

УДК 544.636/.638:544.723

ЕМКОСТЬ ЗОЛОТОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЯХ НИТРАТА И ХЛОРИДА КАЛИЯ

© 2019 г. *Е. В. Кириллова^{a,*}, В. П. Степанов^{a,b}*^a*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*^b*Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия***e-mail: e.kirillova@ihte.uran.ru*

Поступила в редакцию 23.04.2019 г.

После доработки 16.05.2019 г.

Принята к публикации 02.06.2019 г.

В работе исследованы закономерности изменения емкости электрода от потенциала при разном содержании KCl в расплаве KNO₃ и разной частоте переменного сигнала. Показано, что в этих системах при определенном критическом потенциале добавка KCl приводит к появлению дополнительного минимума на анодной ветви емкостной кривой, и предложено объяснение этого эффекта.

Ключевые слова: золото, нитраты щелочных металлов, хлориды щелочных металлов, потенциал минимума емкости, адсорбция.

DOI: 10.1134/S0235010619060070

ВВЕДЕНИЕ

Начиная с работ Гуи, исследователи уделяют большое внимание проблеме двойного электрического слоя (ДЭС) для установления характера зависимости емкости ДЭС от потенциала электрода, влияния на нее природы электрода и состава электролита. С научной точки зрения эти сведения должны стать базой для развития представлений о распределении зарядов и характере взаимодействия частиц в зоне контакта фаз. К настоящему времени в научной литературе имеется большое число работ, посвященных исследованию емкости ДЭС на ряде проводников первого рода в расплавленных солях разной природы. Неоднозначные результаты получены для систем электрод-ионная жидкость, в качестве которых выступают низкоплавкие соли органических кислот и оснований [1–5]. Так, Ислам и др. [2, 3] наблюдали емкостные кривые выпуклой формы на электродах из Pt и Au, в то время как U-образные кривые были найдены для Hg и стеклоглеродных электродов в одних и тех же электролитах. Бальделли [4], который также исследовал Pt электрод в расплаве тетрафторбората имидазолия с помощью электрохимической импедансной спектроскопии, сообщил о параболической форме кривой емкость–потенциал с минимумом. Локкет с соавторами [5] исследовали емкость стеклоглерода в нескольких ионных жидкостях, содержащих анион хлора, брома или иода. Их измерения показали, что кривые емкость–потенциал имеют два максимума.

Большой массив данных имеется и для систем металл–расплав неорганической соли [6–17]. Большинство этих исследований выполнено в эквимольной смеси NaCl–KCl или в эвтектике LiCl–KCl с целью определения потенциалов нулевого заряда металлов в предположении аналогии точки минимума емкости потенциалу максимума электрокапиллярной кривой. В указанных расплавах, как правило, зависимость емкости, C , от потенциала, E , выражается кривой, близкой к параболической форме, что находится в соответствии с классической теорией Гуи–Штерна. Такие кривые получе-

ны для Mo, Ni, Be, Co, Fe, Cu, Cr, Zr, Ta, Ti и Mn [9, 11]. $C-E$ кривые с двумя минимумами найдены для Pt и Au электродов в хлоридных расплавах [7, 12, 15–17], причем в катодной области поляризации они подчиняются теории Гуи-Штерна. Аномальное поведение емкости в анодной области потенциалов объясняется особенностями адсорбции анионов на заряженной поверхности.

Несмотря на большой объем исследований в индивидуальных нитратных расплавах, информации о свойствах границы раздела, полученной электрохимическими методами, мало, и она, в основном, посвящена вольтамперометрическим измерениям [18–23]. Имеющиеся к настоящему времени результаты по изучению свойств ДЭС на твердых электродах в галогенидных расплавах получены только для систем, имеющих один анион, который и составляет ближайший к металлу слой солевой обкладки двойного слоя. Исследование зависимости этих свойств от концентрации галогенид-иона может существенно дополнить информацию, полученную ранее в расплавах чистых галогенидов. Поэтому в данной работе поставлена цель изучить влияние адсорбции хлорид-иона на свойства поверхности при разном содержании его в нитратном расплаве методом измерения емкости золотого электрода.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для приготовления рабочих электролитов использовались соли марок “х. ч” и “ч. д. а”. Нитрат калия сушили под вакуумом при 383 К в течение 20 ч, хлорид калия подвергали шестикратной зонной плавке в инертной атмосфере. Смесь навесок солей повторно сушили под вакуумом в течение 4 ч, затем переплавляли в атмосфере аргона.

Измерения вели по трехэлектродной схеме. В качестве рабочего электрода использовалась золотая проволока (Au 99.99) диаметром 1 мм, погруженная в расплав на глубину 0.5 см. Электрод сравнения представлял собой платиновую проволоку, погруженную в исследуемый расплав, и исполнял функцию квазикислородного электрода [23]. Поляризуемый электрод – платиновая пластина. Пробирка и чехлы для электропары изготовлены из кварцевого стекла. Все электроды и конструкционные материалы перед добавлением электролита промывали водой и ацетоном, затем прокаливали на воздухе.

Исходя из фазовой диаграммы смеси KNO_3-KCl [24, 25] и данных по термической устойчивости KNO_3 [26], для эксперимента была выбрана температура 643 К, находящаяся выше линии перитектического равновесия (629 [24] или 635 К [25]). Точка эвтектики, согласно [24], соответствует 6 мол. % KCl и 592 К; или, согласно [25] – 10 мол. % KCl и 581 К. Смеси KNO_3 с 1, 5 и 10 мол. % KCl , исследованные в данной работе, находятся вблизи эвтектического состава.

Все измерения проводили в атмосфере очищенного аргона. Перед каждым экспериментом ячейку с расплавом выдерживали при температуре 643 К не менее 2 ч для установления равновесия, затем в течение еще 2 ч поляризовали до -0.1 В относительно стационарного потенциала. После этого систему подвергали электрохимической очистке с помощью последовательного циклирования потенциала. Полученная циклическая вольтамперная кривая (ЦВА) служила для оценки интервала поляризации, в котором отсутствуют окислительно-восстановительные реакции и который соответствует двойнослойной области потенциалов. Время пребывания системы при крайних анодных и катодных потенциалах было сведено к минимуму.

Измерения емкости проводили на скорости развертки потенциала 10 мВ/с при амплитуде переменного сигнала 10 мВ в диапазоне частот $1-3 \cdot 10^4$ Гц. Исследования проводились на потенциостате-гальваностате PARSTAT 2273.

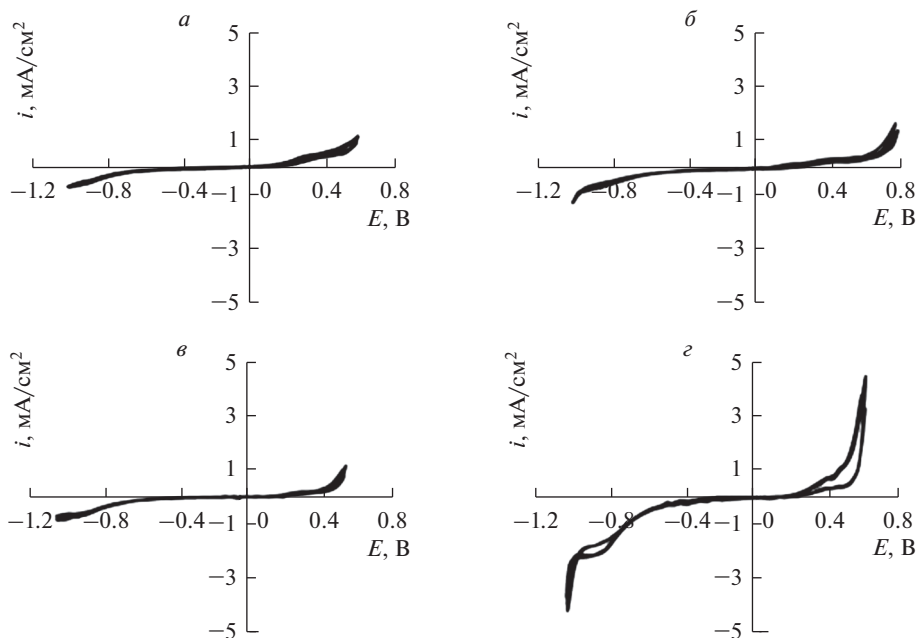


Рис. 1. ЦВА Au-электрода в расплаве KNO_3 с добавкой 0 (а), 1 (б), 5 (в) и 10 (г) мол. % KCl.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поляризационные кривые для золотого электрода в исследуемых расплавах приведены на рис. 1. Они показывают, что в интервале $-0.4 \dots +0.4$ В нет явно выраженных фарадеевских процессов, и весь ток идет на зарядение двойного электрического слоя. Для этого интервала потенциалов зависимость емкости двойного электрического слоя, C , от приложенного потенциала, E , для каждого расплава имеет сложный вид (рис. 2). При сдвиге потенциала от крайней катодной границы в сторону положительных значений емкость уменьшается, достигает некоторого минимального значения и затем увеличивается. Этот участок кривой хорошо соотносится с теорией Гуи–Штерна, которая предполагает, что электрод представляет собой заряженную стенку, а взаимодействие между заряженными частицами описывается кулоновскими силами. Теория предусматривает, что потенциал минимума емкости (ПМЕ) по своему смыслу соответствует потенциалу нулевого заряда (ПНЗ). Однако классический ход емкостной кривой нарушается при дальнейшем удалении потенциала от ПМЕ: положительнее некоторого значения потенциала емкость резко уменьшается. Учитывая электрохимическую индифферентность нитратных анионов в исследованном интервале потенциалов [21, 22], можно предположить, что указанная аномалия связана с поведением галогенидного аниона на электроде. Подобные особенности для золотого электрода в расплаве индивидуального хлорида калия обнаружены ранее на анодных ветвях зависимостей от потенциала емкости двойного слоя [17], дифференциального поверхностного натяжения [27], угла смачивания [28].

Известно, что емкость двойного электрического слоя определяется потенциалом и зарядом электрода, $\epsilon: C = d\epsilon/dE$. При удалении от ПМЕ в положительном направлении плотность заряда электрода должна непрерывно увеличиваться. Если оставаться в рамках только кулоновского взаимодействия заряженных частиц, невозможно понять причину спада емкости. Разрешить противоречия теории Гуи–Штерна и эксперимен-

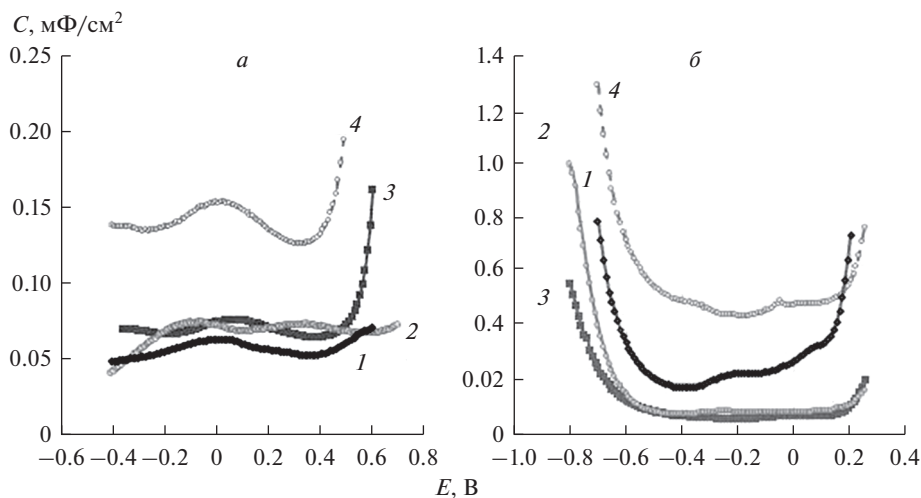


Рис. 2. Емкость Au в расплаве KNO_3 с добавкой 0 (1), 1 (2), 5 (3) и 10 (4) мол. % KCl при $f = 30$ кГц (а) и 3 Гц (б).

та помогает отход от отождествления электрода с заряженной стенкой. В реальности, носителями заряда на поверхности электрода являются электроны и ионы металла. Положительнее ПМЕ плотность заряда на золотом электроде определяется положительным гиббсовым избытком катионов FG_{Au^+} , тогда емкость $C = d\text{FG}_{\text{Au}^+}/dE$. Поскольку при удалении потенциала электрода от ПМЕ $dE > 0$, снижение емкости на анодной ветви $C-E$ кривой может быть объяснено уменьшением плотности заряда электрода. Это возможно, если отказаться от электростатического характера взаимодействия между анионами солевой фазы и поверхностью электрода и принять, что катионы золота и анионы соли взаимно поляризуют друг друга, в результате чего на поверхности электрода формируется упорядоченный слой ионов, который экранирует заряд электрода и приводит к появлению максимума на $C-E$ кривой в анодной области потенциалов [29]. Ближайшими соседями ионов золота в солевой фазе будут анионы NO_3^- и Cl^- , причем с учетом знаков заряда ионов $\text{FG}_{\text{Au}^+} = \text{FG}_{\text{NO}_3^-} + \text{FG}_{\text{Cl}^-}$. Известно, что выше 300 К не наблюдается химическая связь золота с кислородом, хотя кислород может адсорбироваться на микропримесях кремния и углерода на поверхности золота [30–33]. Поэтому появление максимума на $C-E$ кривых может быть связана с взаимной поляризацией ионов золота и хлора, в результате чего часть ионов хлора A_{Cl^-} из солевой фазы пойдет на экранирование заряда электрода $\text{FG}_{\text{Au}^+} - \text{FA}_{\text{Cl}^-}$, что приводит к появлению отрицательной составляющей емкости. Принимая во внимание химическую природу золота [34], можно допустить, что на поверхности электрода происходит фазовый переход от хаотичного распределения ионов к упорядоченному слою из комплексных группировок AuCl_2^- . Существование подобных ассоциатов доказано исследованиями рамановских спектров заряженной границы золото-водный раствор хлорида калия [35]. В дальнейшей работе хотелось бы доказать этот факт *in situ*.

Гиббсов избыток анионов хлора, как известно, зависит от его концентрации в объеме жидкой фазы. Можно ожидать, что критический потенциал, E_k , положительнее которого наступает фазовый переход, также должен зависеть от концентрации хлорида в объеме электролита. На рис. 3, как E_k меняется с концентрацией KCl. Как видно, кри-

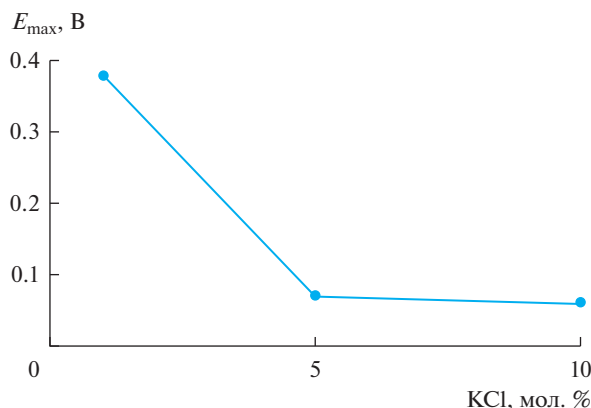


Рис. 3. Потенциал анодного максимума емкости Au-электрода в расплаве KNO_3 с различным содержанием KCl при $f = 30$ кГц.

тический потенциал практически одинаков для расплавов, содержащих 5 и 10 мол. % KCl, но резко смещается в положительную сторону по мере разбавления смеси. Это свидетельствует о том, что заполнение поверхности анионами соли затрудняется по мере уменьшения концентрации активного компонента. В этой связи представляет интерес расширить исследование на еще более разбавленные растворы с целью установления характера концентрационной зависимости E_k .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые исследованы емкостные свойства границы золотого электрода в расплаве нитрата калия, содержащего 1, 5 и 10 мол. % хлорида калия в зависимости от скачка потенциала. В окрестностях катодного минимума зависимости емкости электрода от потенциала поведение системы подчиняется теории Гуи–Штерна. Положительнее некоторого критического значения потенциала электрода в анодной области поляризации обнаружен спад емкости. В качестве объяснения этому эффекту предложено считать взаимную поляризацию катионов на поверхности металла и анионов галогена солевой фазы с образованием анионных ассоциатов на электроде. Обнаружена зависимость величины критического потенциала от концентрации анионов хлора.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект № 18-5-3-12.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lockett V., Sedev R., Ralston J., Rodopoulos T., Horne M. // *J. Phys. Chem.* 2008. **112**. № 19. P. 7486–7495.
<https://doi.org/10.1021/jp7100732>
2. Alam M. T., Islam M. M., Okajima T., Ohsaka T. // *Electrochem. Commun.* 2007. **9**. P. 2370–2374.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b02946>
3. Islam M. M., Alam M. T., Ohsaka T. Electrical double-layer structure in ionic liquids: a corroboration of the theoretical model by experimental results // *J. Phys. Chem. C*. 2008. **112**. P. 16568–16574.
4. Baldelli S. Probing electric fields at the ionic liquid–electrode interface using sum frequency generation spectroscopy and electrochemistry // *J. Phys. Chem. B*. 2005. **109**. P. 13049–13051.

5. Lockett V., Horne M., Sedev R., Rodopoulos T., Ralston J. Differential capacitance of the double layer at the electrode/ionic liquids interface // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. **12**. P. 12499–12512.
6. Букун Н. Г., Укше Е. А. Зависимость емкости двойного слоя в расплавленных солях от температуры // *Журн. прикладной химии*. 1963. **36**. № 3. С. 1965–1969.
7. Graves A. D., Inman D. Adsorption and the differential capacitance of the electrical double-layer at platinum/halide metal interfaces. *Nature*. 1965. **208**. P. 481–482.
8. Букун Н. Г., Укше Е. А., Ткачева Н. С. Двойной электрический слой и фарадеевский импеданс серебра в расплавах галогенидов // *Электрохимия*. 1968. **4**. № 12. С. 1409–1413.
9. Делимарский Ю. К., Кихно В. С. Нулевые точки металлов в расплавленных солях // *Электрохимия*. 1969. **5**. № 2. С. 145–149.
10. Укше Е. А., Букун Н. Г., Ткачева Н. С. Исследование двойного электрического слоя на платине в расплавленных солях // *Электрохимия*. 1969. **5**. № 12. С. 1421–1426.
11. Букун Н. Г., Ткачева Н. С., Укше Е. А. Емкость двойного слоя на молибдене в расплавленных солях // *Электрохимия*. 1970. **6**. № 8. С. 1215–1218.
12. Букун Н. Г., Алексеева Р. А. Емкость двойного слоя золота в хлоридном расплаве // *Электрохимия*. 1975. **11**. № 11. С. 1738–1741.
13. Laitinen H. A., Roe D. K. Double layer capacity of platinum and bismuth electrodes in molten lithium chloride–potassium chloride // *Collect. Czechoslovak Chem. Commun.* 1960. **25**. № 12. P. 3065–3070.
14. Hills G. J., Jonson K. E. Impedance phenomena in molten salts // *J. Electrochem. Soc.* 1961. **108**. № 11. P. 1013–1018.
15. Степанов В. П., Докашенко С. И., Кириллова Е. В. Частотная зависимость потенциалов минимума емкости электродов из металлов подгруппы меди в расплавах галогенидов щелочных металлов // *Электрохимия*. 2012. **48**. № 10. С. 1073–1078.
16. Кириллова Е. В., Степанов В. П. Емкость двойного электрического слоя на металлах подгруппы меди в расплавах галогенидов щелочных металлов // *Расплавы*. 2015. № 5. С. 39–50.
17. Кириллова Е. В., Докашенко С. И., Степанов В. П. Емкость и импеданс границы раздела поликристаллического золота с расплавами хлоридов щелочных металлов // *Расплавы*. 2008. № 4. С. 74–79.
18. Hills G. J., Power P. D. Electrical double layers in fused alkali metal nitrates // *Trans. Faraday Soc.* 1968. **64**. P. 1629–1637.
19. Hills G. J., Power P. D. Electrode impedances in fused alkali nitrates // *Trans. Faraday Soc.* 1969. **65**. P. 3042–3052.
20. Букун Н. Г., Леонова Л. С. Емкость поляризованного серебряного электрода в расплаве $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$. В кн.: *Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов*. Свердловск: УНЦ АН СССР. 1973. Ч. 2. С. 102–103.
21. Ткаченко Д. А., Кудря С. А., Делимарский Ю. К., Антропов Л. И. Химическое и электрохимическое поведение галогенидов в нитратных расплавах // *Электрохимия*. 1978. **14**. № 6. С. 844–850.
22. Шилина Г. В., Делимарский Ю. К. Полярнографическое исследование хлоридов щелочных металлов на фоне расплавленной эвтектики $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--KNO}_3$ // *Укр. хим. журн.* 1965. **30**. С. 1045–1051.
23. Делимарский Ю. К., Колотий А. А., Грищенко В. Ф. Электродная функция платины в расплавленных солях // *Укр. хим. журн.* 1961. **27**. С. 760–766.
24. Sangster J. M., Pelton A. D. Critical coupled evaluation of phase diagrams and thermodynamic properties of binary and ternary alkali salt systems. Special Report to the Phase Equilibria Program, Part B: Evaluations for 54 common-ion binary systems involving (Li, Na, K) and (F, Cl, OH, NO_3 , CO_3 , SO_4) // *American Ceramic Society, Westerville, Ohio*. 1987. P. 4–231.
25. FACTSAGE Thermochemical software and databases. [Электронный ресурс]. http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=KCl-KNO3.jpg&dir=FTsalt.
26. Stern K. H. High temperature properties and thermal decomposition of inorganic salts with oxyanions. CRC Press LLC., 2001.

27. Пастухов Ю. Г., Степанов В. П. Изучение поверхности золотого электрода в расплавленных галогенидах калия методом эстанса // Докл. АН СССР. 1989. **307**. № 3. С. 648–652.
28. Kirillova E. V., Stepanov V. P. Electrowetting of gold electrode by molten alkali chlorides. Book of Abstracts of the 16th IUPAC High Temperature Materials Chemistry Conference (HTMC-XVI), July 2–6, 2018, Yekaterinburg. 2018. P. 145.
29. Tazi S., Salanne M., Simon Ch., Turq P., Pounds M., Madden P. A. Potential-induced ordering transition of the adsorbed layer at the ionic liquid / electrified metal interface // *J. Phys. Chem. B*. 2010. **114**. P. 8453–8459.
30. Tsai H., Hu E., Perng K, Chen M., Wu J.-Ch., Chang J.-S. Instability of gold oxide Au₂O₃ // *Surface Sci.* 2003. **537**. P. L447–450.
31. Bazhutin N. B., Boreskov G. K., Savchenko V. I. Adsorption of molecular and atomic oxygen on gold // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1979. **10**. № 4. P. 337–340.
32. Pireaux J. J., Chtaib M., Delrue J. P., Thiry P. A., Liehr M., Caudano R. // *Surf. Sci.* 1984. **141**. P. 211–220.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(84\)90206-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(84)90206-1)
33. Schrader M. E. Chemisorption of oxygen to gold: AES study of catalytic effect of calcium // *Surf. Sci.* 1978. **78**. P. L227.
34. Puddephatt R. J. *The Chemistry of Gold*. Elsevier Scientific, Amsterdam. 1978.
35. Ситников Л. В., Закирьянова И. Д., Кириллова Е. В. Исследование взаимодействия аниона хлора с поверхностью золотого электрода методом спектроскопии ГКР в условиях электрической поляризации // *Расплавы*. 2016. № 5. С. 455–463.

Capacity of Gold Electrode in Melted Mixtures of Nitrate and Potassium Chloride

Ye. V. Kirillova¹, V. P. Stepanov^{1,2}

¹*Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

²*Ural Federal University named B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

Capacitance–potential dependences for gold electrode in molten KNO₃–KCl mixtures were obtained at various concentrations of KCl and ac frequencies. It was shown that chloride addition to nitrate melts causes capacitance drop at a certain anodic potential. This potential is almost the same for 5 and 10 mol % KCl, and it shifts to a more positive value for 1 mol % KCl. An explanation of this effect is suggested. According to it, the anodic maximum of capacitance is observed at the critical potential of the phase transition from chaotic distribution of Cl[–] anions to formation of AuCl₂[–] complexes on the electrode surface.

Keywords: gold, alkali metal nitrates, alkali metal chlorides, potential of minimum capacitance, adsorption

REFERENCES

1. Lockett V., Sedev R., Ralston J., Rodopoulos T., Horne M. // *J. Phys. Chem.* 2008. **112**. № 19. P. 7486–7495.
<https://doi.org/10.1021/jp7100732>
2. Alam M. T., Islam M. M., Okajima T., Ohsaka T. // *Electrochem. Commun.* 2007. **9**. P. 2370–2374.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b02946>
3. Islam M. M., Alam M. T., Ohsaka T. Electrical double-layer structure in ionic liquids: a corroboration of the theoretical model by experimental results // *J. Phys. Chem. C*. 2008. **112**. P. 16568–16574.
4. Baldelli S. Probing electric fields at the ionic liquid–electrode interface using sum frequency generation spectroscopy and electrochemistry // *J. Phys. Chem. B*. 2005. **109**. P. 13049–13051.
5. Lockett V., Horne M., Sedev R., Rodopoulos T., Ralston J. Differential capacitance of the double layer at the electrode/ionic liquids interface // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. **12**. P. 12499–12512.

6. Bukun N.G., Ukshe Ye.A. Zavisimost' yemkosti dvoynogo sloya v rasplavlennykh solyakh ot temperatury [Dependence of the double layer capacity in molten salts on temperature] // Zh. prikladnoy khimii. 1963. **36**. № 3. P. 1965–1969. (in Russian).
7. Graves A.D., Inman D. Adsorption and the differential capacitance of the electrical double-layer at platinum/halide metal interfaces. *Nature*. 1965. **208**. P. 481–482.
8. Bukun N.G., Ukshe Ye.A., Tkacheva N.S. Dvoynoy elektricheskoy sloy i faradeyevskiy impedans serebra v rasplavakh galogenidov [The double electric layer and the Faraday impedance of silver in molten halides] // *Elektrokhimiya*. 1968. **4**. № 12. P. 1409–1413. (in Russian).
9. Delimarskiy YU.K., Kikhno V.S. Nulevyye tochki metallov v rasplavlennykh solyakh [Zero points of metals in molten salts] // *Elektrokhimiya*. 1969. **5**. № 2. P. 145–149. (in Russian).
10. Ukshe Ye.A., Bukun N.G., Tkacheva N.S. Issledovaniye dvoynogo elektricheskogo sloya na platine v rasplavlennykh solyakh [Investigation of a double electric layer on platinum in molten salts] // *Elektrokhimiya*. 1969. **5**. № 12. P. 1421–1426. (in Russian).
11. Bukun N.G., Tkacheva N.S., Ukshe Ye.A. Yemkost' dvoynogo sloya na molibdene v rasplavlennykh solyakh [The capacity of the double layer on molybdenum in molten salts] // *Elektrokhimiya*. 1970. **6**. № 8. P. 1215–1218. (in Russian).
12. Bukun N.G., Alekseyeva R.A. Yemkost' dvoynogo sloya zolota v khloridnom rasplave [The capacity of a double layer of gold in a chloride melt] // *Elektrokhimiya*. 1975. **11**. № 11. P. 1738–1741. (in Russian).
13. Laitinen H.A., Roe D.K. Double layer capacity of platinum and bismuth electrodes in molten lithium chloride–potassium chloride // *Collect. Czechoslovak Chem. Commun.* 1960. **25**. № 12. P. 3065–3070.
14. Hills G.J., Jonson K.E. Impedance phenomena in molten salts // *J. Electrochem. Soc.* 1961. **108**. № 11. P.1013–1018.
15. Stepanov V.P., Dokashenko S.I., Kirillova Ye.V. Chastotnaya zavisimost' potentsialov minimuma yemkosti elektrodov iz metallov podgruppy medi v rasplavakh galogenidov shchelochnykh metallov [the frequency dependence of the potentials of the minimum capacitance of electrodes from metals of the copper subgroup in melts of alkali metal halides] // *Elektrokhimiya*. 2012. **48**. № 10. P. 1073–1078. (in Russian).
16. Kirillova Ye.V., Stepanov V.P. Yemkost' dvoynogo elektricheskogo sloya na metallakh podgruppy medi v rasplavakh galogenidov shchelochnykh metallov [The capacity of the double electric layer on metals of the copper subgroup in melts of alkali metal halides] // *Rasplavy*. 2015. № 5. P. 39–50. (in Russian).
17. Kirillova Ye.V., Dokashenko S.I., Stepanov V.P. Yemkost' i impedans granitsy razdela polikristallicheskogo zolota s rasplavami khloridov shchelochnykh metallov [Capacity and impedance of the interface between polycrystalline gold and melts of alkali metal chlorides] // *Rasplavy*. 2008. № 4. P. 74–79. (in Russian).
18. Hills G.J., Power P.D. Electrical double layers in fused alkali metal nitrates // *Trans. Faraday Soc.* 1968. **64**. P. 1629–1637.
19. Hills G.J., Power P.D. Electrode impedances in fused alkali nitrates // *Trans. Faraday Soc.* 1969. **65**. P. 3042–3052.
20. Bukun N.G., Leonova L. S. Yemkost' polyarizovannogo serebryanogo elektroda v rasplave $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$. V kn.: Fizicheskaya khimiya i elektrokhimiya rasplavlennykh i tverdykh elektrolitov [Capacitance of a polarized silver electrode in a $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ melt. In: Physical chemistry and electrochemistry of molten and solid electrolytes] Sverdlovsk: UNTS AN SSSR. 1973. V. 2. P. 102–103. (in Russian).
21. Tkalenko D.A., Kudrya S.A., Delimarskiy YU.K., Antropov L. I. Khimicheskoye i elektrokhimicheskoye povedeniye galogenidov v nitratnykh rasplavakh [Chemical and electrochemical behavior of halides in nitrate melts] // *Elektrokhimiya*. 1978. **14**. № 6. P. 844–850. (in Russian).
22. Shilina G.V., Delimarskiy YU.K. Polyarograficheskoye issledovaniye khloridov shchelochnykh metallov na fone rasplavlennoy evtektiki $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--KNO}_3$ [Polarographic study of alkali metal chlorides against the background of molten eutectic $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--KNO}_3$] // *Ukr. khim. j.* 1965. **30**. P. 1045–1051. (in Russian).
23. Delimarskiy YU.K., Kolotiy A.A., Grishchenko V.F. Elektrodnaya funktsiya platiny v rasplavlennykh solyakh [The electrode function of platinum in molten salts] // *Ukr. khim. j.* 1961. **27**. P. 760–766. (in Russian).

24. Sangster J.M., Pelton A.D. Critical coupled evaluation of phase diagrams and thermodynamic properties of binary and ternary alkali salt systems. Special Report to the Phase Equilibria Program, Part B: Evaluations for 54 common-ion binary systems involving (Li, Na, K) and (F, Cl, OH, NO₃, CO₃, SO₄) // American Ceramic Society, Westerville, Ohio. 1987. P. 4–231.
25. FACTSAGE Thermochemical software and databases. [Electronic resource].
http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=KCl-KNO3.jpg&dir=FTsalt.
26. Stern K.H. High temperature properties and thermal decomposition of inorganic salts with oxyanions. CRC Press LLC., 2001.
27. Pastukhov YU.G., Stepanov V.P. Izucheniye poverkhnosti zolotogo elektroda v rasplavlennykh galogenidakh kaliya metodom estansa [studying the surface of a gold electrode in molten potassium halides by the estance method] // Dokl. AN SSSR. 1989. **307**. № 3. P. 648–652. (in Russian).
28. Kirillova E.V., Stepanov V.P. Electrowetting of gold electrode by molten alkali chlorides. Book of Abstracts of the 16th IUPAC High Temperature Materials Chemistry Conference (HTMC-XVI), July 2–6, 2018, Yekaterinburg. 2018. P. 145.
29. Tazi S., Salanne M., Simon Ch., Turq P., Pounds M., Madden P.A. Potential-induced ordering transition of the adsorbed layer at the ionic liquid / electrified metal interface // J. Phys. Chem. B. 2010. **114**. P. 8453–8459.
30. Tsai H., Hu E., Perng K., Chen M., Wu J.-Ch., Chang J.-S. Instability of gold oxide Au₂O₃ // Surface Sci. 2003. **537**. P. L447–450.
31. Bazhutin N.B., Boreskov G.K., Savchenko V.I. Adsorption of molecular and atomic oxygen on gold // React. Kinet. Catal. Lett. 1979. **10**. № 4. P. 337–340.
32. Pireaux J.J., Chtaib M., Delrue J.P., Thiry P.A., Liehr M., Caudano R. // Surf. Sci. 1984. **141**. P. 211–220. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(84\)90206-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(84)90206-1)
33. Schrader M.E. Chemisorption of oxygen to gold: AES study of catalytic effect of calcium // Surf. Sci. 1978. **78**. P. L227.
34. Puddephatt R.J. The Chemistry of Gold. Elsevier Scientific, Amsterdam. 1978.
35. Sitnikov L.V., Zakir'yanova I.D., Kirillova Ye.V. Issledovaniye vzaimodeystviya aniona khloro s poverkhnost'yu zolotogo elektroda metodom spektroskopii GKR v usloviyakh elektricheskoy polarizatsii [Investigation of the interaction of chlorine anion with the surface of a gold electrode by the method of GCR spectroscopy under conditions of electric polarization] // Rasplavy. 2016. № 5. P. 455–463. (in Russian).