

УДК 541.135

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РЕДОКС ПАРЫ Ti(IV)/Ti(III) В РАСПЛАВЕ KCl–KF–K₂TiF₆ В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2020 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 29.11.2019 г.

После доработки 08.12.2019 г.

Принята к публикации 16.12.2019 г.

Методом циклической вольтамперометрии определены стандартные константы скорости переноса заряда для редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве KCl–KF(10 мас. %)–K₂TiF₆. Рассчитана энергия активации процесса переноса заряда. Изучено влияние сильнополяризуемых катионов Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ и Ba²⁺ на кинетику переноса заряда в редокс паре Ti(IV)/Ti(III) при введении их в исходный расплав. Установлена прямолинейная зависимость констант скорости переноса заряда от ионного потенциала катионов щелочноземельных металлов.

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

DOI: 10.31857/S0235010620300015

ВВЕДЕНИЕ

Изучению электрохимического поведения титана в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах посвящены работы [1–9]. В исследованиях [1, 2] было показано, что процесс электровосстановления комплексов Ti(IV) до металла является двухстадийным:



В работах [1, 2] были определены коэффициенты диффузии комплексов Ti(IV) в расплаве эквимольной смеси NaCl–KCl при различных температурах. Механизм и кинетика процессов электровосстановления и электроокисления ионов титана при введении K₂TiF₆ в расплав NaCl–KCl–NaF изучены в исследованиях [4–9]. В работах [8, 9] рассчитаны константы скорости переноса заряда редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве (NaCl–KCl)_{эКВ}–NaF(10 мас. %)–K₂TiF₆ и определена энергия активации процесса переноса заряда.

Электрохимические исследования титана в расплаве KCl–KF крайне немногочисленны. Лишь в работах [3, 6, 7] было рассмотрено электрохимическое поведение титана в эвтектической смеси KCl–KF. Однако данные по коэффициентам диффузии комплексов титана и константам скорости переноса заряда редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве KCl–KF отсутствуют.

Целью данной работы являлось изучение кинетики переноса заряда редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве KCl–KF (10 мас. %)–K₂TiF₆, определение области квазиобратимости процесса (1) и расчет стандартных констант скорости переноса заряда (k_s), а также установление влияния добавок катионов щелочноземельных металлов (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ и Ba²⁺) на константы скорости переноса заряда редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в указанном расплаве.

МЕТОДИКА

Исследования проводились в диапазоне температур 1073–1173 К методом циклической вольтамперометрии с помощью динамической электрохимической лаборатории “VoltaLab 40” (программное обеспечение “VoltaMaster 4” (версия 6)). Скорость развертки потенциала изменялась в пределах от 0.1 до 2.0 В · с⁻¹. В качестве контейнера для расплава использовался тигель из стеклоглерода марки СУ-2000, который одновременно являлся вспомогательным электродом. Вольтамперные кривые регистрировались на электроде из стеклоглерода марки СУ-2000 диаметром 2.0 мм относительно стеклоглеродного квази-электрода сравнения.

Хлорид калия квалификации “ч. д. а.” перекристаллизовывали, прокаливали в муфельной печи, затем помещали в кварцевую реторту. Реторту вакуумировали при комнатной температуре и ступенчатом нагревании до 873 К. Величина остаточного давления составляла 0.66 Па. Затем реторту заполняли аргоном и расплавляли электролит. Фторид калия (марки “ч”) очищали двойной перекристаллизацией из расплава. Соль сушили при температуре 673–773 К в вакууме, затем нагревали до температуры на 50 К выше температуры плавления, выдерживали в течение нескольких часов и затем медленно охлаждали со скоростью 3–4 град/ч до температуры на 50 К ниже точки плавления. После затвердевания соли переносили в перчаточный бокс с контролируемой атмосферой (содержание O₂ и H₂O ≤ 2 ppm) и в боксе механически удаляли загрязнения. Гексафторотитанат калия получали путем перекристаллизации из растворов плавиковой кислоты исходного продукта марки “ч”.

Хлорид бария марки “х. ч.” сушили в вакуумном шкафу при температуре 433 К в течение 24 ч. Фториды магния (“о. с. ч.”), бария (“ч. д. а.”) и кальция (“ч.”) использовались без дополнительной обработки.

Хлорид стронция марки “ч. д. а.” сушили 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 К/час до температуры 823 К.

Фоновый солевой электролит KCl–KF (10 мас. %) помещали в тигель из стеклоглерода, загружали его в реторту, повторяли вышеописанные операции вакуумирования – плавления и вводили в расплав K₂TiF₆.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Типичные циклические вольтамперограммы для редокс пары Ti(IV)/Ti(III), полученные на стеклоглеродном электроде при различных скоростях поляризации, представлены на рис. 1.

На рис. 2а представлена зависимость тока пика от корня квадратного из скорости поляризации. Отклонение экспериментальных точек от прямой, проходящей через начало координат, при скоростях поляризации больше 1.0 В · с⁻¹ указывает на то, что процесс электровосстановления титана в расплаве KCl–KF (10 мас. %)–K₂TiF₆ при более высоких скоростях поляризации, вероятно, является квазиобратимым [10]. Это предположение подтверждается криволинейной зависимостью потенциала пика от

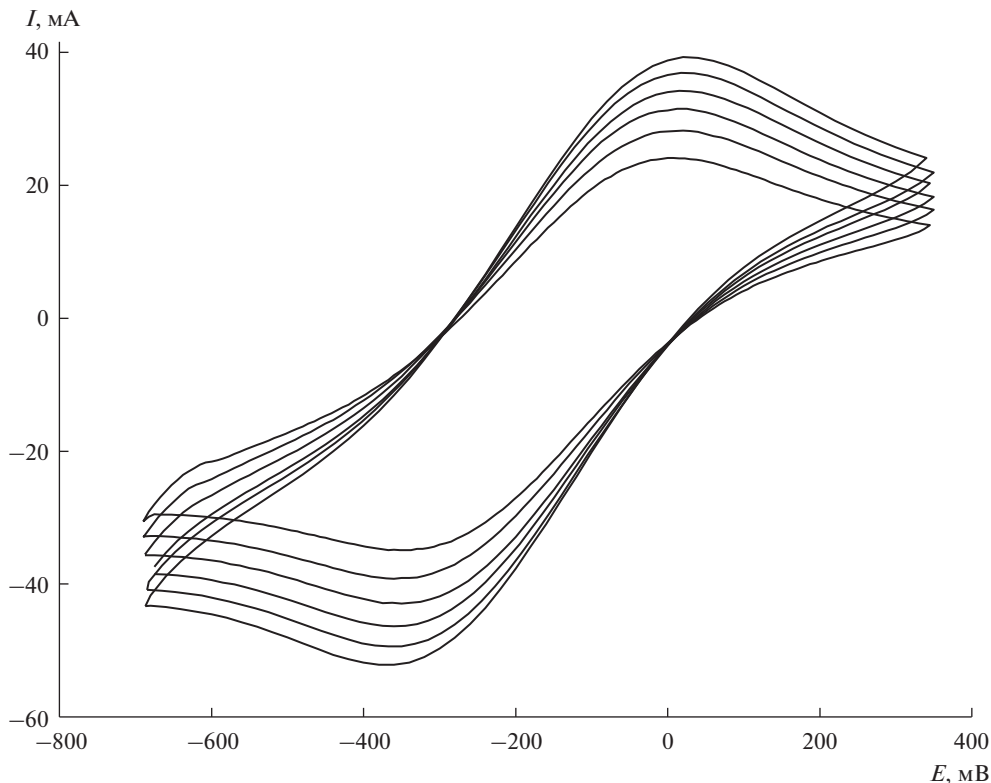


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы расплава $\text{KCl-KF}(10 \text{ мас. \%})\text{-K}_2\text{TiF}_6$ ($C(\text{K}_2\text{TiF}_6) = 1.22 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$), $T = 1023 \text{ К}$. Скорости поляризации ($\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$): 0.75 (внутренняя кривая); 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2.0 (наружная).

логарифма скорости (рис. 2б), тогда как для необратимого процесса характерна линейная зависимость в данных координатах.

Коэффициенты диффузии комплексов Ti(IV) в расплаве KCl-KF (10 мас. %) были определены при $\nu = 0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ по уравнению Рэндлса–Шевчика [11]:

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

где I_n – ток катодного пика, А; A – площадь электрода, см^2 ; C – концентрация электроактивных частиц, $\text{моль} \cdot \text{см}^{-3}$; D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; ν – скорость поляризации, $\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$; n – число электронов, участвующих в процессе.

Величины коэффициентов диффузии Ti(IV) , полученные по уравнению (3), составили для температуры 1073 К $(1.34 \pm 0.5) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, для температуры 1123 К – $(1.72 \pm 0.5) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и для температуры 1173 К $(2.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Температурная зависимость коэффициентов диффузии, представленная на рис. 3, описывается следующим уравнением:

$$\lg D(T) = -1.62 - 3496/T \pm 0.03. \quad (4)$$

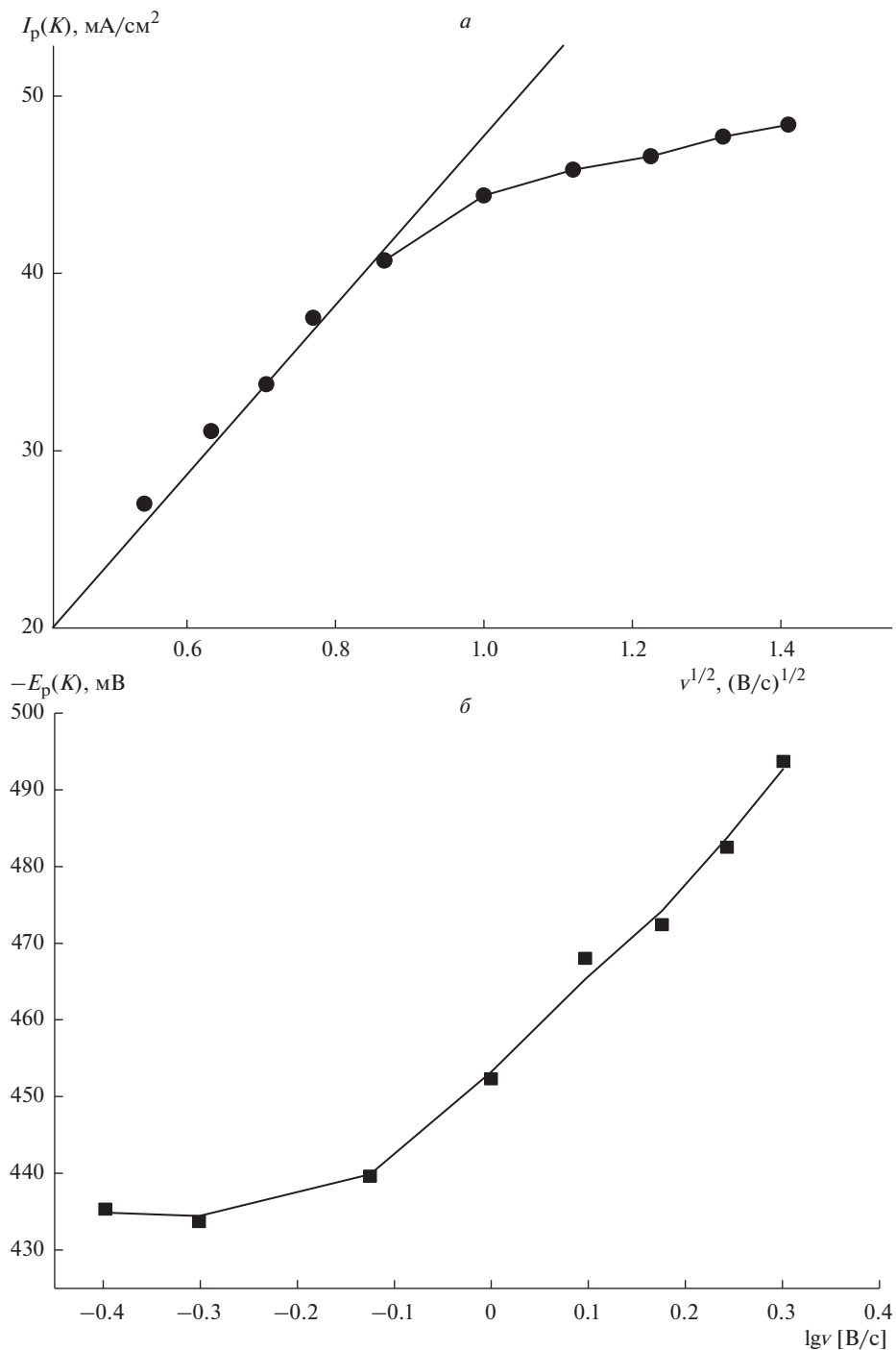


Рис. 2. Зависимость тока пика (а) и потенциала пика (б) электровосстановления Ti(IV) до Ti(III) от скорости поляризации в системе KCl–KF(10 мас. %)–K₂TiF₆ (C(K₂TiF₆) = 1.22 · 10⁻⁴ моль · см⁻³), T = 1073 К.

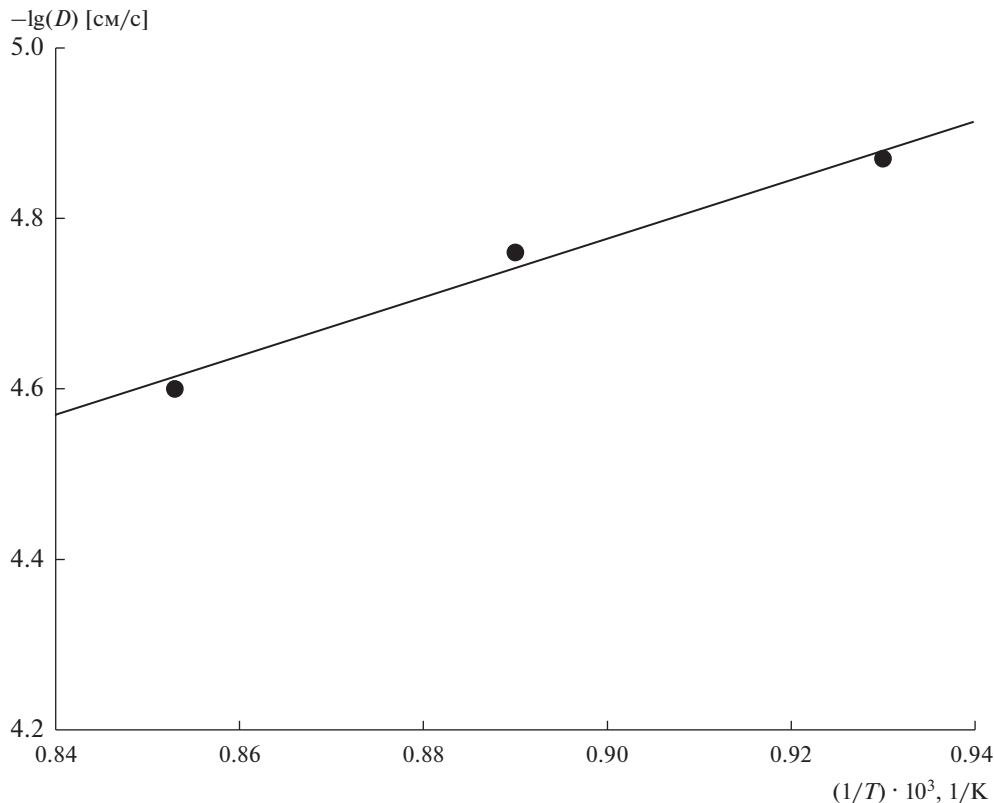


Рис. 3. Зависимость коэффициентов диффузии D от температуры в расплаве $KCl-KF(10 \text{ мас. } \%) - K_2TiF_6$ ($C(K_2TiF_6) = 1.22 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$) в логарифмических координатах. Скорость поляризации $0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$.

Используя данную зависимость, была рассчитана энергия активации процесса диффузии по уравнению:

$$-\Delta U/2.303R = \partial \lg D / \partial (1/T). \quad (5)$$

Величина энергии активации диффузии в расплаве $KCl-KF(10 \text{ мас. } \%) - K_2TiF_6$ составила $70 \pm 11 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

В работе [12] Николсоном была разработана теория определения стандартных констант скорости переноса заряда для квазиобратимых редокс процессов по данным циклической вольтамперометрии. Принимая, что формы *Ox* и *Red* растворимы или в растворе, или в материале электрода и переносятся только путем диффузии, Николсон получил решение, которое не может быть представлено в аналитической форме. В работе [12] установлена корреляция между функцией ψ , связанной с разностью потенциалов катодного и анодного пиков (ΔE_p) и стандартной константой скорости переноса заряда:

$$\psi_T = \frac{k_s (D_{ox}/D_{red})^{\alpha/2}}{\sqrt{(\pi D_{ox} n F v) / RT}}, \quad (6)$$

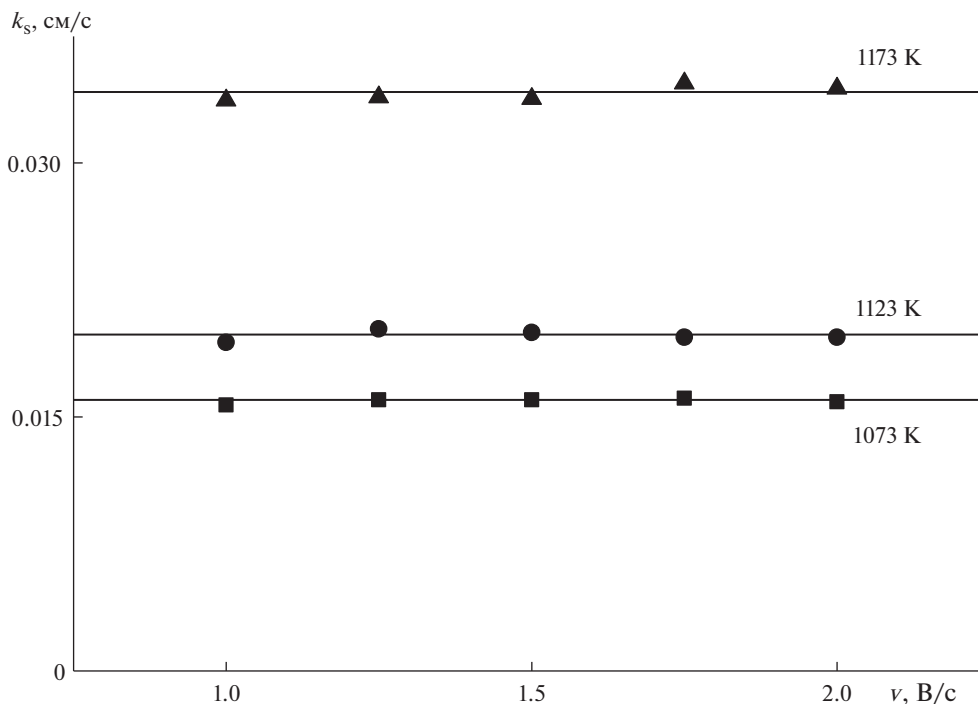


Рис. 4. Зависимость k_s от скорости поляризации при различных температурах в системе KCl–KF(10 мас. %)– K_2TiF_6 ($C(K_2TiF_6) = 1.22 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot см $^{-3}$).

где α – коэффициент переноса, n – число электронов, участвующих в реакции. В оригинальной работе [12] зависимость между функцией ψ и ΔE_p была установлена для $\alpha = 0.5$. Это значение α использовалось и в наших расчетах.

Уравнение (6) может быть упрощено, так как обычно $D_{ox}/D_{red} \approx 1$, тогда выражение принимает вид:

$$\psi_T = \frac{k_s}{\sqrt{(\pi D_{ox} n F \nu) / RT}}. \quad (7)$$

Для расчета стандартных констант скорости переноса заряда необходимо данные ΔE_p и ψ , приведенные в работе [12] для температуры 298 K, пересчитать на рабочую температуру. Пересчет производился по уравнениям [13]:

$$(\Delta E_p)_{298} = \frac{(\Delta E_p)_T 298}{T}, \quad (8)$$

$$\psi_T = \psi_{298} \sqrt{\frac{T}{298}}. \quad (9)$$

Расчет величин $(\Delta E_p)_{298}$ и ψ_T по уравнениям (8, 9) позволял с использованием зависимости (7) и величин коэффициента диффузии Ti(IV) рассчитать стандартные константы скорости переноса заряда.

Стандартные константы скорости переноса заряда (k_s) редокс пары Ti(IV)/Ti(III) при различных температурах и скоростях поляризации представлены на рис. 4. Как

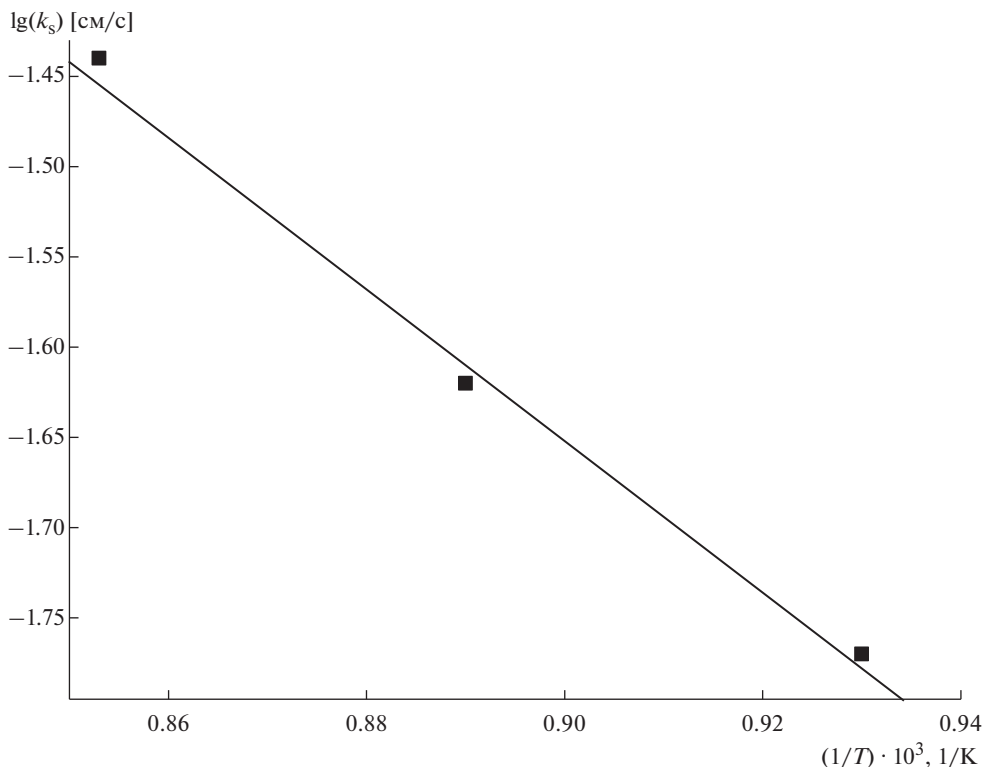


Рис. 5. Зависимость k_s от температуры в расплаве $KCl-KF(10 \text{ мас. \%})-K_2TiF_6$ ($C(K_2TiF_6) = 1.22 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$) в логарифмических координатах. Скорость поляризации $1.5 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$.

видно из рисунка, k_s не зависят от скорости поляризации и возрастают с увеличением температуры. Увеличение значений констант с ростом температуры обусловлено возрастанием числа частиц с энергией, достаточной для преодоления потенциального барьера [14].

Температурная зависимость стандартных констант скорости переноса заряда в логарифмических координатах (рис. 5) описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$\lg k_s = (2.01 \pm 0.40) - (4178 \pm 810)/T \quad (10)$$

с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.95$.

Из этого уравнения была рассчитана энергия активации переноса заряда, равная $80 \pm 15 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Полученное значение существенно выше энергии активации, рассчитанной для расплава $(NaCl-KCl)_{\text{эКВ}}-NaF(10 \text{ мас. \%})-K_2TiF_6$ [8]

На рис. 6 представлены температурные зависимости стандартных констант скорости переноса заряда редокс пары $Ti(IV)/Ti(III)$, полученные для расплавов $(NaCl-KCl)_{\text{эКВ}}-NaF(10 \text{ мас. \%})-K_2TiF_6$ [8] и $KCl-KF(10 \text{ мас. \%})-K_2TiF_6$. Как видно из рисунка, значения k_s уменьшаются при переходе от расплава $(NaCl-KCl)_{\text{эКВ}}-NaF(10 \text{ мас. \%})$ к расплаву $KCl-KF(10 \text{ мас. \%})$ в виду увеличения прочности комплексов титана из-за присутствия во второй координационной сфере катионов калия.

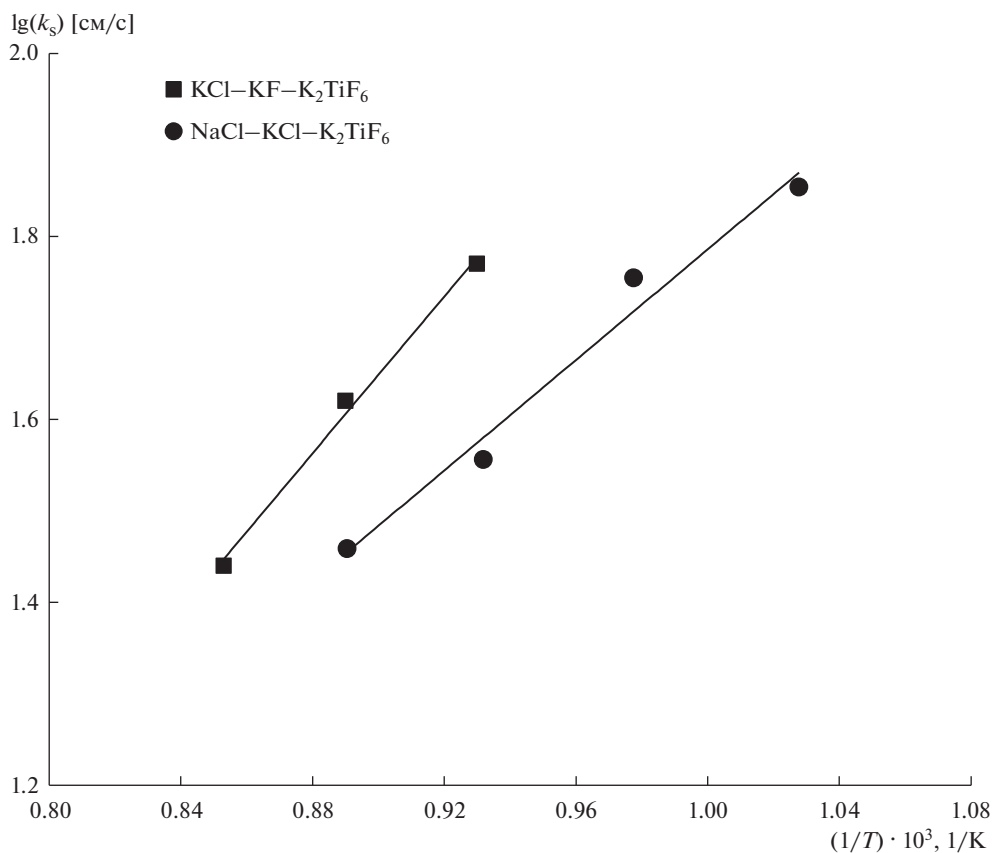


Рис. 6. Зависимость k_s от температуры в расплавах KCl–KF(10 мас. %)-K₂TiF₆ ($C(K_2TiF_6) = 1.22 \cdot 10^{-4}$ моль · см⁻³) и (NaCl–KCl)_{эКв}–NaF(10 мас. %)-K₂TiF₆ ($C(K_2TiF_6) = 2.872 \cdot 10^{-4}$ моль · см⁻³) в логарифмических координатах. Скорость поляризации $1.5 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$.

Исследование влияния сильнополяризующих катионов Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ и Ba²⁺ на кинетику переноса заряда редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве KCl–KF (10 мас. %) показало, что при введении добавок солей щелочноземельных металлов в исходный расплав наблюдается увеличение k_s , достигающее максимального значения при определенном отношении Me²⁺/Ti(IV) (рис. 7). Возрастание значений k_s связано с вытеснением катионами щелочноземельных металлов катионов натрия и калия из второй координационной сферы комплексов титана и уменьшению прочности фторидных комплексов титана. Дальнейшее уменьшение k_s происходит, по-видимому, из-за увеличения вязкости солевого расплава (так как расплавы галогенидов щелочноземельных металлов имеют большую вязкость по сравнению с расплавами щелочных металлов) и, как следствие, уменьшения коэффициентов диффузии.

Такие же результаты (в пределах погрешности эксперимента) были получены при использовании в качестве добавок как хлоридов, так и фторидов щелочноземельных металлов (рис. 8).

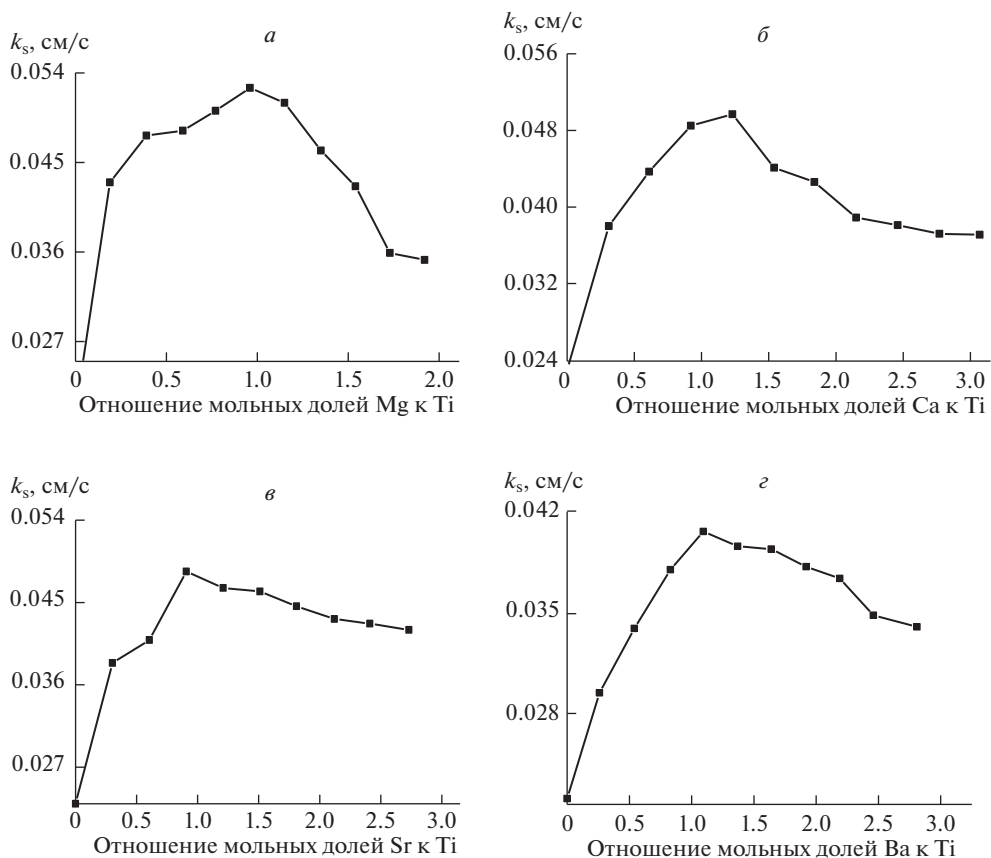


Рис. 7. Зависимость k_s от отношения мольных долей катионов щелочноземельных металлов к Ti(IV) в расплаве KCl–KF(10 мас. %)–K₂TiF₆: Mg²⁺ (а), Ca²⁺ (б), Sr²⁺ (в) и Ba²⁺ (г). Скорость поляризации 1.5 В · с⁻¹, T = 1073 К.

Температурные зависимости максимальных значений стандартных констант скорости переноса заряда с добавками катионов щелочноземельных металлов описываются эмпирическими уравнениями:

$$\lg k_{s(\text{Mg}^{2+})} = -(0.19 \pm 0.09) - (1150 \pm 240)/T, \quad (11)$$

$$\lg k_{s(\text{Ca}^{2+})} = -(0.15 \pm 0.01) - (1367 \pm 280)/T, \quad (12)$$

$$\lg k_{s(\text{Sr}^{2+})} = (0.23 \pm 0.04) - (1483 \pm 300)/T, \quad (13)$$

$$\lg k_{s(\text{Ba}^{2+})} = (0.19 \pm 0.02) - (1710 \pm 350)/T. \quad (14)$$

Расчет энергий активации процесса переноса заряда в расплавах с щелочноземельными металлами показал, что их значения (табл. 1) существенно меньше энергии активации исходной системы. Величины энергий активации для расплавов с добавками щелочноземельных металлов имеют тенденцию к уменьшению при переходе от катионов с меньшим ионным потенциалом к катионам с большим ионным потенциалом.

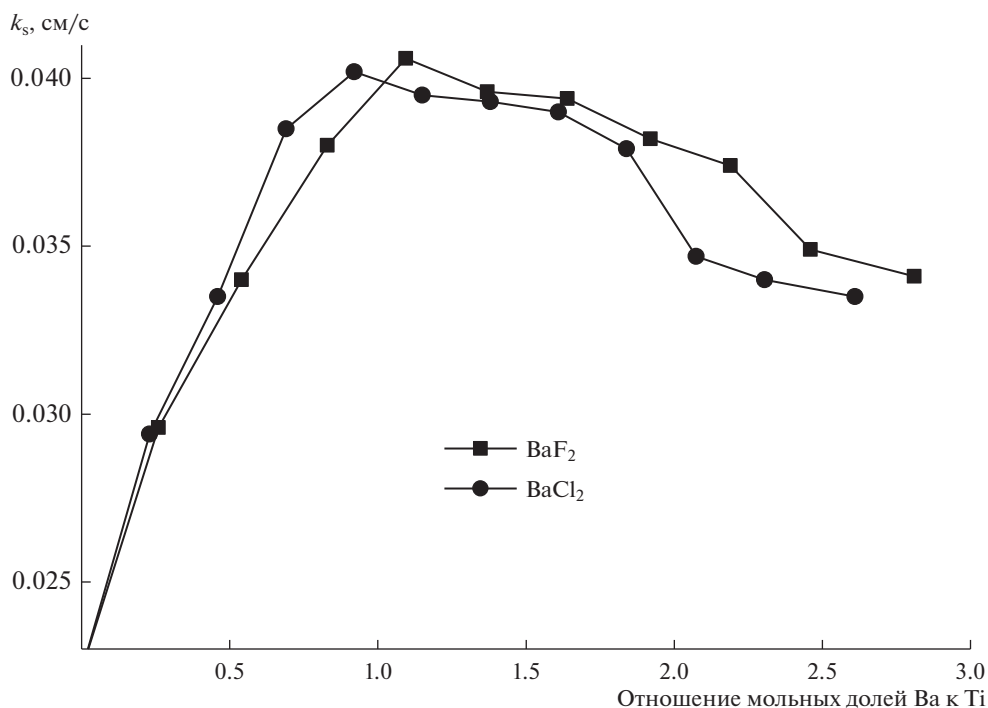


Рис. 8. Зависимость k_s от отношения мольных долей катионов Ba^{2+} к Ti(IV) в системах KCl–KF(10 мас. %)– K_2TiF_6 – BaF_2 ($C(K_2TiF_6) = 1.21 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot см $^{-3}$) и KCl–KF(10 мас. %)– K_2TiF_6 – $BaCl_2$ ($C(K_2TiF_6) = 1.19 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot см $^{-3}$), $T = 1073$ К.

На рис. 9 показана зависимость максимального значения k_s от ионного потенциала катионов щелочноземельных металлов для расплавов $(NaCl-KCl)_{эқв}$ – NaF (10 мас. %)– K_2TiF_6 и KCl–KF(10 мас. %)– K_2TiF_6 . Как видно из рисунка, константы скорости переноса заряда возрастают с увеличением ионного потенциала, для обоих расплавов зависимость носит прямолинейный характер и значения k_s редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в системах с добавками сильнополяризующих катионов имеют большие значения для расплава на основе эквимольной смеси NaCl–KCl.

Таблица 1. Энергия активации переноса заряда в расплаве KCl–KF(10 мас. %)– K_2TiF_6 при введении в расплав сильнополяризующих катионов

Катион	E_a , кДж/моль
Mg^{2+}	22 ± 4
Ca^{2+}	26 ± 5
Sr^{2+}	28 ± 5
Ba^{2+}	33 ± 7

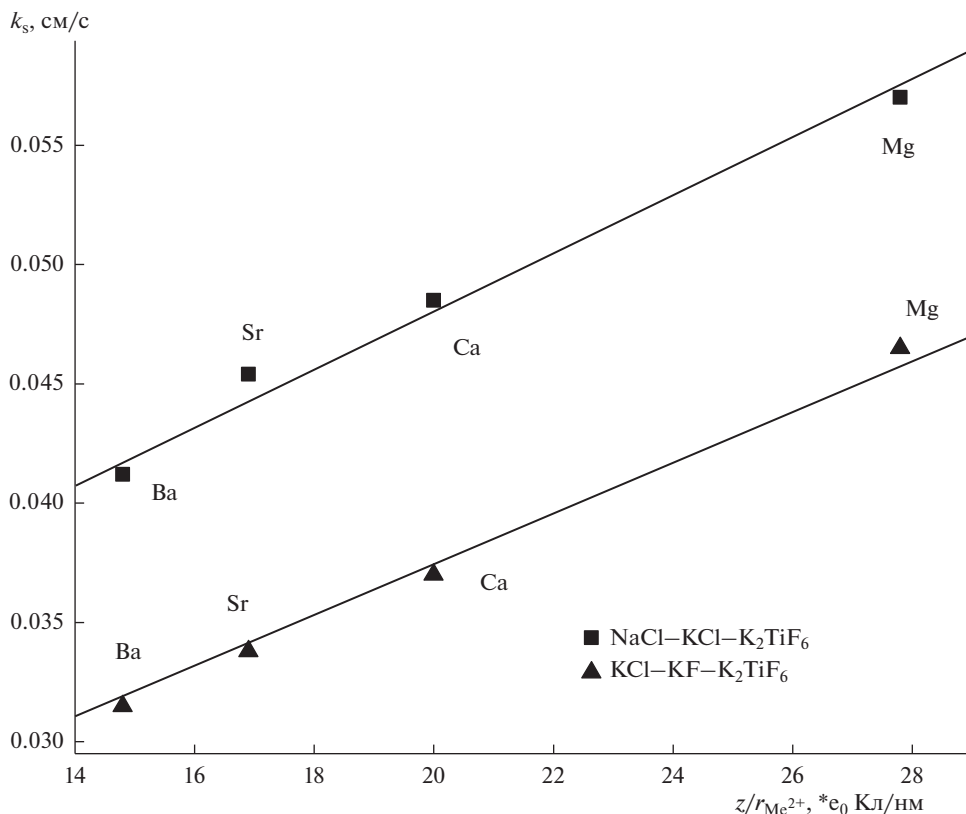


Рис. 9. Зависимость максимального значения стандартной константы скорости переноса заряда от ионного потенциала щелочноземельных металлов в расплавах KCl–KF(10 мас. %)-K₂TiF₆ и (NaCl–KCl)_{эКВ}–NaF(10 мас. %)-K₂TiF₆. T = 1073 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе была изучена кинетика переноса заряда редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве KCl–KF(10 мас. %)-K₂TiF₆. Установлена область квазиобратимости процесса переноса заряда в данной редокс паре. По методу Николсона были рассчитаны стандартные константы скорости переноса заряда (k_s). Показано, что стандартные константы скорости переноса заряда не зависят от скорости поляризации и возрастают с увеличением температуры, что обусловлено повышением тепловой энергии системы и увеличением числа частиц, обладающих энергией, необходимой для преодоления активационного барьера.

Было изучено влияние сильнополяризующих катионов Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ и Ba²⁺ на кинетику переноса заряда редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве KCl–KF(10 мас. %)-K₂TiF₆. Установлено, что величины констант скорости переноса заряда возрастают с увеличением ионного потенциала, достигая максимального значения для комплексов с внешнесферными катионами магния.

Определены энергии активации процесса переноса заряда для фторидных комплексов редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве KCl–KF(10 мас. %)-K₂TiF₆ и в системах

с щелочноземельными металлами. Величины энергий активации в расплавах с добавками сильнополяризующих катионов существенно ниже энергии активации исходной системы и имеют тенденцию к уменьшению при переходе от катионов с меньшим ионным потенциалом к катионам с большим ионным потенциалом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-03-02290_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polyakova L.P., Stangrit P.T., Polyakov E.G. Electrochemical study of titanium in chloride-fluoride melts // *Electrochim. Acta*. 1986. **31**. P. 159–161.
2. Sequeira C.A. Chronopotentiometric study of titanium in molten NaCl + KCl + K₂TiF₆ // *J. Electroanal. Chem.* 1988. **239**. № 1–2. P. 203–208.
3. Полякова Л.П., Стогова Т.В. Исследование механизма взаимодействия титана с хлоридно-фторидными расплавами // *ЖПХ*. 1985. № 7. С. 1470–1473.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. Norikawa Y., Yasuda K., Nohira T. Electrodeposition of titanium in a water-soluble KCl–KF molten salt // *Materials Transactions*. 2017. **58**. № 3. P. 390–394.
8. 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 электрографинирования титана и синтеза сплавов на его основе // *ЖПХ*. 2014. **87**. № 4. С. 446–450.
9. Ветрова Д.А., Кузнецов С.А. Влияние сильнополяризующих катионов на кинетику переноса заряда редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) в хлоридно-фторидном расплаве // *Труды Кольского Научного Центра РАН. Апатиты*. 2015. С. 214–217.
10. Nicholson R.S., Shain J. Theory of stationary electrode polarography // *Anal. Chem.* 1964. **36**. № 4. P. 706–723.
11. Делахей П. Новые приборы и методы в электрохимии. М.: ИИЛ, 1957.
12. Nicholson R.S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics // *Anal. Chem.* 1965. **37**. № 11. P. 1351–1355.
13. 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.
14. Дамаскин, Б.Б., Петрий, О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1975.
15. Matsuda H., Ayabe Y. Zur Theorie der Randles-Sevcikschen kathodenstrahl-polarographie // *Z. Elektrochem.* 1955. **59**. P. 494–503.

THE REDOX COUPLE Ti(IV)/Ti(III) ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR IN KCl–KF–K₂TiF₆ MELT WITH ADDITION OF ALKALINE EARTH METAL CATIONS

D. A. Vetrova¹, S. A. Kuznetsov¹

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

The charge transfer kinetic for the redox couple Ti(IV)/Ti(III) in the KCl–KF(10 wt %)-K₂TiF₆ was studied. The standard rate constants of charge transfer (k_s) for the redox couple Ti(IV)/Ti(III) in the KCl–KF(10 wt %)-K₂TiF₆ melt and the activation energies of charge transfer were calculated. Influence of strongly polarizing cations on the charge transfer kinetics was studied. It was determined the linear dependence of k_s on ionic potential of alkali earth metal cation. The activation energies of charge transfer in case of strongly polarizing cations addition were calculated.

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

REFERENCES

1. Polyakova L.P., Stangrit P.T., Polyakov E.G. Electrochemical study of titanium in chloride-fluoride melts // *Electrochim. Acta*. 1986. **31**. P. 159–161.
2. Sequeira C.A. Chronopotentiometric study of titanium in molten NaCl + KCl + K₂TiF₆ // *J. Electroanal. Chem.* 1988. **239**. № 1–2. P. 203–208.
3. Polyakova L.P., Stogova T.V. Issledovanie mekhanizma vzaimodeistviya titana s chloridno-ftoridnymi rasplavami. [Study of titanium and chloride fluoride melts interaction mechanism] // *J. Prikladnoi Himii*. [Russian Journal of Applied Chemistry] 1985. № 7. P. 1470–1473. (In Russian).
4. 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.
5. Malyshev V., Gab A., Brusikova 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.
6. 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.
7. Norikawa Y., Yasuda K., Nohira T. Electrodeposition of titanium in a water-soluble KCl–KF molten salt // *Materials Transactions*. 2017. **58**. № 3. P. 390–394.
8. 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 splavov 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 Optimize the Electrorefining of Titanium and Synthesis of Alloys Based on This Metal] // *Jurnal Prikladnoi Himii*. 2014. **87**. № 4. P. 446–450. (In Russian).
9. Vetrova D.A., Kuznetsov S.A. Vliyanie silnopolyarizuyushchih kationov na kinetiku perenosa zaryada redox pary Ti(IV)/Ti(III) v chloridno-ftoridnom rasplave [Influence of strongly polarizing cations on the redox couple Ti(IV)/Ti(III) charge transfer kinetics in chloride-fluoride melt] // *Proceedings of the Kola Science Center RAS. Apatity*. 2015. P. 214–217. (In Russian).
10. Nicholson R.S., Shain J. Theory of stationary electrode polarography // *Anal. Chem.* 1964. **36**. № 4. P. 706–723.
11. Delahay P. *Novie pribory i metody v elektrohimii*. [New devices and methods in electrochemistry]. Moscow, 1957. (In Russian).
12. Nicholson R.S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics // *Anal. Chem.* 1965. **37**. № 11. P. 1351–1355.
13. Kuznetsov S.A., Kuznetsova S.V., Stangrit P.T. Katodnoe vosstanovlenie tetrahlorida gafniya 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).
14. Damaskin B.B., Petry O.A. *Vvedenie v elektrohimicheskuyu kinetiku*. [Introduction of electrochemical kinetics]. Moscow, Vysshaya Shkola Publ., 1975. (In Russian).
15. Matsuda H., Ayabe Y. Zur Theorie der Randles-Sevcikschen kathodenstrahl-polarographie // *Z. Electrochem.* 1955. **59**. P. 494–503.