

УДК 541.135

КИНЕТИКА ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА РЕДОКС-ПАРЫ Ti(IV)/Ti(III) В РАСПЛАВЕ CsCl–CsF В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2022 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 14.06.2022 г.

После доработки 12.07.2022 г.

Принята к публикации 17.07.2022 г.

Методом циклической вольтамперометрии изучена редокс-реакция $Ti(IV) + e^- \leftrightarrow Ti(III)$ в расплаве CsCl–CsF (10 мас. %)– K_2TiF_6 с добавками катионов щелочноземельных металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+}). Установлена область квазиобратимости процесса перезаряда комплексов титана и определены стандартные константы скорости переноса заряда для редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) в расплавах на основе CsCl–CsF (10 мас. %)– K_2TiF_6 с добавками катионов щелочноземельных металлов. Показано, что стандартные константы скорости переноса заряда не зависят от скорости поляризации и возрастают с увеличением температуры. Значения стандартных констант скорости переноса заряда возрастают по мере увеличения мольного отношения катионов щелочноземельного металла к титану вплоть до определенного отношения $Me^{2+}/Ti(IV)$, а затем уменьшаются при дальнейшем возрастании концентрации катионов Me^{2+} в расплаве. Установлено, что константы скорости переноса заряда возрастают с увеличением ионного потенциала (отношение заряда к ионному радиусу) катиона добавки, достигая максимального значения для комплексов с внешнесферными катионами магния, причем данная зависимость является прямой. Рассчитаны энергии активации процесса переноса заряда в расплавах с добавками катионов щелочноземельных металлов, полученные значения существенно ниже энергии активации исходной системы CsCl–CsF (10 мас. %)– K_2TiF_6 . Показано, что стандартные константы скорости переноса заряда уменьшаются, а значения энергии активации увеличиваются при переходе от расплава на основе эквимольной смеси NaCl–KCl к расплавам KCl–KF и CsCl–CsF как без добавок катионов щелочноземельных металлов, так и с ними.

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

DOI: 10.31857/S0235010622060135

ВВЕДЕНИЕ

С каждым годом титан и титановые сплавы все шире применяются во многих областях промышленности [1], поэтому большое внимание уделяется разработке простых и экономичных способов производства титана [2–13]. Преобладающая часть этих исследований связана с электрохимическими процессами. Однако для оптимизации процесса электролитического получения титана необходимо определение механизма и кинетических характеристик электровосстановления ионов титана в расплавах различного состава.

Электрохимическое поведение титана в хлоридно-фторидных расплавах являлось объектом многочисленных исследований [6–13]. Было установлено, что восстановление в хлоридно-фторидных расплавах комплексов Ti(IV) до металла протекает в две последовательные стадии: перезаряд Ti(IV) до Ti(III) с образованием растворимого продукта и дальнейшее восстановление Ti(III) до Ti [6]. В работах [7, 8, 11–13] были определены коэффициенты диффузии Ti(IV) при различных температурах в расплавах различного состава.

В наших предыдущих работах [9–13] были определены стандартные константы скорости переноса заряда (k_s) для редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) в расплавах (NaCl–KCl)_{экр}–NaF (10 мас. %)–K₂TiF₆ и KCl–KF (10 мас. %)–K₂TiF₆, рассчитаны величины энергий активации процесса переноса заряда и изучено влияние сильнополяризующих катионов на электрохимическое поведение редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в указанных расплавах.

Целью настоящей работы являлось изучение кинетики переноса заряда редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве CsCl–CsF (10 мас. %)–K₂TiF₆ с добавками катионов щелочноземельных металлов и сравнение результатов с ранее полученными данными в расплавах (NaCl–KCl)_{экр}–NaF (10 мас. %)–K₂TiF₆ и KCl–KF (10 мас. %)–K₂TiF₆ [10, 11, 13].

Данная работа является частью систематического исследования влияния второй координационной сферы на кинетику переноса заряда редокс пары Ti(IV)/Ti(III).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились в диапазоне температур 973–1123 К методом циклической вольтамперометрии с помощью динамической электрохимической лаборатории “VoltaLab 40” (программное обеспечение “VoltaMaster 4”). Скорость развертки потенциала изменялась в пределах от 0.1 до 2.0 В/с. Вольтамперные кривые регистрировались на электроде из стеклоуглерода марки СУ-2000 диаметром 2.0 мм относительно стеклоуглеродного квази-электрода сравнения. Вспомогательным электродом служил стеклоуглеродный тигель (СУ-2000), который использовался в качестве контейнера для расплава.

Методика приготовления солей заключалась в следующем. Хлорид цезия квалификации “ч. д. а.” перекристаллизовывали, прокаливали в муфельной печи, затем помещали в кварцевую реторту. Реторту вакуумировали при комнатной температуре и ступенчато нагревали до 873 К. Затем реторту заполняли очищенным инертным газом (аргоном) и расплавляли электролит. Фторид калия (марки “ч”) очищали двойной перекристаллизацией из расплава: соль 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°/ч [14].

Гексафторотитанат калия получали путем перекристаллизации из растворов плавиковой кислоты исходного продукта марки “ч” [15]. Соли магния, бария и кальция сушили в вакуумном шкафу при температуре 423 К в течение 24 ч. Хлорид стронция марки “ч. д. а.” выдерживали в вакуумном шкафу при температуре 523 К в течение 12 ч. После этого соль перекладывали в стеклянные ампулы и помещали в герметичную реторту, которую вакуумировали при одновременном нагреве со скоростью 100°/ч до температуры 823 К и затем медленно охлаждали.

Фоновый солевой электролит CsCl–CsF (10 мас. %) помещали в тигель из стеклоуглерода, загружали его в реторту, повторяли вышеописанные операции вакуумирования и плавления, после чего в расплав вводилась добавка K₂TiF₆ и затем делались добавки солей щелочноземельных металлов.

Стандартные константы скорости переноса заряда были определены по методике Николсона. В работе [16] разработана теория определения стандартных констант скорости переноса заряда для квазиобратимых редокс-процессов, не осложненных обра-

зованием нерастворимого продукта, по данным циклической вольтамперометрии. Николсон установил зависимость между функцией ψ , связанной с разностью потенциалов катодного и анодного пиков (ΔE_p) и стандартной константой скорости переноса заряда:

$$\psi_T = \frac{k_s (D_{\text{ox}}/D_{\text{red}})^{\alpha/2}}{\sqrt{(\pi D_{\text{ox}} n F \nu)/RT}}, \quad (1)$$

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

Так как D_{ox} и D_{red} имеют близкие значения, уравнение (1) может быть упрощено:

$$\psi_T = \frac{k_s}{\sqrt{(\pi D_{\text{ox}} n F \nu)/RT}}. \quad (2)$$

Для расчета стандартных констант скорости переноса заряда значения ΔE_p и ψ , приведенные в работе [16] для температуры 298 К, пересчитывались на нашу рабочую температуру по уравнениям [17]:

$$(\Delta E_p)_{298} = \frac{(\Delta E_p)_T 298}{T}, \quad (3)$$

$$\psi_T = \psi_{298} \sqrt{\frac{T}{298}}. \quad (4)$$

Используя полученные значения $(\Delta E_p)_{298}$ и ψ_T и величину коэффициентов диффузии [13], можно рассчитать стандартные константы скорости переноса заряда по формуле (2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Типичные циклические вольтамперные кривые для редокс-пары Ti(IV)/Ti(III), полученные на стеклоуглеродном электроде при введении фторида бария в исходный расплав, представлены на рис. 1.

Так как методика Николсона разработана для квазиобратимых процессов, был определен диапазон скоростей поляризации, при которых процесс



протекает квазиобратимо. Для этого были изучены зависимости тока и потенциала катодного пика от скорости поляризации. Согласно диагностическим критериям вольтамперометрии [18], процесс электровосстановления Ti(IV) в расплаве CsCl–CsF(10 мас. %)–K₂TiF₆–BaF₂ вплоть до скорости поляризации $\nu = 0.5$ В/с протекает обратимо, так как в этом диапазоне ток пика электровосстановления прямо пропорционален корню квадратному из скорости поляризации (рис. 2а), в то время как потенциал пика в том же интервале скоростей не зависит от скорости поляризации (рис. 2б). На переход к квазиобратимому процессу при скоростях поляризации больше 0.5 В/с указывает отклонение экспериментальных точек от прямой, проходящей через начало координат, что подтверждается и криволинейной зависимостью потенциала пика от логарифма скорости (рис. 2б). Таким образом, процесс электровосстановления Ti(IV) в расплаве CsCl–CsF(10 мас. %)–K₂TiF₆–BaF₂ при скоростях развертки потенциала $0.75 \leq \nu \leq 2.0$ В/с является квазиобратимым.

Аналогично области квазиобратимости были установлены для солевых систем с добавками других щелочноземельных металлов.

Стандартные константы скорости переноса заряда рассчитывались по уравнениям (2)–(4) с использованием коэффициентов диффузии, определенных в работе [12].

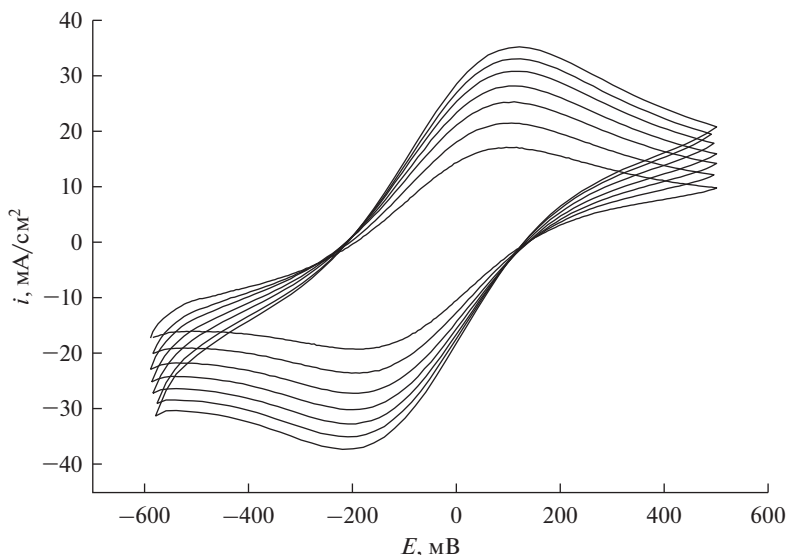


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы расплава CsCl–CsF(10 мас. %) $-\text{K}_2\text{TiF}_6-\text{BaF}_2$ ($C(\text{K}_2\text{TiF}_6) = 1.72 \cdot 10^{-4}$ моль/см³), $T = 1023$ К. Скорости поляризации (В/с): 0.5; 0.75 (внутренняя кривая); 1.0; 1.25; 1.5; 1.75; 2.0 (наружная).

Было отмечено, что при введении добавок сильнополяризующих катионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} в исходный расплав наблюдается увеличение k_s вплоть до определенной концентрации добавки в расплаве (рис. 3). Причем отношение $\text{Me}^{2+}/\text{Ti(IV)}$, при котором k_s имеет максимальное значение, тем меньше, чем выше ионный потенциал (отношение заряда катиона к его радиусу) катиона щелочноземельного металла. Поскольку ионный потенциал катионов щелочноземельных металлов значительно выше, чем щелочных металлов, вероятно, происходит замена катионов щелочных металлов на катионы щелочноземельных металлов во второй координационной сфере комплексов титана, что приводит к усилению контрполяризующего эффекта и ослаблению фторидных комплексов титана, а, следовательно, и к росту величины стандартных констант скорости переноса заряда. Соответственно, чем выше ионный потенциал добавки, тем меньшее соотношение $\text{Me}^{2+}/\text{Ti(IV)}$ требуется для вытеснения катионов щелочных металлов из второй координационной сферы комплексов титана. При дальнейшем увеличении концентрации солей щелочноземельных металлов в расплаве происходит уменьшение k_s (рис. 3). Возможно, это связано с изменением строения двойного электрического слоя или с увеличением вязкости солевого расплава, что приводит к уменьшению коэффициентов диффузии.

На рис. 4 представлены зависимости значений стандартных констант скорости переноса заряда редокс пары Ti(IV)/Ti(III) от скорости поляризации при различных температурах в расплаве CsCl–CsF(10 мас. %) $-\text{K}_2\text{TiF}_6-\text{BaF}_2$. Как видно из рисунка, k_s не зависят от скорости поляризации. Увеличение значений констант с ростом температуры обусловлено увеличением тепловой энергии системы и, следовательно, возрастанием числа частиц с энергией, достаточной для преодоления потенциального барьера [19]. Аналогичные зависимости были получены и в расплавах с добавками других сильнополяризующих катионов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}).

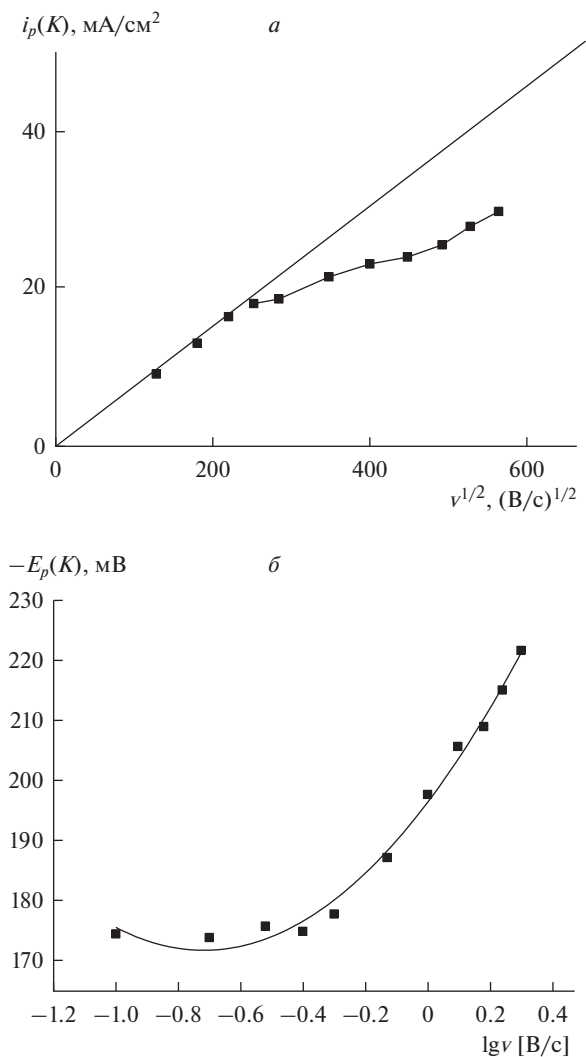


Рис. 2. Зависимость тока пика (а) и потенциала пика (б) электровосстановления Ti(IV) до Ti(III) от скорости поляризации в расплаве CsCl-CsF (10 мас. %)– K_2TiF_6 – BaF_2 ($C(\text{K}_2\text{TiF}_6) = 1.72 \cdot 10^{-4}$ моль/см³), $T = 1023$ К.

На рис. 5 показана зависимость максимального значения k_3 от ионного потенциала катионов щелочноземельных металлов, имеющая прямолинейный характер (коэффициент корреляции $R^2 = 0.9582$). Из рисунка видно, что константы скорости переноса заряда возрастают с увеличением ионного потенциала катиона добавки, достигая максимального значения для комплексов с внешнесферными катионами магния, и имеют большие значения для расплава на основе эквимольярной смеси NaCl-KCl , уменьшаясь при переходе к расплаву KCl-KF и CsCl-CsF .

В логарифмических координатах температурные зависимости максимальных значений стандартных констант скорости переноса заряда в расплавах на основе CsCl-

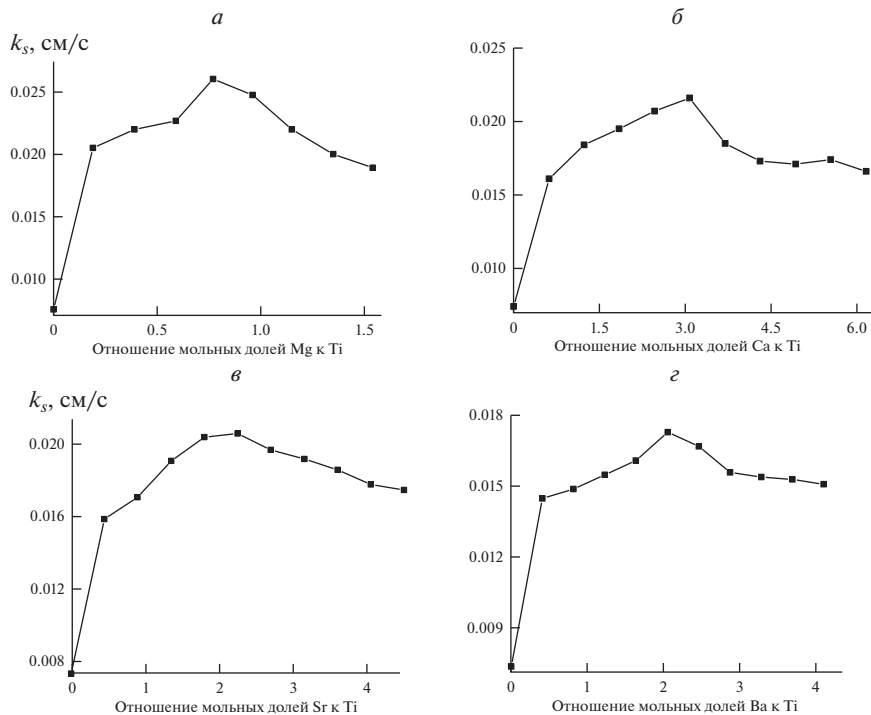


Рис. 3. Зависимость k_s от отношения мольных долей катионов щелочноземельных металлов к Ti(IV) в расплаве CsCl–CsF(10 мас. %)– K_2TiF_6 : а – Mg^{2+} ; б – Ca^{2+} ; в – Sr^{2+} ; г – Ba^{2+} . Скорость поляризации 1.5 В/с, $T = 1023$ К.

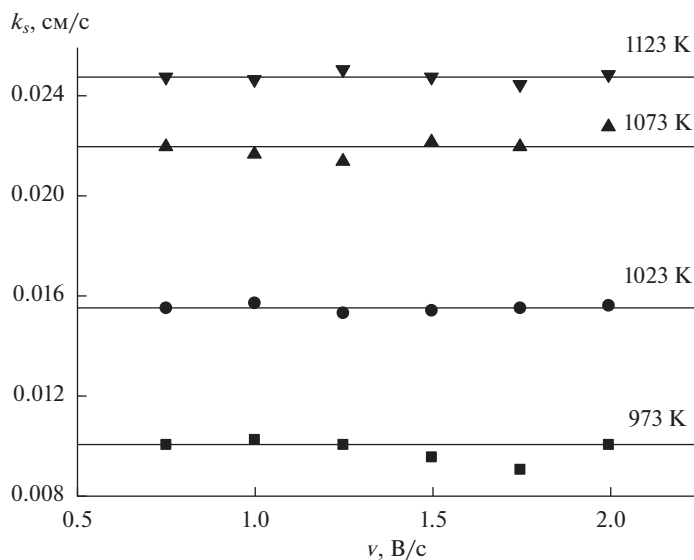


Рис. 4. Зависимость k_s от скорости поляризации при различных температурах в расплаве CsCl–CsF(10 мас. %)– K_2TiF_6 – BaF_2 ($C(K_2TiF_6) = 1.72 \cdot 10^{-4}$ моль/см³).

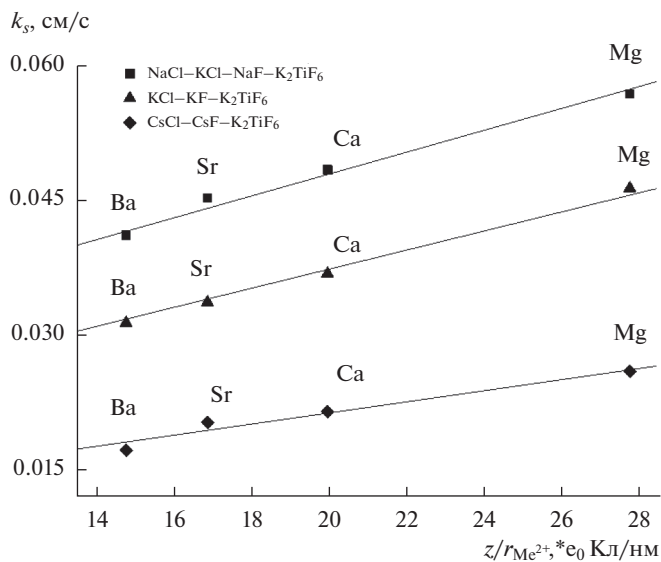


Рис. 5. Зависимость максимального значения стандартных констант скорости переноса заряда от ионного потенциала щелочноземельных металлов в расплавах CsCl–CsF(10 мас. %)-K₂TiF₆, KCl–KF(10 мас. %)-K₂TiF₆ и (NaCl–KCl)_{ЭКВ}–NaF(10 мас. %)-K₂TiF₆. T = 1073 К.

CsF с добавками катионов щелочноземельных металлов описываются следующими эмпирическими уравнениями:

$$\lg k_{s(\text{Mg}^{2+})} = (0.3 \pm 0.07) - (1953 \pm 320)/T, \quad (6)$$

$$\lg k_{s(\text{Ca}^{2+})} = (0.42 \pm 0.09) - (2153 \pm 400)/T, \quad (7)$$

$$\lg k_{s(\text{Sr}^{2+})} = (0.53 \pm 0.12) - (2781 \pm 490)/T, \quad (8)$$

$$\lg k_{s(\text{Ba}^{2+})} = (0.73 \pm 0.17) - (3927 \pm 610)/T. \quad (9)$$

Рассчитанные из уравнений (6)–(9) величины энергий активации процесса переноса заряда представлены в табл. 1. Полученные значения существенно ниже величины энергии активации исходной системы [12] и уменьшаются при переходе от катионов бария, имеющих наименьший ионный потенциал, к катионам магния, имеющих наибольший ионный потенциал.

Из таблицы 1 видно, что значения энергии активации увеличиваются при переходе от расплава (NaCl–KCl)_{ЭКВ}–NaF(10 мас. %)-K₂TiF₆ к расплавам KCl–KF(10 мас. %)-K₂TiF₆ и CsCl–CsF(10 мас. %)-K₂TiF₆ как с добавками катионов щелочноземельных металлов, так и без них. Полученные результаты согласуются с теорией элементарного акта переноса заряда [20], согласно которой для разряда более прочных комплексов требуется большая энергия реорганизации, а процесс переноса заряда протекает с меньшей скоростью.

Таблица 1. Энергия активации переноса заряда при введении в расплав сильнополяризующих катионов в хлоридно-фторидных расплавах различного состава

Катион	Расплав		
	(NaCl–KCl) _{ЭКВ} –NaF(10 мас. %) –K ₂ TiF ₆	KCl–KF(10 мас. %) –K ₂ TiF ₆	CsCl–CsF(10 мас. %) –K ₂ TiF ₆
Mg ²⁺	64 ± 9	80 ± 15	88 ± 17
Ca ²⁺	21 ± 4	22 ± 4	37 ± 7
Sr ²⁺	25 ± 5	26 ± 5	42 ± 9
Ba ²⁺	24 ± 4	28 ± 5	53 ± 9
	19 ± 3	33 ± 7	75 ± 11

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено электрохимическое поведение редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве CsCl–CsF(10 мас. %)
–K₂TiF₆ с добавками катионов щелочноземельных металлов (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ и Ba²⁺). Установлена область квазиобратимости процесса переноса заряда в указанных расплавах и с использованием метода Николсона рассчитаны стандартные константы скорости переноса заряда.

Изучено влияние катионов щелочноземельных металлов на скорость переноса заряда редокс-пары Ti(IV)/Ti(III). Установлено, что значения стандартных констант скорости переноса заряда возрастают по мере увеличения мольного отношения катионов щелочноземельного металла к титану. Однако при определенном отношении Me²⁺/Ti в расплаве значения k₃ достигают максимума, а затем уменьшаются при дальнейшем возрастании концентрации катионов Me²⁺ в расплаве.

Определены энергии активации процесса переноса заряда для редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) в системе CsCl–CsF с добавками катионов щелочноземельных металлов (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ и Ba²⁺). Показано, что они значительно ниже энергии активации исходного расплава CsCl–CsF(10 мас. %)
–K₂TiF₆.

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. Лебедев В.А., Рогожников Д.А. *Металлургия титана*. Екатеринбург: УрФУ, 2015.
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 // *Усп. хим.* 1999. **68**. № 11. С. 1015–1027.
3. Malyshev V., Gab A., Bruszkova D.-M., Astrelin I., Popescu A.-M., Constantin V. Electroreduction processes involving titanium and boron species in halide melts // *Revue Roumaine de Chimie*. 2009. **54**. № 1. P. 5–25.
4. Haarberg G.M., Rolland W., Sterten A., Thorstad J. Electrodeposition of titanium from chloride melts // *J. Appl. Electrochem.* 1993. **23**. P. 217–224.
5. Norikawa Y., Yasuda K., Nohira T. Electrochemical behavior of Ti(III) ions in KCl–KF eutectic melt // *The Electrochem. Soc. of Japan*. 2018. **86**. № 2. P. 99–103.
6. Polyakova L.P., Stangrit P.T., Polyakov E.G. Electrochemical study of titanium in chloride–fluoride melts // *Electrochim. Acta*. 1986. **31**. P. 159–161.
7. 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.
8. Sequeira C.A. Chronopotentiometric study of titanium in molten NaCl + KCl + K₂TiF₆ // *J. Electroanal. Chem.* 1988. **239**. № 1–2. P. 203–208.

9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. Ветрова Д.А., Кузнецов С.А. Кинетика переноса заряда редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в хлоридно-фторидных расплавах // Расплавы. 2021. № 6. С. 1–9.
13. 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.
14. Bukatova G.A., Kuznetsov S.A. Electrosynthesis of gadolinium hexaboride nanotubes // Electrochem. Commun. 2005. **7**. № 6. P. 637–641.
15. 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.
16. Nicholson R.S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics // Anal. Chem. 1965. **37**. № 11. P. 1351–1355.
17. 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.
18. Nicholson R.S., Shain J. Theory of stationary electrode polarography // Anal. Chem. 1964. **36**. № 4. P. 706–723.
19. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1975.
20. Кришталик Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1982.

CHARGE TRANSFER KINETICS OF THE Ti (IV)/Ti(III) REDOX COUPLE IN THE CsCl–CsF MELT IN PRESENCE OF ALKALINE EARTH METAL CATIONS

D. A. Vetrova¹, S. A. Kuznetsov¹

¹*Institute of Chemistry, Kola science Centre of the RAS, Apatity, Russia*

The redox reaction $\text{Ti(IV)} + e^- \leftrightarrow \text{Ti(III)}$ in CsCl–CsF(10 wt %)-K₂TiF₆-based melts with additions of alkaline earth metal cations (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺) was studied by cyclic voltammetry method. The quasi-reversibility region of titanium complexes for recharge process has been determined and the standard rate constants of charge transfer for the redox couple Ti(IV)/Ti(III) in CsCl–CsF(10 wt %)-K₂TiF₆-based melts with additives of alkaline earth metal cations were calculated. The standard rate constants of charge transfer do not depend on the polarization rate and increase with temperature increasing. It is shown that the standard rate constants of charge transfer increase with increasing mole ratio of alkaline earth metal cations to titanium up to a certain Me²⁺/Ti(IV) ratio and then decrease with further increasing of Me²⁺ cations concentration in the melt. It was found that the rate constants of charge transfer increase with increasing ionic potential of the addition, reaching a maximum value for complexes with outer-sphere cations of magnesium, and this dependence is rectilinear. The activation energies of the charge transfer process in melts with additions of alkaline earth metal cations were calculated. The values obtained are significantly lower than the activation energies of the initial system CsCl–CsF(10 wt %)-K₂TiF₆. It is shown that the standard rate constants of charge transfer decrease and the activation energy values increase in transition from (NaCl–KCl)_{equimol} based melt to KCl–KF and CsCl–CsF melts both without addition and with addition of alkaline earth metal cations.

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

REFERENCES

1. Lebedev V.A., Rogozhnikov D.A. Metallurgiya titana. [Titanium metallurgy]. Yekaterinburg: UrFU Publ., 2018. [In Russian].
2. Shapoval V.I., Zarutskiy I.V., Malyshev V.V., Uskova N.N. Sovremennye problemy elektrohimii titana i bora, sinteza diborida titana i ego intermetallidov v ionnyh rasplavah [Modern problems of titanium and boron electrochemistry, synthesis of titanium diboride and its intermetallides in ionic melts] // Usp. Khim. 1999. **68**. № 11. P. 1015–1027.
3. Malyshev V., Gab A., Bruskova D.-M., Astrelin I., Popescu A.-M., Constantin V. Electroreduction processes involving titanium and boron species in halide melts // Revue Roumaine de Chimie. 2009. **54**. № 1. P. 5–25.
4. Haarberg G.M., Rolland W., Sterten A., Thorstad J. Electrodeposition of titanium from chloride melts // J. Appl. Electrochem. 1993. **23**. P. 217–224.
5. Norikawa Y., Yasuda K., Nohira T. Electrochemical behavior of Ti(III) ions in KCl–KF eutectic melt // The Electrochem. Soc. of Japan. 2018. **86**. № 2. P. 99–103.
6. Polyakova L.P., Stangrit P.T., Polyakov E.G. Electrochemical study of titanium in chloride-fluoride melts // Electrochim. Acta. 1986. **31**. P. 159–161.
7. 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.
8. Sequeira C.A. Chronopotentiometric study of titanium in molten NaCl + KCl + K₂TiF₆ // J. Electroanal. Chem. 1988. **239**. № 1–2. P. 203–208.
9. Vetrova D.A., Kazakova O.S., Kuznetsov S.A. Izuchenie elektrohimicheskogo povedeniya redoks pary Ti(IV)/Ti(III) v rasplave NaCl–KCl–K₂TiF₆ dlya optimizatsii elektrorafinirovaniya titana i sinteza spлавov 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] // Jurnal Prikladnoi Himii. 2014. **87**. № 4. P. 446–450. [In Russian].
10. Vetrova D.A., Kuznetsov S.A. Vliyanie kationov shchelochnozemelnykh metallov na kinetiku perenosa zaryada redoks pary Ti(IV)/Ti(III) v chloridno-floridnom rasplave [Influence of alkaline earth metal cations on the charge transfer kinetics of the Ti(IV)/Ti(III) redox couple] // Rasplavy. 2016. № 6. P. 525–535. [In Russian].
11. Vetrova D. A., Kuznetsov S.A. Elektrohimicheskoe 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].
12. Vetrova D. A., Kuznetsov S.A. Kinetika perenosa zaryada redoks pary Ti(IV)/Ti(III) v chloridno-floridnykh rasplavah [Charge transfer kinetics of the Ti(IV)/Ti(III) redox couple in chloride-fluoride melts] // Rasplavy. 2021. № 6. P. 1–9. [In Russian].
13. 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.
14. Bukatova G.A., Kuznetsov S.A. Electrosynthesis of gadolinium hexaboride nanotubes // Electrochem. Commun. 2005. **7**. № 6. P. 637–641.
15. 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.
16. Nicholson R.S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics // Anal. Chem. 1965. **37**. № 11. P. 1351–1355.
17. Kuznetsov S.A., Kuznetsova S.V., Stangrit P.T. Katodnoe vosstanovlenie tetrahlorida hafniya v rasplave ekvimol'noj smesi hloridov 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. [In Russian].
18. Nicholson R. S., Shain J. Theory of stationary electrode polarography // Anal. Chem. 1964. **36**. № 4. P. 706–723.
19. Damaskin B.B., Petriy O.A. Vvedenie v elektrohimicheskuyu kinetiku. [Introduction of electrochemical kinetics]. M.: Vysshaya Shkola Publ., 1975. [In Russian].
20. Krishtalik L.I. Elektrodneye reaksii. Mekhanizm elementarnogo akta. [Electrode reactions. Mechanism of elementary act]. M.: Nauka, 1982. [In Russian].