

UDC 544.643.076.2

INVESTIGATION OF THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF CATHODES OF A RESERVE CHEMICAL CURRENT SOURCE

Andrii R. Yaresko*, Olha V. Linyucheva

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Prospect Beresteyskiy, 37, Kyiv, Ukraine, 03056

Received 17 August 2023; accepted 13 December 2023; available online 25 January 2024

Abstract

The aim of the work is the first stage in the development of a new ampoule backup chemical current source based on the lead dioxide reduction reaction, namely the selection of the cathode base material. The main objects of the study were cathodes made of titanium, steel, and lead with a galvanic coating of lead dioxide formed from a nitrate electrolyte using current density 1...2 A/dm². To obtain a titanium cathode, the problem of surface passivation was solved using an initial symmetric cathode polarization for 30 seconds. To establish the dependence of the specific characteristics of the system on the material of the base, discharge curves were obtained and the dynamics of the discharge of different cathodes were established. The discharge curves were taken at a constant resistance of 7.3 Ω using a system with zinc anodes and perchloric acid as an electrolyte. The maximum stable discharge potential of the current source was found in titanium cathodes (1.8 V for 23 seconds). Moreover, when obtaining the polarization curves, the tendency of the steel cathode to peel off the coating and corrosion in the electrolyte was revealed, while the titanium cathode demonstrated stable current rates from cycle to cycle. Researching of the lead cathode showed low adhesion and/or conductivity between the formed powder coating and the base material. The study revealed that the optimal material for the base of the lead dioxide cathode for the backup current source, both from the point of view of chemical stability and discharge characteristics, was titanium. Therefore, it will be used in further studies of other components of the electrochemical system.

Keywords: backup current sources; cathode; titanium; steel; lead; lead dioxide; voltammetry; galvanic coating; polarization measurements.

ВИБІР МАТЕРІАЛІВ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ЇХ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ПОВЕДІНКИ В ЯКОСТІ КАТОДІВ ХІМІЧНОГО ДЖЕРЕЛА СТРУМУ АМПУЛЬНОГО ТИПУ

Андрій Р. Яресько, Ольга В. Лінючева

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", просп. Берестейський, 37, Київ, 03056

Анотація

Проведено дослідження матеріалів катодів для створення ампульного резервного хімічного джерела струму на основі реакції відновлення плюмбум (IV) оксиду, а саме титану, сталі та свинцю з гальванічним покриттям із плюмбум (IV) оксида, осадженого з нітратного електроліту. Для катоду з титану вирішено проблему пасивації поверхні – використанням початкової симетричної катодної поляризації. Отримано розрядні криві та встановлено динаміку розряду хімічного джерела струму для визначення залежності питомих характеристик системи від матеріалу основи катоду. Для встановлення характеру електрохімічної поведінки катодів використано метод вольтамперометрії і зняті поляризаційні криві. Виявлено, що титан, вкритий плюмбум діоксидом, за критеріями як хімічної стабільності, так і розрядних характеристик, може використовуватись в подальших дослідженнях електрохімічної системи хімічного джерела струму ампульного типу.

Ключові слова: резервні джерела струму; катод; титан; сталь; свинець; плюмбум (IV) оксид; гальванічне покриття; вольтамперометрія; поляризаційні вимірювання.

*Corresponding author: e-mail: jaresko.ys@gmail.com

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i4.286037

Вступ

Ампульні хімічні джерела струму як резервні батареї набули широкого використання в космічній та військовій сферах [1–4]. Для створення будь-якої незворотної електрохімічної системи потрібно мати масивний електрод зі стабільною витратою активного компонента і постійним потенціалом та каталітично активний протиелектрод. Наразі широкого використання набула система з катодами з PbO_2 , що має відносно високу напругу на комірку, що складає 2 В [5–7]. Однак використання PbO_2 в якості активного компонента електрода ставить питання вибору основи для катода, на який планується нанесення гальванічного покриття. Крім того, на разі використання в якості основи легкі метали на кшталт титану, постає проблема подолання оксидного шару, оскільки титан та його сплави мають низьку електропровідність за рахунок утворення стійкої пасивної плівки [8; 9].

У роботі [10] наведено порівняння розрядних характеристик комірки, що складається зі свинцевого аноду та діоксидсвинцевого катода, матеріалом основи якого є титан, оброблений в графіті, а також окисована сталь та нікель за умови сталого струму. Найбільшу розрядну ємність було виявлено у електрохімічній системі з електродом, основою якого є титан марки VT-1, попередньо оброблений в колоїдному графіті, з товщиною підшару 10 мкм.

У роботі [11] було використано термоелектрохімічний процес отримання електродів, що дозволяє підвищити розрядні характеристики електродів за рахунок ускладнення технології. Крім того, запропонований метод може використовуватись лише на свинці чи на свинцевому підшарі.

У роботі [12] пропонується використовувати армування поверхні електроду мідною проволокою після отримання тонкого шару плюмбум діоксиду з висококонцентрованого розчину плюмбум (II) нітрату. Цей метод може бути корисним у виготовленні анодів для водоочищення, однак за рахунок додаткового збільшення маси електрода не може бути прийнятним в якості основи катода резервного джерела струму для застосування в авіаційній і космічній сферах.

У патенті [13] пропонується метод нанесення підшару з олова та стибію з розчину, що містить станум (VI) хлорид та стибій (III) хлорид з подальшою термічною обробкою. Утворення олов'яно-стибійної плівки запобігає утворенню титан (VI) оксиду, але ускладнює загальний технологічний процес виготовлення катодів.

У роботі [14] пропонується нанесення підшару рутенію з розчину, що складається з $Ru(OH)Cl_3$, $TiCl_4$, HCl та ізопропілового спирту, що вирішує проблему пасивації титану, але за рахунок використання дорогоцінних матеріалів.

Метою цієї статті є визначення електрохімічних властивостей катодів на основі плюмбум (IV) оксиду, що можуть використовуватись у створенні нової електрохімічної системи для резервного джерела струму ампульного типу.

Експериментальна частина

Електрохімічне отримання плюмбум (IV) оксиду являє собою процес утворення на інертній поверхні шару PbO_2 з певною структурою та властивостями. Цей процес можна реалізувати, використовуючи кислі та лужні електроліти [15; 16].

Використання кислих електролітів за рахунок високої концентрації іонів плюмбуму та високої електропровідності дозволяє проводити електроліз за високих густин струму. Покриття, осажені з цих електролітів, мають більшу адгезію, але й більші значення внутрішніх напружень (в порівнянні з лужними). Лужні електроліти внаслідок схильності до насичення карбон (IV) оксидом менш стабільні. [17]

Основним компонентом нітратного електроліту, що використовувався в дослідженні, є плюмбум (IV) нітрат (х.ч.), концентрацією 300 г/л. Додатковим компонентом електроліту використано купрум (II) нітрат (х.ч.) 75 г/л, який запобігає катодному відновленню свинцю та підвищує електропровідність, а також алюмінію нітрат (х.ч.) 42 г/л, що, відповідно до джерела [16], підвищує однорідність та компактність покриття. Для підвищення розсіювальної здатності і отримання більш якісних шарів плюмбум діоксиду в електроліт додавали неіоногенні ПАВ, а саме ОП-7 в кількості 1 г/л.

Основними об'єктами дослідження були катоди зі стали марки 08кп, титану марки VT1, свинцю марки С2, поверхню яких було

модифіковано гальванічним покриттям з плюмбум діоксиду.

Перед нанесенням гальванічного покриття проводили попередню обробку поверхні досліджуваних катодів, яка складалась із:

- для сталі: зняття окалини механічним шляхом наждачним папером, знежирення в розчині хімічного знежирення, що складався з гідроксиду натрію 100 г/л та гіпохлориду натрію 100 г/л (60 с), промивання в холодній проточній воді (60 с), травлення в 35 %-му розчині хлоридної кислоти (5 хв) та промивання в холодній непроточній воді (20 с)

- для свинцю: зняття поверхневого шару окисненого свинцю шляхом зрізання сталеву пластину, проведення хімічного знежирення в розчині, аналогічно до сталевого катоду, промивання в проточній холодній воді (60 с), травлення в 5%-

мурозчині нітратої кислоти (5 хв), промивання в холодній непроточній воді (20 с)

- для титану: зняття окалини наждачним папером, проведення хімічного знежирення в розчині, аналогічно до сталевого катоду, промивання в проточній холодній воді (60 с), травлення в 10 %-му розчині оксалатної кислоти за температурою 100–120 °С (1 год), промивання в холодній непроточній воді (5 с) [18; 19].

Для нанесення покриття з плюмбум діоксиду використовували комірку з двома мідними протиелектродами, для якої за допомогою програмного забезпечення Comsol [20; 21] була побудована модель розподілу густини струму по поверхні електродів (рис. 1).

Електроліз проводили за умови завантаження матеріалу катода під струмом.

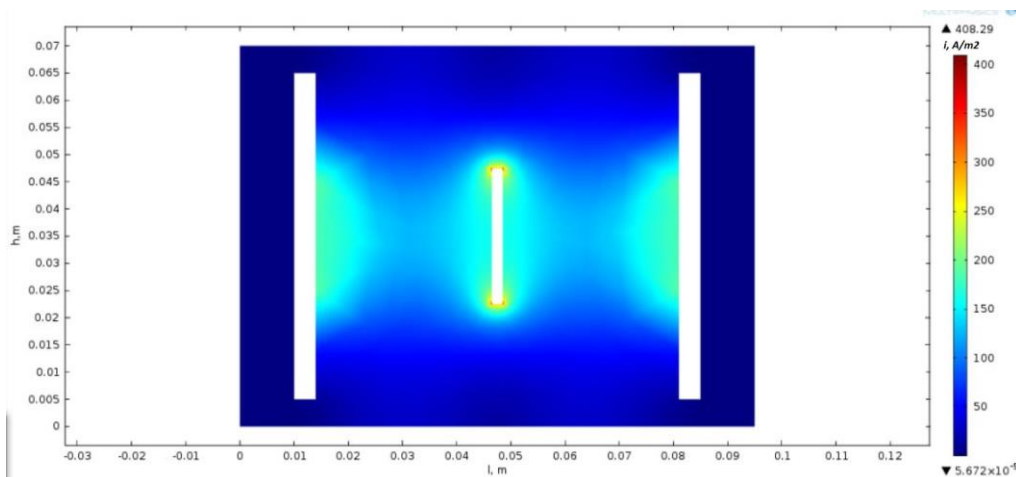
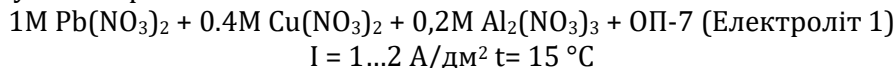


Fig. 1. Distribution of the current density of the galvanic cell to obtain a PbO₂ coating
Рис. 1. Розподіл густини струму електролізера для отримання покриття PbO₂

Основним електролітом для гальванічного нанесення покриття плюмбум діоксиду на сталеву основу був Електроліт 1:



Покриття на титанову поверхню наносили протягом 30 хв з Електроліту 1, модифікованого додаванням 5 г/л NaF в якості активатора, з попередньої катодною поляризацією впродовж 30 с, яка була встановлена експериментальним шляхом, використовуючи катодний симетричний струм від 10 до 120 с.

Покриття на свинцеву поверхню наносили з Електроліту 1 за густини струму $i = 1 \dots 2 \text{ A/дм}^2$ та $i = 10 \dots 20 \text{ A/дм}^2$, використовуючи завантаження під струмом. Фотографії отриманих покриттів представлено на рис. 2.

Здатність до стабільного розряду з високими значеннями напруги є основною вимогою для хімічного джерела струму [22]. Для зняття розрядних кривих використано комірку (рис. 3) з досліджуваним електродом (1) та цинковими протиелектродом U-подібної форми (2). На початку вмикали всі вимірювальні прилади (4, 6), в комірку додавали хлоридну кислоту (густина 1.5 г/см³), що імітує розбиття ампули з електролітом. Вимірювали ЕРС на комірці без навантаження, після чого вимикачем (5) підключали постійний опір в 7.3 Ом, використовуючи магазин опорів МСР-49 (3).

Зміну напруги впродовж розряду фіксували за вбудованим вольтметром. допомогою самописцю XY Recorder АЗ(4) з

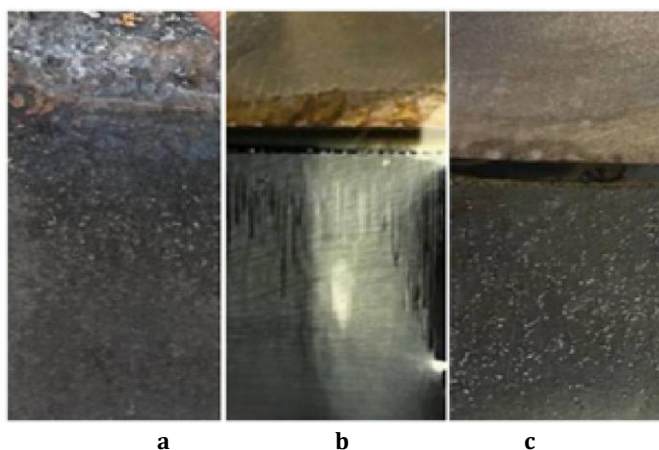


Fig. 2. Cathodes with a coating of lead dioxide
a) lead; b) titanium; c) steel

Рис. 2. Катоди з нанесеним покриттям з діоксиду свинця:
а) свинець; б) титан; в) сталь

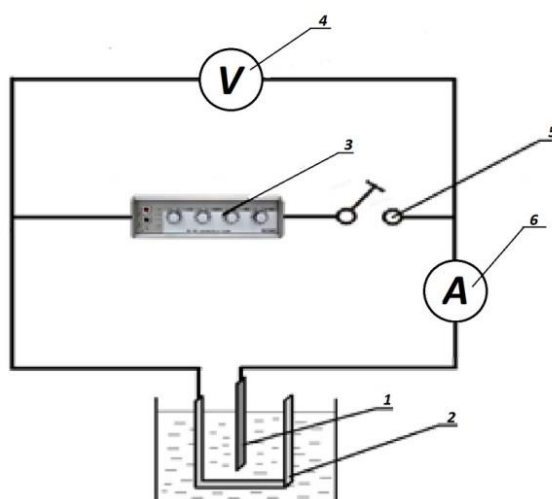


Fig. 3. Installation for getting discharge curves:

1 - the investigated electrode; 2 - zinc anode; 3 - MSR-45 resistance magazine; 4 - XY Recorder with voltmeter; 5 - switch; 6 - ammeter

Рис. 3. Установка для зняття розрядних кривих:

1 - досліджуваний електрод; 2 - цинковий анод; 3 - магазин опорів МСР-45; 4 - самописець XY Recorder з вбудованим вольтметром; 5 - вимикач; 6 - амперметр

Для зняття поляризаційних кривих використовували триелектродну комірку (рис. 4) з хлоридною кислотою (густина 1.5 г/см³), в якій розміщався платиновий допоміжний електрод (1) та досліджуваний електрод (2). Хлоридносрібний за ГОСТ 17792-72 електрод порівняння (3), розмістили в окремій ємності з насиченими розчином калію хлориду (4). Ємність

під'єднано до основної комірки за допомогою капіляра Лугіна (5).

Електроди під'єднали до потенціостату PGStat 500n (6), в схему якого вбудовано прилад для вимірювання потенціалу досліджуваного електрода, джерело струму для поляризації електрода з діапазоном ± 500 мА, прилад для реєстрації струму в ланцюзі поляризації відповідно до ГОСТ 8711-78.

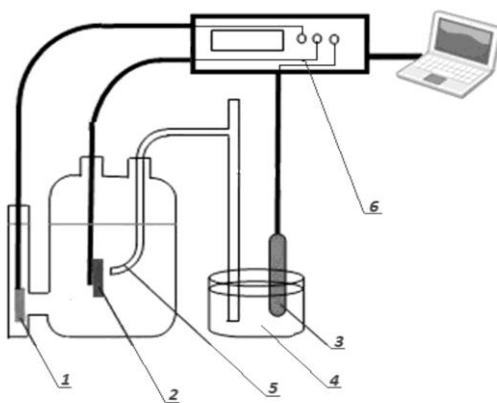


Fig. 4. Installation for getting polarization curves:

1 - auxiliary electrode; 2 - working electrode; 3 - reference electrode; 4 - container with potassium chloride solution; 5 - Lugin's capillary; 6 - PGStat 500n

Рис. 4. Установка для зняття поляризаційних кривих:

1 - допоміжний електрод; 2 - робочий електрод; 3 - електрод порівняння; 4 - ємність з розчином хлориду калію; 5 - капіляр Лугіна; 6 - потенціостат PGStat 500n

Результати та обговорення

Під час осадження гальванічного покриття PbO_2 на свинцеву основу за $1...2 \text{ A/дм}^2$, незважаючи на завантаження під струмом, утворюється велика кількість контактної міді, що пов'язано з високою різницею потенціалів між свинцем та міддю. Завантаження деталі під струмом на початку електролізу не допомогло подолати контактний обмін, і проблему вдалось вирішити лише підвищенням густини струму до $10...20 \text{ A/дм}^2$, що спричинило утворення крупнодисперсного (порошкового) покриття з низькою адгезією.

Напруга на комірці без навантаження для всіх катодів складає близько 2.4 V (рис. 5), що цілком відповідає теоретичним значенням в системі $Zn/HClO_4/PbO_2$ [11]. Розрядна крива (рис. 5a) покриття на титані має стабільну початкову ділянку протягом 23 s за $E = 1.8 \text{ V}$, після чого відбувається поступове його зниження до 1.5 V протягом 250 s та подальше спадання упродовж наступних

160 s , яке супроводжується зміною характеру струмоутворюючої реакції.

Розрядна крива (рис. 5b) покриття на сталі не має початкової стабільної ділянки, йде різкий спад напруги протягом 70 s до $E = 1.1 \text{ V}$, після чого потенціал поступово знижується до 0.78 V протягом 425 s та далі спадає упродовж 10 s . Відсутність стабільних початкових ділянок може бути пов'язана з відшаруванням покриття внаслідок корозії сталі та газовиділення.

Розрядна крива (рис. 5c) покриття на свинці не має початкової стабільної ділянки. Спостерігається спад напруги протягом 15 s до 1.15 V , після чого йде поступове зниження до 1.1 V протягом 30 s та подальше спадання до 0 упродовж наступних 30 s . Відсутність стабільних початкових ділянок та швидкий розряд (повний розряд протягом 77 s на свинцю проти $410...430$ на титані та сталі) пов'язані з відшаруванням порошкового покриття під час розряду.

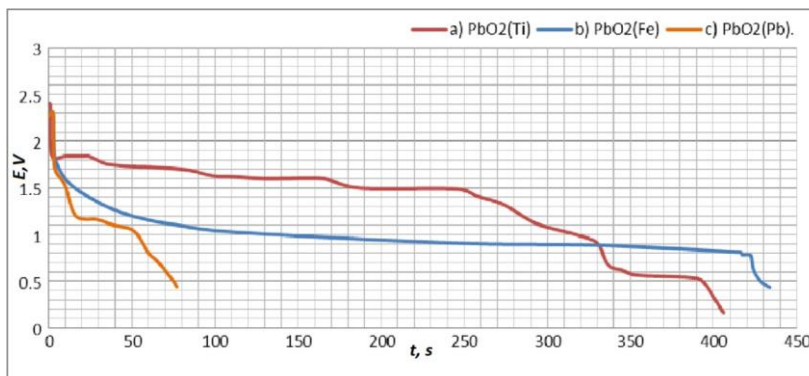


Fig. 5. Discharge dynamics depending on the base material: a) titanium; b) steel; c) lead

Рис. 5. Динаміка розряду в залежності від матеріалу основи: а) титан; б) сталь; в) свинець

Згідно з поляризаційною кривою, що була зареєстрована на сталевому катоді з покриттям (рис 6а) стаціонарний потенціал складає близько 1.67 В відносно хлоридносрібного електрода, за підвищення потенціалу до 1.8...1.85 В крива набуває форми гілки параболи, що свідчить про початок газовиділення. Подібний ефект спостерігається й за нижніми граничними потенціалами 1.18...1.2 В. Під час другого циклу сила струму та характер кривої змінюються, що свідчить про зміну основної

реакції внаслідок відшарування покриття і корозії сталі [23; 24].

На поляризаційній кривій сталеві основі з покриттям (рис 6б) спостерігаються сильні коливання струму в інтервалі потенціалів 0.9...1.1 В. Це пов'язано з тим, що сталь за цих потенціалів в хлоридній кислоті знаходиться в стані сольової пасивації, через діелектричну плівку якої періодично проходить струм пробиває. За відсутності сольової плівки сталевий електрод знаходиться за цих потенціалів у зоні активного розчинення.

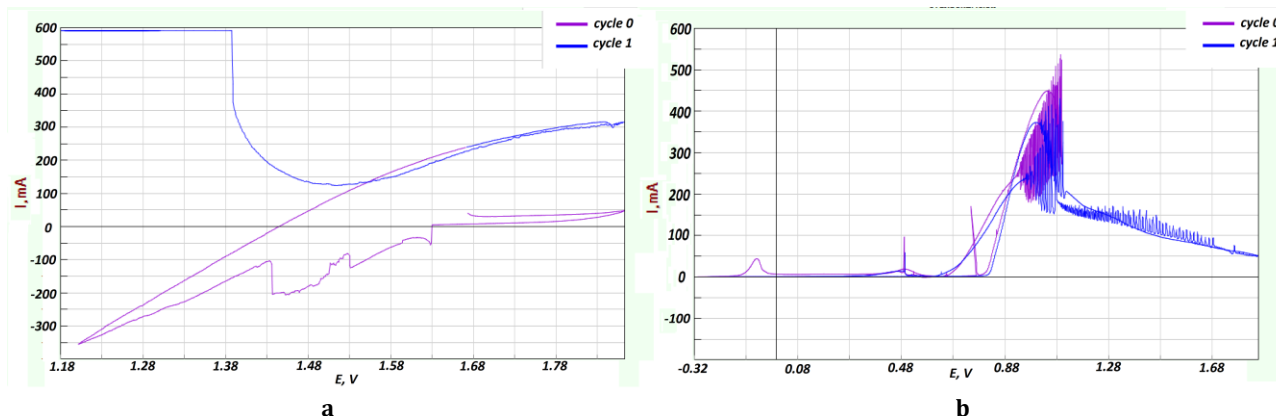


Fig. 6. Polarization curves of a steel cathode: a) coated; b) without coverage
Рис. 6. Поляризаційні криві сталевого катода: а) з покриттям; б) без покриття

Поляризаційна крива зразка з титановою основою (рис. 7а) має близькі значення потенціалів початку газовиділення до рис. 6а, але відрізняється від покриття на сталі відтворюваністю значень струму із циклу в

цикл, що свідчить про постійність складу покриття та відсутність (або незначну швидкість) корозії. Початкові коливання за $E = 2.07\text{--}2.26$ В можуть бути пов'язані з встановленням рівноваги.

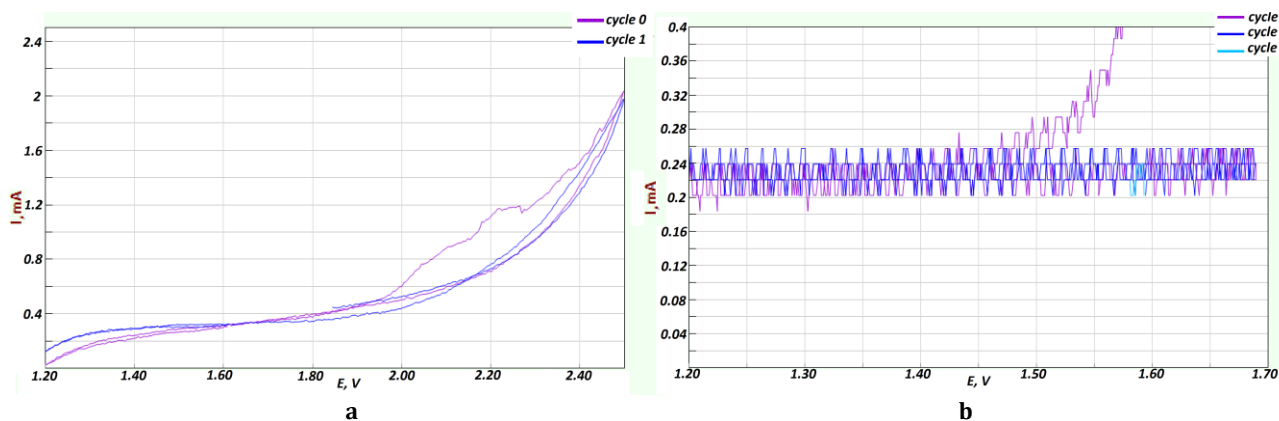


Fig. 7. Polarization curves of a titanium cathode: a) coated; b) without coverage
Рис. 7. Поляризаційні криві титанового катода: а) з покриттям; б) без покриття

Відповідно до кривої (рис 7б), анодна початкова ділянка першого циклу, де спостерігається зниження сили струму, свідчить про поступове утворення діелектричної плівки оксиду титану, після чого зразок пасивується і знаходиться в пасивному стані протягом усього

вимірювання; сила струму практично не залежить від потенціалу.

Поляризаційні криві, зняті на свинцевому катоді, є подібними одна до одної (рис. 8а та рис. 8б). Безструмовий потенціал (-0.46 В) не відповідає теоретичному [25] та значенням, отриманим на інших катодах (рис. 6а, рис. 7а).

Найбільш ймовірною причиною цього є відсутність зчеплення та/або провідності між утвореним порошковим покриттям плюмбум діоксиду та матеріалу основи. Це припущення

також може пояснити аномально короткий час розряду свинцевого катода – 75 с проти 400...440 с у інших досліджуваних матеріалів основи (рис. 5с)

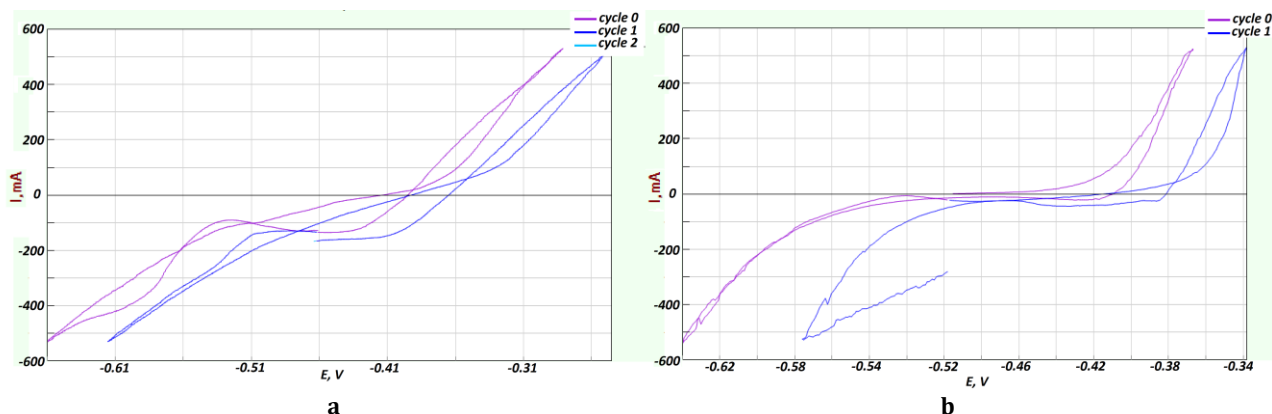


Fig. 8. Polarization curves of a lead cathode: a) coated; b) without coverage
Рис. 8. Поляризаційні криві свинцевого катода: а) з покриттям; б) без покриття

Висновки

Результати дослідження показали, що на титановій поверхні можна отримати покриття високої якості, використовуючи катодну початкову поляризацію протягом 30 с. З аналізу отриманих розрядних кривих виявлено найстабільнішу ЕРС під час розряду має катод, основою якого є титан. Поляризаційні криві, насамперед стабільність значень сили струму незалежно від циклу,

також вказують на доречність використання саме титанової основи для виготовлення катода ампульного резервного хімічного джерела струму.

Перспективи подальших досліджень. У подальшому планується розробка новітньої електрохімічної системи на основі обраних електродів Ti|PbO_2 , зконцентруванням уваги на виборі оптимального електроліту в якості іонопровідного матеріалу.

References

- [1] Ritchie, A., Bagshaw, N. (1996). Military Applications of Reserve Batteries. *Philos. Trans. R. Soc.*, 354(1712), 1643–1652. <https://doi.org/10.1098/rsta.1996.0070>
- [2] Brinkert, K., Mandin, P. (2022). Fundamentals and future applications of electrochemical energy conversion in space. *npj Microgravity*. 8(52). <https://doi.org/10.1038/s41526-022-00242-3>
- [3] Lowy, D. A., Bence, M. (2020). Sea Water Activated Magnesium-Air Reserve Batteries: Calculation of Specific Energy and Energy Density for Various Cell Geometries. *DRC Sustainable Future*. 1(1), 1–6. <https://doi.org/10.37281/DRCSE/1.1.1>
- [4] Pourfarzad, H., Shabani-Nooshabadi, M., Ganjali, M. R., Olia, M. H. (2020). Inhibition of acid corrosion of glass ampoule in Pb/HBF₄/PbO₂ reserve batteries using nanobis [3(trimethoxysilyl)propyl]amine. *J. Mol. Liq.* 302, 112578. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112578>
- [5] Moshkovskiy, M.S., Havryliuk, A.O., Kniazskiy, O.V., Liniucheva, O.V., Byk, M.V. (2022). [Analysis of chemical sources of current in russian samples of rocket and artillery weapons]. *Collection of scientific works of the VI International scientific and practical conference "Chemical technology: science, economy and production"*, 64–74. (In Ukrainian).
- [6] Boloskhaan, C., Umbetalkaiyev, K. A., Mansurov, Z. A., Tulepov, M.I., Alipbaev, A.N. (2020). Obtaining and research of the physical and chemical properties the reserve current source on the basis of aluminum and zinc. *The Journal of Almaty Technological University*. 1(23), 89–93. (In Kazakh). https://www.vestnik-atu.kz/jour/article/view/260?locale=en_US
- [7] Sayeed, H., Nahian, S., Ratigul, H. (2019). Lead Acid Battery Monitoring and Charging System for Backup Generators. *International Conference on Robotics, Electrical and Signal Processing Techniques (ICREST)*, <https://doi.org/10.1109/ICREST.2019.8644475>
- [8] Lutjering, G., Williams, J. (2007). *Titanium*. Springer Berlin, Heidelberg <https://doi.org/10.1007/978-3-540-73036-1>
- [9] Kosohin, O. V., Kushmyruk, A. I., Miroshnychenko, Y. S., Linyucheva O. V. (2012). Electrochemical properties of titanium-based catalytically active electrodes in perchloric acid. *Mater Sci* 48(4), 139–146. (In Ukrainian). <https://doi.org/10.1007/s11003-012-9483-0>
- [10] Shin, J., Kim J., Kim K., Ahn, H. (2002). Discharge characteristics of lead dioxide electrode prepared with cementation lead oxide. *Metals and Materials International*, 8, 417–422. <https://doi.org/10.1007/BF03186116>
- [11] Chen, Z, Xie, G., Pan, Z., Zhou, X. (2021). A novel Pb/PbO₂ electrodes prepared by the method of thermal oxidation-electrochemical oxidation: Characteristic and electrocatalytic oxidation performance *J. of All. and Comp.* 8, 156834. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156834>
- [12] Guifeng, Y. (2022). China Patent №114678602A. Beijing, China.

- [13] Guohua, Z., Yonggang, Z., Yanzhu, L. (2009). China Patent №102043004B Beijing, China.
- [14] Muratova, O.M, Tulsii, H.H, Brovin, O.Y., Bayrachnyi, V.B. (2005) Ukraine Patent №10994U Kyiv, Ukraine.
- [15] Brown, H. (1985). *Lead Oxide. Properties and Applications*. Lisbon. International Lead Zinc Research Organization
- [16] Velichenko, A. B., Girenko, D. V., Danilov, F. I. (1996). Mechanism of lead dioxide electrodeposition. *J. Electroanal. Chem.* 405(2), 127–132. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04401-9](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04401-9)
- [17] Mykhaylenko, V. G., Antonov, A. V. (2014). A Study of the Electrodeposition of Lead Dioxide from Alkaline Baths – Deposition Process and Coating Quality. *Electroplating and surface treatment* 22(2). [http://www.galvanotehnika.info/pdf/2014/2/gtech.14.2.\(29-35\).pdf](http://www.galvanotehnika.info/pdf/2014/2/gtech.14.2.(29-35).pdf)
- [18] Banjo, N., Sasaki, T. T., Hono, K. (2022). Microstructural origin of adhesion and corrosion properties of Ti-based conversion coatings on A6063 alloy. *Appl. Surf. Sci.* 604, 154411. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154411>
- [19] Guohua, Z., Yonggang, Z., Yanzhu, L. (2010). China Patent № 102190351B Beijing, China.
- [20] Fuyue, Z., Li D., Rong, W., Yang, L., Zhang, Y. (2021). Study of Microscale Meniscus Confined Electrodeposition Based on COMSOL. *Micromachines* 12, 1591. <https://doi.org/10.3390/mi12121591>
- [21] Ajayi-Majebi, J., Abioye, O. P., Fayomi, O. S. I., Oyedepo, S. O., Ayara, W. A. (2020). A concise overview on optimization and modelling parameter cases in electrodeposition and composite coating technology *IOP. Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 1107, 012081. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1107/1/012081>
- [22] Fernandez, A. P. R., Perigo, E. A., Faria, R. N. (2022). Simulation of galvanostatic charge-discharge curves of carbon-based symmetrical electrochemical supercapacitor with organic electrolyte employing potential dependent capacitance and time domain analytical expressions. *Journal of Energy Storage.* 51, 104471. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104471>
- [23] Jadhav, N., Gelling, V. (2019). The Use of Localized Electrochemical Techniques for Corrosion Studies. *J. Electrochem. Soc.* 166 (11). <https://doi.org/10.1149/2.0541911jes>
- [24] Quej-Ake, L.M., Contreras, A. (2018). Electrochemical study on the corrosion rate of X52 steel exposed to different soils. *Anti-Corrosion Methods and Materials.* 65(1). 97–106. <https://doi.org/10.1108/ACMM-12-2016-1737>
- [25] Shao, D., Wang, Z., Zhang, C., Li, W., Xu, H., Tan, G., Yan W. (2022). Embedding wasted hairs in Ti/PbO₂ anode for efficient and sustainable electrochemical oxidation of organic wastewater. *Chin. Chem. Lett.* 33(3). 1288–1292. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.07.061>