

## СТАТЬЯ

УДК 544.653:546

**АКТИВИРОВАНИЕ ТИТАНОВЫХ ОСНОВ  
И РЕСУРСНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
КОМПОЗИЦИОННЫХ АНОДОВ В УСЛОВИЯХ РЕГЕНЕРАЦИИ  
ОТРАБОТАННЫХ СЕРНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ****Бачаев А.А., Смирнова В.М., Иванова О.М., Ивашкин Е.Г.***ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»,  
Нижний Новгород, e-mail: vals1208@rambler.ru*

В настоящее время все чаще используются композитные электроды, в которых активный слой оксидов основных металлов, выполняющий роль анода, наносится на низкоизносную титановую токопроводящую основу. Изучена возможность создания композитного анода на основе пористого титана для регенерации растворов серной кислоты. Комбинация двух относительно стабильных, но совершенно разных типов оксидов титана и марганца приводит к образованию кристаллохимической системы оксида металла, которая обладает не только металлическим типом проводимости и превосходной каталитической активностью, но и высокой коррозионной стойкостью. На основании результатов эксперимента с использованием монокристаллических титановых оснований был выбран способ нанесения активного слоя. Методом ротационного планирования второго порядка оптимизируются условия нанесения активного слоя. Критериями оптимизации являются вес активного слоя и величина стационарного потенциала. Проведено сравнение электрохимических характеристик полученных композитных анодов в зависимости от условий активации. Показано, что наибольший вклад в измеренное значение потенциала при анодной поляризации вносит омическое падение напряжения в пленке оксидов титана, образовавшейся на металле. Установлено влияние условий хранения электродов при перебоах в подаче тока и величины плотности анодного тока на электрохимические характеристики. Показано, что аноды на основе титана с активным слоем диоксида марганца обладают более высоким сопротивлением в исследуемом растворе, чем свинцовые и графитовые электроды, и имеют относительно низкое значение рабочего потенциала. Также важно, чтобы титановая основа могла быть повторно использована после регенерации.

**Ключевые слова:** сернокислый раствор, пористая титановая основа, активный слой, пропитка, термообработка, анод, электрохимические характеристики, хранение

**ACTIVATION OF TITANIUM BASES  
AND RESOURCE CHARACTERISTICS OF COMPOSITE ANODES UNDER  
CONDITIONS OF REGENERATION OF SPENT SULFATE ELECTROLYTES****Bachaev A.A., Smirnova V.M., Ivanova O.M., Ivashkin E.G.***Nizhny Novgorod State Technical University named after R.E. Alekseev, Nizhny Novgorod,  
e-mail: vals1208@rambler.ru*

Currently, composite electrodes are increasingly used, in which the active layer of base metal oxides, acting as an anode, is applied to a low-wear titanium conductive base. The possibility of creating a composite anode based on porous titanium for the regeneration of sulfuric acid solutions has been studied. The combination of two relatively stable, but completely different types of titanium and manganese oxides leads to the formation of a crystal-chemical metal oxide system, which has not only a metallic type of conductivity and excellent catalytic activity, but also high corrosion resistance. Based on the results of the experiment using monolithic titanium bases, the method of applying the active layer was chosen. The conditions of application of the active layer are optimized by the method of rotational planning of the second order. The optimization criteria are the weight of the active layer and the value of the stationary potential. The electrochemical characteristics of the obtained composite anodes are compared depending on the activation conditions. It is shown that the greatest contribution to the measured potential value at anode polarization is made by the ohmic voltage drop in the titanium oxide film formed on the metal. The influence of the storage conditions of the electrodes during power outages and the magnitude of the anode current density on the electrochemical characteristics has been established. It is shown that titanium-based anodes with an active layer of manganese dioxide have a higher resistance in the test solution than lead and graphite electrodes, and have a relatively low value of the operating potential. It is also important that the titanium base can be reused after regeneration.

**Keywords:** sulfuric acid solution, porous titanium base, active layer, impregnation, heat treatment, anode, electrochemical characteristics, storage

В предыдущей работе [1] для нанесения активного слоя рекомендовано в качестве токоподвода использовать пористую титановую основу. Установлено, что сопротивление пленки оксидов титана на пористой основе значительно ниже, чем на монокристаллической. Величина потенциала, измеряемая

в процессе анодной поляризации и являющаяся значимой составляющей рабочего потенциала композиционного электрода, в пять раз меньше, что в значительной мере определяет оксидная пленка, формирующаяся на поверхности титановой основы [2, 3].

Кроме того, пористая основа позволяет увеличить массу активного слоя, улучшить его адгезию к основе, развить поверхность и снизить истинную анодную плотность тока. Эти факторы должны способствовать увеличению срока службы и уменьшению измеряемой величины рабочего потенциала композиционного анода [4].

Знания о природе электрокаталитических и коррозионных свойств, проявляемых в процессе электролиза, недостаточны. Это препятствует совершенствованию эксплуатации анодных покрытий, выявлению всех их полезных ресурсов в каждом конкретном случае.

Цель исследования – оптимизация процесса нанесения активного слоя на пористую титановую основу, проведение ресурсных лабораторных испытаний полученных композиционных металлооксидных анодов; разработка технологических рекомендаций.

Перспективным является активный слой из диоксида марганца, который достаточно стоек в сернокислом растворе, обладает низким перенапряжением для выделения кислорода, низким удельным сопротивлением и может оказывать влияние на полупроводниковые свойства оксидов титана, так как соединения марганца обладают большим разнообразием степеней окисленности, радиусов ионов и модификаций строения кристаллической решетки [5]. Наносимые соединения марганца доступны, относительно дешевы, оказывают менее вредное воздействие на регенерируемые растворы по сравнению с оксидами на основе свинца, кобальта, никеля, железа [6].

Совмещение двух относительно стабильных, но совершенно разнотипных оксидов титана и марганца должно привести к образованию металлооксидной кристаллохимической системы, обладающей не только металлическим типом проводимости и превосходной каталитической активностью, но и высокой коррозионной стойкостью [2]. На это указывает поведение сплавов титана с марганцем (1–16%). При анодной поляризации скорость растворения титана из сплава сильно уменьшается. В этом случае наблюдается экстремальное изменение потенциала в начальные 0,5 А·мин: сначала рост, как и для монолитного титана, а по мере наработки ионов марганца в промежуточном оксидном слое – уменьшение. Выделение кислорода на таких сплавах начинается при потенциалах 1,5–1,6 В, тогда как на титане марки ВТ 1-0 – при потенциале 2,0 В [6].

Известны несколько способов нанесения диоксида марганца на титановую основу: электрохимическое осаждение

на катоде из электролита, содержащего  $\text{KMnO}_4$ ; пропитка в растворе, содержащем  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  с последующей термообработкой; термическое разложение (пиролиз) соли  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [6, 7].

Из сравнения достигнутых эксплуатационных характеристик следует, что термический способ (пиролиз) нанесения двуокиси марганца позволяет получать активные слои с более электропроводными структурами, большей электрохимической активностью, меньшим значением величины рабочего потенциала, с более высокой адгезией и плотностью.

### Материалы и методы исследования

Марки использованных титановых оснoв, их составы и способы подготовки поверхности, а также методики и приборы для поляризационных исследований приведены в нашей предыдущей работе. Там же приведен состав отработанного сернокислого раствора, полученного после выщелачивания шламов [4]. Исследования состава раствора проводились атомно-абсорбционным методом, ресурсные характеристики полученных анодов определялись гальваностатически, величина потенциалов измерялась относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

### Результаты исследования и их обсуждение

Предварительно, по величине рабочих потенциалов в начальный период анодной поляризации (13 А·мин), определено влияние способов активирования по рекомендованным методикам на монолитных титановых основах.

Пиролитический способ активирования путем намазывания и последующей термообработки обеспечил наименьшее значение рабочего потенциала (2,6 В) и стабильность его в исследуемом интервале и более 25 В при других способах и без активирования.

Однако во всех рассмотренных случаях даже получение минимально допустимой толщины активного слоя требует многократного повторения операций. Наблюдались случаи отслаивания активного слоя от монолитной основы.

Большинство из перечисленных недостатков может быть устранено при использовании пористых титановых оснoв: многократное намазывание заменяется пропиткой; большая масса и лучшее удержание активного слоя в порах, что должно увеличивать срок службы композиционных анодов.

После 13 А·мин величины рабочих потенциалов составляли 1,75 В для активирован-

ной пористой основы и 6,0 В для неактивированной, замедлено смещение потенциалов в положительную сторону при анодной поляризации. Основной составляющей величины рабочего потенциала в исследованных случаях является падение напряжения в слое оксидов титана. Активирование титановых основ уменьшает вклад этой составляющей в процессе анодной поляризации. Причинами этого могут быть: защитные свойства сформированного активного слоя, что затрудняет доставку кислорода и уменьшение роста толщины  $\text{TiO}_2$ , обладающего высоким сопротивлением; легирование поверхностного слоя оксида титана соединениями марганца.

Возможности влияния факторов в первую очередь определяются условиями активирования. Для получения анода с высокими электрохимическими свойствами методом математического планирования [4] проведена оптимизация условий пропитки пористой основы титана и последующей термообработки.

Наиболее существенными факторами являются температура и время термообработки [6]. В качестве критерия оптимизации взят привес электродов. Исходя из планов второго порядка статистического метода планирования, предварительно была проведена серия из 13 опытов. Максимальным привесам, как правило, соответствовали практически самые электроположительные стационарные потенциалы. Стационарный потенциал непротитанной пористой основы в исследуемом растворе после термообработки при температуре 400 °С в течении 1 часа равен 0,41 В, а привес – 0,0023 гр. Из сравнения значений привесов следует, что за увеличение массы электродов после пропитки и термообработки за смещение стационарного потенциала в электроположительную сторону до 1,33В в большей мере отвечает активный слой соединений марганца.

По результатам оптимизации получено уравнение регрессии:

$$Y = 0,007417 + 0,000462X_1 + 0,000619X_2 - 0,000109X_1^2 + 0,000394X_2^2 + 0,0006X_1X_2, \quad (1)$$

где  $Y$  – привес электрода, г;

$X_1$  – температура, °С;

$X_2$  – продолжительность, мин.

Из результатов матрицы планирования крутого восхождения на поверхности отклика и величин коэффициентов уравнения следует, что привес электрода в большей степени зависит от времени термообработки и произведения времени и температуры, в меньшей – от температуры (рис. 1).

На основании полученной зависимости проведены уточняющие исследования влияния времени и температуры термообработки при одинаковой величине их произведения на привес и стационарный потенциал электрода. Одновременно рассмотрено влияние температуры пропитки.

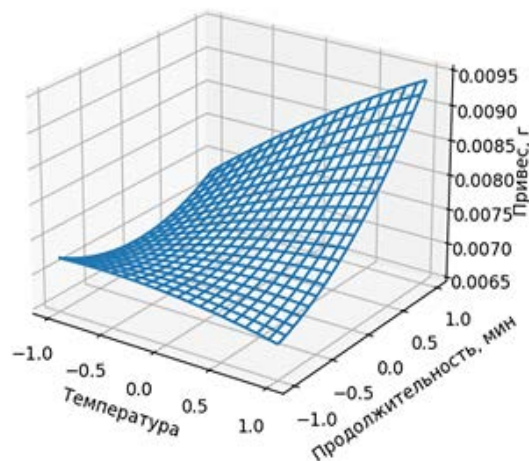


Рис. 1. Поверхность отклика расчетного значения привеса электрода в зависимости от температуры и продолжительности процесса электролиза

Нанесение активного слоя двуокиси марганца на пористую титановую основу осуществлялось по следующей схеме: пропитка в  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в течение двух часов при температурах 30; 60; 90 °С с последующей термообработкой при температурах от 200 до 400 °С (с шагом 50 °С) от 90 до 45 мин (произведение температуры на время было величиной постоянной). По разнице веса основ образцов до пропитки и композиционных электродов после термообработки определялся вес активного слоя.

Из табл. 1 следует, что при снижении температуры термообработки и увеличении времени в целом наблюдается тенденция сдвига стационарного потенциала в положительную сторону. Сдвиг потенциала связан с образованием активного слоя, состоящего из соединений марганца, приводящего к экранированию поверхности титана. При этом влияние более отрицательного стационарного потенциала титановой основы проявляется в меньшей мере.

Из исследованного диапазона влияния температуры пропитки и режимов термообработки на электрохимические характеристики заслуживают внимания варианты а, б, в (табл. 1). В этих случаях под действием тока (12 А/мин) устанавливаются значения рабочих потенциалов анодов в зависимости от температуры пропитки в диапазоне 1,75–2,0 В.

Таблица 1

Стационарные потенциалы в исследуемом растворе и привес электродов в зависимости от режимов пропитки и термообработки

Варианты	Режимы термообработки		Привес электрода, гр			Стационарный потенциал, В		
	температура, °С	время, мин	температура пропитки					
			30 °С	60 °С	90 °С	30 °С	60 °С	90 °С
а	200	90	0,0348	0,16	0,0206	–	1,357	1,276
б	250	72	0,0244	0,0142	0,0148	1,37	1,331	1,332
в	300	60	0,0201	0,0129	0,133	1,332	1,292	1,274
г	350	52	0,0232	0,0128	0,0123	1,354	1,316	1,277
д	400	45	0,0237	0,0143	0,0101	1,288	1,227	1,303
е	300	240	0,0165	0,0134	0,0122	1,368	1,308	1,291

Таблица 2

Потенциалы электродов в исследуемом растворе

Варианты (табл. 1)	Режимы			Потенциал, В		
	Температура пропитки, °С	Температура термообработки, °С	Время термообработки, мин	Стандартный свежеизготовленного электрода до поляризации	Рабочий в конце поляризации	Стационарный после отключения поляризации
а	90	200	90	1,26	11,1	0,42
г <sub>1</sub>	90	350	52	1,3	10,7	0,47
г <sub>2</sub>	60	350	52	1,24	10,1	0,46
е	60	300	240	1,27	9,0	0,52

При всех температурах пропитки термообработка продолжительностью 45 мин при 400 °С дает наиболее высокие потенциалы под током, которые сдвигаются в положительную сторону с ростом температуры пропитки (30 °С – до 1,98 В, 60 °С – до 2,24 В, 90 °С – до 2,72 В при 12 А·мин).

В соответствии с [2, 3] на поверхности титана внешний слой оксида приближается по составу к TiO<sub>2</sub>, который, как и образующийся MnO<sub>2</sub>, имеет проводимость п-типа, электропроводимость которых снижается с увеличением содержания кислорода, поэтому электроды имеют более высокое сопротивление.

Из сравнения величин скачков потенциала при включении тока, что характеризует омическое сопротивление композиционных электродов, пропитанных при разных температурах ΔE<sub>30 °С</sub> = 0,37 В, ΔE<sub>60 °С</sub> = 0,7 В, ΔE<sub>90 °С</sub> = 0,98 В, следует, что влияние оказывает и температура пропитки. С ростом температуры скорость окисления поверхности титана увеличивается под действием кислородных соединений азота (NO<sub>2</sub>):



При увеличении времени и снижении температуры термообработки при последующей анодной поляризации наблюдается тенденция к установлению более электроотрицательных рабочих потенциалов электродов. Эту зависимость можно связать с образованием на его поверхности более компактного слоя из соединений марганца и увеличением дефектности оксида титана за счет диффузии ионов марганца вглубь этого оксида.

При большем времени термообработки (300 °С – 4 часа) увеличивается степень содержания кислорода в диоксиде титана. За счет окисления титана кислородными соединениями азота снижается дефектность диоксида титана.

При такой длительной термообработке возможны и фазовые превращения, которые могут приводить к образованию менее электропроводных модификаций [3, 5]. Это приводит к большему потенциалу при анодной поляризации.

При температурах термообработки до 300 °С устанавливается менее положительное значение потенциала. Вероятно, в этом случае образуется диоксид титана с большей дефектностью и с более плотным слоем

диоксида марганца, который мог в процессе термообработки перейти в другую модификацию, возможно, более электропроводную.

Исходя из вышесказанного, для длительных ресурсных испытаний под анодной поляризацией были выбраны электроды, обработанные при следующих режимах (табл. 2).

Исследовано поведение анодов, которые после отключения тока не вынимались из исследуемого раствора. При этом становится возможной внутренняя катодная поляризация активного слоя.

Стационарные потенциалы электродов после отключения тока смещались в электроотрицательную сторону (табл. 2), т.е. состояние поверхности электродов приближается к состоянию поверхности неактивированного титана. Под действием внутренней поляризации активный слой, содержащий соединения окисленного марганца, растворялся, и ионы марганца переходили в раствор. Об этом свидетельствуют результаты анализов исследуемого раствора атомно-абсорбционным методом. Концентрация марганца в исследуемом растворе после электролиза достигала 27 мг/л. Растворение в периоды отключения тока обусловлено работой электрохимической пары  $Ti - MnO_2$ . В качестве анода выступает поверхность титановой основы, а катода – поверхность диоксида марганца, контактирующая с электролитом, на которой происходит восстановление диоксида марганца до низших оксидов и переход их в раствор [8].

При возобновлении анодной поляризации потенциалы начинают резко смещаться в положительную сторону, и при прохождении через них  $54,4 \text{ A}\cdot\text{ч}/\text{дм}^2$  они достигают значений, приведенных в табл. 2. Резкий рост потенциалов можно объяснить тем, что в процессе электролиза водных растворов наблюдается увеличение падения напряжения на границе  $Ti/MnO_2$ , связанное с окислением титана из-за уменьшения блокирующих свойств активного слоя. В процессе длительной анодной поляризации меняется содержание кислорода, увеличивается степень окисления марганца, что снижает концентрацию носителей тока, снижается электропроводность и возрастают потери напряжения в слое окисла, особенно в его внешней зоне. Скачок потенциала при включении тока, что свидетельствует о величине омического сопротивления композиционного электрода, в начале эксплуатации составлял 0,3–0,5 В, к концу эти значения возрастают до 1,5–2,0 В. При этом стационарные потенциалы электродов в те-

чение работы практически не изменялись. Это свидетельствует о том, что растворение активного слоя влияет в меньшей степени по сравнению с процессом окисления поверхности титана.

Потенциалы электродов, которые при отключении тока вынимались из исследуемого раствора и хранились на воздухе, при последующей анодной поляризации растут медленнее (рис. 2) по сравнению с тем опытом, в котором электроды оставались в электролите после отключения тока (табл. 2).

Поляризация таких электродов, их стационарные потенциалы практически не смещались в электроотрицательную сторону, так как при выдержке анодов на воздухе растворение активного слоя с поверхности титана практически не происходит из-за отсутствия катодной составляющей для  $MnO_2$ , которая есть при коррозии. В результате при анодной поляризации титан окислялся медленнее.

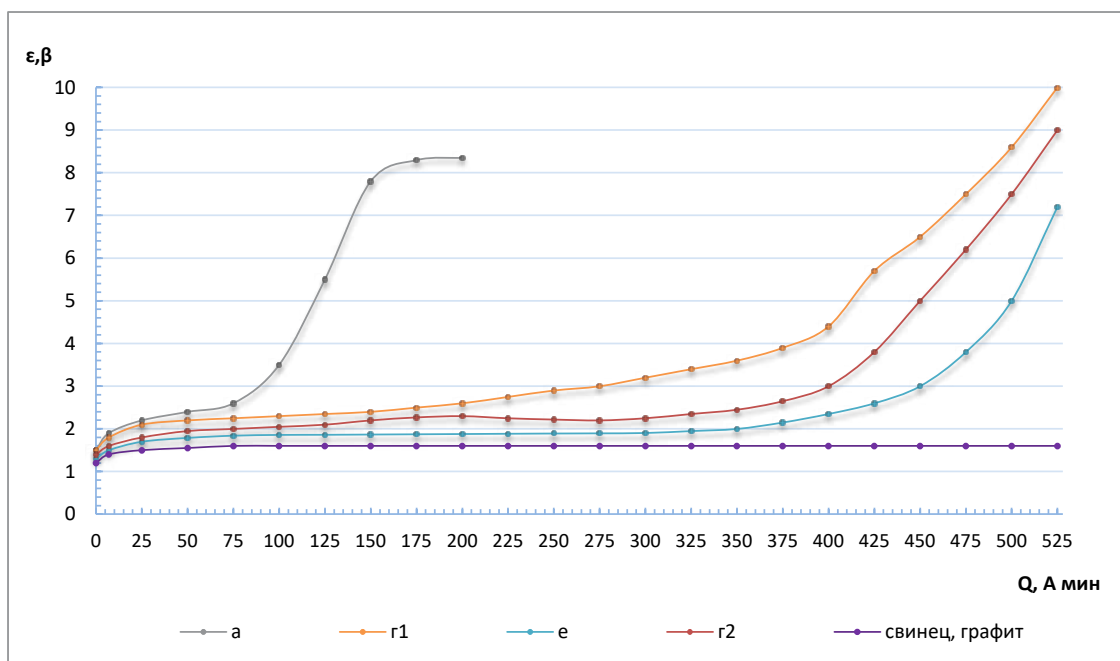
У электрода, обработанного в течение 52 мин при  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  после пропитки при  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  потенциал при анодной поляризации смещался в положительную сторону меньше, чем у других электродов (рис. 2, табл. 2). Возможно, что в этом случае образовался слой соединений марганца с наименьшей пористостью и наименьшим содержанием кислорода, для которых характерно образование более электропроводных модификаций [5].

Термическое разложение  $Mn(NO_3)_2$  при более высокой температуре приводит к образованию оксидов с меньшим содержанием кислорода и более дефектных структур, но одновременно увеличивается толщина поверхностной пассивной пленки  $TiO_2$ , что является превалирующим фактором [2, 3].

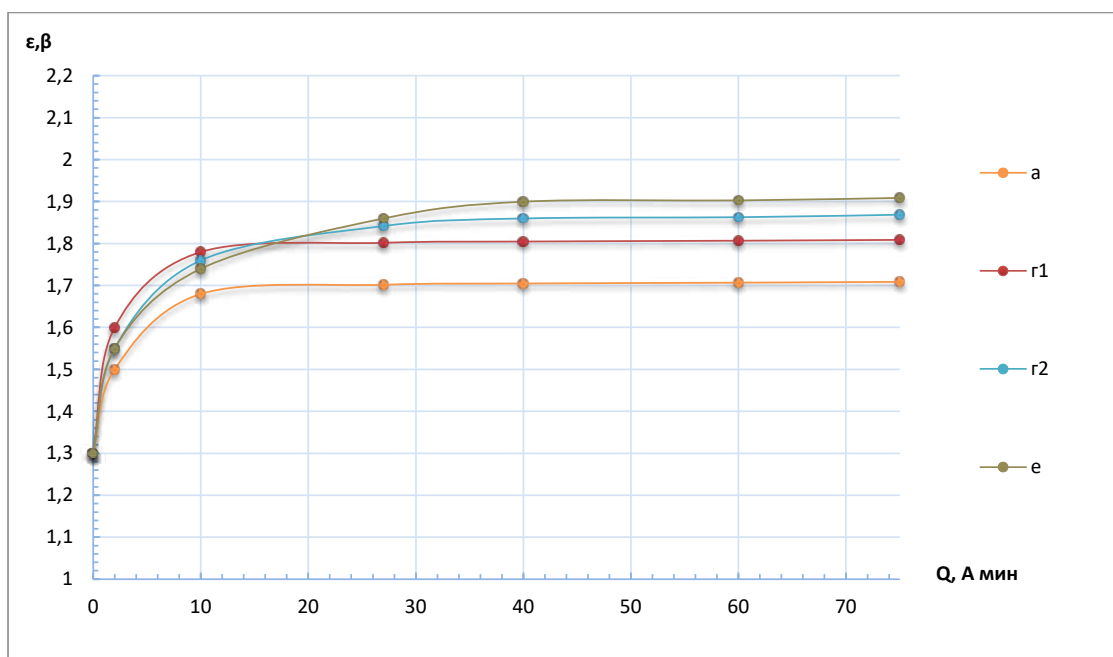
Из вышеприведенных результатов следует, что при анодной поляризации за счет окисления титана и увеличения падения напряжения на границе  $Ti/MnO_2$  рабочие потенциалы электродов смещаются в положительную сторону.

В работе [1] было показано, что скорости окисления титана и формирования плохо проводящего оксида могут быть заторможены путем снижения плотности тока. На рис. 3 представлена зависимость потенциалов анодов от количества пропущенного электричества при плотности тока  $0,8 \text{ A}/\text{дм}^2$ .

В этом случае при анодной поляризации потенциалы электродов сдвигаются в электроположительную сторону медленнее по сравнению с потенциалами при поляризации плотностью тока  $2,8 \text{ A}/\text{дм}^2$ .



*а, r<sub>1</sub>, r<sub>2</sub>, e – режимы обработки указаны в табл. 2.  
Рис. 2. Изменение потенциала электродов при анодной поляризации током 2,8 А/дм<sup>2</sup>*



*а, r<sub>1</sub>, r<sub>2</sub>, e – режимы обработки указаны в табл. 2.  
Рис. 3. Влияние режимов обработки на работоспособность электродов при плотности тока 0,8 А/дм<sup>2</sup>*

С уменьшением плотности тока будет снижаться и перенапряжение для выделения кислорода, возможно, будет образовываться пленка оксидов титана с менее защитными свойствами, то есть ее сопротивление будет меньше.

Таким образом, для увеличения срока службы подобных электродов желательно работать при более низких плотностях тока, если это позволяют условия электролиза.

Другим путем снижения окисления поверхности титана может быть экраниро-

вание ее от электролита более толстым и плотным активным слоем.

После 198 А·ч/дм<sup>2</sup> потенциал электрода под током 2,8 А/дм<sup>2</sup> после двукратной пропитки (2,0 В) электроотрицательнее потенциалов электродов, которые пропитывались один раз (2,3 В).

Для определения достигнутого нами уровня были проведены параллельные испытания анодов на пористой титановой основе с активным слоем из диоксида марганца, свинцового и графитового анодов в исследуемом растворе. Из полученных результатов (рис. 2) следует, что потенциал свинцового электрода был несколько ниже (~1,98 В), чем у разрабатываемых электродов, но при прохождении 223 А·ч/дм<sup>2</sup> свинцовый электрод вышел из строя. Возможно, это связано с присутствием в исследуемом растворе ионов Cl<sup>-</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, благодаря которым свинец растворялся. На это указывают результаты анализа атомно-абсорбционным методом раствора после электролиза. Концентрация вредного свинца в растворе после электролиза – 6,6 мг/л. Также в процессе работы свинцового электрода наблюдалось отслаивание двуокиси свинца. Последнее, по-видимому, является определяющим в износе свинцового электрода.

Потенциал графитового электрода был довольно стабилен (1,8–2,0 В), но при его использовании электролит был черного цвета, так как в нем присутствовали частицы графита.

На данном этапе работы можно сказать, что аноды на титановой основе с активным слоем из диоксида марганца обладают более высокой стойкостью в исследуемом растворе, чем свинцовый и графитовый электроды, и имеют относительно низкое значение рабочего потенциала. Важно и то, что титановая основа после регенерации может использоваться повторно.

### Выводы

1. Выбран способ и оптимизирован режим процесса активирования поверхности титана нанесением на нее слоя из двуокиси марганца путем пропитки пористой основы с последующей термообработкой. В результате оптимизации установлено, что определяющим фактором является продолжительность и в меньшей мере температура термообработки.

2. Активный слой значительно снижает окисление поверхности титана при анодной поляризации. Выделение кислорода переносится с оксидов титана на активный слой, обладающий меньшим перенапряжением

для этого процесса. В целом удалось снизить рабочий потенциал такого анода до 1,7–2,0 В, значительно стабилизировать его при длительной анодной поляризации и надежно удерживать активный слой в порах.

3. Отмечено влияние способа хранения полученных электродов при перерывах тока в процессе эксплуатации. Рабочие потенциалы электродов, которые хранились на воздухе, увеличивались значительно медленнее, чем при хранении в исследуемом электролите.

4. При анодной поляризации плотностью тока 2,8 А/дм<sup>2</sup> потенциалы электродов остаются практически постоянными (~2,5 В) до наработки 416 А·ч/дм<sup>2</sup>. При плотности тока 0,8 А/дм<sup>2</sup> и двукратной пропитке основы величина потенциалов составила 1,8–2,0 В (при 70 А·ч/дм<sup>2</sup>). При прохождении такого же количества электричества потенциалы при плотности тока 2,8 А/дм<sup>2</sup> составляют 2,0–2,4 В.

5. Получен новый фактический материал, позволяющий оценить возможности оксидномарганцевотитанового анода в зависимости от условий эксплуатации и режимов активирования пористой титановой основы.

### Список литературы

1. Бачаев А.А., Пачурин Г.В., Смирнова В.М., Иванова О.М. Характеристики титановых основ для композиционных анодов в условиях регенерации отработанных сернокислых электролитов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2018. № 2. С. 76–80.
2. Винокурова И.М., Спиридонов Б.А. Коррозионное и электрохимическое поведение технического титана в кислых средах // Физическая химия строительных и технических материалов. 2016. Выпуск № 1 (12). С. 25–29.
3. Марьева Е.М., Попова О.В. Влияние состава электролита на процесс электрохимического окисления титана // Известия ЮФУ. Технические науки. 2013. № 1. С. 173–177.
4. Бачаев А.А., Пачурин Г.В., Смирнова В.М., Шаманин М.В. Разработка композиционных анодов электрохимических процессов технологии регенерации сернокислых растворов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 6 (ч. 2). С. 228–235.
5. Францев Р.К., Гусева Е.С., Попова С.С. Влияние природы редкоземельного металла на кинетику электрохимических процессов MnO<sub>2</sub>-электродах в апротонных органических растворах // Электрохимическая энергетика. 2011. № 2. С. 82–84.
6. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. М.: Химия, 1977.
7. Беспалова Ж.И., Паненко И.Н. Способ получения оксидных каталитических активных слоев на поверхности, выполненной из вентильного металла или его сплава // Патент РФ № 2500474 МПК: B01 J 37/34, B01 J 37/02, C25D 11/12. № 2012137991/04; заявл. 05.09.2012; опубл. 10.12.2013. бюл. № 34.
8. Баешов А.Д., Баешова А.К., Иванов Н.С., Абдувалиева У.А., Цыганкова Н.Е., Вигдорович В.И. Электрохимическое поведение титана при поляризации переменным током в растворах серной кислоты // Коррозия: материалы, защита. 2013. № 5. С. 1–6.