

УДК 541.138.2

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ Co_2Si В РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА КАЛИЯ

В.И. Кичигин, А.Б. Шеин

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

E-mail: kichigin@psu.ru, ashein@psu.ru

Методами поляризационных и импедансных измерений изучено анодное поведение Co_2Si -электрода в 0,5–4 М КОН в области от потенциала коррозии до потенциалов выделения кислорода включительно. Импедансные данные объяснены в предположении, что поверхность силицида обогащена кобальтом. Предложены эквивалентные электрические схемы для различных диапазонов потенциала электрода.

Ключевые слова: силицид кобальта Co_2Si ; щелочной электролит; импеданс; пассивация

Введение

Анодное поведение силицидов металлов группы железа в кислых и щелочных растворах существенно различается [1]. При анодной поляризации силицидов в кислых растворах менее устойчивым компонентом является металл, а кремний накапливается на поверхности электрода и образует защитную пленку диоксида кремния. В то же время в щелочных средах менее устойчивым компонентом является кремний, который в данных условиях селективно растворяется, а металл в составе силицида формирует пассивирующую пленку.

Исследованию коррозионно-электрохимического поведения силицидов переходных металлов в щелочных средах посвящен ряд работ [2 – 6]. Наличие существенных различий в анодном поведении силицидов в растворах кислот и щелочей стимулирует дальнейшие исследования коррозионно-электрохимического поведения силицидов переходных металлов в различных средах. В данной работе с использованием метода электрохимической импедансной спектроскопии изучено поведение силицида кобальта с низким содержанием кремния (Co_2Si) в растворах гидроксида калия различной концентрации при потенциалах от $E_{\text{кор}}$ до области выделения кислорода включительно.

Методика эксперимента

Исследуемые электроды были изготовлены из силицида дикобальта Co_2Si , который был получен из кремния КПЗ-1 (99,99 мас.% Si) и электролитического кобальта К-0 (99,98 мас.% Co) в печи «Редмет-8» вытягиванием из расплава по методу Чохральского. Электроды из заготовки вырезали электроискровым способом. Рабочая площадь поверхности электродов составляла 0,4 – 0,5 см². Поверхность электрода последовательно шлифовали абразивными бумагами марки 1000 и 2000, очищали от загрязнений этиловым спиртом, промывали в рабочем растворе. После погружения в раствор в электрохимической ячейке электрод выдерживали при разомкнутой цепи до установления стационарного значения потенциала коррозии $E_{\text{кор}}$.

Измерения на Co_2Si -электроде проведены при температуре 21 ± 1 °С в недеаэрированных растворах гидроксида калия концентрации от 0,5 до 4 М в интервале потенциалов электрода E от -0,8 до +0,8 В (здесь и далее – по водородной шкале). Растворы готовили на дважды перегнанной воде из 45 %-ного КОН марки «осч 18-3» непосредственно перед опытом.

Поляризационные и импедансные измерения проводили в ячейке с разделенными катодным и анодным отделениями с помощью частотного анализатора Solartron 1255 и потенциостата Solartron 1287 (Solartron Analytical). Диапазон частот f при измерении импеданса – от 100 кГц до 0,01 Гц (10 точек на декаду). Перед измерением импеданса при каждом потенциале проводили стабилизацию тока.

При измерениях и обработке импедансных данных использовались программы CorrWare2, ZPlot2 и ZView2 (Scribner Associates, Inc.).

Результаты и их обсуждение

Типичная кривая изменения потенциала Co_2Si -электрода при разомкнутой цепи (E_{oc}) приведена на рис. 1. После погружения электрода в щелочной раствор бестоковый потенциал Co_2Si -электрода смещается в отрицательном направлении. При $E \approx -0,55$ В на хронопотенциограмме имеется задержка потенциала. Через некоторое время бестоковый потенциал принимает

стационарное значение $E_{кор}$. Время достижения стационарного потенциала коррозии уменьшается при увеличении концентрации КОН. В интервале концентраций щелочи C_{KOH} от 1 до 4 М зависимость $E_{кор}$ от концентрации может быть приблизительно описана уравнением $E_{кор} \approx -0,708 - 0,090 \lg C_{KOH}$.

Квазистационарные анодные поляризационные кривые Co_2Si -электрода в растворах КОН различной концентрации приведены на рис. 2. В интервале концентраций от 0,5 до 2 М кривые являются однотипными: при малых поляризациях наблюдается рост тока при повышении E , затем начинается область слабой зависимости тока от E ; начиная с $E \approx 0,2$ В ток возрастает, проходя через максимальное значение (область перепассивации); при $E \geq 0,5$ В вновь начинается быстрое возрастание тока (область выделения кислорода). В растворе 3 М КОН при потенциалах от -0,72 до -0,6 В имеется небольшой спад тока, который в 4 М КОН становится значительным (рис. 2, кривая 5).

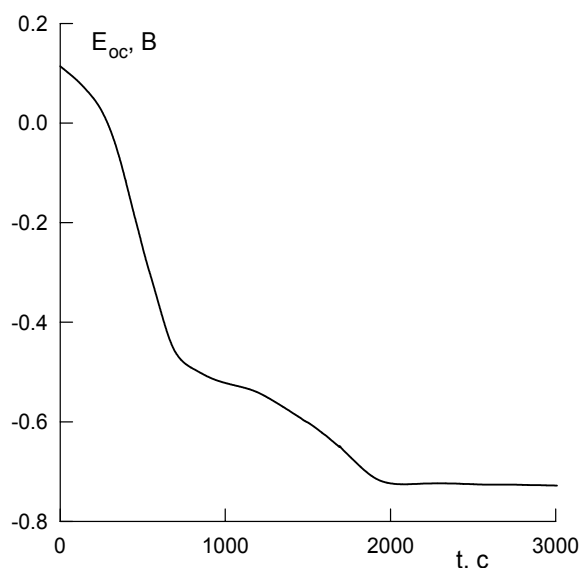


Рис. 1. Изменение бестокового потенциала Co_2Si -электрода в 2 М КОН во времени

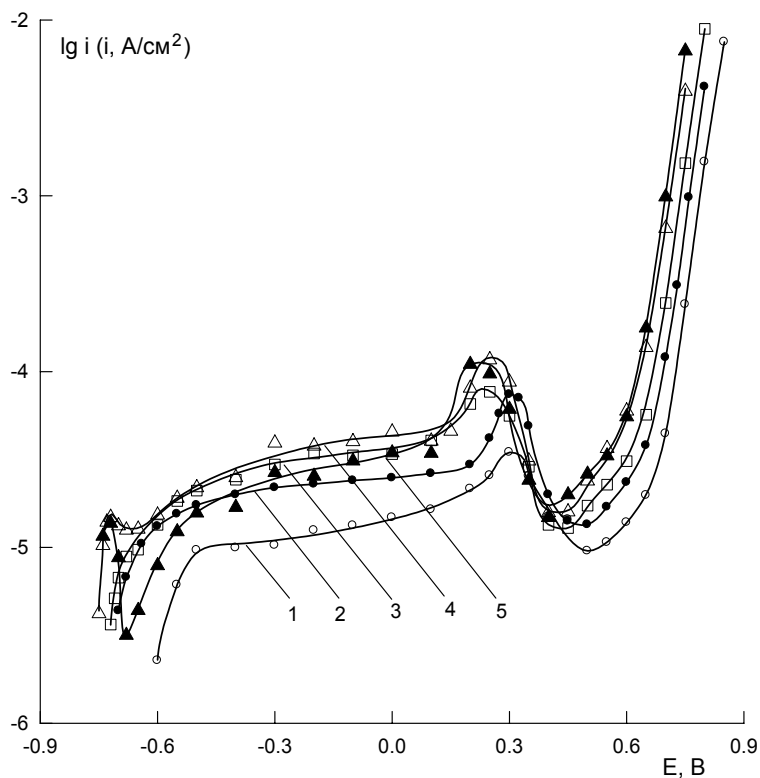


Рис. 2. Поляризационные кривые Co_2Si -электрода в растворах КОН концентрации, М:
1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3; 5 – 4

Вид спектров импеданса Co_2Si -электрода зависит от потенциала. Пример графиков импеданса при $E < E_{\text{пн}}$ ($E_{\text{пн}}$ – потенциал перепассивации) показан на рис. 3, где Z' и Z'' – действительная и мнимая составляющие импеданса, φ – фазовый угол. Во всех исследованных растворах до области перепассивации графики импеданса имеют качественно такой же вид. При высоких и

средних частотах на графике Найквиста (графике в координатах $Z'-Z''$) имеются две перекрывающиеся полуокружности, чему на графике Боде (графике в координатах $\varphi-\lg f$) соответствует наличие двух частично перекрывающихся пиков. При наиболее низких частотах на графике Найквиста наблюдается почти вертикальный участок.

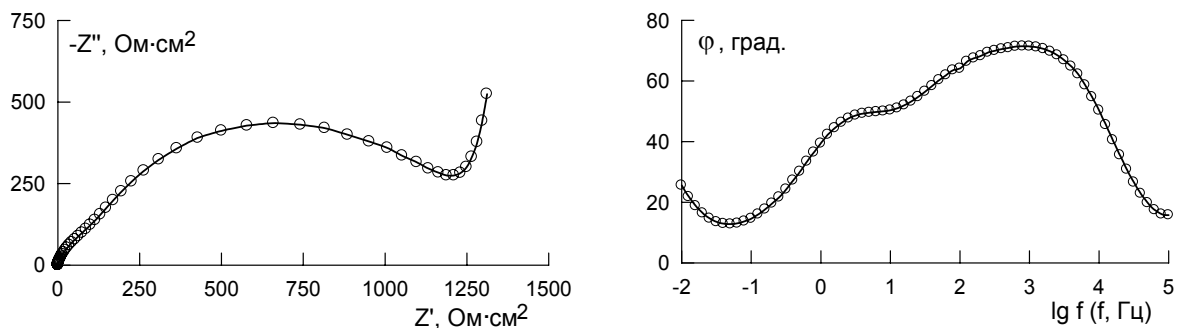
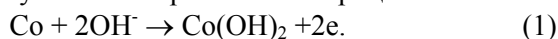


Рис. 3. Графики импеданса Co_2Si -электрода в 2 М КОН при $E = -0,65 \text{ В}$

Подобные графики импеданса отвечают пассивному состоянию электрода [7]. Высокочастотная полуокружность (в данном случае – две перекрывающиеся полуокружности) описывает перенос заряда при фиксированной толщине пассивирующей пленки, а низкочастотная ветвь соответствует наличию емкости, которая описывает накопление вещества в пассивирующей пленке.

Вследствие химической неустойчивости кремния в щелочных средах поверхность силицида обогащается кобальтом, и пассивация электрода в основном обусловлена протеканием процесса



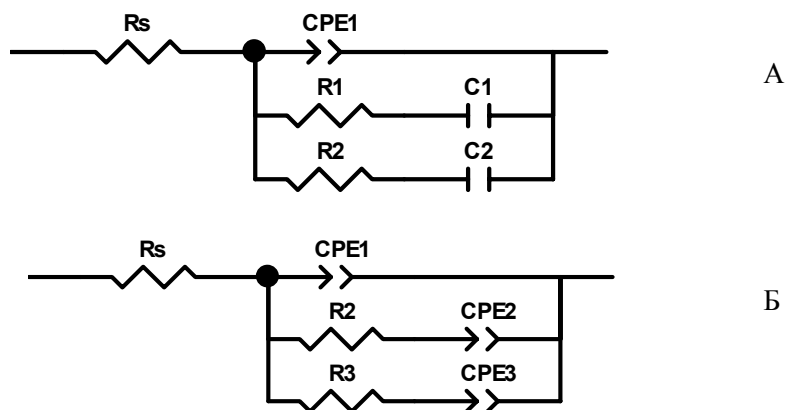
Наличие двух перекрывающихся полуокружностей на графике Найквиста, вероятно, указывает на то, что пассивирующая пленка $\text{Co}(\text{OH})_2$ имеет сложное строение и состоит из двух слоев – внутреннего тонкого плотного барьерного слоя и внешнего менее плотного слоя. Такое строение пассивирующих пленок установлено для многих металлов в различных электролитах [8–10].

В соответствии со сделанными предположениями о строении пассивного слоя на Co_2Si -электроде эквивалентная электрическая схема границы раздела электрод/раствор может иметь вид А (рис. 4). Здесь R_s – сопротивление раствора, C_{dl} – емкость двойного электрического слоя на границе пассивная пленка/раствор, цепочки $R_1 - C_1$ и $R_2 - C_2$ отвечают внутреннему и внешнему слоям пассивирующей пленки. Заряд, протекающий через электрод, одновременно расходуется на образование двух слоев пассивной пленки, поэтому R_1C_1 - и

R_2C_2 -цепочки соединены параллельно. В случае реальных электродов неоднородность границы раздела и оксидных (гидроксидных) пленок приводит к тому, что вместо идеальных емкостей в эквивалентной схеме следует использовать элементы постоянной фазы CPE (рис. 4,Б) с импедансом $Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-p}$, где Q – обратная величина импеданса CPE при частоте $\omega = 1$ рад/с, p – коэффициент, характеризующий фазовый угол CPE.

Эквивалентная схема Б (рис. 4) удовлетворительно описывает экспериментальные спектры импеданса Co_2Si -электрода во всех изученных растворах до $E \approx -0,2$ В; значения параметров приведены в табл. 1.

Ряд параметров (Q_2, p_2, p_1) слабо изменяется с потенциалом электрода. В то же время Q_1 и Q_3 существенно снижаются при повышении потенциала электрода, сопротивление R_3 увеличивается с E . Из двух параметров (p_3, p_2), характеризующих неоднородность слоев пассивирующей пленки, более высокие значения имеет p_3 (по крайней мере, до $E \approx -0,4$ В). Поскольку вероятнее, что более однородным является тонкий и плотный внутренний слой, то параметры Q_3 и p_3 с более высокими значениями следует поставить в соответствие внутреннему слою пассивирующей пленки, а параметры Q_2 и p_2 с меньшими значениями – внешнему слою. Такое же заключение, но основанное на величинах емкостей, сделано в работе [11] для пассивного Cd-электрода в щелочном электролите.



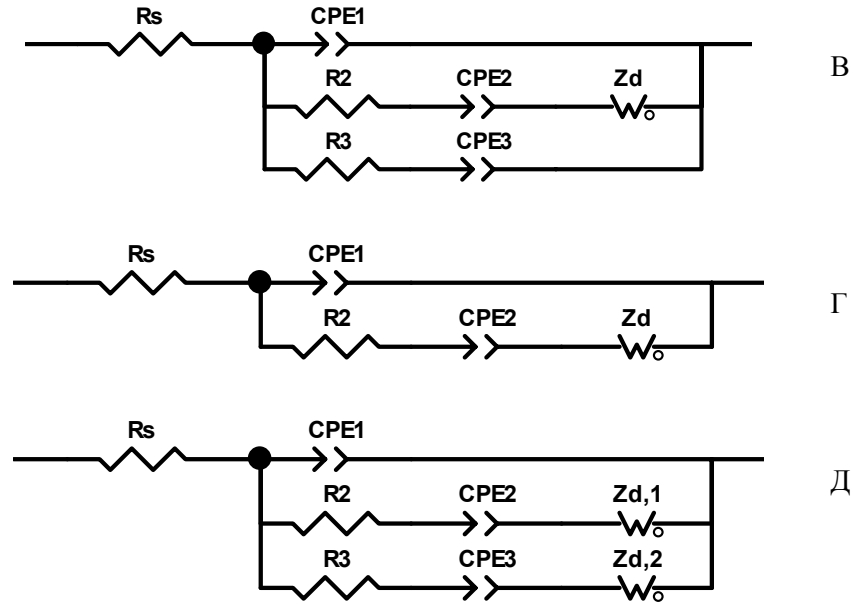


Рис. 4. Эквивалентные электрические схемы для анодно поляризованного Co_2Si -электрода в растворах KOH

Таблица 1

Значения параметров эквивалентной схемы Б (рис. 4) для Co_2Si -электрода в 1 – 4 М KOH

E , В	$Q_1 \cdot 10^6$, $\Phi \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{c}^{(p-1)}$	p_1	R_2 , Ом·см ²	$Q_2 \cdot 10^6$, $\Phi \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{c}^{(p-1)}$	p_2	R_3 , Ом·см ²	$Q_3 \cdot 10^6$, $\Phi \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{c}^{(p-1)}$	p_3
1 М KOH								
-	162,2	0,832	362	185	0,797	1210	104000	~1,0
0,70	99,4	0,837	405	157	0,786	1580	22300	0,943
-	78,5	0,837	467	129	0,821	1730	16360	0,937
0,65	47,0	0,838	493	189	0,768	2230	12400	0,965
-	26,7	0,870	640	69	0,651	2260	7220	0,783
0,60								
-								
0,40								
-								
0,20								
2 М KOH								
-	119	0,864	171	230	0,733	1040	55400	~1,0

Анодное поведение Co_2Si в растворах гидроксида калия

0,70	79,2	0,864	207	186	0,751	1290	19600	0,888
-	63,6	0,861	240	161	0,776	1380	15300	0,905
0,65	42,2	0,855	272	252	0,716	1550	12300	0,922
-	20,9	0,900	168	65	0,614	1610	8890	0,833
0,60								
-								
0,40								
-								
0,20								
3 М КОН								
-	137	0,836	203	220	0,757	1340	33200	~1,0
0,70	100	0,835	225	192	0,767	1660	22800	0,966
-	84,1	0,833	249	175	0,785	1740	15800	0,902
0,65	56,5	0,829	240	343	0,703	1890	12600	0,896
-	22,0	0,896	84	105	0,530	1690	7440	0,744
0,60								
-								
0,40								
-								
0,20								
4 М КОН								
-	210	0,837	144	244	0,754	730	44000	~1,0
0,74	142	0,837	162	223	0,739	1270	24800	0,943
-	117	0,823	200	178	0,775	1630	16900	0,840
0,70	93	0,822	196	179	0,776	1780	16000	0,881
-	61	0,822	167	420	0,684	1950	13700	0,887
0,65								
-								
0,60								
-								
0,40								

Соотношение $Q_3 \gg Q_2$, вероятно, показывает, что толщина внутреннего слоя пассивирующей пленки увеличивается с

ростом потенциала значительно быстрее, чем толщина внешнего слоя.

Снижение Q_1 при повышении E можно объяснить уменьшением величины

отрицательного заряда, формирующегося на поверхности пассивного электрода, т.е. на $\text{Co}(\text{OH})_2$, в щелочных растворах.

Несмотря на то, что в 4 М КОН ток в интервале потенциалов от -0,7 до -0,5 В проходит через минимум, форма спектров импеданса при указанных потенциалах не изменяется (рис. 5), величины многих параметров эквивалентной схемы Б (рис. 4) изменяются монотонно и только величины Q_2 и R_2 проходят через экстремумы при $E = -0,65$ В (табл. 1). Расчет временных констант τ_2 и τ_3 по соотношению

$$\tau_i = (R_i Q_i)^{1/p_i}$$

показывает, что в области минимума тока на поляризационной кривой Co_2Si -электрода в 4 М КОН при $E = -0,65$ В величина τ_2 проходит через нерезкий минимум, а величина τ_3 – через максимум. Таким образом, при $E = -0,65$ В происходит относительное замедление процессов в плотном внутреннем слое пассивирующей пленки, и усиление пассивации (снижение i) здесь происходит в основном за счет более быстрого формирования внешнего пассивирующего слоя.

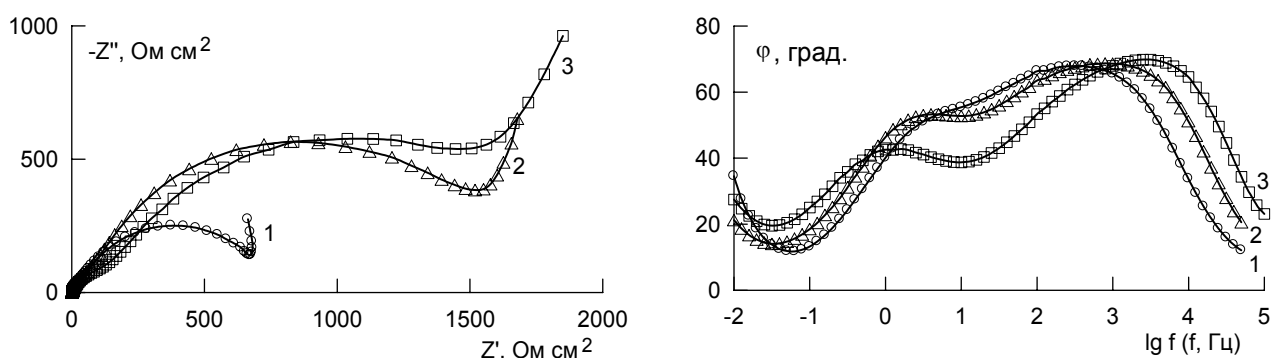


Рис. 5. Графики импеданса Co_2Si -электрода в 4 М КОН. Потенциал электрода, В:
1 – -0,74 (до спада тока); 2 – -0,65 (область минимума тока); 3 – -0,4 (после спада тока)

Непосредственно перед началом перепассивации вид годографов импеданса изменяется (рис. 6). Подобные графики импеданса удалось количественно описать с помощью модели В (рис. 4) или более простой модели, в которой вместо СРЕ2 и СРЕ3 включены емкости C_2 и C_3 . Например, количественное описание спектра импеданса Co_2Si -электрода в 1 М КОН при $E = 0,2$ В

(рис. 6) было достигнуто при $Q_1 = 20,3$ $\text{мкФ}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{(p-1)}$, $p_1 = 0,872$, $R_2 = 212$ $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$, $C_2 = 0,0035$ $\text{Ф}\cdot\text{см}^{-2}$, $R_3 = 4240$ $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$, $C_3 = 0,0192$ $\text{Ф}\cdot\text{см}^{-2}$, $R_d = 4690$ $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$, $\tau_d = 7,3$ с, $p_d = 0,30$ (последние три параметра описывают диффузионный импеданс); $\chi^2 = 1,4\cdot 10^{-5}$ (для диапазона частот 10 кГц – 0,01 Гц).

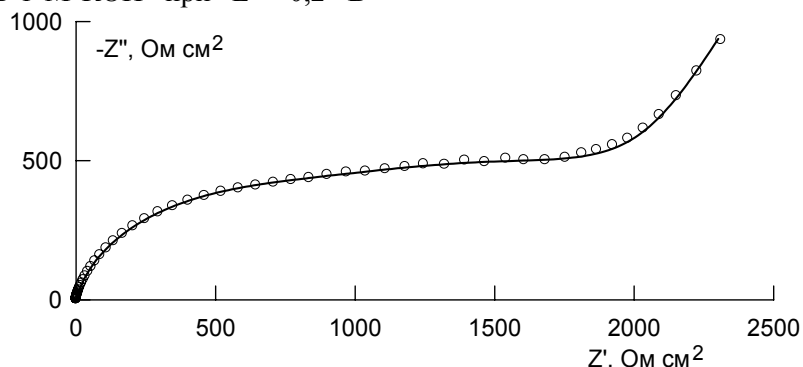
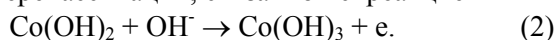


Рис. 6. Экспериментальный (точки) и рассчитанный (линия) годографы импеданса Co_2Si -электрода в 1 М КОН при $E = 0,2$ В

Модель В (рис.4) отражает процессы, протекающие на начальных стадиях перепассивации, связанной с реакцией



Процесс начинается во внешнем слое пассивирующей пленки и сопровождается внедрением гидроксид-ионов в поверхностный слой. Импеданс Варбурга в эквивалентной схеме В (рис. 4) моделирует стадию массопереноса ионов OH^- в твердой фазе. Для описания экспериментальных спектров импеданса при $E \approx E_{\text{пп}}$ импеданс Варбурга необходимо включить в цепочку с $\text{CPE}2$. Это подтверждает сделанное предположение о том, что параметры Q_2 и p_2 связаны с внешним слоем пассивирующей пленки.

Пример графиков импеданса, получаемых в транспассивной области, показан на рис. 7.

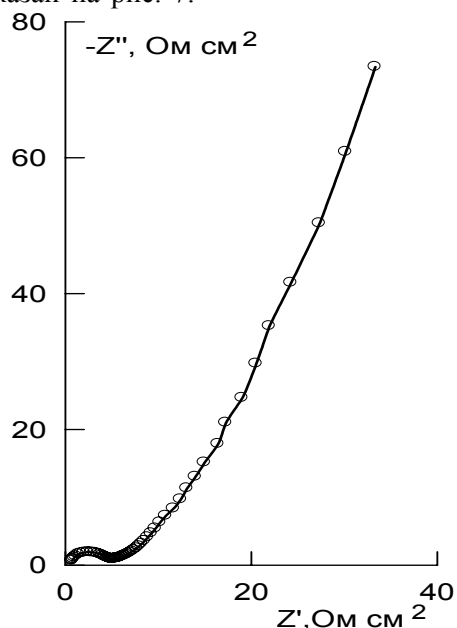


Рис. 7. График импеданса Co_2Si -электрода в 4 М КОН при $E = 0,3$ В

Логарифм обратной величины R_{ct} , пропорциональной плотности тока переноса заряда, линейно зависит от E (рис. 8), т.е. кинетика переноса заряда в реакции (2) описывается уравнением Тафеля; наклон тафелевских зависимостей в растворах КОН различной концентрации составляет 0,20 – 0,23 В. Возрастание $1/R_{ct}$ с потенциалом несмотря на снижение плотности тока при $E > 0,3$ В говорит о том, что стадия переноса заряда не является лимитирующей в реакции (2). При $E = \text{const}$ наклон зависимости $\lg(1/R_{ct})$

В этой области потенциалов спектры импеданса могут быть описаны с помощью эквивалентной схемы Г (рис. 4), которая указывает на то, что диффузия ионов OH^- охватывает не только тонкий поверхностный слой пассивирующей пленки, но практически весь объем пленки гидроксидов кобальта. В эквивалентной схеме Г (рис. 4): $R_2 = R_{ct}$ – сопротивление переноса заряда в реакции (2), Z_d – диффузионный импеданс, $\text{CPE}2$ – элемент постоянной фазы, соответствующий формированию слоя нового соединения – $\text{Co}(\text{OH})_3$. Сопротивление переноса заряда R_{ct} численно равно диаметру высокочастотной полуокружности на графике импеданса (рис. 7).

от $\lg C_{\text{KOH}}$ равен 1,04 (рис. 8, вставка). Первый порядок реакции по ионам OH^- согласуется с уравнением реакции (2).

В дальней транспассивной области (при приближении к области выделения кислорода) годографы импеданса имеют сложный вид (рис. 9): при движении от высоких частот к низким на них можно выделить полуокружность (участок ab), короткий, почти прямолинейный, участок bc с наклоном $\sim 45^\circ$, прямолинейный участок cd с высоким наклоном, прямолинейный участок

de с более низким наклоном по сравнению с участком *cd*, участок *ef* с постепенно увеличивающимся наклоном. Наиболее точное описание экспериментальных спектров импеданса в дальней транспассивной области достигается при помощи эквивалентной схемы Д (рис. 4), которая раздельно учитывает превращения во внутреннем и внешнем слоях пассивирующей пленки. Эквивалентная схема Д может довольно точно описать все перечисленные участки годографа импеданса (рис. 9): для примера, приведенного на рис. 9, величина $\chi^2 = 1,0 \cdot 10^{-5}$. Однако эта модель содержит 15 параметров, что затрудняет ее практическое использование. В частности, большое количество параметров приводит к увеличению доверительных интервалов для ряда параметров модели.

Для эквивалентных схем Б–Д (рис. 4), использованных для описания спектров импеданса Co_2Si -электрода в анодной области (исключая область потенциалов выделения кислорода), характерно то, что при $\omega \rightarrow 0$ их

импеданс неограниченно возрастает (при условии идеальности элементов эквивалентных схем), так как в каждой из параллельных цепочек содержится элемент постоянной фазы с импедансом $Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-p}$, $p > 0$. В то же время через границу раздела $\text{Co}_2\text{Si}/\text{раствор KOH}$ в области пассивного состояния протекает небольшой ток (рис. 2). В течение некоторого времени ток может протекать вследствие заряжения большой по величине емкости. В данном случае наибольшее значение имеет временная константа τ_3 , характеризующая зарядку СРЕЗ. Например, для Co_2Si -электрода в 1М KOH при $E = -0,7\text{В}$, как следует из табл. 1, $\tau_3 \approx 125$ с. Зарядка конденсатора практически полностью протекает за время, равное $(4-5)\tau$, т.е. это время может превышать 10 мин. Однако продолжительность стабилизации тока при каждом потенциале была достаточно большой, чтобы процесс зарядки завершился.

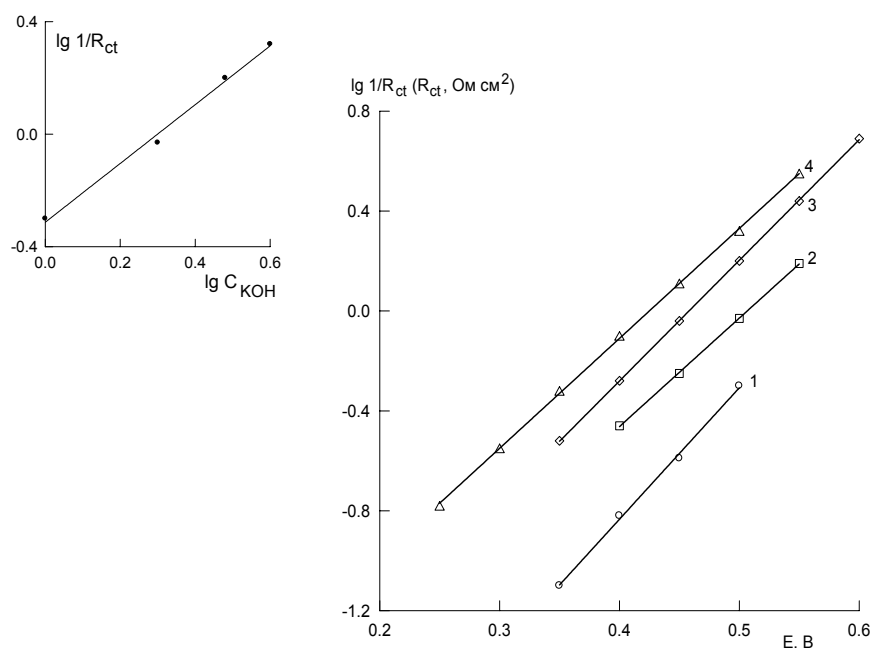


Рис. 8. Зависимости логарифма обратной величины сопротивления переноса заряда от потенциала электрода. Концентрация KOH, М: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 4. На вставке – зависимость $\lg(1/R_{ct})$ от логарифма концентрации KOH при $E = 0,5 \text{ В}$

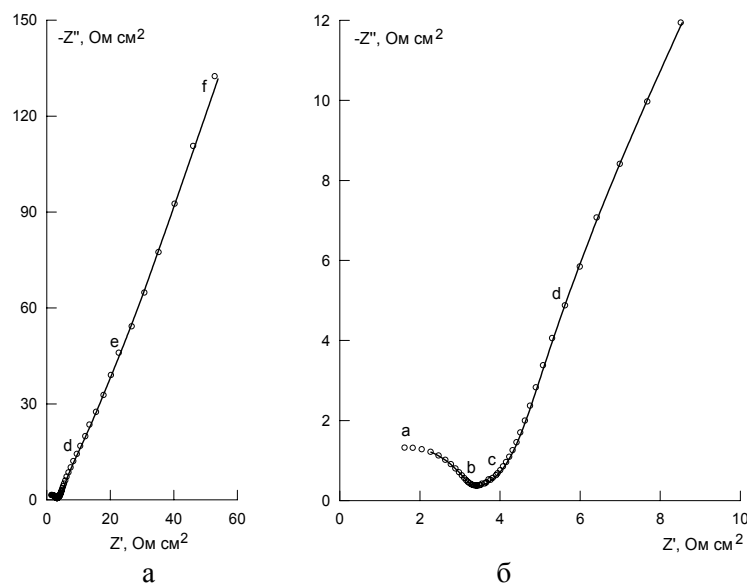


Рис. 9. Годограф импеданса Co_2Si -электрода в 1М КОН при $E = 0,45$ В. а – полный экспериментальный годограф импеданса, б – его высокочастотная часть. Точки – экспериментальные данные, линия – расчет по модели Д (рис. 4) при оптимальных значениях параметров: $Q_1 = 6,9 \cdot 10^{-6}$; $p_1 = 0,901$; $Q_2 = 0,0184$; $p_2 = 0,744$; $Q_3 = 0,0147$; $p_3 = 0,903$; $R_2 = 6,14$; $R_3 = 5,94$; $R_{d,1} = 23,8$; $\tau_{d,1} = 0,25$; $p_{d,1} = 0,36$; $R_{d,2} = 3,5$; $\tau_{d,2} = 3,6$; $p_{d,2} = 0,685$ (Q – в $\text{Ф} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{(p-1)}$, R и R_d – в $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$, τ_d – в с)

Для тонких оксидных слоев может быть применен конечный элемент постоянной фазы [12], который в исследованном диапазоне частот может вести себя как обычный СРЕ, а в пределе $\omega \rightarrow 0$ имеет конечное значение, что дает возможность протекания постоянного тока. В работе [13] также отмечается, что описание адмиттанса СРЕ уравнением $Y_{CPE} = Q(j\omega)^p$ является приближением, которое может выполняться только в ограниченном диапазоне частот. Поэтому модели, приведенные на рис. 4, отражают лишь основные особенности исследованных электрохимических систем.

Выводы

1. В интервале потенциалов от $E_{\text{кор}}$ до $E_{\text{пп}}$ Co_2Si -электрод в растворах 0,5 – 4 М КОН находится в пассивном состоянии. Импедансные данные показывают, что пассивирующая пленка (вероятно, $\text{Co}(\text{OH})_2$) состоит из двух слоев.

2. Стадия переноса заряда в реакции, протекающей в области перепассивации, имеет первый порядок по ионам OH^- , что

согласуется с уравнением реакции $\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_3 + e$.

Список литературы

1. Шейн А.Б. Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов. Пермь: Перм. гос. ун-т, 2009. 269 с.
2. Шейн А.Б., Сергеева И.Л. Коррозионно-электрохимическое поведение моносилцида никеля в щелочном электролите // Защита металлов. 2004. Т.40, № 6. С.617–623.
3. Шейн А.Б., Сергеева И.Л. Анодное растворение силицидов кобальта в щелочном электролите // Защита металлов. 2004. Т.40, № 6. С.624–628.
4. Шейн А.Б., Ракитянская И.Л. Анодное растворение силицидов железа в щелочном электролите // Вестник Удмурт. ун-та. 2005. № 8. С.61–68.
5. Ракитянская И.Л., Шейн А.Б. Анодное поведение силицидов металлов триады железа в щелочных электролитах // Электрохимия. 2006. Т.42, № 11. С.1346–1351.
6. Шейн А.Б., Ракитянская И.Л., Ломаева С.Ф. Анодное растворение силицидов железа в щелочном электролите // Защита металлов. 2007. Т.43, № 1. С.59–63.

7. *Keddam M., Lizee J.-F., Pallotta C., Takenouti H.* Electrochemical behavior of passive iron in acid medium. I. Impedance approach // *J. Electrochem. Soc.* 1984. V.131, № 9. P.2016–2024.
8. *Степина Т.Г., Иофа З.А., Касаткин Э.В., Шепелин В.А., Сафонов В.А.* Изучение анодных закисных пленок на железе в щелочных растворах эллипсометрическим методом // *Электрохимия.* 1980. Т.16, № 12. С.1884–1887.
9. *Oh H.-J., Jang K.-W., Chi C.-S.* Impedance characteristics of oxide layers on aluminium // *Bull. Korean Chem. Soc.* 1999. V.20, № 11. P.1340–1344.
10. *De Assis S.L., Wolyneć S., Costa I.* Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques // *Electrochim. Acta.* 2006. V.51, № 8–9. P.1815–1819.
11. *Ismail K.M.* Electrochemical behaviour of cadmium in NaOH solution // *J. Appl. Electrochem.* 2001. V. 31. P. 1333–1338.
12. *Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В.* Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991. 336 с.
13. *Lang G., Heusler K.E.* // *J. Electroanal. Chem.* 1998. V.457. № 1–2. P.257–260.

ANODIC BEHAVIOR OF Co₂Si IN POTASSIUM HYDROXIDE SOLUTIONS

V.I. Kichigin, A.B. Shein

Perm State University. 15, Bukirev st., Perm, 614990
E-mail: kichigin@psu.ru, ashein@psu.ru

Anodic behavior of a Co₂Si electrode in 0.5 – 4 M KOH in the region between the corrosion potential and oxygen evolution potentials inclusive was studied using polarization and impedance measurements. Impedance data are explained on the assumption that silicide surface is enriched with cobalt. Equivalent circuits for different potential intervals are proposed.

Keywords: cobalt silicide; alkaline electrolyte; impedance; passivity; transpassivity