

## ИМПЕДАНС NiSi-ЭЛЕКТРОДА В СЕРНОКИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ. УТОЧНЕННАЯ МОДЕЛЬ АКТИВНОГО АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ

© 2015 В. В. Пантелеева, А. Б. Шеин

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

*e-mail: ashein@psu.ru*

Поступила в редакцию 16.03.2015 г.

**Аннотация.** Активное анодное растворение NiSi в растворах 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + (0.005—0.05) М NaF связано с реакциями ионизации никеля до Ni<sup>2+</sup> и окисления кремния до SiO<sub>2</sub>. Введение фторида натрия в раствор повышает скорость растворения никеля и снижает скорость окисления кремния. Кинетика суммарного процесса окисления NiSi определяется реакцией окисления никеля.

**Ключевые слова:** силицид никеля NiSi, анодное растворение, окисление, сернокислый электролит, фторид натрия, импеданс.

### ВВЕДЕНИЕ

Установление кинетических закономерностей анодного растворения сплавов является одним из центральных вопросов в электрохимии [1—3]. В рамках данного направления достаточно широко изучено поведение металлических систем [1, 2]; металлоподобные соединения исследованы в меньшей степени [3]. Электрохимическое поведение металлоподобных соединений неоднозначно. Роль металлического и неметаллического компонентов данных материалов в кинетике электродных процессов изменяется в зависимости от природы и концентрации металла и неметалла в соединении, рН и состава среды и других факторов. В полной мере это относится к силицидам переходных металлов — важному и обширному классу соединений, которые благодаря технически важным свойствам (жаро-, износо- и коррозионной стойкости, повышенной тепло- и электропроводности, тугоплавкости, твердости, устойчивости к резким многократным теплосменам) находят широкое применение в металлургии, химии, машиностроении, энергетике, полупроводниковой технике [4—6]. Представляет значительный интерес исследование электрохимических характеристик силицидов переходных металлов в электролитах различного состава (в зависимости от воздействия его компонентов на составляющие сплавов).

Цель настоящей работы — установить механизм активного анодного растворения моносилицида никеля в сернокислом электролите, содержащем переменное количество фторида натрия, выяснить роль компонентов сплава в кинетике анодных процессов.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анодные потенциостатические кривые и спектры импеданса NiSi-электрода в растворах 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + (0.005—0.05) М NaF в области активного растворения приведены в работах [7, 8]. Спектры импеданса силицида никеля удовлетворительно описаны в предположении о селективном растворении никеля через две последовательные одноэлектронные стадии переноса заряда с адсорбцией промежуточного вещества, сопровождаемом твердофазной диффузией никеля в силициде [7, 8]. Однако подход, использованный в [7], содержит допущение, что в области активного растворения в электрохимических процессах на NiSi участвует только никель, а кремний ведет себя как абсолютно инертный в электрохимическом отношении компонент сплава. В то же время, учитывая низкое значение стандартного потенциала для реакции SiO<sub>2</sub> + 4H<sup>+</sup> + 4e<sup>-</sup> = Si + 2H<sub>2</sub>O (E<sup>0</sup> = -0.857 В [9]), можно полагать, что в исследованной области потенциалов кремний электрохимически неустой-

чив и подвергается окислению с образованием малорастворимого в кислых средах оксида —  $\text{SiO}_2$ . Образование на поверхности  $\text{NiSi}$  при его длительной (2 ч) анодной поляризации в растворе 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в области активного растворения рыхлой пленки аморфного диоксида кремния подтверждает данное предположение. Анализ импеданса  $\text{NiSi}$ -электрода в рамках модели, учитывающей одновременное селективное растворение никеля, сопровождаемое твердофазной диффузией никеля в силициде, и окисление кремния [8], показал, что введение в эквивалентную схему дополнительных параметров, отражающих окисление кремния, не дает существенного улучшения точности описания экспериментальных спектров импеданса силицида и, кроме того, приводит к трудно объяснимым изменениям других параметров схемы.

Покажем, что имеется еще механизм, весьма вероятный для силицида никеля, который приводит к графикам импеданса, представленным в работах [7, 8].

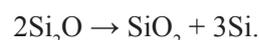
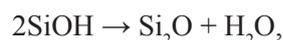
Известно, что спектры импеданса  $\text{Ni}$ -электрода в области активного растворения в сернокислых растворах содержат одну емкостную дугу при высоких частотах и одну индуктивную дугу при низких частотах [10, 11]. Проведенные нами измерения импеданса  $\text{Ni}$ -электрода в 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в области потенциалов активного растворения согласуются с этими результатами. Вероятно, появление емкостной дуги в области низких частот на спектрах импеданса  $\text{NiSi}$ -электрода можно связать с окислением кремния.

Общая эквивалентная электрическая схема для анодного процесса на  $\text{NiSi}$ , включающего ионизацию атомов никеля с образованием растворимой соли  $\text{Ni}^{2+}$  и окисление атомов кремния до  $\text{SiO}_2$ , будет представлять параллельное соединение импеданса анодного растворения никеля  $Z_{\text{Ni}}$  и импеданса окисления кремния  $Z_{\text{Si}}$  (рис. 1а). В схеме на рис. 1б

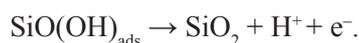
вместо емкости двойного электрического слоя  $C_1$  используется элемент постоянной фазы  $\text{CPE}_1$ , который точнее описывает процесс заряжения двойного слоя на неоднородной поверхности твердого электрода.

Импеданс активного растворения никеля  $Z_{\text{Ni}}$  будем представлять цепочкой, в которой последовательно с сопротивлением переноса заряда включено параллельное соединение сопротивления и индуктивности (тождественным этой цепочке является параллельное соединение сопротивления и последовательной  $RL$ -цепочки). Как и в работе [7], вместо индуктивности будет использоваться распределенный элемент —  $\text{CPE}$ .

Механизм электрохимического окисления кремния до  $\text{SiO}_2$  полностью не выяснен. Согласно [12], процесс на  $\text{Si}$ -электроде включает одну электрохимическую стадию и две химические стадии:



Отмечается, что в качестве промежуточных частиц возможно участие кремния не только в степени окисления +1, но и +2 и +3 [12], то есть, по-видимому, возможен механизм:



Последний механизм вполне вероятен для образования диоксида кремния на силицидах, так как в этом случае в поверхностном слое электрода нет сплошной сетки связей  $\text{Si-Si}$ .

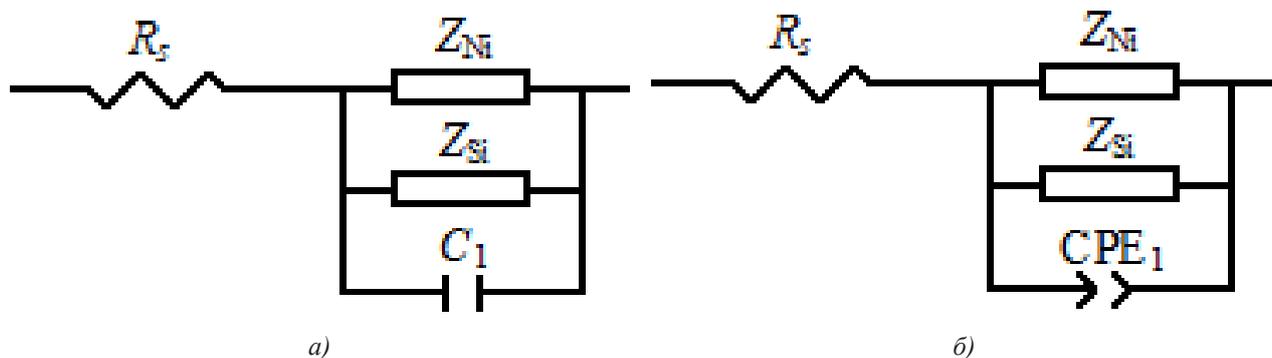


Рис. 1. Общий вид эквивалентных электрических схем для двух параллельных фарадеевских процессов

В процессе роста пленки диоксида кремния через пленку должны мигрировать катионы или анионы. При анодировании кремния ионную проводимость пленки обеспечивает миграция кислородсодержащих частиц ( $\text{OH}^-$  или  $\text{O}^{2-}$ ) к границе раздела кремний/оксид [12]. В случае NiSi, как указано выше, образуется рыхлая, пористая, плохо сцепленная с подложкой пленка  $\text{SiO}_2$ , почти не препятствующая протеканию электрохимических реакций на электроде под пленкой. Поэтому в случае NiSi-электрода в области активного растворения нет необходимости рассматривать влияние процессов миграции ионов в пленке.

Фарадеевский импеданс для двухстадийного процесса образования  $\text{SiO}_{\text{ads}}$  рассматривался в работе [13]. Он может быть представлен параллельным соединением двух последовательных RC-цепочек (разомкнутая для постоянного тока схема). Аналогично, для четырехстадийного процесса

образования нерастворимого  $\text{SiO}_2$  эквивалентная схема (без учета двойнослойного импеданса) будет представлять собой параллельное соединение четырех последовательных RC-цепочек. Если в последовательности стадий имеются двухэлектронные стадии или электрохимическая и химические стадии, число RC-цепочек может уменьшиться. Таким образом, в общем случае эквивалентная схема для механизма Б может иметь вид, как на рис. 2а. В этой схеме:  $R_s$  — сопротивление раствора;  $R_1$ ,  $R_2$  и  $L_1$  — элементы, отвечающие реакции растворения никеля;  $R_p$ ,  $C_i$  ( $i = 3-6$ ) — элементы, отвечающие реакции образования  $\text{SiO}_2$ . Если постоянные времени  $R_i C_i$  различаются незначительно, четыре RC-цепочки приближенно можно заменить одной (рис. 2б). Эквивалентная схема на рис. 2б является простейшей схемой, которая может описать две емкостные дуги и одну индуктивную дугу на графиках импеданса NiSi-электрода [7].

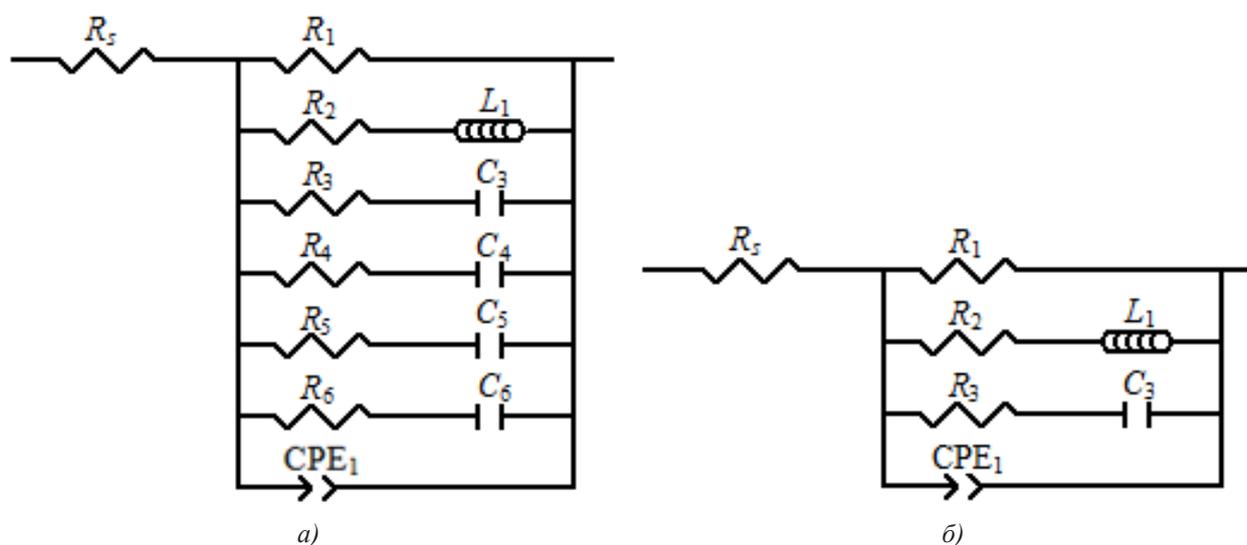


Рис. 2. Эквивалентные электрические схемы для NiSi в 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в области активного анодного растворения

Применение нелинейного метода наименьших квадратов (программа ZView2) показало, что эквивалентная схема на рис. 2б хорошо описывает экспериментальные спектры импеданса во всем изученном диапазоне частот. Пример сопоставления экспериментального и рассчитанного спектров импеданса приведен на рис. 3 (вместо индуктивности использован элемент CPE). Значения  $\chi^2$  составляют  $(4-60) \cdot 10^{-5}$ . Величины параметров эквивалентной схемы приведены в табл. 1.

Анализ  $E$ ,  $\lg(1/R_i)$ -кривых, где  $R_i$  — поляризационные сопротивления процессов окисления никеля  $R_p = (R_1 \cdot R_2)/(R_1 + R_2)$  и кремния  $R_3$  (табл. 1),

показывает, что для  $R_p$  и  $R_3$  в диапазоне потенциалов от  $-0.14$  до  $-0.06$  В получается тафелевская зависимость с наклонами 107 и 67 мВ соответственно (то есть близко к наклону стационарной поляризационной кривой, равному 90 мВ [7]); кроме того, значения  $1/R_p$  больше значений  $1/R_3$ . Следовательно, кинетика суммарной анодной реакции окисления NiSi-электрода в области активного растворения определяется реакцией окисления никеля.

Для моделирования спектров импеданса NiSi-электрода в растворах 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + (0.005—0.05) М NaF в области активного растворения [8] также

может быть использована эквивалентная схема на рис. 2б. Вероятно, при невысоких анодных поляризациях (при  $E \leq -0.08$  В) низкочастотная полукруглость емкостного типа на графиках импеданса NiSi имеется, но она не обнаруживается в измеряемом диапазоне частот и могла бы проявиться при более низких частотах ( $f < 0.005$  Гц). Экспериментальный и рассчитанный по схеме на рис. 2б

спектры импеданса силицида никеля представлены на рис. 4. Значения  $\chi^2$  для области потенциалов от  $-0.06$  до  $0.04$  В составляют  $(1-9) \cdot 10^{-5}$ , что говорит о хорошей корреляции между предложенной моделью и экспериментальными данными. Величины параметров эквивалентной схемы приведены в табл. 2.

**Таблица 1.** Значения параметров эквивалентной схемы на рис. 2б для NiSi в 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

$E, \text{В}$	$R_1, \text{Ом} \cdot \text{см}^2$	$R_2, \text{Ом} \cdot \text{см}^2$	$Q_2, \text{Гн}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{(p+1)}$	$P_2$	$R_3, \text{Ом} \cdot \text{см}^2$	$C_3, \text{Ф} \cdot \text{см}^{-2}$	$Q_1 \cdot 10^4, \text{Ф} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{(p-1)}$	$P_1$
-0.14	150.4	134.4	0.0098	-0.836	294.5	0.0236	1.34	0.893
-0.12	133.9	72.4	0.0195	-0.812	132.9	0.0283	1.61	0.881
-0.10	107.1	38.5	0.0456	-0.809	67.3	0.0355	2.18	0.858
-0.08	79.2	26.9	0.119	-0.851	38.1	0.0352	2.78	0.841
-0.06	71.8	26.7	0.211	-0.937	24.2	0.0458	3.17	0.826
-0.04	69.5	26.2	0.436	-0.958	19.2	0.0465	3.67	0.809

**Таблица 2.** Значения параметров эквивалентной схемы на рис. 2б для NiSi в 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + (0.005—0.05) М NaF

$C_{\text{NaF}}, \text{МОЛЬ/Л}$	$E, \text{В}$	$R_1, \text{Ом} \cdot \text{см}^2$	$R_2, \text{Ом} \cdot \text{см}^2$	$Q_2, \text{Гн}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{(p+1)}$	$P_2$	$R_3, \text{Ом} \cdot \text{см}^2$	$C_3, \text{Ф} \cdot \text{см}^{-2}$	$Q_1 \cdot 10^4, \text{Ф} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{(p-1)}$	$P_1$
0.005	-0.04	15.4	11.3	0.557	-0.766	80.8	0.0499	1.73	0.883
0.01	-0.04	15.2	10.9	0.562	-0.746	73.3	0.0476	2.06	0.879
0.02	-0.16	273.4	375.2	0.0008	-0.697	—	—	1.26	0.887
	-0.14	172.1	212.1	0.0023	-0.698	—	—	1.29	0.889
	-0.12	101.4	135.5	0.0063	-0.719	—	—	1.37	0.897
	-0.10	62.9	78.6	0.0177	-0.729	—	—	1.44	0.900
	-0.08	38.2	42.2	0.0533	-0.716	—	—	1.53	0.899
	-0.06	26.7	21.3	0.162	-0.698	166.8	0.0311	1.71	0.894
	-0.04	15.3	11.1	0.524	-0.727	79.8	0.0486	2.16	0.884
	-0.02	10.4	7.2	1.39	-0.781	45.4	0.0595	2.34	0.870
	0	7.2	4.9	3.24	-0.832	29.9	0.119	2.52	0.853
0.02	5.2	4.0	8.79	-0.922	18.1	0.198	2.69	0.829	
0.05	-0.04	14.4	10.9	0.536	-0.699	69.8	0.0283	1.80	0.862

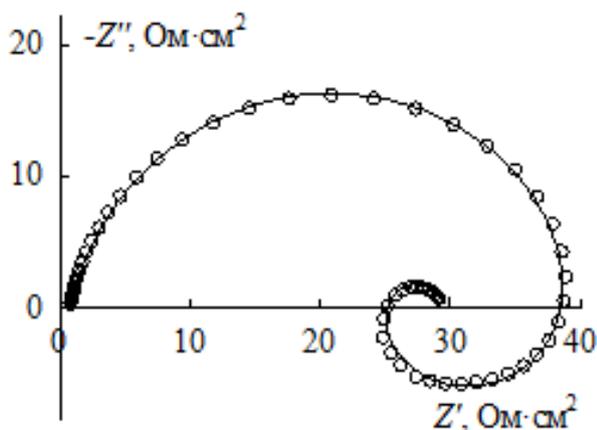


Рис. 3. Экспериментальный (точки) и рассчитанный по эквивалентной схеме на рис. 2б (линия) спектры импеданса NiSi в 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при E = -0.10 В

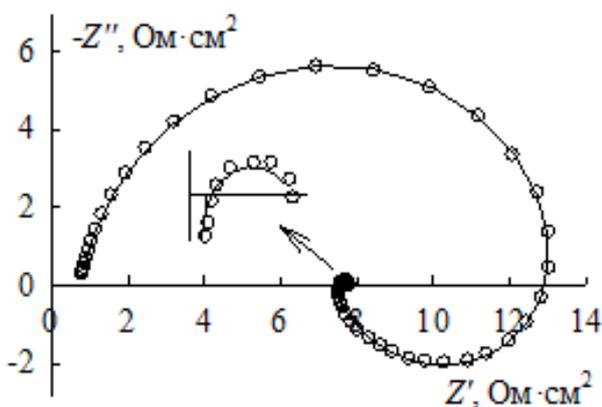


Рис. 4. Экспериментальный (точки) и рассчитанный по эквивалентной схеме на рис. 2б (линия) спектры импеданса NiSi при E = -0.04 В в 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.02 М NaF

Тафелевские наклоны  $E$ ,  $\lg(1/R_i)$ -кривых, где  $R_i$  — поляризационные сопротивления процессов окисления никеля  $R_p$  и кремния  $R_3$  (для области потенциалов от  $-0.06$  до  $0.02$  В), в растворе, содержащем  $0.02$  М NaF, составляют  $89$  и  $84$  мВ соответственно (тафелевская константа стационарной поляризационной кривой NiSi-электрода равна  $84$  мВ); значения  $1/R_p$  больше значений  $1/R_3$ . Следовательно, во фторидсодержащем электролите, как и в бесфторидном электролите, кинетика суммарной анодной реакции окисления NiSi-электрода в области активного растворения определяется реакцией растворения никеля.

Сопротивления  $R_1$  и  $R_2$  с варьированием концентрации фторида натрия изменяются слабо (табл. 2). Более заметное изменение наблюдается для сопротивления  $R_3$ , величина которого с ростом содержания в растворе фтороводородной кислоты

снижается. Однако следует отметить, что значения  $R_p$  в присутствии NaF оказываются ниже по сравнению с бесфторидным раствором, а  $R_3$  — выше (табл. 1 и 2).

Увеличение скорости растворения никеля во фторидсодержащем электролите, вероятно, связано с ослаблением пассивирующего действия кислородсодержащих соединений кремния, которые растворяются в присутствии фторида. О растворении соединений кремния также свидетельствуют данные микроскопических исследований и микро-рентгеноспектрального анализа, в соответствии с которыми на поверхности силицида не обнаруживается рыхлой пленки диоксида кремния [8].

Согласно [14] растворение диоксида кремния при взаимодействии с HF происходит через образование поверхностных комплексов  $\equiv\text{Si-F}$ . Содержание на поверхности электрода групп  $\equiv\text{Si-F}$  может ингибировать окисление кремния, так как эти группы препятствуют протеканию первой стадии его окисления:



Заключительной стадией растворения диоксида кремния в присутствии фторида является взаимодействие промежуточных поверхностных групп  $\equiv\text{Si-F}$  с частицами HF,  $\text{HF}_2^-$  или  $(\text{HF})_2$  (состав атакующих частиц зависит от концентрации фторида и pH приэлектродного слоя раствора) [12]. Вероятно, фториды в зависимости от их содержания в растворе могут оказывать как ингибирующее, так и стимулирующее действие на процесс окисления кремния. При невысокой концентрации фториды замедляют протекание процесса окисления кремния (вследствие конкурентной с гидроксогруппами адсорбции), при высоком их содержании в растворе — ускоряют (увеличение скорости удаления поверхностных групп  $\equiv\text{Si-F}$ , лимитирующих процесс окисления кремния, приводит к повышению скорости его окисления (уменьшение  $R_3$ )).

Небольшое снижение поляризационных сопротивлений растворения никеля и окисления кремния с ростом концентрации NaF, по-видимому, объясняет слабую зависимость плотности тока окисления NiSi-электрода (порядок реакции растворения NiSi по NaF близок к нулю [8]).

Следует отметить, что на поверхности силицида никеля в области активного растворения наблюдается слабое газовыделение (вероятно, выделение водорода), прекращающееся в области активно-пассивного перехода; повышение содержания фторида в растворе приводит к ускорению данного

процесса [15]. Выделение водорода на силицидах как показано в работах [15, 16], по-видимому, обусловлено действием фтороводородной кислоты на кремний и происходит в результате протекания химических реакций [17].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Активное анодное растворение NiSi в растворе серной кислоты связано с реакциями ионизации никеля до Ni<sup>2+</sup> и окисления кремния до SiO<sub>2</sub>. При содержании в растворе NaF процесс окисления кремния протекает с участием HF (присутствие на поверхности электрода кремниевых-фторидных комплексов замедляет этот процесс) и сопровождается выделением водорода. Кинетика суммарной анодной реакции окисления NiSi в бесфторидном и фторидсодержащем растворах определяется реакцией окисления никеля. Вероятно, в некотором временном интервале (начальные стадии окисления NiSi) также возможна реализация диффузионного механизма, в соответствии с которым никель селективно растворяется из силицида никеля и стадиям ионизации атомов никеля предшествует твердофазная диффузия селективно растворяющегося никеля в силициде. Этому способствует отсутствие компактной, обладающей хорошей адгезией к подложке пленки диоксида кремния на поверхности электрода.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-31016 мол\_а).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маршаков И. К., Введенский А. В., Кондрашин В. Ю., Боков Г. А. *Анодное растворение и селективная коррозия сплавов*. Воронеж, изд-во Воронеж. ун-та, 1988, 208 с.

2. Бережная А. Г. Автореф. дисс. ... докт. хим. наук. Воронеж, 2007, 39 с.

3. Шеин А. Б. *Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов*. Пермь, Перм. гос. ун-т, 2009, 269 с.

4. Самсонов Г. В., Дворина Л. А., Рудь Б. М. *Силициды*. Москва, Металлургия, 1979, 272 с.

5. Herranen M., Delblanc Bauer A., Carlsson J. — O., Bunshah R. F. // *Surf. Coat. Technol*, 1997, vol. 96, № 2—3, pp. 245—254.

6. Chen H., Ma Q., Shao X., Ma J., Huang B. X. // *Corros. Sci*, 2013, vol. 70, pp. 152—160.

7. Пантелеева В. В., Шеин А. Б., Кичигин В. И. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2013, т. 49, № 5, с. 533—539.

8. Пантелеева В. В., Шеин А. Б., Каменщиков О. Ю. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2014, т. 16, № 2, с. 189—195.

9. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. Ленинград, Химия, 1981, 488 с.

10. Эпельбойн И., Кеддам М., Морель Ф. // *В кн.: Тр. III междунар. конгресса по коррозии металлов*, Москва, Мир, 1968, т. 1, с. 110—118.

11. Gregori J., Garcia-Jareño J.J., Vicente F. // *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, № 12, pp. 4062—4071.

12. Zhang X. G. *Electrochemistry of silicon and its oxide*. New York, Kluwer Academic/Plenum Publ., 2001, 510 p.

13. Кичигин В. И., Шеин А. Б. // *Вестник Пермского университета. Сер. Химия*, 2013, № 3(11), с. 22—26.

14. Knotter D. M. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, vol. 122, № 18, pp. 4345—4351.

15. Пантелеева В. В. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Воронеж, 2014, 16 с.

16. Пантелеева В. В., Шеин А. Б. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2015, т. 17, № 1, с. 95—105.

17. Memming R., Schwandt G. // *Surface Sci.*, 1966, vol. 4, № 2, pp. 109—124.

## IMPEDANCE OF NiSi ELECTRODE IN SULFURIC ACID SOLUTION. THE REFINED MODEL OF ACTIVE ANODIC DISSOLUTION

© 2015 V. V. Panteleeva, A. B. Shein

*Perm State University, Bukirev st., 15, 614990 Perm, Russia*

*e-mail: ashein@psu.ru*

Received 16.03.2015

**Abstract.** The purpose of the work is to refine the previously suggested model for the anodic dissolution of NiSi in sulfuric acid solution and to clarify the mechanism and the kinetics of the anodic processes on NiSi in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + (0.005—0.05) M NaF. The methods of polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy have been used. It has been shown that

the active anodic dissolution of NiSi is determined by the processes of metal ionization to Ni<sup>2+</sup> and silicon oxidation to SiO<sub>2</sub>. In the presence of NaF the process of silicon oxidation proceeds with the participation of HF and hydrogen evolution takes place also. The kinetics of the total anodic reaction of NiSi oxidation in solutions with and without fluoride is determined by the reaction of nickel oxidation. Probably in some time interval (the initial stages of NiSi oxidation) the diffusion mechanism can be also realized, in accordance with which nickel is dissolved selectively from nickel silicide and the solid-phase diffusion of nickel in NiSi proceeds.

**Keywords:** nickel silicide NiSi, anodic dissolution, oxidation, sulfuric acid solution, sodium fluoride, impedance.

## REFERENCES

1. Marshakov I. K., Vvedenskii A. V., Kondrashin V. Yu., Bokov G. A. *Anodnoe rastvorenie i selektivnaya korrozija splavov*. Voronezh, izd-vo Voronezh. un-ta Publ., 1988, 208 p.
2. Berezhnaya A. G. Avtoref. diss. ... dokt. chem. nauk. Voronezh, 2007, 39 p.
3. Shein A. B. *Elektrokimiya silitsidov i germanidov perekhodnykh metallov*. Perm, Perm. gos. un-t Publ., 2009, 269 p.
4. Samsonov G. V., Dvorina L. A., Rud' B. M. *Silitsidy*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1979, 272 p.
5. Herranen M., Delblanc Bauer A., Carlsson J.-O., Bunshah R. F. *Surf. Coat. Technol*, 1997, vol. 96, no. 2—3, pp. 245—254. DOI: 10.1016/S0257—8972(97)00124—2.
6. Chen H., Ma Q., Shao X., Ma J., Huang B. X. *Corros. Sci*, 2013, vol. 70, pp. 152—160. DOI:10.1016/j.corsci.2013.01.024.
7. Panteleeva V. V., Shein A. B., Kichigin V. I. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov*, 2013, vol. 49, no. 5, pp. 533—539.
8. Panteleeva V. V., Shein A. B., Kamenshchikov O. Yu. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2014, vol. 16, № 2, pp. 189—195. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_16\\_2\\_2014\\_011.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_16_2_2014_011.pdf)
9. *Spravochnik po elektrokhemii* / Pod red. A. M. Sukhotina. Leningrad, Khimiya Publ., 1981, 488 p.
10. Epel'boin I., Keddam M., Morel F. V kn.: *Tr. III mezhdunar. kongressa po korrozii metallov*, Moscow, Mir Publ., 1968, vol. 1, pp. 110—118.
11. Gregori J., Garcia-Jareño J.J., Vicente F. *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, no. 12, pp. 4062—4071. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.11.042.
12. Zhang X. G. *Electrochemistry of silicon and its oxide*. New York, Kluwer Academic/Plenum Publ., 2001, 510 p.
13. Kichigin V. I., Shein A. B. *Vestnik Permskogo universiteta. Ser. Khimiya*, 2013, no. 3(11), pp. 22—26.
14. Knotter D. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, vol. 122, no. 18, pp. 4345—4351. DOI: 10.1021/ja993803z.
15. Panteleeva V. V. Avtoref. diss. ... cand. chem. nauk. Voronezh, 2014, 16 p.
16. Panteleeva V. V., Shein A. B. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2015, vol. 17, no. 1, pp. 95—105. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_17\\_1\\_2015\\_011.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_17_1_2015_011.pdf)
17. Memming R., Schwandt G. *Surface Sci.*, 1966, vol. 4, no. 2, pp. 109—124. DOI: 10.1016/0039—6028(66)90071—9.

*Пантелеева Виктория Вячеславовна* — старший преподаватель кафедры физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет; тел.: +7(342) 2396452, e-mail: [vikpant@mail.ru](mailto:vikpant@mail.ru)

*Шейн Анатолий Борисович* — д. х. н., профессор, зав. кафедрой физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет; тел.: +7(342) 2396468, e-mail: [ashein@psu.ru](mailto:ashein@psu.ru)

*Panteleeva Viktoria V.* — Lecturer of the Physical Chemistry Department, Perm State University; ph.: +7(342) 2396452, e-mail: [vikpant@mail.ru](mailto:vikpant@mail.ru)

*Shein Anatoliy B.* — Dr. Sci. (Chem), Professor, Head of the Physical Chemistry Department, Perm State University; ph.: +7(342) 2396468, e-mail: [ashein@psu.ru](mailto:ashein@psu.ru)