si$ ,  $CoSi$ ,  $CoSi_2$ ); nickel silicide ( $NiSi$ ); anodic process; sulfuric acid solution; impedance.

## Введение

Силициды металлов группы железа проявляют весьма высокую анодную стойкость [1; 2]. В связи с этим изучение кинетики и механизмов анодных процессов на силицидах переходных металлов и влияния различных факторов на анодное поведение силицидов представляет значительный интерес.

Обширные сведения о коррозионно-электрохимическом поведении силицидов некоторых переходных металлов (железа, кобальта, никеля, марганца и др.) в различных средах приведены в работах [2; 3]. Результаты этих работ были получены с применением методов вольтамперометрии, хроноамперометрии, электронной микроскопии, РФЭС.

Для дальнейшего изучения анодных процессов на силицидах металлов группы железа был использован метод спектроскопии электрохимического импеданса. В настоящей статье рассмотрены основные результаты исследования импеданса анодных процессов на силицидах FeSi, Co<sub>2</sub>Si, CoSi, CoSi<sub>2</sub> и NiSi в недеаэрированных и деаэрированных растворах серной кислоты, проведен их сравнительный анализ.

## Результаты и их обсуждение

Анодные потенциостатические кривые Co<sub>2</sub>Si- и NiSi-электродов в кислом сульфатном электролите [4, 5] в отличие от  $\lg i$ ,  $E$ -кривых FeSi-, CoSi- и CoSi<sub>2</sub>-электродов [6–9] имеют выраженные участки активного растворения и активно-пассивного перехода; в области пассивации и перепассивации расхождение в величинах плотности тока для силицидов уменьшается – значения  $i$  для FeSi, Co<sub>2</sub>Si, CoSi, CoSi<sub>2</sub> и NiSi различаются менее чем на два порядка (на рис. 1 в качестве примера приведены поляризационные кри-

вые моносилицидов железа, кобальта и никеля в недеаэрированном растворе 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Снижение кислотности среды вызывает увеличение тока растворения Co<sub>2</sub>Si- и CoSi<sub>2</sub>-электродов в области активного растворения и в транспассивной области, но приводит к уменьшению тока в области пассивного состояния (рис. 2). Деаэрация растворов (аргон, 2 ч) слабо влияет на вольтамперные характеристики силицидов [4, 9]. Однако зависимость эффекта деаэрирования от pH раствора показывает, что с изменением кислотности раствора изменяется концентрация поверхностных функциональных групп на границе «оксидная пленка – раствор электролита», что влияет на взаимодействие растворенного кислорода с поверхностью электрода и, следовательно, на его вклад в образование пассивирующих поверхностных соединений [9].

Спектры импеданса Co<sub>2</sub>Si и NiSi на комплексной  $Z$ -плоскости при потенциалах активного растворения имеют три дуги окружности: в случае силицида дикобальта все три дуги расположены в емкостной полуплоскости [4], в случае силицида никеля имеются две емкостные полуокружности в области высоких (ВЧ) и низких (НЧ) частот и одна индуктивная дуга при промежуточных частотах (рис. 3). Для объяснения этих спектров импеданса рассмотрены три модели (на рис. 4 приведены эквивалентные схемы для NiSi с элементом постоянной фазы CPE<sub>2</sub> индуктивного типа; в случае Co<sub>2</sub>Si вместо CPE<sub>2</sub> в схему включена емкость [4, 10]): 1) модель трехстадийного процесса окисления металла с адсорбцией двух интермедиатов при отсутствии диффузионных ограничений (рис. 4а); 2) диффузионная модель, учитывающая возможность селективного растворения металла из силицида (рис. 4б); 3) бездиффузионная модель параллельного окисле-

ния металла и кремния (рис. 4в). Расчет параметра  $\chi^2$  для указанных моделей показал [4, 5, 10–12], что наилучшее согласие с экспериментом дают диффузионная модель и модель параллель-

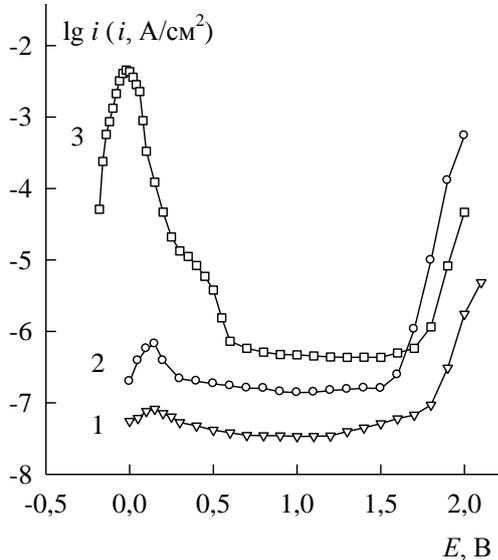


Рис. 1. Анодные потенциостатические кривые в неаэрированном растворе 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 1 – FeSi, 2 – CoSi, 3 – NiSi

Диффузионная модель удовлетворительно описывает спектры импеданса активного анодного растворения  $\text{Co}_2\text{Si}$ - и  $\text{NiSi}$ -электродов во всем исследованном диапазоне частот при всех изученных  $E$ , дает разумные значения коэффициента диффузии селективно растворяющегося металла в поверхностном слое электродов и толщины диффузионной зоны, но эта модель не учитывает процесс окисления кремния [4, 5]. В то же время низкое значение стандартного потенциала для реакции  $\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$  ( $E^\circ = -0,857$  В [13]) и образование рыхлой пленки аморфного диоксида кремния на поверхности  $\text{Co}_2\text{Si}$  и  $\text{NiSi}$  при их длительной анодной поляризации в области активного растворения [11, 12] свидетельствуют об участии кремния в электрохимических превращениях на силицидах в данной области потенциалов. В соответствии с бездиффузионной моделью параллельного окис-

ного окисления металла и кремния – величина  $\chi^2$  для них в 1,5–2,0 раза меньше по сравнению с моделью трехстадийного процесса.

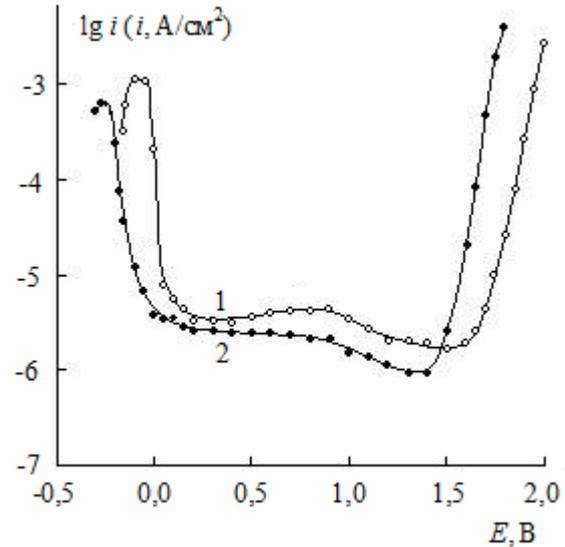


Рис. 2. Анодные потенциостатические кривые  $\text{Co}_2\text{Si}$  в деаэрированных растворах: 1 – 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 – 0,05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,45 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

ления металла и кремния на поверхности силицидов при этих  $E$  одновременно протекают два процесса – ионизация атомов металла с образованием растворимой соли  $\text{Me}^{2+}$  и окисление атомов кремния до  $\text{SiO}_2$ ; в этом случае при анодной поляризации поверхность электродов перемещается, т.к. оба компонента силицидов непрерывно участвуют в электрохимических превращениях [10–12]. Бездиффузионная модель удовлетворительно описывает все полученные для  $\text{Co}_2\text{Si}$ - и  $\text{NiSi}$ -электродов экспериментальные данные и, таким образом, является наиболее вероятной моделью их поведения при изученных значениях  $E$ ; тем не менее диффузионный механизм, возможно, также реализуется в некотором временном интервале. Этому способствует отсутствие компактной, обладающей хорошей адгезией к подложке пленки  $\text{SiO}_2$  на поверхности силицидов.

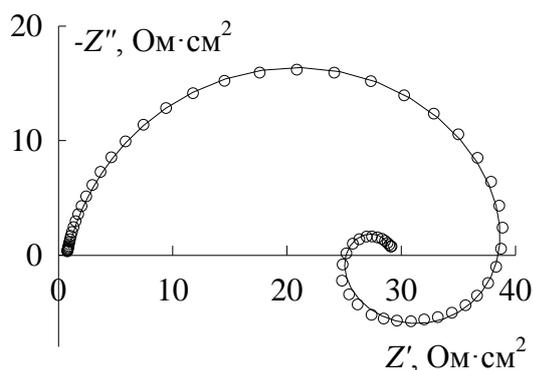


Рис. 3. Экспериментальный (○) и рассчитанный по схеме на рис. 4в (—) спектры импеданса NiSi в недеаэрированном растворе 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при E = -0,10 В

Накопление кислородсодержащих соединений кремния на поверхности Co<sub>2</sub>Si- и NiSi-электродов при селективном растворении металла способствует их пассивации [4, 14]. В пределах переходной области на поляризационной кривой силицида никеля имеется небольшая задержка в изменении тока с потенциалом при E ~ 0,2–0,3 В (рис. 1), в случае силицида кобальта такая задержка отсутствует (рис. 2). Активно-пассивный переход NiSi, по-видимому, связан с процессами окисления и никеля, и кремния, но роль этих процессов в пассивации силицида зависит от величины электродной поляризации: при E > 0,2 В окисляются оба компонента сплава, а до E ≈ 0,2 В преобладает окисление кремния. Вероятно, для Co<sub>2</sub>Si можно предположить такой же маршрут пассивации, как и для NiSi, но со

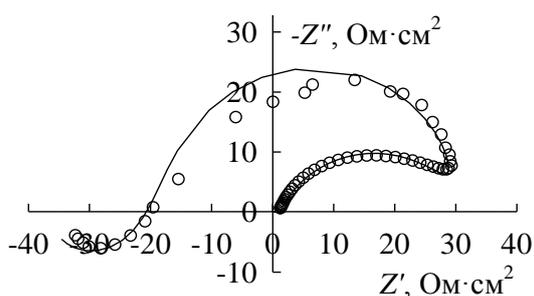


Рис. 5. Экспериментальный (○) и рассчитанный по схеме на рис. 4в (—) спектры импеданса NiSi в недеаэрированном растворе 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при E = 0,04 В

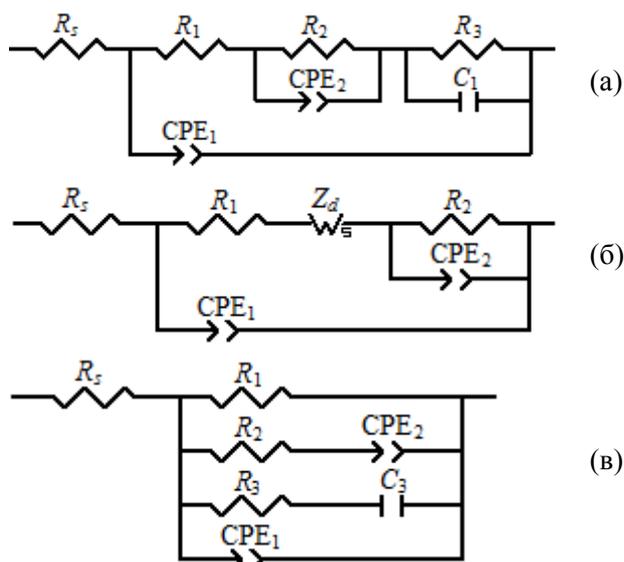


Рис. 4. Эквивалентные электрические схемы для NiSi в области активного анодного растворения (пояснения в тексте)

слабо выраженным на его  $\lg i, E$ -кривой участком образования оксида кобальта. В области активно-пассивного перехода на графиках импеданса Co<sub>2</sub>Si имеются две емкостные дуги [4], на графиках импеданса NiSi – две емкостные дуги при высоких и средних частотах и одна индуктивная НЧ-дуга (рис. 5), которая исчезает при повышении поляризации электрода [14]; низкочастотный предел импеданса силицидов дает отрицательную величину [4, 14]. Значения  $Z' < 0$  являются характерными для пассивирующихся электродов при потенциалах, соответствующих нисходящей ветви поляризационной кривой, на которой  $di/dE < 0$  [15]. В этой области для обоих силицидов выполняется модель на рис. 4в без R<sub>2</sub>CPE<sub>2</sub>-цепочки (при R<sub>1</sub> < 0).

В конце переходной области на спектрах импеданса  $\text{Co}_2\text{Si}$ - и  $\text{NiSi}$ -электродов не отмечаются отрицательные значения действительной составляющей, хотя эти потенциалы также соответствуют нисходящей ветви  $\lg i, E$ -кривой [4, 14]. Последнее, вероятно, может быть обусловлено завершением формирования на поверхности электродов при этих потенциалах пассивирующей пленки, которая в области низких частот дает наибольший вклад в импеданс и таким образом определяет положительное активное сопротивление системы. Не исключено также, что процессы, связанные с пассивацией силицидов в данной области, проявляются при частотах более низких, чем те, которые были достигнуты экспериментально [4, 14], и могут быть обнаружены при  $f < 0,01$  Гц.

В области пассивного состояния и перепассивации спектры импеданса  $\text{Co}_2\text{Si}$ - и  $\text{NiSi}$ -электродов в исследованных растворах имеют однотипный вид и состоят из двух перекрывающихся емкостных полуокружностей; радиус НЧ-

полуокружности значительно превышает радиус ВЧ-полуокружности [4, 16]. Для  $\text{FeSi}$ -,  $\text{CoSi}$ - и  $\text{CoSi}_2$ -электродов получены такие же результаты во всем интервале изученных потенциалов: от  $E$  коррозии до  $E$  перепассивации включительно (рис. 6). Характер изменения спектров импеданса силицидов с ростом величины поляризации одинаков, различие заключается в величине модуля импеданса и степени перекрывания ВЧ- и НЧ-пиков на графиках зависимости фазового угла от логарифма частоты переменного тока ( $\varphi - \lg f$ ) [4, 6–9, 12, 16, 17]. Спектры импеданса силицидов описаны с помощью эквивалентной электрической схемы типа схемы Фойгта, содержащей сопротивление раствора последовательно с двумя параллельными  $RCPE$ -цепочками и моделирующей поведение электродов с поверхностной оксидной пленкой (рис. 7). В схеме на рис. 7 цепочка  $R_1CPE_1$  с меньшей временной константой  $\tau_1$  соответствует границе оксид/электролит, цепочка  $R_{ox}CPE_{ox}$  с большей временной константой  $\tau_{ox}$  – оксидной пленке [18].

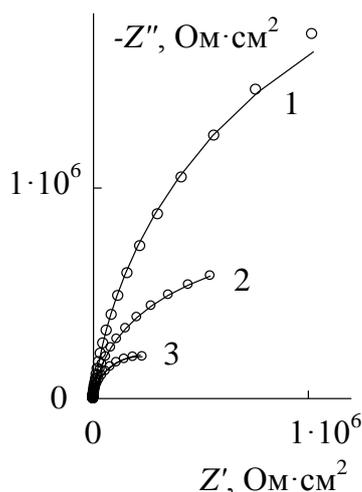


Рис. 6. Экспериментальные (○) и рассчитанные по схеме на рис. 7 (—) спектры импеданса в недеаэрированном растворе 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $E = 1,1$  В: 1 –  $\text{FeSi}$ , 2 –  $\text{CoSi}$ , 3 –  $\text{NiSi}$

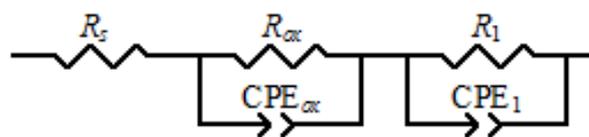


Рис. 7. Эквивалентная электрическая схема для  $\text{FeSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{Si}$ ,  $\text{CoSi}$ ,  $\text{CoSi}_2$  и  $\text{NiSi}$  в растворах серной кислоты при потенциалах пассивного состояния

Для всех изученных силицидов отмечается антибатность  $\lg R_{ox}, E$ - и  $\lg \tau_{ox}, E$ - и  $\lg i, E$ -кривых и отсутствие четкой связи между  $\lg R_1, E$ - и  $\lg \tau_1, E$ - и  $\lg i, E$ -кривыми [4, 6–9, 12, 16, 17]. Из этого следует (с учетом малого вклада  $R_1 CPE_1$ -цепочки в полный импеданс систем), что фактором, обуславливающим высокое химическое сопротивление силицидов в растворах серной кислоты в области пассивного состояния, является поверхностная оксидная пленка. Максимальная величина  $R_{ox}$  в середине пассивной области для FeSi (характеризуется наибольшей анодной стойкостью из исследованных силицидов) [6] более чем на порядок превышает  $R_{ox}$  для  $Co_2Si$  (обладает наименьшей анодной стойкостью) [4], т.е. барьерные

свойства оксидных пленок на силицидах заметно различаются. На зависимостях  $\lg \tau_{ox}$  от  $E$  при выходе из области пассивного состояния наблюдаются небольшие максимумы (рис. 8). Этот рост  $\tau_{ox}$  может быть связан с увеличением емкости оксидного слоя, обусловленным повышением дефектности структуры оксида, с чем, вероятно, и связан переход в транспассивное состояние. Максимум зависит от природы силицида – высокий максимум  $\tau_{ox}$  вблизи  $E$  перепассивации наблюдается для силицидов кобальта (в особенности для  $Co_2Si$ ) [4, 7–9, 12, 17]; для силицидов железа и никеля этот максимум выражен слабее [6, 12, 16, 17]. В растворе с меньшей кислотностью максимумы выражены в большей степени [4, 9].

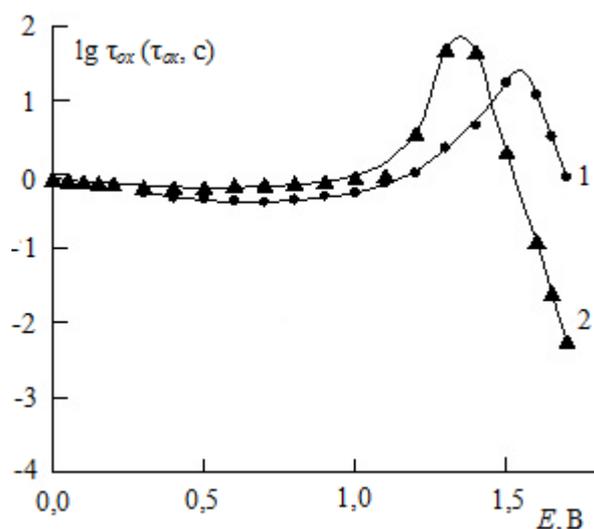


Рис. 8. Зависимости логарифма временной константы  $\tau_{ox}$  от потенциала  $Co_2Si$  в деаэрированных растворах: 1 – 0,5 М  $H_2SO_4$ , 2 – 0,05 М  $H_2SO_4$  + 0,45 М  $Na_2SO_4$

Основу оксидных пленок на FeSi,  $Co_2Si$ , CoSi,  $CoSi_2$  и NiSi составляет диоксид кремния с небольшим содержанием оксидов металлов; оксиды металлов обуславливают различие свойств пленок и характеристик границы оксид/раствор. Зависимость толщины  $d$  пленок (рассчитанной из величин емкости оксидных пленок) на поверхности FeSi-, CoSi- и  $CoSi_2$ -электродов от потенциала имеет два линейных участка (рис. 9): при не-

больших анодных поляризациях ( $\Delta E < 0,3$  В) константы анодирования  $K$  в растворе 0,5 М  $H_2SO_4$  составляют 0,63 нм/В для FeSi, 0,77 нм/В для CoSi и 0,95 нм/В для  $CoSi_2$ ; в области пассивации константы  $K$  для FeSi,  $Co_2Si$ , CoSi,  $CoSi_2$  и NiSi равны соответственно 0,33, 0,14, 0,28, 0,30 и 0,24 нм/В [4, 6–9, 12, 16, 17]. Полученные значения  $K$  для силицидов значительно меньше констант анодирования для соответствующих ме-

таллов в пассивной области (железа – 1,3 нм/В для двухслойной пленки в 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [19] и никеля – 1,7 нм/В для внутреннего кристаллического слоя оксидной пленки в 0,05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [20]) и близки к  $K$  для кремния (0,4 – 0,7 нм/В [21]). В серноокислом электролите с меньшей кислотностью отмечается более быстрый рост оксидной пленки – для  $\text{CoSi}_2$  величина  $K$  в 0,05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,45 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  составляет 1,58 и 0,46 нм/В на первом и втором участках соответственно [9]. Последнее, по-видимому, обусловлено тем, что скорость химического растворения  $\text{SiO}_2$  минимальна в растворах с  $\text{pH} \sim 2-3$  [22]. Кроме того, если в оксидной пленке кроме  $\text{SiO}_2$  присутствуют оксиды металла, то понижение  $\text{pH}$  также должно приводить к увеличению скорости химического растворения оксида.

Удельное сопротивление  $\rho$  материала оксидных пленок на  $\text{FeSi}$ ,  $\text{CoSi}$  и  $\text{NiSi}$ , сформирован-

ных на их поверхности в растворе серной кислоты, найденное из  $R_{ox}$ , составляет  $\rho \sim 10^{12} - 10^{13}$  Ом·см и принимает максимальные значения примерно в середине пассивной области (рис. 9); рост удельного сопротивления с повышением поляризации электродов свидетельствует о повышении барьерных свойств оксидных слоев [6, 12, 16, 17]. Сравнительно невысокие значения  $\rho$  (характерные для дефектного диоксида кремния) материала оксидных пленок на силицидах по сравнению с  $\rho$  для  $\text{SiO}_2$  на кремнии обусловлены прежде всего включением в состав пленок наряду с диоксидом кремния оксидов металлов, повышающих его проводимость (удельное сопротивление оксидов металлов группы железа не превышает значения  $\sim 10^8$  Ом·см [23, 24]). Следует также учесть, что на  $\rho$  влияет не только состав, но и дефектность пленок.

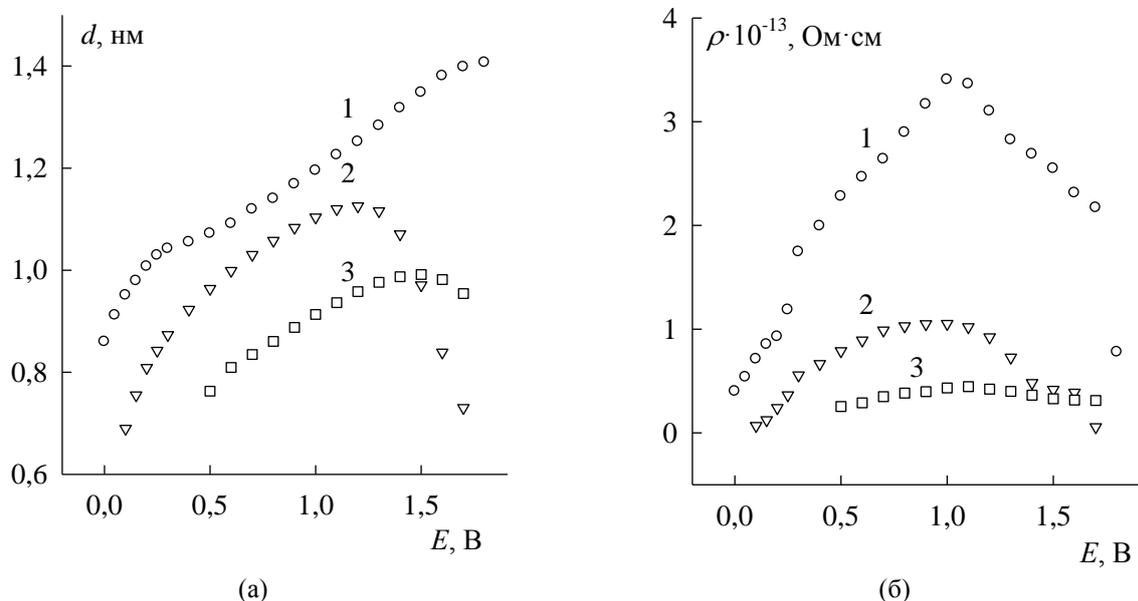


Рис. 9. Зависимость толщины (а) и удельного сопротивления (б) оксидных пленок от потенциала в недеаэрированном растворе 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на: 1 –  $\text{FeSi}$ , 2 –  $\text{CoSi}$ , 3 –  $\text{NiSi}$

Перепассивация силицидов обусловлена частичным разрушением оксидной пленки, возрастанием дефектности оксида, следствием чего

может быть повышение проводимости оксида, и др. [4, 9, 12].

### Заключение

Применение метода импедансной спектроскопии к исследованию анодного поведения силицидов металлов группы железа в растворах серной кислоты позволяет детально рассмотреть механизмы парциальных процессов окисления металла и кремния в составе силицидов, разделить вклады металла и неметалла в кинетику анодных процессов на их поверхности. Получен ряд новых результатов, касающихся процессов селективного растворения металла из подрешетки в силициде и закономерностей формирования пассивных пленок на силицидах; в частности, получены данные о толщине, удельном сопротивлении, постоянной роста, степени однородности оксидных пленок на силицидах.

### Библиографический список

1. Княжева В.М., Бабич С.Г., Колотыркин В.И., Кожевников В.Б. Металлоподобные соединения переходных металлов – новый класс коррозионно-стойких материалов и защитных покрытий // Защита металлов. 1991. Т. 27, № 4. С. 603–616.
2. Шеин А.Б. Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов. Пермь, Перм. гос. ун-т, 2009. 269 с.
3. Шеин А.Б. Коррозионно-электрохимическое поведение силицидов металлов триады железа в различных электролитах // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46, № 4. С. 403–413.
4. Кичигин В.И., Шеин А.Б. Электрохимическая импедансная спектроскопия анодных процессов на  $\text{Co}_2\text{Si}$ -электроде в растворах серной кислоты // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т.48, № 2. С. 251–258.
5. Пантелеева В.В., Шеин А.Б., Кичигин В.И. Импеданс  $\text{NiSi}$ -электрода в серной кислоте в области активного анодного растворения // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т.49, № 5. С. 533–539.
6. Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Импеданс анодных процессов на  $\text{FeSi}$ -электроде в растворе серной кислоты // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2013. Т.56, № 10. С. 48–52.
7. Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Импеданс анодных процессов на  $\text{CoSi}$ -электроде в растворе серной кислоты // Вестник Пермского университета. Химия. 2011. Вып.3(3). С. 15–25.
8. Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Импеданс  $\text{CoSi}$ -электрода в растворе серной кислоты // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2012. Т. 55, № 7. С. 35–39.
9. Кичигин В.И., Шеин А.Б. Электрохимическая импедансная спектроскопия анодных процессов на дисилициде кобальта в растворах серной кислоты // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т.47, № 2. С. 218–224.
10. Кичигин В.И., Шеин А.Б. Анодное поведение  $\text{Co}_2\text{Si}$ -электрода. Уточненная модель селективного растворения кобальта // Вестник Пермского университета. Сер. Химия. 2013. № 3(11). С. 22–26.
11. Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Импеданс  $\text{NiSi}$ -электрода в сернокислом электролите. Уточненная модель активного анодного растворения // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т.17, № 2. С. 201–207.
12. Пантелеева В.В. Анодные процессы на моносилицидах металлов триады железа в кислых средах: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Воронеж, 2014. 16 с.

13. *Справочник по электрохимии* / под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
14. Пантелеева В.В., Шейн А.Б., Кичигин В.И. Импеданс NiSi-электрода в растворе серной кислоты в области активно-пассивного перехода // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2014. Т. 50, № 4. С. 374–380.
15. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications* / Ed. by E. Barsoukov and J.R. Macdonald. John Wiley & Sons, 2005. 595 p.
16. Пантелеева В.В., Шейн А.Б., Кичигин В.И. Импеданс NiSi-электрода в растворе серной кислоты в области пассивного и транспассивного состояния // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2014. Т. 50, № 6. С. 665–672.
17. Пантелеева В.В., Шейн А.Б. Рост анодных оксидных пленок на моносилцидах металлов триады железа в сернокислом электролите // *Электрохимия*. 2014. Т. 50, № 11. С. 1152–1159.
18. Пантелеева В.В. Анодные процессы на моносилцидах металлов триады железа в кислых средах: дисс. ... канд. хим. наук. Пермь, 2014. 174 с.
19. Сухотин А.М., Дуденкова Л.А., Питленко В.И., Шлепаков М.Н. Комплексное физико-электрохимическое исследование строения пассивирующих пленок на Fe, Cr, Co // Доклад на VI Всесоюзной конференции по электрохимии. ВИНТИ. 1982. Т.3. С. 136.
20. Scherer J., Ocko V.M., Magnussen O.M. Structure, dissolution, and passivation of Ni(111) electrodes in sulfuric acid solution: an in situ STM, X-ray scattering, and electrochemical study // *Electrochim. Acta*. 2003. V.48, № 9. P. 1169–1191.
21. Schultze J.W., Lohrengel M.M. Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research // *Electrochim. Acta*. 2000. Vol. 45, № 15–16. P. 2499–2513.
22. Duval Y., Mielczarski J.A., Pokrovsky O.S., Mielczarski E., Ehrhardt J.J. Evidence of the Existence of Three Types of Species at the Quartz – Aqueous Solution Interface at pH 0-10: XPS Surface Group Quantification and Surface Complexation Modeling // *J. Phys. Chem. B*. 2002. V. 106, № 11. P. 2937 – 2945.
23. Лазарев В.Б., Красов В.Г., Шаплыгин И.С. Электропроводность окисных систем и пленочных структур. М.: Наука, 1978. 168 с.
24. Разина Н.Ф. Окисные электроды в водных растворах / Ин-т органического катализа и электрохимии АН КазССР. Алма-Ата: Наука, 1982. 160 с.

#### References

1. Knyazheva, V.M., Babich, S.G., Kolotykin, V.I. and Kozhevnikov, V.B. (1991), “Metallides of transition metals as a new class of corrosion resistant materials and coatings”, *Zashchita metallov*, vol. 27, no. 4, pp. 603 – 616.
2. Shein, A.B. (2009), *Elektrokhimiya silitsidov i germanidov perekhodnykh metallov* [Electrochemistry of transition metal silicides and germanides], Perm. gos. un-t, Perm', Russia.
3. Shein, A.B. (2010), “Corrosion and electrochemical behavior of iron group metal silicides in different electrolytes”, *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov*, vol. 46, no. 4, pp. 403 – 413.
4. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2012), “Electrochemical impedance spectroscopy of anodic processes on Co<sub>2</sub>Si-electrode in sulfuric acid solu-

- tions”, *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov*, vol. 48, no. 2, pp. 251 – 258.
5. Panteleeva, V.V., Shein, A.B. and Kichigin, V.I. (2013), “Impedance of NiSi-electrode in the active dissolution range of potentials”, *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov*, vol. 49, no. 5, pp. 533 – 539.
  6. Panteleeva, V.V. and Shein, A.B. (2013), “Impedance of anodic processes on FeSi-electrode in sulfuric acid solution”, *Izvestiya VUZov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, vol. 56, no. 10, pp. 48 – 52.
  7. Panteleeva, V.V. and Shein, A.B. (2011), “ Impedance of anodic processes on CoSi-electrode in sulfuric acid solution”, *Vestnik Permskogo universiteta. Khimiya*, no.3(3), pp. 15 – 25.
  8. Panteleeva, V.V. and Shein, A.B. (2012), “ Impedance of CoSi-electrode in sulfuric acid solution”, *Izvestiya VUZov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, vol. 55, no. 7, pp. 35 – 39.
  9. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2011), “ Electrochemical impedance spectroscopy of anodic processes on cobalt disilicide in sulfuric acid solutions”, *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov*, vol. 47, no. 2, pp. 218 – 224.
  10. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2013), “Anodic behavior of Co<sub>2</sub>Si-electrode. The corrected model of selective cobalt dissolution”, *Vestnik Permskogo universiteta. Ser. Khimiya*, no. 3(11), pp. 22-26.
  11. Panteleeva, V.V. and Shein, A.B. (2015), “Impedance of NiSi-electrode in sulfuric acid solution. The corrected model of anodic dissolution”, *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, vol.17, no. 2, pp. 201 – 207.
  12. Panteleeva, V.V. (2014), “Anodic processes on iron group metal monosilicides in acidic solutions”, Abstract of candidate dissertation, Chemistry, VSU, Voronezh, Russia.
  13. Sukhotin, A.M. (ed.) (1981), *Spravochnik po elektrokhemii* [Electrochemical Handbook], Khimiya, Leningrad, Russia.
  14. Panteleeva, V.V., Shein, A.B. and Kichigin, V.I. (2014), “Impedance of NiSi-electrode in sulfuric acid solution in the range of active-to-passive transition”, *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov*, vol. 50, no. 4, pp. 374 – 380.
  15. Barsoukov, E. and Macdonald, J.R. (ed.) (2005), *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, John Wiley & Sons, New Jersey, USA.
  16. Panteleeva, V.V., Shein, A.B. and Kichigin, V.I. (2014), “Impedance of NiSi-electrode in sulfuric acid solution in the range of passive and transpassive state”, *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov*, vol. 50, no. 6, pp. 665–672.
  17. Panteleeva, V.V. and Shein, A.B. (2014), “The growth of anodic oxide films on iron group metal monosilicides in sulfuric acid solution”, *Elektrokhemiya*, vol. 50, no. 11, pp. 1152 – 1159.
  18. Panteleeva, V.V. (2014), “Anodic processes on iron group metal monosilicides in acidic solutions”, Thesis of candidate dissertation, Chemistry, PSU, Perm’, Russia.
  19. Sukhotin, A.M., Dudenkova, L.A., Pitlenko, V.I. and Shlepakov, M.N. (1982), “Complex physical and electrochemical study of the structure of the passive films on Fe, Cr, Co”, *Doklad na VI Vsesoyuznoi konferentsii po elektrokhemii. VINITI*, vol. 3, p. 136.
  20. Scherer, J., Ocko, B.M. and Magnussen, O.M. (2003), “Structure, dissolution, and passivation of Ni(111) electrodes in sulfuric acid solution: an in

- situ STM, X-ray scattering, and electrochemical study”, *Electrochim. Acta*, vol. 48, no. 9, pp. 1169 – 1191.
21. Schultze, J.W. and Lohrengel, M.M. (2000), “Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research”, *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 15 – 16, pp. 2499–2513.
22. Duval, Y., Mielczarski, J.A., Pokrovsky, O.S., Mielczarski, E. and Ehrhardt, J.J. (2002), “Evidence of the Existence of Three Types of Species at the Quartz – Aqueous Solution Interface at pH 0-10: XPS Surface Group Quantification and Surface Complexation Modeling”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 11, pp. 2937 – 2945.
23. Lazarev, V.B., Krasov, V.G. and Shaplygin, I.S. (1987), *Elektroprovodnost' okisnykh sistem i plenochnykh struktur* [The electrical conductivity of the oxide systems and film structures], Nauka, Moscow, Russia.
24. Razina, N.F. (1982), *Okisnye elektrody v vodnykh rastvorakh* [Oxide electrodes in water solutions], Nauka, Alma-Ata, Kazakhstan.

Поступила в редакцию 19.09.2016 г.

#### Об авторах

Пантелеева Виктория Вячеславовна,  
кандидат химических наук  
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.  
vikpant@mail.ru

Шеин 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

Кичигин Владимир Иванович,  
кандидат химических наук, старший научный  
сотрудник кафедры физической химии  
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.  
kichigin@psu.ru

#### About the authors

Panteleeva Viktoriya Vyacheslavovna,  
candidate of chemistry,  
Perm State University  
614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia.  
vikpant@mail.ru

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

Kichigin Vladimir Ivanovich,  
candidate of chemistry,  
Department of physical chemistry  
Perm State University  
614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia.  
kichigin@psu.ru

#### Информация для цитирования

Пантелеева В.В., Шеин А.Б., Кичигин В.И. Спектроскопия электрохимического импеданса анодных процессов на силицидах металлов группы железа в растворах серной кислоты // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2016. Вып. 3(23). С. 20–30. DOI: 10.17072/2223-1838-2016-3-20-30.

Panteleeva V.V., Shein A.B., Kichigin V.I. *Spektroskopiya elektrokhimicheskogo impedansa anodnykh proessov na silitsidakh metallov gruppy zheleza v rastvorakh sernoi kisloty* [Electrochemical impedance spectroscopy of anodic processes on iron group metal silicides in sulfuric acid solutions] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. CHEMISTRY. 2016. № 3(23). P. 20–30. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2016-3-20-30.