

УДК 541.135

**КИНЕТИКА ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА РЕДОКС ПАРЫ Ti(IV)/Ti(III)
В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ**© 2021 г. Д. А. Ветрова^а, *, С. А. Кузнецов^а^аИнститут химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

*e-mail: d.vetrova@ksc.ru

Поступила в редакцию 07.07.2021 г.

После доработки 12.07.2021 г.

Принята к публикации 21.07.2021 г.

Методом циклической вольтамперометрии изучена редокс реакция $Ti(IV) + e^- \leftrightarrow Ti(III)$ в расплаве $CsCl-CsF$ (10 мас. %)– K_2TiF_6 . Установлена область квазиобратимости процесса и рассчитаны коэффициенты диффузии комплексов $Ti(IV)$ при различных температурах. Определены стандартные константы скорости переноса заряда (k_s) для редокс пары $Ti(IV)/Ti(III)$ в данном расплаве. Рассчитана энергия активации процесса переноса заряда.

Ключевые слова: расплавы, циклическая вольтамперометрия, редокс пара, комплексы титана, квазиобратимый процесс, стандартные константы скорости переноса заряда

DOI: 10.31857/S0235010621060116

ВВЕДЕНИЕ

Титан и его сплавы широко используются в различных областях современной техники [1]. Электрохимическое получение титановых сплавов из расплавов является перспективным методом, имеющим множество преимуществ [2]. Однако для осуществления электрохимического синтеза титановых сплавов необходимо изучение поведения титана в различных расплавленных электролитах.

Электрохимическое поведение титана в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах являлось целью многочисленных исследований [3–14]. В работах [3–7] было показано, что электровосстановление хлоридных комплексов $Ti(IV)$ до металла происходит в три последующие стадии: $Ti(IV) \rightarrow Ti(III) \rightarrow Ti(II) \rightarrow Ti$. В работе [6] была изучена кинетика переноса заряда титана в хлоридных расплавах и определены кинетические параметры.

В работах [8–14] исследовалось электрохимическое поведение титана в хлоридно-фторидных расплавах. Был установлен двухстадийный механизм электровосстановления фторидных комплексов $Ti(IV)$ до металла:



Также были определены коэффициенты диффузии комплексов титана различной степени окисления в расплаве $NaCl-KCl-K_2TiF_6$ [8–10]. Стандартные константы скорости переноса заряда (k_s) редокс пары $Ti(IV)/Ti(III)$ в расплавах $(NaCl-KCl)_{экр}-NaF$ (10 мас. %)– K_2TiF_6 и $KCl-KF$ (10 мас. %)– K_2TiF_6 были определены в наших работах [11, 13, 14].

Настоящая работа является частью систематических исследований по определению стандартных констант скорости переноса заряда для редокс пар тугоплавких металлов. Ранее были определены стандартные константы скорости переноса заряда для редокс пары Nb(V)/Nb(IV) [15, 16] и Cr(III)/Cr(II) [17, 18] в расплавах галогенидов щелочных металлов различного состава.

Целью данной работы являлось определение коэффициентов диффузии (D) комплексов Ti(IV) и стандартных констант скорости переноса заряда редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве CsCl–CsF(10 мас. %)–K₂TiF₆ и сравнение этих кинетических параметров с полученными ранее в расплавах (NaCl–KCl)_{экр}–NaF(10 мас. %)–K₂TiF₆ и KCl–KF(10 мас. %)–K₂TiF₆ (мас. %).

МЕТОДИКА

Исследования проводились в диапазоне температур 973–1123 К методом циклической вольтамперометрии с помощью динамической электрохимической лаборатории “VoltaLab 40” (программное обеспечение “VoltaMaster 4” (версия 6)).

Скорость развертки потенциала (v) варьировалась в пределах от 0.1 до 2.0 В/с. В качестве контейнера для расплава использовался тигель из стеклоуглерода марки СУ-2000, который одновременно являлся вспомогательным электродом. Вольтамперные кривые регистрировались на электроде из стеклоуглерода марки СУ-2000 диаметром 2.0 мм относительно квази-электрода сравнения из стеклоуглерода.

Хлорид цезия марки “х. ч.” подвергали перекристаллизации, после чего прокачивали в муфельной печи и помещали в кварцевую реторту. Реторту вакуумировали до остаточного давления 0.66 Па при комнатной температуре и ступенчато нагревали до 873 К, затем заполняли аргоном и расплавляли электролит.

Фторид цезия марки “х. ч.” очищали двойной перекристаллизацией из расплава. Соли сушили при температуре 673–773 К в вакууме, нагревали до температуры на 50 К выше температуры плавления, выдерживали в течение нескольких часов и медленно охлаждали со скоростью 3–4 град/ч до температуры на 50 К ниже точки плавления. После затвердевания соли переносили в перчаточный бокс и механически удаляли загрязнения [19].

Гексафтортитанат калия получали путем перекристаллизации из растворов плавиковой кислоты исходного продукта марки “ч.” [20].

Фоновый солевой электролит помещали в тигель из стеклоуглерода, загружали его в реторту, повторяли вышеописанные операции вакуумирования и плавления, после чего в расплав вводили K₂TiF₆.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Типичные циклические вольтамперные кривые для редокс пары Ti(IV)/Ti(III), полученные в расплаве CsCl–CsF(10 мас. %)–K₂TiF₆, представлены на рис. 1.

Ток пика электровосстановления в расплаве CsCl–CsF(10 мас. %)–K₂TiF₆ прямо пропорционален корню квадратному из скорости поляризации вплоть до скорости $v = 0.5$ В/с (рис. 2а). В то же время потенциал пика в этом интервале скоростей не зависит от скорости поляризации (рис. 2б), что указывает на обратимость процесса (1) при скоростях поляризации $v \leq 0.5$ В/с. Отклонение экспериментальных точек от прямой, проходящей через начало координат, при скоростях поляризации больше 0.5 В/с указывает на то, что процесс электровосстановления титана в расплаве CsCl–CsF(10 мас. %)–K₂TiF₆ при скоростях развертки потенциала $0.75 \leq v \leq 2.0$ В/с является квазиобратимым [21], что подтверждается и криволинейной зависимостью потенциала пика от логарифма скорости поляризации (рис. 2б), тогда как для необратимого процесса характерна линейная зависимость в данных координатах.

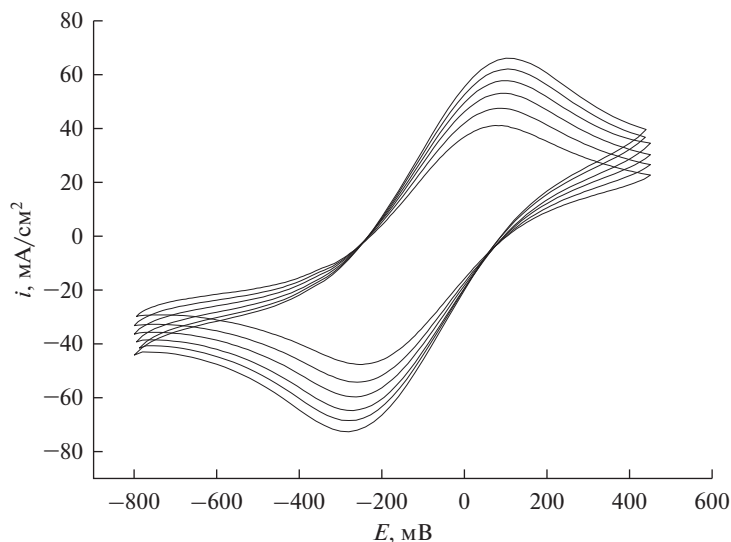


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы расплава CsCl–CsF (10 мас. %)–K₂TiF₆ ($C(K_2TiF_6) = 1.85 \cdot 10^{-4}$ моль/см³), $T = 1023$ К. Скорости поляризации, В/с: 0.75 (внутренняя кривая); 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2.0 (наружная).

В расплаве (NaCl–KCl)_{экви}–NaF (10 мас. %)–K₂TiF₆ область квазиобратимости была определена в пределах скоростей поляризации $1.0 < \nu \leq 2.0$ В/с [11], а в расплаве KCl–KF (10 мас. %)–K₂TiF₆ при $0.75 < \nu \leq 2.0$ В/с [13, 14].

Коэффициенты диффузии комплексов Ti(IV) в расплаве CsCl–CsF (10 мас. %)–K₂TiF₆ были определены при $\nu = 0.1$ В/с (при данной скорости процесс является обратимым) по уравнению Рэндлса–Шевчика [22]:

$$I_n = 0.4463 F^{3/2} R^{-1/2} T^{-1/2} n^{3/2} A C D^{1/2} \nu^{1/2}, \quad (3)$$

I_n – ток катодного пика, А; A – площадь электрода, см²; C – концентрация электроактивных частиц, моль/см³; D – коэффициент диффузии, см²/с; ν – скорость поляризации, В/с; n – число электронов.

Коэффициенты диффузии комплексов Ti(IV) в расплавах (NaCl–KCl)_{экви}–NaF (10 мас. %)–K₂TiF₆ и KCl–KF (10 мас. %)–K₂TiF₆ были определены в работах [8–10] и [13, 14], соответственно.

Значения коэффициентов диффузии уменьшаются при изменении состава расплава от Na к Cs (рис. 3) в связи с уменьшением контрполяризующего эффекта в ряду Na⁺–K⁺–Cs⁺ и увеличением прочности комплексов.

На основании температурной зависимости коэффициентов диффузии (рис. 3) была рассчитана энергия активации процесса диффузии в расплаве CsCl–CsF (10 мас. %)–K₂TiF₆ по уравнению:

$$-\Delta U/2.303R = \partial \lg D / \partial (1/T). \quad (4)$$

Величина энергии активации составила 70 ± 8 кДж/моль. Это значение выше, чем для расплавов (NaCl–KCl)_{экви}–NaF (10 мас. %)–K₂TiF₆ [11] и KCl–KF (10 мас. %)–K₂TiF₆ [14].

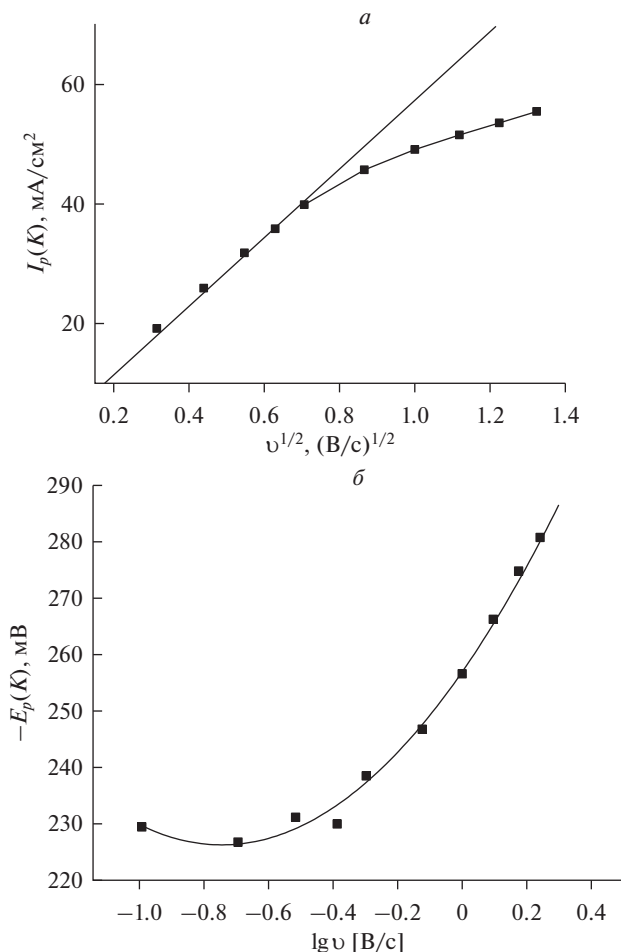


Рис. 2. Зависимость тока пика (а) и потенциала пика (б) электровосстановления Ti(IV) до Ti(III) от скорости поляризации в расплаве CsCl–CsF (10 мас. %)–K₂TiF₆ ($C(K_2TiF_6) = 1.85 \cdot 10^{-4}$ моль/см), $T = 1023$ К.

Стандартные константы скорости переноса заряда были определены по методике Николсона [23]. Им была установлена корреляция между функцией ψ , связанной с разностью потенциалов катодного и анодного пиков (ΔE_p) и стандартной константой скорости переноса заряда:

$$\psi_T = \frac{k_s (D_{ox}/D_{red})^{\alpha/2}}{\sqrt{(\pi D_{ox} n F v) / RT}}, \quad (5)$$

где $\alpha = 0.5$ – коэффициент переноса; n – число электронов, участвующих в реакции.

Так как $D_{ox}/D_{red} \approx 1$, уравнение (5) принимает следующий вид:

$$\psi_T = \frac{k_s}{\sqrt{(\pi D_{ox} n F v) / RT}}. \quad (6)$$

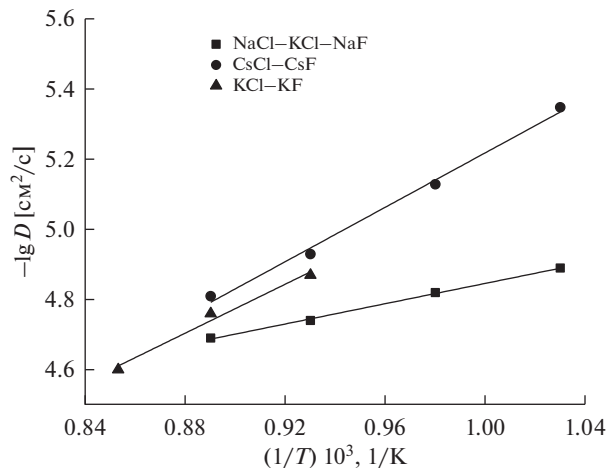


Рис. 3. Зависимость коэффициентов диффузии от температуры в хлоридно-фторидных расплавах различного состава.

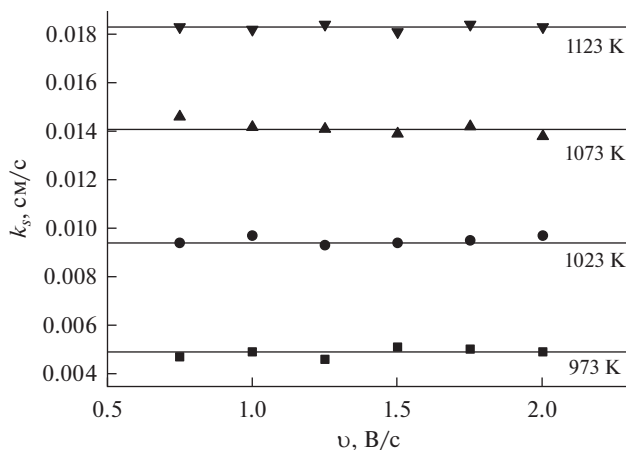


Рис. 4. Зависимость k_s от скорости поляризации при различных температурах в расплаве CsCl–CsF (10 мас. %)–K₂TiF₆ ($C(K_2TiF_6) = 1.85 \cdot 10^{-4}$ моль/см³).

Для расчета стандартных констант скорости переноса заряда данные ΔE_p и ψ , приведенные в работе [23] для температуры 298 К, пересчитывались на рабочую температуру по уравнениям [24]:

$$(\Delta E_p)_{298} = \frac{(\Delta E_p)_T 298}{T}, \quad (7)$$

$$\psi_T = \psi_{298} \sqrt{\frac{T}{298}}. \quad (8)$$

Расчет величин $(\Delta E_p)_{298}$ и ψ_T по уравнениям (7), (8) позволил с использованием зависимости (6) и величин коэффициентов диффузии рассчитать стандартные константы скорости переноса заряда.

На рис. 4 представлены стандартные константы скорости переноса заряда редокс пары Ti(IV)/Ti(III), полученные с использованием уравнений (6)–(8), при различных

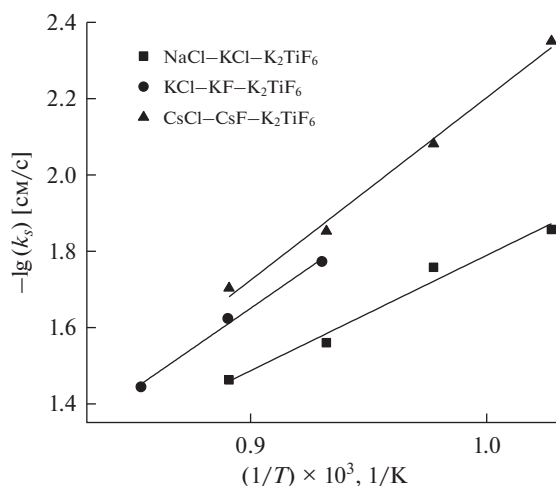


Рис. 5. Зависимость k_s от температуры в хлоридно-фторидных расплавах. Скорость поляризации 1.5 В/с.

температурах. Как видно из рисунка, k_s не зависят от скорости поляризации. Увеличение значений констант с ростом температуры обусловлено увеличением тепловой энергии системы и, соответственно, возрастанием числа частиц с энергией, достаточной для преодоления потенциального барьера [25].

На рис. 5 представлены температурные зависимости стандартных констант скорости переноса заряда. Температурная зависимость стандартной константы скорости переноса заряда для расплава CsCl–CsF(10 мас. %)–K₂TiF₆ описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$\lg k_s = (6.39 \pm 0.90) - (4600 \pm 910)/T \quad (9)$$

с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.971$.

Зависимости $\lg(k_s)$ от $1/T$ для расплавов (NaCl–KCl)_{экр}–NaF(10 мас. %)–K₂TiF₆ и KCl–KF(10 мас. %)–K₂TiF₆ были определены ранее в работах [11, 13, 14], соответственно. Как видно из рис. 5, значения k_s уменьшаются при переходе от расплава NaCl–KCl–NaF к расплавам KCl–KF и CsCl–CsF.

Рассчитанные на основании температурных зависимостей энергии активации для расплавов (NaCl–KCl)_{экр}–NaF(10 мас. %)–K₂TiF₆ и KCl–KF(10 мас. %)–K₂TiF₆ и CsCl–CsF(10 мас. %)–K₂TiF₆ составили 64.41 [11], 79.97 [14] и 88.08 кДж/моль, соответственно. Полученные результаты согласуются с теорией элементарного акта переноса заряда [26], согласно которой для разряда более прочных комплексов требуется большая энергия реорганизации, а процесс переноса заряда протекает с меньшей скоростью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена кинетика переноса заряда редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве CsCl–CsF(10 мас. %)–K₂TiF₆.

Установлена область квазиобратимости процесса переноса заряда в данной редокс паре. По уравнению Рэндлса–Шевчика рассчитаны коэффициенты диффузии комплексов Ti(IV) в расплаве CsCl–CsF(10 мас. %)–K₂TiF₆.

По методу Николсона определены стандартные константы скорости переноса заряда (k_s). Показано, что стандартные константы скорости переноса заряда не зависят от скорости поляризации и возрастают с повышением температуры, что обусловлено повышением тепловой энергии системы и увеличением числа частиц, обладающих энергией, необходимой для преодоления активационного барьера.

Рассчитаны энергии активации процесса переноса заряда для фторидных комплексов редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в системе CsCl–CsF. Показано, что стандартные константы скорости переноса заряда уменьшаются, а значения энергии активации увеличиваются при переходе от расплавов (NaCl–KCl)_{ЭКВ}–NaF(10 мас. %)–K₂TiF₆ и KCl–KF(10 мас. %)–K₂TiF₆ к расплаву CsCl–CsF(10 мас. %)–K₂TiF₆.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Парфенов О.Г., Пашков Г.Л. Проблемы современной металлургии титана. Новосибирск: изд-во СО РАН, 2008.
2. Шаповал В.И., Заруцкий И.В., Малышев В.В., Ускова Н.Н. Современные проблемы электрохимии титана и бора, синтеза диборида титана и его интерметаллидов в ионных расплавах // Успехи химии. 1999. **68**. № 11. С. 1015–1027.
3. Макаров С.Б., Баляхин А.В. Электрохимическое восстановление ионов титана в хлоридных расплавах // Укр. хим. журн. 1984. **50**. № 5. С. 498–500.
4. Lantelme F., Kuroda K., Barhoun A. Electrochemical and thermodynamic properties of titanium chloride solutions in various alkali chloride mixtures // Electrochim. Acta. 1998. **44**. С. 421–431.
5. Song Y., Jiao Sh., Hu L., Guo Zh. The cathodic behavior of Ti(III)ion in a NaCl–2CsCl melt // Metall. Trans. B. 2016. **47B**. P. 804–810.
6. Ferry D.M., Picard G.S., Tremillon B.L. Pulse and AC impedance studies of the electrochemical systems of titanium in LiCl–KCl eutectic melt at 743 K // J. Electrochem. Soc. 1988. **135**. № 6. P. 1443–1447.
7. Haarberg G.M., Rolland W., Sterten A., Thorstad J. Electrodeposition of titanium from chloride melts // J. Appl. Electrochem. 1993. **23**. P. 217–224.
8. Polyakova L.P., Stangrit P.T., Polyakov E.G. Electrochemical study of titanium in chloride–fluoride melts // Electrochim. Acta. 1986. **31**. P. 59–161.
9. Polyakova L.P., Taxil P., Polyakov E.G. Electrochemical behaviour and codeposition of titanium and niobium in chloride–fluoride melts // Alloys and Compd. 2003. **359**. P. 244–255.
10. Sequeira C.A. Chronopotentiometric study of titanium in molten NaCl + KCl + K₂TiF₆ // J. Electroanal. Chem. 1988. **239**. № 1–2. P. 203–208.
11. Ветрова Д.А., Казакова О.С., Кузнецов С.А. Изучение электрохимического поведения редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве NaCl–KCl–K₂TiF₆ для оптимизации электрорафинирования титана и синтеза сплавов на его основе // ЖПХ. 2014. **87**. № 4. С. 446–450.
12. Ветрова Д.А., Кузнецов С.А. Влияние катионов щелочноземельных металлов на кинетику переноса заряда редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) в хлоридно-фторидном расплаве // Расплавы. 2016. № 6. С. 525–535.
13. Ветрова Д.А., Кузнецов С.А. Электрохимическое поведение редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве KCl–KF–K₂TiF₆ в присутствии катионов щелочноземельных металлов // Расплавы. 2020. № 2. С. 208–220.
14. Vetrova D.A., Kuznetsov S.A. Electrochemical behavior of titanium complexes in the KCl–KF melt with additions of alkaline earth metal cations // J. Electrochem. Soc. 2021. **168**. № 3. 036517.
15. Попова А.В., Кузнецов С.А. Стандартные константы скорости переноса заряда редокс пары Nb(V)/Nb(IV) во фторидных расплавах // Электрохимия. 2012. **48**. № 1–6. С. 102–107.
16. Попова А.В., Кременецкий В.Г., Кузнецов С.А. Кинетика переноса заряда редокс пары Nb(V)/Nb(IV) в расплавах хлоридов щелочных металлов // Электрохимия. 2014. **50**. № 9. С. 807–809.
17. Стулов Ю.В., Кузнецов С.А. Стандартные константы скорости переноса редокс-пары Cr(III)/Cr(II) в солевых расплавах NaCl–KCl–CrCl₃ и NaCl–KCl–K₃CrF₆ // Расплавы. 2010. № 6. С. 26–34.
18. Стулов Ю.В., Кременецкий В.Г., Кузнецов С.А. Электрохимические и квантовохимические исследования фторидных комплексов хрома в расплавленных хлоридах щелочных металлов // Электрохимия. 2014. **50**. № 9. С. 907–916.
19. Bukatova G.A., Kuznetsov S.A. Electrosynthesis of gadolinium hexaboride nanotubes // Electrochem. Commun. 2005. **7**. № 6. P. 637–641.
20. Steinberg M.A., Carlton S.S., Sibert M.E., Wainer E. Preparation of titanium by fluoride electrolysis // J. Electrochem. Soc. 1955. **102**. № 6. P. 332–341.

21. Nicholson R. S., Shain J. Theory of stationary electrode polarography // *Anal. Chem.* 1964. **36**. № 4. P. 706–723.
22. Делахей П. Новые приборы и методы в электрохимии. М.: ИИЛ, 1957.
23. Nicholson R.S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics // *Anal. Chem.* 1965. **37**. № 11. P. 1351–1355.
24. Кузнецов С.А., Кузнецова С.В., Стангрит П.Т. Катодное восстановление тетрахлорида гафния в расплаве эквимольной смеси хлоридов натрия и калия // *Электрохимия*. 1990. **26**. С. 63–68.
25. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1975.
26. Кришталик Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1982.

CHARGE TRANSFER KINETICS OF THE REDOX COUPLE Ti(IV)/Ti(III) IN CHLORIDE-FLUORIDE MELTS

D. A. Vetrova¹, S. A. Kuznetsov¹

¹*Institute of Chemistry, Kola science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

The charge transfer kinetics of the Ti(IV)/Ti(III) redox couple in the CsCl–CsF(10 wt %)-K₂TiF₆ melt was studied by cyclic voltammetry method. The area of quasi-reversibility of the charge transfer process in this redox couple was established. Diffusion coefficients of Ti(IV) in the CsCl–CsF(10 wt %)-K₂TiF₆ melt were calculated. The standard rate constants of charge transfer (k_s) were calculated by the Nicholson's method. It was shown that the standard rate constants do not depend on the polarization rate and increase with increasing temperature. The activation energies of the charge transfer process for the fluoride complexes of the Ti(IV)/Ti(III) redox couple in the CsCl–CsF system were determined. It was shown that the standard rate constants decrease and the activation energies increase from (NaCl–KCl)_{equimol}–NaF(10 wt %)-K₂TiF₆ and KCl–KF(10 wt %)-K₂TiF₆ melts to the CsCl–CsF(10 wt %)-K₂TiF₆ melt.

Keywords: melt, cyclic voltammetry, redox couple, titanium complexes, quasi-reversible process, standard rate constants of charge transfer

REFERENCES

1. Parfenov O.G., Pashkov G.L. Problemy sovremennoi metallurgii titana [Problems of Modern Titanium Metallurgy]. Novosibirsk: The Siberian Branch of the RAS Publ., 2008. [In Russian]
2. Shapoval V.I., Zarutskiy I.V., Malyshev V.V., Uskova N.N. Sovremennye problemy elektrokhimii titana i bora, sinteza diborida titana i ego intermetallidov v ionnykh rasplavah [Modern problems of titanium and boron electrochemistry, synthesis of titanium diboride and its intermetallides in ionic melts] // *Uspehi Khimii*. 1999. **68**. № 11. P. 1015–1027. [In Russian].
3. Balikhin V., Makarov S. Elektrokhimicheskoe vosstanovlenie ionov titana v khloridnykh rasplavah [Electrochemical reduction of titanium ions in chloride melts] // *Ukr. Khim. Zh.* 1984. **50**. № 5. P. 498–500. [In Russian].
4. Lantelme F., Kuroda K., Barhoun A. Electrochemical and thermodynamic properties of titanium chloride solutions in various alkali chloride mixtures. // *Electrochim. Acta*. 1998. **44**. P. 421–431.
5. Song Y., Jiao Sh., Hu L., Guo Zh. The cathodic behavior of Ti(III)ion in a NaCl–2CsCl melt // *Metallurgical and materials transactions B*. 2016. **47B**. P. 804–810.
6. Ferry D.M., Picard G.S., Tremillon B.L. Pulse and AC impedance studies of the electrochemical systems of titanium in LiCl–KCl eutectic melt at 743 K // *J. Electrochem. Soc.* 1988. **135**. № 6. P. 1443–1447.
7. Haarberg G.M., Rolland W., Sterten A., Thorstad J. Electrodeposition of titanium from chloride melts. // *J. Appl. Electrochemistry*. 1993. **23**. P. 217–224.
8. Polyakova L.P., Stangrit P.T., Polyakov E.G. Electrochemical study of titanium in chloride-fluoride melts // *Electrochim. Acta*. 1986. **31**. P. 159–161.
9. Polyakova L.P., Taxil P., Polyakov E.G. Electrochemical behaviour and codeposition of titanium and niobium in chloride–fluoride melts // *Alloys and Compd.* 2003. **359**. P. 244–255.
10. Sequeira C.A. Chronopotentiometric study of titanium in molten NaCl + KCl + K₂TiF₆ // *J. Electroanal. Chem.* 1988. **239**. № 1–2. P. 203–208.

11. Vetrova D.A., Kazakova O.S., Kuznetsov S.A. Izuchenie elektrohimičeskogo povedeniya redoks pary Ti(IV)/Ti(III) v rasplave NaCl–KCl–K₂TiF₆ dlya optimizatsii elektrorafinirovaniya titana i sinteza sployov na ego osnove [A Study of the electrochemical behaviour of the Ti(IV)/Ti(III) redox couple in the NaCl–KCl–K₂TiF₆ Melt in order to titanium electrorefining optimize and synthesis of titanium alloys] // J. Prikladnoi Himii. 2014. **87**. № 4. P. 446–450. [In Russian].
12. Vetrova D.A., Kuznetsov S.A. Vliyanie kationov shchelochnozemelnykh metallov na kinetiku perenosy zaryada redoks pary Ti(IV)/Ti(III) v khloridno-floridnom rasplave [Influence of alkaline earth metal cations on the charge transfer kinetics of the Ti(IV)/Ti(III) redox couple in a chloride-fluoride melt] // Rasplavy. 2016. № 6. P. 525–535. [In Russian].
13. Vetrova D.A., Kuznetsov S.A. Elektrohimičeskoe povedenie redoks pary Ti(IV)/Ti(III) v rasplave KCl–KF–K₂TiF₆ v prisutstvii kationov shchelochnozemelnykh metallov [Electrochemical behavior of Ti(IV)/Ti(III) redox couple in KCl–KF–K₂TiF₆ melt in the alkali earth metal cations presence] // Rasplavy. 2020. № 2. P. 208–220. [In Russian].
14. Vetrova D.A., Kuznetsov S.A. Electrochemical behavior of titanium complexes in the KCl–KF melt with additions of alkaline earth metal cations // J. Electrochem. Soc. 2021. **168**. № 3. 036517.
15. Popova A.V., Kuznetsov S.A. Standartnye konstanty skorosti perenosy zaryada redoks pary Nb(V)/Nb(IV) vo floriidnykh rasplavakh [Standard rate constants of charge transfer for the redox couple Nb(V)/Nb(IV) in fluoride melts] // Elektrohimiya. 2012. **48**. № 1–6. P. 102–107.
16. Popova A.V., Kremetskii V.G., Kuznetsov S.A. Kinetika perenosy zaryada redoks pary Nb(V)/Nb(IV) v khloridnykh rasplavakh [Charge transfer kinetics for the redox couple Nb(V)/Nb(IV) in chloride melts] // Elektrohimiya. 2014. **50**. № 9. P. 807–809.
17. Stulov Yu.V., Kuznetsov S.A. Standartnye konstanty skorosti perenosy zaryada redoks pary Cr(III)/Cr(II) v solevykh rasplavakh NaCl–KCl–CrCl₃ i NaCl–KCl–K₃CrF₆ [Standard rate constants of charge transfer for the redox couple Cr(III)/Cr(II) in NaCl–KCl–CrCl₃ and NaCl–KCl–K₃CrF₆ molten salts] // Rasplavy. 2010. № 6. P. 26–34.
18. Stulov Yu.V., Kremetskii V.G., Kuznetsov S.A. Elektrohimičeskije i kvantovo-himičeskije issledovaniya floriidnykh kompleksov hroma v rasplavlennykh khloridnykh shchelochnykh metallov [Electrochemical and Quantum-Chemical Studies of Chromium(III, II) Fluoride Complexes in Alkali Chloride Melts] // Elektrohimiya. 2014. **50**. № 9. P. 815–823.
19. Bukatova G.A., Kuznetsov S.A. Electrosynthesis of gadolinium hexaboride nanotubes. // Electrochem. Commun. 2005. **7**. № 6. P. 637–641.
20. Steinberg M.A., Carlton S.S., Sibert M.E., Wainer E. Preparation of titanium by fluoride electrolysis // J. Electrochem. Soc. 1955. **102**. № 6. P. 332–341.
21. Nicholson R.S., Shain J. Theory of stationary electrode polarography // Anal. Chem. 1964. **36**. № 4. P. 706–723.
22. Delahay P. Novie pribory i metody v elektrohimii. [New devices and methods in electrochemistry]. Moscow. 1957. [In Russian].
23. Nicholson R.S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics // Anal. Chem. 1965. **37**. № 11. P. 1351–1355.
24. Kuznetsov S.A., Kuznetsova S.V., Stangrit P.T. Katodnoe vosstanovlenie tetrahlorida gafniya v rasplave ekvimol'noj smesi khloridov natriya i kaliya [Cathodic reduction of hafnium tetrachloride in a melt of an equimolar sodium chloride-potassium chloride mixture] // Elektrohimiya. 1990. **26**. P. 63–68.
25. Damaskin B.B., Petriy O.A. Vvedenie v elektrohimičeskuyu kinetiku [Introduction of electrochemical kinetics]. M.: Vysshaya Shkola Publ., 1975. [In Russian].
26. Krishtalik L.I. Elektrodnye reaktsii. Mekhanizm elementarnogo akta [Electrode reactions. Mechanism of elementary act]. M.: Nauka, 1982. [In Russian].