

**А. Ю. Черкесов, Д. В. Королев, М. С. Липкин,
М. В. Липлявка, И. Д. Останий, И. А. Денисова, С. М. Липкин**

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОДОВ
С АКТИВНЫМ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЕМ
НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ ПАЛЛАДИЯ, РУТЕНИЯ И ИРИДИЯ**

Ключевые слова: Спектроскопия электрохимического импеданса, оксид рутения, оксид иридия, оксид палладия, температурно-кинетический анализ, электроды из смешанных оксидов металлов, нерастворимые аноды.

В статье представлено комплексное исследование каталитических и коррозионных свойств титановых электродов с активным электрокаталитическим покрытием на основе смешанных оксидов палладия, рутения и иридия (системы Pd-Ru-Ir-Ti). Актуальность работы обусловлена необходимостью повышения эффективности и селективности анодов, используемых в процессах получения хлора и гипохлорита натрия, путём оптимизации состава их покрытия. Образцы с различным соотношением оксидов металлов платиновой группы были исследованы комплексом физико-химических методов: электрохимической импедансной спектроскопией (ЭИС) и температурно-кинетическим методом. Для обработки данных электрохимической импедансной спектроскопии использовали эквивалентную схему замещения с двумя параллельными ветвями, позволяющую количественно оценить вклад окислительного и адсорбционного механизмов катализа через соотношение R_{s1}/R_{s2} . На основе полученных результатов рассчитаны эффективные энергии активации процесса анодного окисления хлорид-ионов. Методом k -средних в двумерном пространстве признаков «энергия активации — отношение R_{s1}/R_{s2} » проведена классификация экспериментальных данных с последующей визуализацией кластеров с помощью диаграммы Вороного в системе автоматизированного вычисления Matlab. Это позволило выявить четыре статистически значимые группы образцов, различающихся преобладающим механизмом катализа. Показано, что добавление оксида палладия в состав покрытия снижает эффективную энергию активации процесса до 6–9 кДж/моль и усиливает роль адсорбционного механизма. Напротив, преобладание оксида рутения способствует реализации окислительного катализа, характеризующегося более высокой энергией активации (23–25 кДж/моль). Установленные корреляции между составом, механизмом катализа и энергией активации открывают возможности для целенаправленного дизайна высокоэффективных и селективных анодных материалов.

**A. Yu. Cherkesov, D. V. Korolev, M. S. Lipkin,
M. V. Liplyavka, I. D. Ostani, I. A. Denisova, S. M. Lipkin**

**STUDY OF THE CATALYTIC PROPERTIES OF ELECTRODES
WITH AN ACTIVE ELECTROCATALYTIC COATING BASED
ON A MIXTURE OF PALLADIUM, RUTHENIUM, AND IRIIDIUM OXIDES**

Keywords: electrochemical impedance spectroscopy, ruthenium oxide, iridium oxide, palladium oxide, temperature-kinetic analysis, mixed metal oxides (MMO) electrodes, dimensionally stable anode (DSA).

The article presents a comprehensive study of the catalytic and corrosion properties of titanium electrodes with an active electrocatalytic coating based on mixed palladium, ruthenium and iridium oxides (Pd-Ru-Ir-Ti systems). The relevance of the work is due to the need to increase the efficiency and selectivity of anodes used in the production of chlorine and sodium hypochlorite by optimizing the composition of their coating. Samples with different ratios of platinum group metal oxides were studied by a complex of physico-chemical methods: electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and the temperature-kinetic method. An equivalent substitution scheme with two parallel branches was used to process electrochemical impedance spectroscopy data, which makes it possible to quantify the contribution of oxidative and adsorption catalysis mechanisms through the R_{s1}/R_{s2} ratio. Based on the results obtained, the effective activation energies of the anodic oxidation of chloride ions are calculated. The experimental data was classified using the k -means method in the two-dimensional feature space "activation energy - R_{s1}/R_{s2} ratio" followed by visualization of clusters using the Voronoi diagram in the Matlab automated computing system. This allowed us to identify four statistically significant groups of samples differing in the predominant mechanism of catalysis. It is shown that the addition of palladium oxide to the coating reduces the effective activation energy of the process to 6-9 kJ/mol and enhances the role of the adsorption mechanism. On the contrary, the predominance of ruthenium oxide promotes the implementation of oxidative catalysis, characterized by a higher activation energy (23-25 kJ/mol). The established correlations between the composition, mechanism of catalysis, and activation energy open up opportunities for the targeted design of highly efficient and selective anode materials.

Введение

Получение каталитически активных электродов является одним из перспективных направлений развития электрохимических технологий. Каталитически активные электроды применяются в высокоселективном синтезе химических соединений [1–3], водоподготовке [4, 5], гидроэлектрометаллургии [6]. Во

всех этих сферах применения основными требованиями к каталитически активным электродам являются высокая каталитическая активность, коррозионная стойкость и селективность по отношению к требуемому продукту.

Наиболее распространенными каталитически активными электродами являются электроды на основе

оксидов рутения-иридия-титана (ОРТА, ОИРТА) [7]. Эти электроды используются в качестве анодов для электролитического получения хлора и гипохлорита натрия. В процессах анодного окисления хлорид-ионов наиболее важными их параметрами являются выход активного хлора, составляющий 72-87% и коррозионная стойкость [8]. Для повышения каталитической активности электродов в их состав вводят оксиды палладия, повышающие выход активного хлора до 90-95%. Такие электроды представляют значительный интерес, и в связи с этим актуальной задачей их изучения является установление механизма их каталитической активности. В настоящее время предложено два основных варианта механизмов катализа окисления хлорид-ионов каталитическими покрытиями ОРТА и ОИРТА: адсорбция хлорид-ионов на активных центрах структуры смешанных оксидов иридия-рутения титана, окисление адсорбированных хлорид-анионов и их электрохимическая десорбция с образованием молекулярного хлора [9]; анодное окисление RuO_2 до RuO_3 с последующим окислением хлорид-ионов этим оксидом через образование промежуточного продукта $(RuO_2)ClO^-$, который далее в результате окислительно-восстановительной реакции с хлорид-ионами возвращается в состояние диоксида рутения [10]. Образующиеся ионы этих металлов, соответствующие повышенным степеням окисления, окисляют далее хлорид-ионы, осуществляя по сути гомогенный катализ [6, 11]. Интегральной оценкой каталитической активности является энергия активации, определяемая температурно-кинетическим методом. В то же время, для изучения механизма проявления электрокаталитических свойств, наиболее эффективно использование метода электрохимической импедансной спектроскопии, успешно применяемого для изучения сложных адсорбционных и поверхностных процессов [12–14].

Целью данной работы было установление связи между составом каталитического покрытия и механизмом катализа при анодном окислении хлорид-ионов.

Методика эксперимента

В качестве образцов сравнения в эксперименте использовались промышленно выпускаемые активные титановые аноды на основе оксида рутения и иридия производства компании ООО «НПП «ЭКО-ФЕС». Экспериментальные образцы активных анодов изготавливались по стандартной методике: подготовка титановой основы, нанесение раствора соли/солей металлов (Ru, Ir, Pd) на титановую основу, сушка в печи электросопротивления, отжиг (кальцинирование) в печи электросопротивления.

В работе были исследованы экспериментальные образцы активных анодов с вариацией в составе активного электрокаталитического покрытия соотношения оксидов палладия, рутения и иридия. Содержание металлов платиновой группы в покрытии варьировалось от 20 до 80 %. Было исследовано 32 образца, которые можно разделить на три группы:

1. Двухкомпонентные системы Ru-Ti, Ir-Ti и Pd-Ti (РТ, ИТ, ПТ, соответственно).
2. Трехкомпонентные системы Ru-Ir-Ti; Ru-Pd-Ti и Pd-Ir-Ti; (ИРТ, ПРТ, ПИТ, соответственно).

3. Четырехкомпонентные системы Ru-Ir-Pd-Ti (ПИРТ).

Конкретный состав образцов является коммерческой тайной, на основании чего были приняты следующие правила обозначения:

1. Состав образца обозначается буквами русского языка, по первым буквам содержащихся компонентов.

2. Составы содержащие одинаковые элементы нумеруются по возрастанию с увеличением количества МПГ (например, Ru 20% Ti 80% и Ru 80% Ti 20% обозначаются соответственно РТ-1 и РТ-2).

3. МПГ, содержание которого превалирует, записывается после порядкового номера образца в виде символа соответствующего элемента (например, Ru 10% Ir 40% Ti 50% – ИРТ-1-Ir).

4. Обозначение промышленных образцов приводились в соответствии с их коммерческим наименованием.

Измерения методом электрохимической импедансной спектроскопии проводили с помощью блока измерения импеданса потенциостата PS-20. Для измерений использовали двухэлектродную электрохимическую ячейку с рабочим электродом с нанесенным на его поверхность каталитическим покрытием площадью 1 см^2 со вспомогательным электродом в виде внутренней поверхности стеклоуглеродного стакана площадью 38 см^2 . Измерения проводили в 3% растворе хлорида натрия, приготовленного по навеске в дистиллированной воде. Измерения проводили в диапазоне частот 50000–1 Гц в потенциостатическом режиме при амплитуде 5 мВ.

Энергию активации определяют температурно-кинетическим методом, заключающемся в получении поляризационных кривых при различных температурах и расчёте эффективной энергии активации по зависимости плотности тока от температуры. Анодные поляризационные кривые получали в трехэлектродной ячейке с хлоридсеребряным электродом сравнения при температурах 25, 28, 31, 34, 40, 45, 50, 60 °C со скоростью развертки 4 мВ/с

Эффективную энергию активации при перенапряжении ΔE , $U_{\Delta E}$, рассчитывали из углового коэффициента экспериментальной зависимости логарифма плотности тока $lg(i)$ от обратной температуры $1/T$ при поляризации электрода ΔE . Угловой коэффициент зависимости $lg(i)$ от $1/T$ пропорционален энергии активации:

$$U_{\Delta E} = -2.3R \cdot tg(\alpha),$$

где $U_{\Delta E}$ – эффективная энергия активации при поляризации ΔE ; R – универсальная газовая постоянная; α – угол наклона прямой $log_{10}(i) - 1/T$.

Для определения выхода по току активного хлора использовали электролизную ячейку полезным объемом $0,04 \text{ дм}^3$, блок питания с постоянной силой тока равной 5 А, а также модельный солевой раствор с концентрацией 30 г/дм^3 поваренной соли. В качестве катода – титан, анодов – исследуемое покрытие. Рабочая площадь анода $0,005 \text{ м}^2$. Анод имел двухстороннее покрытие, обратная сторона электрода не закрывалась. Расход модельного солевого раствора, подаваемого на электрохимическую ячейку, составлял $1,0 \text{ дм}^3/\text{ч}$.

Номинальная плотность анодного тока 1000 A/m^2 ($0,1 \text{ A/cm}^2$). Содержание активного хлора в растворе определяли йодометрически.

Результаты и обсуждение

В соответствии с существующими положениями о механизме катализа оксидных покрытий можно рассматривать схемы замещения годографов электрохимического импеданса исследуемых электродов состоящими из двух параллельных ветвей, окислительного и адсорбционного катализа, поскольку рассматриваемые ветви являются сопряженными. Тогда обработку годографов электрохимического импеданса исследуемых электродов можно осуществлять по участкам окислительного и адсорбционного катализа, границей которых являлись точки перегиба диаграммы Бодэ, фазовый угол-частота [15]. Тем самым может быть оценено соотношение площадей каталитических участков обоих типов.

Годографы электрохимического импеданса разделяли на 2 участка (рис.1), границей которых была точка перегиба диаграммы Бодэ, фазовый угол – частота. Первый участок, соответствующий более высоким частотам, соотносили с участками окислительного катализа, второй участок рассматривался как участок адсорбционного катализа. Поскольку оба механизма катализа являются сопряженными, схема замещения годографа рассматривалась в виде двух параллельных ветвей (рис.2). При этом элементы каждой из параллельных ветвей выбирали по критерию минимальной ошибки вычисления параметров, вычисляемой программой Z-View. Относительная погрешность вычисленных параметров, согласно отчету программы, не превышала 2%.

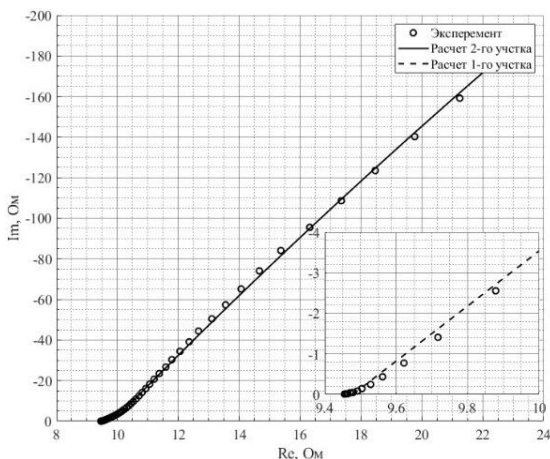


Рис. 1 – Годограф образца 13 ИТ-1

Fig. 1 – Hodograph of sample 13 IT-1

Соотношение между участками окислительного и адсорбционного катализа может быть оценено по соотношению параметров R_{s1}/R_{s2} .

Для обобщения полученных данных они были классифицированы методом к-средних в пространстве: энергия активации при перенапряжении 20 mV – отношение R_{s1}/R_{s2} . Диаграмма кластеризации (диаграмма Вороного) приведена на рис.3, состав кластеров приведен в табл.1. Для каждого кластера

были получены аппроксимирующие прямолинейные зависимости, показывающие тенденцию изменения энергии активации с ростом доли окислительного катализа. В целом можно отметить, что диапазон R_{s1}/R_{s2} меньше 1 (область слева от прямой АВ) содержит большую площадь кластеров 2 и 4, объединяющих палладийсодержащие образцы. Для этих образцов энергия активации находится в диапазоне менее 20 кДж/моль . В области справа от прямой АВ наблюдается общая тенденция к росту энергии активации с увеличением доли окислительного катализа, обозначенная прямой CD.

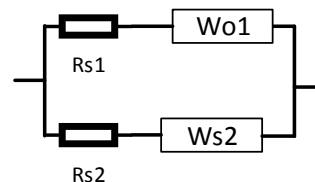


Рис. 2 – Схема замещения электродов

Fig. 2 – Equivalent circuit of the electrodes

Как следует из приведенных данных, типовые титановые электроды с активным покрытием на основе оксидов рутения (ОРТА) и рутения с иридием (ОИРТА) с преобладанием в составе оксида рутения, объединяются в кластер 1 и характеризуются значительным преобладанием окислительного механизма катализа и самыми высокими значениями энергии активации, что согласуется с данными авторов [10] по механизму катализа этих электродов. В то же время с ростом доли окислительного катализа у образцов этой группы наблюдается тенденция к снижению энергии активации, что показывают линии тренда для образцов этих кластеров.

Кластер 2 объединяет в основном образцы титановых электродов с преобладанием оксидов иридия и палладия в составе электрокаталитического покрытия. Для образцов этой группы окислительный и адсорбционный катализ представлены примерно в равной степени, для них характерна значительно меньшая энергия активации, чем для кластера 1 и в меньшей степени выражена тенденция к снижению энергии активации с возрастанием доли окислительного катализа, что проявляется в меньшем угловом коэффициенте зависимости энергии активации от соотношения R_{s1}/R_{s2} .

Кластер 3 объединяет образцы электродов с содержанием оксидов палладия в составе электрокаталитического покрытия и характеризуется преобладанием окислительного катализа в совокупности с еще большим снижением энергии активации, сохраняющей тенденцию к снижению при возрастании доли окислительного катализа. Энергия активации для этой группы образцов существенно ниже энергии активации 1-ой 2-ой групп.

В 4-й кластер входят образцы с преобладанием оксида палладия и повышенным содержанием оксида титана, для которых характерно небольшое преобладание адсорбционного катализа и самые низкие значения энергии активации с сохранением тенденции к ее снижению при возрастании доли окислительного катализа.

Таблица 1 – Кластеризация образцов

Table 1 – Clustering of samples

№	Состав	Rs1/Rs2	Энергия активации E, кДж/моль	Выход активного хлора Vt, %
1 кластер (окислительный механизм катализа)				
Образец № 29	ОИРТА 7,5	1,16	30,42	69,09
Образец № 31	ОИРТА+Ta 6,68	1,358	26,451	73,18
Образец № 30	ОИРТА+Ta 5,9	1,36	26,02	69,24
Образец № 6	РТ-3	1,49	25,28	72,73
Образец № 28	ОРТА 8	1,315	23,83	73,03
2 кластер (окислительный и адсорбционный катализ в равной степени)				
№	Состав	Rs1/Rs2	E	Vt
Образец № 23	ИРТ-2	1,008	16,95	77,65
Образец № 24	ИРТ-3	1,01	15,26	75,61
Образец № 13	ИТ-1	1,01	14,87	72,58
Образец № 22	ИРТ-1	0,997	14,62	77,67
Образец № 15	ИТ-3	0,852	13,99	68,48
Образец № 20	ПИТ-2-Pd	0,974	13,01	80,30
Образец № 16	ПИТ-1	1,02	11,20	81,82
Образец № 17	ПИТ-2	1,028	10,67	90,91
3 кластер (окислительный механизм катализа)				
№	Состав	Rs1/Rs2	E	Vt
Образец № 26	ПИРТ-2- IrRu	1,226	14,76	81,52
Образец № 9	ПРТ-3	1,25	13,21	83,94
Образец № 18	ПИТ-3	1,184	11,07	71,67
Образец № 27	ПИРТ-3- IrRu	1,256	9,89	75,00
Образец № 10	ПРТ-1-Pd	1,45	9,60	57,73
Образец № 7	ПРТ-1	1,51	9,13	69,70
Образец № 2	ПТ-2	1,48	8,17	85,45
4 кластер (адсорбционный механизм катализа)				
№	Состав	Rs1/Rs2	E	Vt
Образец № 25	ПИРТ-1- IrRu	0,94	9,37	81,06
Образец № 14	ИТ-2	0,693	9,21	71,67
Образец № 11	ПРТ-2-Pd	0,928	7,63	67,12
Образец № 21	ПИТ-3-Pd	0,926	7,51	81,36
Образец № 12	ПРТ-3-Pd	0,873	7,10	87,73
Образец № 3	ПТ-3	0,966	6,82	79,24
Образец № 19	ПИТ-1- Pd	1,134	4,36	76,97

Как видно из направления линий тренда внутри кластеров с увеличением доли окислительного катализа снижается энергия активации, хотя в целом между кластерами имеется тенденция увеличения энергии активации при переходе к окислительному типу катализа. Вероятным объяснением этого является то, что в совокупности близких по структурно-морфологическим особенностям образцов, которые объединяет каждый кластер, окислительному катализу соответствует меньшая энергия активации. Сравнение же образцов разных кластеров означает сравнение разных структурно-морфологических осо-

бенностей. К этим особенностям при общем одинаковом преобладающем структурном типе рутила может относиться, например, тип нестехиометрии Me_xO_y [16], морфологические особенности кристаллитов и т.д.

Зависимости энергии активации и выхода активного хлора от относительного содержания палладия в покрытии для двух кластеров с минимальной энергией активации приведены на рис. 4 и 5. Как видно, для совокупности образцов кластера 3 (рис. 4), в которой в основном содержание палладия относительно других МПГ не превышает 50%, с увеличением содержания палладия снижается энергия активации. Выход хлора меняется сложнопериодически,

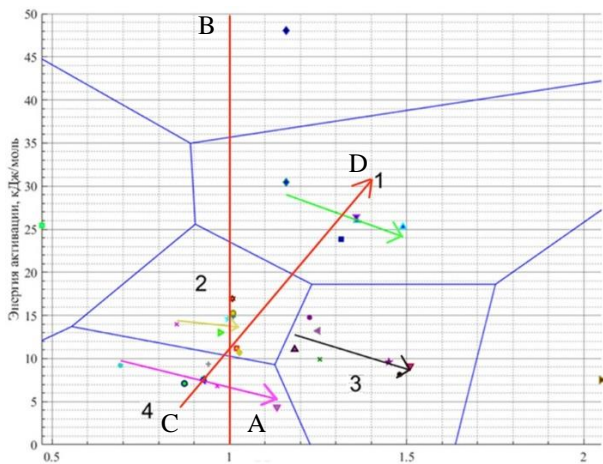


Рис. 3 – Диаграмма Вороного, построенная по центрам кластеров: 1 – кластер образцов, для которых преобладает окислительный механизм катализа, к ним относятся составы на основе оксида рутения; 2 – кластер образцов с проявлением адсорбционного и окислительного механизмов катализа в равной степени, к ним относятся составы, содержащие Pd-Ir; 3 – кластер образцов с проявлением только окислительного механизма катализа, к ним относятся составы на основе палладия; 4 – кластер образцов с преобладанием адсорбционного механизма катализа. К ним относятся составы, содержащие смеси оксидов палладия и титана

Fig. 3 – Voronoi diagram plotted based on cluster centers: 1 – a cluster of samples in which the oxidative catalytic mechanism predominates; these include ruthenium oxide-based compositions; 2 – cluster of samples exhibiting both adsorption and oxidation catalytic mechanisms in equal measure; these include compositions containing Pd-Ir; 3 – cluster of samples exhibiting only the oxidation catalytic mechanism; these include palladium-based compositions; 4 – a cluster of samples where the adsorption mechanism of catalysis predominates. These include compositions containing mixtures of palladium and titanium oxides

что может быть следствием образования в результате анодного процесса разных продуктов, включающих анионы иридиевой и рутениевой кислот и формы хлора, не входящие в активный хлор.

Для кластера 3 (рис. 5), в который входят преимущественно образцы с высоким содержанием палладия относительно других МПГ, зависимости энергии активации и выхода строго взаимно обратны, что означает образование преимущественно активного хлора. Имеются две точки минимума энергии активации, соответствующие относительно содержанию палладия 0,2 и 3,2, с которыми соотносятся самые высокие выходы активного хлора, превышающие 90%. Такой характер изменения энергии активации от содержания палладия связан, вероятно, с реализацией двух отмеченных выше тенденций, росту окислительного механизма катализа при малых содержаниях палладия и росту адсорбционного механизма при больших содержаниях.

Стоит отметить, что выход активного хлора по току не является функцией энергии активации так, как она дает общие представления об активности

электрода, как каталитической, так и коррозионной, и не дает сведений о его селективности по отношению к этим процессам.

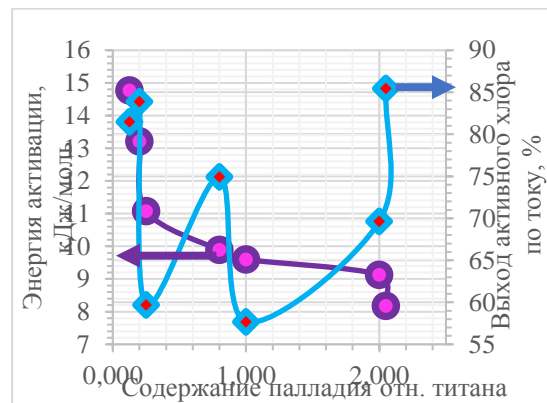


Рис. 4 – Зависимость энергии активации и выхода активного хлора от содержания палладия в кластере 3

Fig. 4 – Relationship between activation energy and active chlorine yield as a function of the palladium content in cluster 3

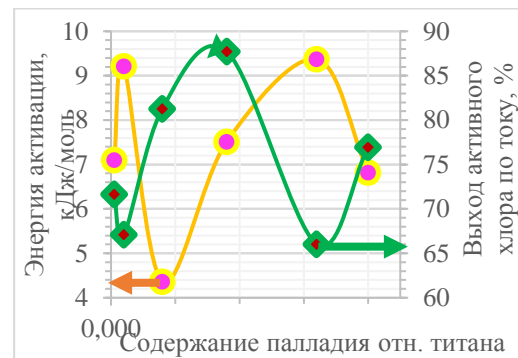


Рис. 5 – Зависимость энергии активации и выхода активного хлора от содержания палладия в кластере 4

Fig. 5 – Relationship between activation energy and active chlorine yield as a function of the palladium content in cluster 4

Выводы

Таким образом, наличие в составе образцов оксидов палладия приводит, в основном, к росту доли адсорбционного катализа и снижению энергии активации анодного окисления хлорид-ионов. На эту основную тенденцию накладывается связь энергии активации и соотношения механизмов катализа не только от количественного состава покрытия, но и его структурных особенностей, что объясняет попадание близких брутто-составов в различные кластеры. Как проявление окислительного или адсорбционного катализа, так и порядок величин энергий активации определяется скорее не одним каким-то оксидом, но их сочетанием. Так, сочетание палладия с рутением приводит к преобладанию окислительного катализа, тогда как в сочетании с иридием преобладает адсорбционный катализ, электроды только с оксидом палладия соответствуют адсорбционному катализу.

Из приведенных данных следует, что:

1. Для покрытий с преобладанием оксидов рутения характерен окислительный катализ и энергии активации 23-25 кДж/моль.

2. Для покрытий с преобладанием оксидов иридия адсорбционный и окислительный катализ представлены в равных долях, энергия активации составляет 10-17 кДж/моль.

3. Присутствие в составе каталитических покрытий оксидов палладия приводит к преобладанию адсорбционного катализа и минимальным значениям энергии активации окисления хлорид-ионов, составляющей 6-9 кДж/моль.

Литература

1. M.J.R. Santos, M.C. Medeiros, T.M.B.F. Oliveira, C.C.O. Morais, S.E. Mazzetto, C.A. Martínez-Huitle, S.S.L. Castro, *Electrochim. Acta*, 212, 95-101 (2016). DOI: 10.1016/j.electacta.2016.06.170.
2. Y. Takasu, W. Sugimoto, Y. Nishiki, S. Nakamatsu, *J. Appl. Electrochem.*, 40, 10, 1789-1795 (2010). DOI: 10.1007/s10800-010-0155-1.
3. Л.М. Якименко, Г.А. Серышев, *Электрохимический синтез неорганических соединений*. Химия, Москва, 1984. 158 с.
4. L. Du, Y. Wang, S. Dai, J. Pei, S. Qin, C. Hu, *J. Hazard. Mater.*, 185, 2, 1596-1599 (2011). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.09.040.
5. Л.А. Кульский (ред.), *Применение электрохимических процессов и аппаратов для обеззараживания воды*. Промышленность. Обзор. информ., УкрНИИТИ, Киев, 1985. 41 с.
6. W. Zhang, E. Ghali, G. Houlachi, *Hydrometallurgy*, 169, 456-467 (2017). DOI: 10.1016/j.hydromet.2017.03.003.
7. G. Zhang, X. Huang, J. Ma, F. Wu, T. Zhou, *Sustainability*, 13, 1, Article 126 (2021). DOI: 10.3390/su13010126.
8. Пат. РФ № 2 379 380 C2 (2009). Р.К. Карлсон, М.С. Моутс, К.Л. Харди.
9. Л.И. Кришталик, Д.В. Кокоулина, Р.Г. Эренбург, В сб. *Кинетика и механизм анодных реакций на окисных электродах*. Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР, Москва, 1981. С. 20.
10. Е.А. Новиков, В.И. Эберил, А.Ф. Мазанко, *Электрохимия*, 36, 8, 976-981 (2000). / Аналог на англ.: E.A. Novikov, V.I. Eberil, A.F. Mazanko, *Russ. J. Electrochem.*, 36, 8, 849-854 (2000).
11. J. Aromaa, I. Lehtiniemi, O. Forsén, В сб. *Proceedings of the 8th European Metallurgical Conference (EMC) (Düsseldorf, Germany, June 28 - July 1, 2015)*. GDMB Verlag, Clausthal-Zellerfeld, 2015. P. 509-522.
12. B. Bawab, S.M. Thalluri, J. Rodriguez-Pereira, H. Sopha, R. Zazpe, J.M. Macak, *Electrochim. Acta*, 429, Article 141044 (2022). DOI: 10.1016/j.electacta.2022.141044.
13. M.M. Ibrahim, A. Mezni, M. Alsawat, T. Kumeria, M.R. Das, S. Alzahly, A. Aldabahi, K. Gornicka, J. Ryl, M.A. Amin, T. Altalhi, *ChemElectroChem*, 8, 19, 3628-3641 (2021). DOI: 10.1002/celec.202100796.
14. D. Rosestolato, *Publ. IUSS*, 9, 1, 190-190 (2015).
15. E.V. Korbova, M.S. Lipkin, E.A. Vilbitskaya, В сб. *2023 International Conference on Industrial Engineering, Applications and Manufacturing (ICIEAM) (Сочи, Россия, 15-19 мая 2023)*. IEEE, 2023. P. 197-201. DOI: 10.1109/ICIEAM57311.2023.10139234.

© **А. Ю. Черкесов** – канд. хим. наук, доц., Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова (ЮРГПУ НПИ им. Платова), Новочеркасск, Ростовская обл., Россия, vhiszos@yandex.ru; **Д. В. Королев** – д-р физ.-мат. наук, гл. менеджер «Технологические инновации». ПАО «ГМК «Норильский никель», Москва, Россия, Lewis.k@mail.ru; **М. С. Липкин** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. «Химические технологии», ЮРГПУ НПИ им. Платова, lipkin@yandex.ru; **М. В. Липлявка** – асп., асс. той же кафедры, liplyavka1999@yandex.ru; **И. Д. Останий** – студент ЮРГПУ НПИ им. Платова, 10aostaniy@mail.ru; **И. А. Денисова** – д-р техн. наук, проф., ЮРГПУ НПИ им. Платова, iad59@mail.ru; **С. М. Липкин** – канд. техн. наук, доц., Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, commondore.ne@gmail.com.

© **A. Yu. Cherkesov** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, Platov South Russian State Polytechnic University (Platov SRSPU), Novocherkassk, Rostov region, Russia, vhiszos@yandex.ru; **D. V. Korolev** – Doctor of Sciences (Physical and Mathematical Sci.), Chief Manager of Technological Innovations, PJSC MMC Norilsk Nickel, Moscow, Russia, Lewis.k@mail.ru; **M. S. Lipkin** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Head of the Department of Chemical Technologies, Platov SRSPU, lipkin@yandex.ru; **M. V. Liplyavka** – PhD-Student, Assistant of the Department of Chemical Technologies, Platov SRSPU, liplyavka1999@yandex.ru; **I. D. Ostanin** – Student, Platov SRSPU, 10aostaniy@mail.ru; **I. A. Denisova** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Platov SRSPU, iad59@mail.ru; **S. M. Lipkin** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor. N.I. Lobachevsky National Research Nizhny Novgorod State University, Nizhny Novgorod, Russia, commondore.ne@gmail.com.

Дата поступления рукописи в редакцию – 17.02.26.
Дата принятия рукописи в печать – 13.03.26.

16. В сб. *Современные способы получения сплавов титана, легированных кислородом*. МетизМСК, Москва, [Б.г.]. URL: <https://metizmsk.ru/blog/covremennyye-sposoby-polucheniya-splavov-titana-legirovannyh-kislородом> (дата обращения: 26.09.2025).

References

1. M.J.R. Santos, M.C. Medeiros, T.M.B.F. Oliveira, C.C.O. Morais, S.E. Mazzetto, C.A. Martínez-Huitle, S.S.L. Castro, *Electrochim. Acta*, 212, 95-101 (2016). DOI: 10.1016/j.electacta.2016.06.170.
2. Y. Takasu, W. Sugimoto, Y. Nishiki, S. Nakamatsu, *J. Appl. Electrochem.*, 40, 10, 1789-1795 (2010). DOI: 10.1007/s10800-010-0155-1.
3. L.M. Yakimenko, G.A. Seryshev, *Electrochemical Synthesis of Inorganic Compounds*. Khimiya, Moscow, 1984. 158 pp.
4. L. Du, Y. Wang, S. Dai, J. Pei, S. Qin, C. Hu, *J. Hazard. Mater.*, 185, 2, 1596-1599 (2011). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.09.040.
5. L.A. Kulsky (ed.), *Application of Electrochemical Processes and Equipment for Water Disinfection*. Industry. Review. Information, UkrNIINTI, Kyiv, 1985. 41 pp.
6. W. Zhang, E. Ghali, G. Houlachi, *Hydrometallurgy*, 169, 456-467 (2017). DOI: 10.1016/j.hydromet.2017.03.003.
7. G. Zhang, X. Huang, J. Ma, F. Wu, T. Zhou, *Sustainability*, 13, 1, Article 126 (2021). DOI: 10.3390/su13010126.
8. Russian Federation Patent No. 2 379 380 C2 (2009). R.K. Carlson, M.S. Mouts, K.L. Hardy.
9. L.I. Krishitalik, D.V. Kokoulina, R.G. Erenburg, In: *Kinetics and Mechanism of Anodic Reactions on Oxidic Electrodes*. Proceedings of the Science and Technology Conference of VINITI, Academy of Sciences of the USSR, Moscow, 1981. p. 20.
10. E.A. Novikov, V.I. Eberil, A.F. Mazanko, *Russ. J. Electrochem.*, 36, 8, 849-854 (2000).
11. J. Aromaa, I. Lehtiniemi, O. Forsén, В сб. *Proceedings of the 8th European Metallurgical Conference (EMC) (Düsseldorf, Germany, June 28 - July 1, 2015)*. GDMB Verlag, Clausthal-Zellerfeld, 2015. P. 509-522.
12. B. Bawab, S.M. Thalluri, J. Rodriguez-Pereira, H. Sopha, R. Zazpe, J.M. Macak, *Electrochim. Acta*, 429, Article 141044 (2022). DOI: 10.1016/j.electacta.2022.141044.
13. M.M. Ibrahim, A. Mezni, M. Alsawat, T. Kumeria, M.R. Das, S. Alzahly, A. Aldabahi, K. Gornicka, J. Ryl, M.A. Amin, T. Altalhi, *ChemElectroChem*, 8, 19, 3628-3641 (2021). DOI: 10.1002/celec.202100796.
14. D. Rosestolato, *Publ. IUSS*, 9, 1, 190-190 (2015).
15. E.V. Korbova, M.S. Lipkin, E.A. Vilbitskaya, В сб. *2023 International Conference on Industrial Engineering, Applications and Manufacturing (ICIEAM) (Сочи, Россия, 15-19 мая 2023)*. IEEE, 2023. P. 197-201. DOI: 10.1109/ICIEAM57311.2023.10139234.
16. In: *Modern Methods for Producing Oxygen-Alloyed Titanium Alloys*. MetizMSK, Moscow, [no date]. URL: <https://metizmsk.ru/blog/covremennyye-sposoby-polucheniya-splavov-titana-legirovannyh-kislородом> (accessed: 09/26/2025).