

Научная статья

УДК 544.653.3

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-3-90-98>

## Активация катодного выделения водорода на силицидах марганца в сернокислой среде, содержащей фторид натрия

Игорь Сергеевич Полковников, Виктория Вячеславовна Пантелеева, Анатолий Борисович Шеин  
Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**Аннотация.** Изучено катодное поведение силицидов марганца ( $\text{MnSi}$  и  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ ) в растворах  $0,5$  моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $(0-0,05)$  моль/л  $\text{NaF}$ . Рассчитаны степень влияния концентрации фторид-ионов на плотность катодного тока и величину дифференциальной емкости силицидов марганца. Сделан вывод, что в присутствии фторид-ионов в растворе наблюдается активация катодного выделения водорода, вызванная частичным растворением оксидной пленки (близкой по составу к  $\text{SiO}_2$ ), которая формируется на поверхности силицидов при потенциале коррозии. По сравнению с бесфторидным электролитом наклон  $b$  в уравнении Тафеля снижается с  $\sim 0,17$  В до  $\sim 0,09$  В..

**Ключевые слова:** силициды марганца, реакция выделения водорода, фторид натрия, серная кислота

**Для цитирования:** Полковников И.С., Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Активация катодного выделения водорода на силицидах марганца в сернокислой среде, содержащей фторид натрия // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2024. Т. 14, № 3. С. 90–98. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-3-90-98>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-3-90-98>

## Activation of cathodic hydrogen evolution on manganese silicides in a sulfuric acid media, containing sodium fluoride

Igor S. Polkovnikov, Viktoria V. Panteleeva, Anatoly B. Shein

Perm State University, Perm, Russia

**Abstract.** The cathodic behavior of manganese silicides ( $\text{MnSi}$  and  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ ) in  $0,5$  mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $(0-0,05)$  mol/l  $\text{NaF}$  solutions was studied. The degree of influence of fluoride ion concentration on the cathodic current density and the differential capacity of manganese silicides were calculated. It was concluded that in the presence of fluoride ions in the solution, activation of cathodic hydrogen evolution is observed, caused by partial dissolution of the oxide film (close in composition to  $\text{SiO}_2$ ), which is formed on the surface of the silicides at the corrosion potential. Compared with the fluoride-free electrolyte, the slope  $b$  in the Tafel equation decreases from  $\sim 0,17$  V to  $\sim 0,09$  V.

**Keywords:** manganese silicides, hydrogen evolution reaction, sodium fluoride, sulfuric acid

**For citation:** Polkovnikov, I.S., Panteleeva, V.V. and Shein, A.B. (2024) "Activation of cathodic hydrogen evolution on manganese silicides in a sulfuric acid media, containing sodium fluoride", *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 14, no. 3, pp. 90–98. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-3-90-98>

Реакция выделения водорода (РВВ) является одной из самых изучаемых электрохимических реакций [1–6]. Интерес к исследованию этой реакции обусловлен ее теоретической и практической значимостью. РВВ представляет собой относительно простую электрокаталитическую модельную систему с единственным промежуточным продуктом в виде адсорбированного атомарного водорода. На основе результатов исследования и обобщения этой реакции построен теоретический аппарат электрохимической кинетики и электрокатализа. Обнаружение новых закономерностей РВВ способствует дальнейшему развитию основ теоретической и прикладной электрохимии, коррозиологии. Из практических направлений применения этой реакции можно отметить электролитическое получение водорода для целей водородной энергетики и синтеза ряда химических продуктов. Важно также учитывать негативное проявление РВВ в процессах коррозии металлов и их наводороживания, в гидроэлектрометаллургии и гальванотехнике и др.

Большое количество работ посвящено поиску новых материалов, позволяющих получать водород с минимальными энергетическими затратами. Эти материалы помимо высокой электрокаталитической активности в РВВ должны обладать механической и коррозионной стойкостью, устойчивостью к действию каталитических ядов, стабильностью и низкой стоимостью [6]. В связи с тем, что электрохимическая активность материалов определяется не только составом и структурой, а также состоянием их поверхности, проводятся исследования влияния различных видов модификации поверхности материалов на их активность в РВВ. Среди предпочтительных видов обработки отмечают

ся химическое травление в растворах HF, KOH, электрохимическое травление, травление в безводных средах, расплавах и др.

Силициды переходных металлов зарекомендовали себя как материалы, обладающие высокой коррозионной стойкостью и доступностью [7]. Ранее были проведены исследования реакции выделения водорода на поверхности силицидов марганца в сернокислом электролите. Было показано, что РВВ характеризуется высоким перенапряжением, наклон в уравнении Тафеля  $b$  составлял 163–180 мВ [8, 9]. Согласно [8, 9], причиной подобных закономерностей является оксидная пленка, формирующаяся на поверхности силицидов при потенциале коррозии и состоящая преимущественно из диоксида кремния. На основе измерений дифференциальной емкости и ее изменения с потенциалом и кислотностью электролита показано, что эта пленка не восстанавливается при небольших катодных поляризациях.

Целью данной работы являлось изучение катодного поведения силицидов марганца ( $MnSi$  и  $Mn_5Si_3$ ) в сернокислой фторид-содержащей среде, где влияние диоксида кремния ослаблено.

#### **Объекты и методы исследования**

Материалами для исследования служили два монокристаллических образца силицида марганца,  $MnSi$  и  $Mn_5Si_3$ . Образцы были получены методом Чохральского в печи для промышленного выращивания монокристаллов ОКБ-8093 («Редмет-8»). Измерения производились в растворах 0,5 моль/л  $H_2SO_4$  + (0–0,05) моль/л NaF. Фторид натрия вводился в электролит непосредственно перед экспериментом. Методика эксперимента подробно описана в работах [8, 9]. Потенциалы в работе приведены относи-

тельно стандартного водородного электрода, плотности тока  $i$  даны в расчете на единицу геометрической поверхности электрода.

### Результаты и их обсуждение

На катодных потенциостатических кривых силицидов  $\text{MnSi}$  и  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  при потенциалах от -0,46 до -0,70 В регистрируется линейный участок (рис. 1).

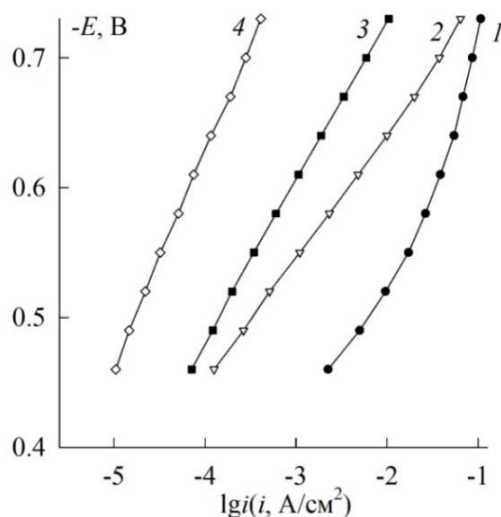
Значения наклонов линейных участков, определенных в тафелевских координатах, представлены в табл. 1. Как следует из табл. 1, с ростом концентрации фторид-ионов происходит снижение тафелевского наклона. Более активное снижение наблюдается для моносилицида марганца. Результаты, полученные для электролита, содержащего 0,05 М NaF, указывают на наличие нескольких линейных участков: при  $E < -0,58$  В наблюдается увеличение наклона до  $\sim 0,20$ – $0,23$  В. Постоянная  $a$  в уравнении Тафеля в исследованных растворах принимает значения 0,70–1,36 В и 0,77–1,37 В для  $\text{MnSi}$  и  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  соответственно.

По сравнению с раствором чистой серной кислоты во фторидсодержащем электролите PVB протекает с меньшими значениями перенапряжения. По-видимому, оксидная пленка, отвечающая за высокую коррозионную стойкость силицидов в кислых средах, подвергается частичному растворению в присутствии HF (в кислых средах фторид-ионы существуют в растворе преимущественно в виде HF [10]).

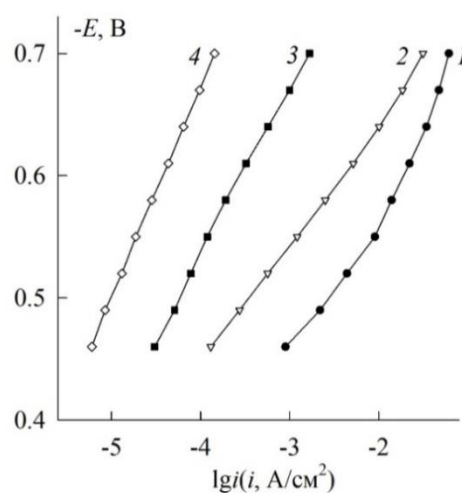
Таблица 1.

Значения  $b$  в уравнении Тафеля для  $\text{MnSi}$  и  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  в растворах 0,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4 + x$  моль/л NaF

$c_{\text{NaF}}, \text{M}$	0	0,0025	0,005	0,05
$\text{MnSi}$	0,164	0,124 В	0,096 В	0,087 В
$\text{Mn}_5\text{Si}_3$	0,167	0,120 В	0,103 В	0,099 В



(а)

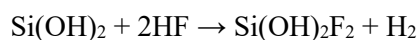
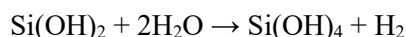
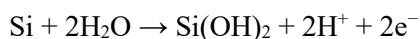


(б)

Рис. 1. Катодные потенциостатические кривые  $\text{MnSi}$  (а) и  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  (б) в растворах 0,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4 + x$  моль/л NaF, где  $x$ : 1 – 0,05; 2 – 0,005; 3 – 0,0025; 4 – 0

Добавление самой маленькой концентрации фторида натрия (0,0025 моль/л) приводит к смещению потенциала коррозии в катодную область и увеличению катодной плотности тока по сравнению с бесфторидным электролитом. Дальнейшее повышение концентрации фторид-ионов (до 0,05 моль/л) приводит к выделению водорода уже при потенциале коррозии. Авторы [11] отмечают, что кремний в области потенциала коррозии и небольших анодных поляризаций растворяется в разбавленных раство-

рах HF (< 1 моль/л HF) согласно электрохимическим и химическим превращениям:



Изменение состава и морфологии поверхностного слоя силицидов может существенно влиять на кинетические параметры РВВ. В работах [12, 13] описывается процесс выделения водорода на предварительно анодированной поверхности силицидов кобальта ( $\text{Co}_2\text{Si}$  и  $\text{CoSi}_2$ ). Отмечается заметное снижение плотности катодного тока на анодированном электроде по сравнению с неанодированным образцом. В работе [14] показано, что введение фторид-ионов приводит к увеличению значений катодных токов на дисилициде железа, что объясняется увеличением вклада металла в кинетику электродных процессов.

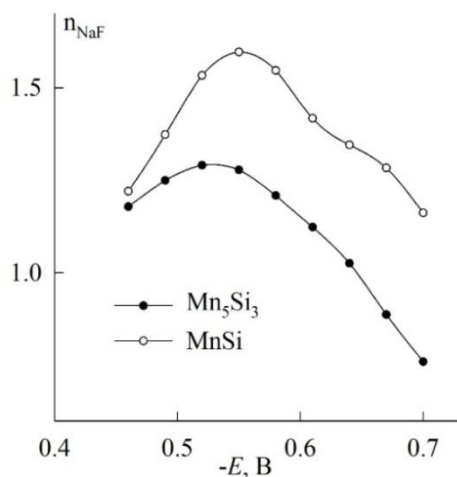


Рис. 2. Зависимость  $n_{\text{NaF}}$  в растворах 0,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + (0,0025–0,05) моль/л NaF от потенциала электродов.

Степень влияния концентрации фторид-ионов на плотность катодного тока представлена на рис. 2, где  $n_{\text{NaF}} = d\lg i/d\lg c_{\text{NaF}}$  – изменение плотности тока при увеличении концентрации фторида натрия. Несмотря на то, что фторид-ионы не принимают прямого участия в реакции

выделения водорода, их присутствие приводит к росту катодного тока за счет химического и электрохимического взаимодействия с поверхностью электрода. Более выраженный эффект наблюдается для моносилицида марганца, который содержит большее количество кремния в своем составе. Подобные закономерности могут указывать на усложнение строения межфазной границы в присутствии фторид-ионов.

На изменение состояния поверхности силицидов в присутствии NaF указывает изменение значений дифференциальной емкости  $C$  и хода  $C, E$ -кривой при повышении  $c_{\text{NaF}}$  (рис. 3). Постепенное увеличение концентрации NaF приводит к росту значений емкости. В растворе, содержащем 0,05 моль/л NaF, значения  $C$ , равные ~10–30 мкФ/см<sup>2</sup>, близки к значениям, характерным для металлических поверхностей [15]. Поверхность моносилицида марганца оказывается более чувствительна к присутствию в растворе фторид-ионов: значения дифференциальной емкости начинают увеличиваться уже при добавлении 0,0025 моль/л NaF, в то время как для  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  добавление 0,005 моль/л NaF вызывает слабый рост емкости. Учитывая, что диоксид кремния не является устойчивым во фторидсодержащих средах и при потенциале коррозии наблюдается выделение водорода в результате взаимодействия кислородсодержащих соединений кремния с компонентами электролита, можно предположить, что увеличение плотности катодного тока на силицидах марганца связано с изменением состава электродной поверхности и формированием более развитого рельефа. Влияние марганца в данных условиях, по-видимому, понижено, так как марганец не образует устойчивых соединений при потенциале коррозии в кислой среде [16].

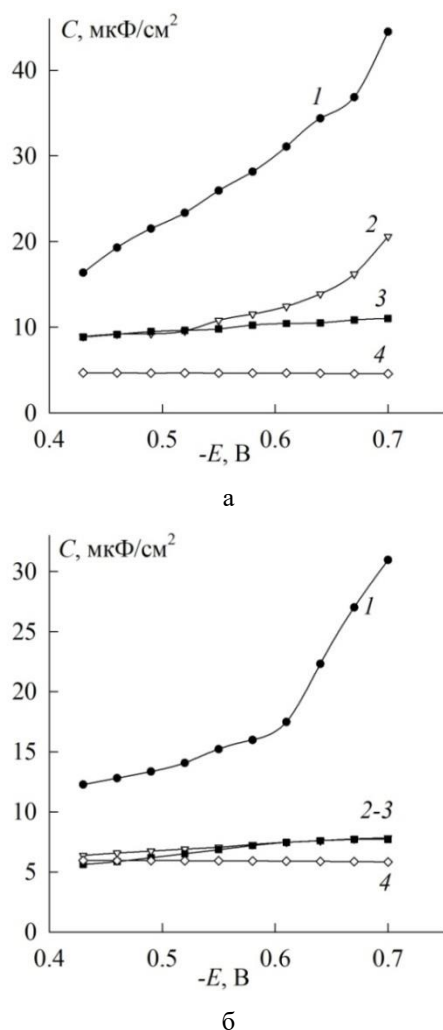


Рис. 3. Зависимость дифференциальной емкости MnSi (а) и  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  (б)-электрода при частоте 10 кГц от потенциала в растворах 0,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $x$  моль/л NaF, где  $x$ : 1 – 0,05; 2 – 0,005; 3 – 0,0025; 4 – 0.

Графики на комплексной  $Z$ -плоскости представляют собой емкостные полуокружности, близкие по виду к графикам, полученным в сернокислом бесфторидном электролите [8, 9]. На рис. 4. представлены спектры импеданса MnSi-электрода во фторидсодержащем растворе. По сравнению с бесфторидным электролитом существенно снижается величина модуля импеданса  $|Z|$ : для MnSi-электрода при  $E = -0,52$  В максимальное значение  $|Z|$  в бесфторидном электролите  $\sim 4000$  Ом·см<sup>2</sup>, а для раствора, содержащего 0,05 моль/л NaF, максимальное зна-

чение  $|Z|$  равно  $\sim 15$  Ом·см<sup>2</sup>. В растворах с высоким содержанием фторид-ионов (0,05 М NaF) дополнительно к емкостной полуокружности регистрируется индуктивная дуга в области низких частот.

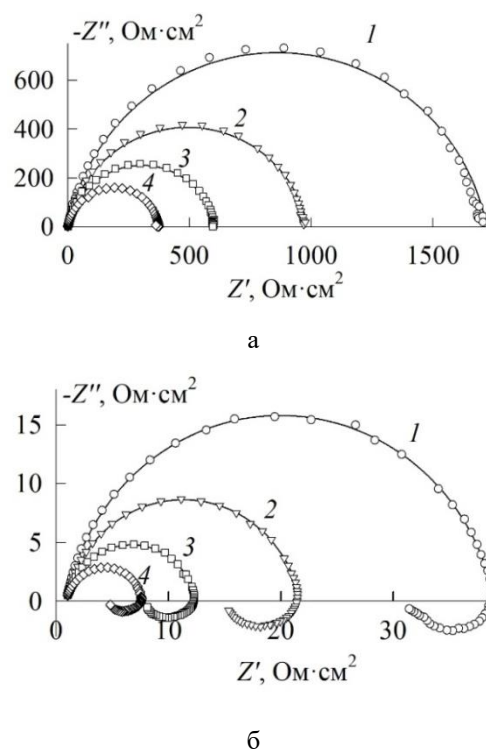


Рис. 4. Годографы импеданса для MnSi-электрода в 0,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $x$  моль/л NaF, где  $x$ : (а) – 0,0025; (б) – 0,05; при  $-E$ , В: 1 – 0,43; 2 – 0,46; 3 – 0,49; 4 – 0,52

Обработка спектров импеданса производилась по эквивалентной схеме, использованной ранее для силицидов марганца в бесфторидном электролите [8, 9]. В результате были рассчитаны следующие параметры:  $R_s$  – сопротивление электролита;  $R_1$  – сопротивление переноса заряда; сопротивление  $R_2$  и емкость  $C_2$ , которые описывают адсорбцию атомарного водорода на поверхности электрода; параметры  $Q$  и  $p$  для элемента  $\text{CPE}_1$ , который моделирует двойно-слойную емкость на неоднородной поверхности твердого электрода. Величина  $\chi^2$  составила  $(4\text{--}20) \cdot 10^{-5}$ .

Параметры эквивалентной схемы ( $R_1$ ,  $R_2$ ,  $C_2$ ) были проанализированы в зависимости от потенциала электрода в полулогарифмических координатах. Для MnSi и  $Mn_5Si_3$  электродов во всех фторидсодержащих растворах линейные

участки регистрируются в интервале  $-E = 0,46 - 0,61$  В, при более высоких потенциалах сопротивление  $R_2$  и емкость  $C_2$  определяются с большой погрешностью. Наклон полученных линейных зависимостей представлен в табл. 2.

Таблица 2.

Величины наклонов  $(\partial \lg X / \partial E)_{c_{H^+}}$  ( $X = R_1, R_2, C_2$ ) для MnSi и  $Mn_5Si_3$ -электродов в растворах 0,5 моль/л  $H_2SO_4 + x$  моль/л NaF

Раствор	$\left(\frac{\partial \lg R_1}{\partial E}\right)_{c_{H^+}}, B^{-1}$		$\left(\frac{\partial \lg R_2}{\partial E}\right)_{c_{H^+}}, B^{-1}$		$\left(\frac{\partial \lg C_2}{\partial E}\right)_{c_{H^+}}, B^{-1}$	
	MnSi	$Mn_5Si_3$	MnSi	$Mn_5Si_3$	MnSi	$Mn_5Si_3$
0,5 М $H_2SO_4$	3,5	1,5	5,8	5,9	-4,1	0,68
0,5 М $H_2SO_4 + 0,0025$ М NaF	7,8	8,7	6,4	6,1	-2,9	-2,5
0,5 М $H_2SO_4 + 0,005$ М NaF	4,1	5,5	10,5	10,9	-4,7	-7,5
0,5 М $H_2SO_4 + 0,05$ М NaF	3,4	3,6	9,2	9,6	-6,7	-6,0

Можно отметить, что по сравнению с результатами, полученными на силицидах марганца в бесфторидном электролите, значения производных  $(\partial \lg X / \partial E)_{c_{H^+}}$  во фторидсодержащем электролите слабо зависят от состава электрода. Сходное поведение силицидов марганца во фторидсодержащем электролите указывает на частичное растворение диоксида кремния и на снижение его вклада в кинетику реакции выделения водорода.

Значения наклонов для полулогарифмических зависимостей  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $C_2$  от  $E$  указывают на механизм, описанный в бесфторидном электролите: разряд – электрохимическая десорбция, при этом лимитирующая стадия, вероятно, электрохимическая десорбция; обе стадии необратимы; коэффициенты переноса неравны;

адсорбция атомарного водорода подчиняется изотерме Ленгмюра [17].

### Заключение

Активация процесса катодного выделения водорода на поверхности силицидов марганца (MnSi и  $Mn_5Si_3$ ) в растворах 0,5 М  $H_2SO_4 + x$  М NaF связана с растворением оксидной пленки, образующейся на их поверхности при потенциале коррозии. С ростом концентрации фторид-ионов вклад кремния в кинетику РВВ уменьшается. Более сильное влияние по сравнению с бесфторидным электролитом оказывается на моносилид марганца MnSi, где содержание кремния заметно выше по сравнению с  $Mn_5Si_3$ . В результате удастся достичь снижения перенапряжения выделения водорода на силицидах марганца (MnSi и  $Mn_5Si_3$ ) в сернокислом электролите при добавлении в раствор NaF.

### Список источников

1. Dubouis N., Grimaud A. The hydrogen evolution reaction: from material to interfacial descriptors // Chemistry Science. 2019. V. 10, № 40. P. 9165–9181.
2. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Gladysheva I.E., et al. Kinetics of hydrogen evolution from acidic solutions on pressed micro graphite electrodes modified with carbon nanotubes. II. Impedance studies // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2012. V. 48, № 4. P. 438–443.

3. *Vijh A.K., Belanger G., Jacques B.* Electrochemical activity of silicides of some transition metals for the hydrogen evolution reaction in acidic solutions // *International Journal of Hydrogen Energy*. 1990. V. 15, № 11. P. 789–794.
4. *Krstajic N.* Hydrogen Evolution Reaction. *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*. New York: Springer, 2014. 403 p.
5. *Zhu J., Hu L., Zhao P., Lee L., et al* Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles // *Chemical Reviews*. 2020. V. 120, № 2. P. 851–918.
6. *Eftekhari A.* Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. V. 42, № 16. P.11053–11077.
7. *Шеин А. Б.* Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов. Пермь: Перм. гос. ун-т, 2009. 269 с.
8. *Пантелеева В.В., Вотинов И.С., Полковников И.С., и др.* Кинетика катодного выделения водорода на моносилициде марганца в сернокислом электролите // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019. Т. 21, № 3. С. 432–440.
9. *Полковников И.С., Пантелеева В.В., Шеин А.Б.* Исследование реакции выделения водорода на Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-электроде в сернокислом электролите // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2022. Т. 30, № 3. С. 295–299.
10. *Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Брюске Я.Э., и др.* Влияние кислотности растворов на электролитическую диссоциацию HF и фторидов щелочных металлов // *Электрохимия*. 1986. Т. 22, № 3. С. 424–426.
11. *Memming R., Schwandt G.* Anodic dissolution of silicon in hydrofluoric acid solutions // *Surface Science*. 1966. V. 4. P. 109–124.
12. *Кичигин В.И., Шеин А.Б.* Влияние анодирования на кинетику выделения водорода на силицидах кобальта в растворе серной кислоты // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2017. Т. 19, № 3. С. 359–367.
13. *Кичигин В.И., Шеин А.Б.* Кинетика катодного процесса выделения водорода на дисилициде кобальта, анодноокисленном в 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при высоких потенциалах // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018. Т. 20, № 2. С. 222–230.
14. *Шадрин К.В., Пантелеева В.В., Шеин А.Б.* Коррозионно-электрохимическое поведение дисилицида железа в сернокислом электролите // *Вестник Пермского университета. Серия «Химия»*. 2022. Т.12, № 3. С.148–157.
15. *Антропов Л.И.* Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1984. 519 с.
16. *Агладзе Р.И., Харабадзе Н.И.* Поляризация марганцевого анода в растворах серной кислоты // *Электрохимия марганца*. Т. 1. Тбилиси: АНГССР, 1957. С. 235–252.
17. *Kichigin V.I., Shein A.B.* Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochimica Acta*. 2014. Vol. 138. P. 325–333.

### Информация об авторах

**Игорь Сергеевич Полковников**, старший преподаватель кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, Россия, Пермь, ул. Букирева, 15), igorpolkovnikov@mail.ru

**Виктория Вячеславовна Пантелеева**, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, Россия, Пермь, ул. Букирева, 15), vikpant@mail.ru

**Анатолий Борисович Шейн**, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, Россия, Пермь, ул. Букирева, 15), ashein@psu.ru

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

*Поступила 25 ноября 2024 г.; принята к публикации 2 декабря 2024 г.*

### References

1. Dubouis, N. and Grimaud, A. (2019) The hydrogen evolution reaction: from material to interfacial descriptors, *Chemistry Science*, vol. 10, no. 40. pp. 9165–9181.
2. Vigdorovich, V.I., Tsygankova, L.E., Kichigin, V.I. and Gladysheva, I.E. (2012) Kinetics of hydrogen evolution from acidic solutions on pressed micro graphite electrodes modified with carbon nanotubes. II. Impedance studies, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, vol. 48, no. 4. pp. 438–443.
3. Vijh, A.K., Belanger, G. and Jacques, B. (1990) Electrochemical activity of silicides of some transition metals for the hydrogen evolution reaction in acidic solutions, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 15, no. 11. pp. 789–794.
4. Krstajic, N. (2014) *Hydrogen Evolution Reaction. Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, Springer, New York.
5. Zhu, J., Hu, L., Zhao, P., Lee, L. and Wong, K.Y. (2020) Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles, *Chemical Reviews*, vol. 120, no. 2. pp. 851–918.
6. Eftekhari, A. (2017) Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 16. pp. 11053–11077.
7. Shein, A.B. (2009), *Elektrokhimiya silitsidov I germanidov perekhodnykh metallov* [Electrochemistry of transition metal silicides and germanides], Perm State University Perm, Russia. (in Russian).
8. Panteleeva, V.V., Votinov, I.S., Polkovnikov, I.S. and Shein, A.B. (2019) Kinetics of cathodic hydrogen evolution on manganese monosilicide in sulfuric acid electrolyte, *Condensed Matter and Interphases*. vol. 21, no 3. pp. 432–440. (in Russian).
9. Panteleeva, V.V., Polkovnikov, I.S. and Shein, A.B. (2022) Investigation of Hydrogen Evolution on  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  electrode in Sulphuric Acid Electrolyte, *Chemistry for Sustainable Development*, vol. 30, no. 3. pp. 295–299. (in Russian).



10. Tsygankova, L.E., Vigdorovich, V.I. and Bryuske, Ya.E. (1986) The influence of acidity of solutions on the electrolytic dissociation of HF and alkali metal fluorides, *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 22, no. 3, pp. 424–426. (in Russian).
11. Memming, R. and Schwandt, G. (1966) Anodic dissolution of silicon in hydrofluoric acid solutions, *Surface Science*, vol. 4, pp. 109–124.
12. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2017) Effect of anodising on the kinetics of the hydrogen evolution reaction on cobalt silicides in sulphuric acid solution, *Chemistry for Sustainable Development*, vol. 19, no. 3, pp. 359–367. (in Russian).
13. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2018) Kinetics of the cathodic process of hydrogen evolution on cobalt disilicide anodic oxidized in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at high potentials, *Chemistry for Sustainable Development*, vol. 20, no. 2, pp. 222–230. (in Russian).
14. Shadrin, K.V., Panteleeva, V.V. and Shein, A.B. (2022). Corrosion-electrochemical behavior of iron disilicide in sulfuric acid electrolyte, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol.12, no. 3, pp. 148–157. (in Russian).
15. Antropov, L.I. (1984) *Teoreticheskaja jelektrohimiya* [Theoretical Electrochemistry], Vysshaja shkola, Moscow. (in Russian).
16. Agladze, R.I. and Kharabadze, N.I. (1957) Polarization of manganese anode in sulfuric acid solutions, *Electrochemistry of manganese*, vol. 1. pp. 235–252. (in Russian).
17. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2014) Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, vol. 138, pp. 325–333.

#### Information about the authors

**Igor S. Polkovnikov**, Senior Lecturer, Department of Physical Chemistry, Perm State University (15 Bukirev st., Perm, 614068, Russia), igorpolkovnikov@mail.ru

**Viktoria V. Panteleeva**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Physical Chemistry, Perm State University (15 Bukirev st., Perm, 614068, Russia), vikpant@mail.ru

**Anatoly B. Shein**, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of Physical Chemistry, Perm State University (15 Bukirev st., Perm, 614990, Russia), ashein@psu.ru

#### Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

*Submitted 25 November 2024; accepted 2 December 2024*