

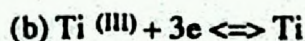
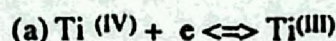
A eletrodeposição de titânio em meio de fluoretos fundidos

Gerhard Ett ⁽¹⁾ e Elisabete J. Pessine ⁽²⁾

(1) Eng. Químico, Bolsista CNPq (2) Coordenadora do Grupo de Sais Fundidos-IPEN

Resumo

A eletrodeposição do K_2TiF_6 , dissolvido em uma mistura eutética de LiF-NaF-KF (46,5 - 11,5 - 42,0 moles %) foi estudada sobre eletrodos de Cu e C, no intervalo de temperaturas entre 550° C - 700° C empregando-se a técnica eletroquímica da voltametria cíclica. O processo de eletrodeposição envolve duas etapas reversíveis:



Os potenciais para as etapas acima ocorrem respectivamente em -0,20 V e -1,95 V tomados em relação ao eletrodo de pseudo-referência de Pt e o eletrodo de Ni/Ni(II).

Introdução

Em geral, considera-se a rota eletroquímica utilizando eletrólitos fundidos uma das técnicas mais promissoras para a produção dos metais de transição principalmente os refratários, tais como o titânio (1).

Apesar de que, inúmeros trabalhos tenham sido desenvolvidos em meio de cloretos fundidos, Mellors, Senderof e Reinhart (2) demonstraram que o processo eletrolítico ocorre em melhores condições experimentais em fluoretos fundidos. Outro aspecto que colabora para a escolha destes eletrólitos é que os depósitos que se obtém, são mais aderentes, compactos e uniformes do que os preparados em outras misturas fundidas (1, 3).

A desvantagem de se trabalhar com os fluoretos fundidos advém do seu elevado poder de corrosão, que restringe a vida útil dos materiais utilizados na fabricação dos dispositivos experimentais. Para atenuar a

ação agressiva dos fluoretos foram feitos alguns estudos utilizando eletrólitos mistos (cloretos e fluoretos) (4).

Entretanto, ainda assim deve-se ter cuidados durante a eletrólise, com a presença dos íons de valência intermediária do titânio (5) que afetam a qualidade do depósito.

Neste trabalho, o meio escolhido para estudar o mecanismo de eletrodeposição do titânio é uma mistura de fluoretos fundidos (Flinak). Este eutético é considerado como um dos melhores eletrólitos tanto para estudos fundamentais, como também para ensaios visando preparações eletrolíticas (6), devido principalmente ao amplo domínio de potenciais disponíveis, à sua boa estabilidade térmica, das suas propriedades como solvente e por apresentar um baixo ponto de fusão.

O objetivo deste estudo é o de estabelecer subsídios para um estudo mais amplo voltado para a eletrodeposição de diboretos de titânio (7), a partir de eletrólito contendo sais de boro (8) e de titânio.

Procedimentos Experimentais

Eletrólito

O solvente Flinak foi preparado misturando-se as respectivas quantidades dos sais nas proporções de 46,5 ; 11,5 e 42 mol % e desidratado, em um reator químico sob vácuo, por três dias na $T = 130^{\circ}\text{C}$. A seguir, transferido para a célula de eletrólise (fig.1) e deixado sob vácuo por dois dias na $T = 400^{\circ}\text{C}$ (Ponto de fusão = 454°C $\rho = 1,96 \text{ g/cm}^3$).

A eficiência da etapa de desidratação pode ser acompanhada traçando-se uma curva voltamétrica.

O K_2TiF_6 (PA) foi compactado e adicionado ao eletrólito na forma de pastilhas, para se ter as concentrações finais de 2, 3 e 4 % em peso com a ajuda de um tubo de quartzo sem controle de uma possível hidratação das mesmas.

Para assegurar que o eletrólito esteja isento de impurezas faz-se uma pré-eletrólise com um eletrodo de grafite durante 36 horas, acompanhada de um voltamograma cíclico.

Eletrodos

Para o estudo do mecanismo do processo de eletrodeposição do Ti, foram utilizados como eletrodos de trabalho um fio de Cu e uma barra de grafite sendo os diâmetros respectivamente 1,6 e 6,4 cm estes foram embutidos em tarugos de grafite e feito contacto elétrico com fio de cobre. Antes de cada experimento os eletrodos são polidos com lixas de várias granas, lavados e secos.

A escolha dos eletrodos de Cu e de C se deve aos seguintes aspectos: aqueles que não formam ligas com os metais alcalinos e aqueles que não formam ligas com o titânio.

O eletrodo de referência é representado pelo par Ni / Ni(II), foi construído com uma membrana de nitrato de boro e 1M de NiF_2 em Flinak. A descrição da construção e testes do desempenho do eletrodo estão na referência (9). Este eletrodo foi utilizado, quando necessário para verificar os potenciais referidos ao eletrodo de Pt. Nossa medida, em geral foram efetuadas em relação ao eletrodo de comparação de Pt. Apesar dele não poder ser definido termodinamicamente, não há contaminação do eletrólito durante seu uso, e por apresentar uma baixa impedância permite uma resposta rápida aos estímulos de sinais (10).

Para eletrodo auxiliar foi utilizado o próprio cadinho de grafite

Aparelhagem

A célula de eletrólise (fig. 1) é constituída de duas partes: tampa e corpo. Foi construída em aço inoxidável com a tampa refrigerada, para manter a integridade dos eletrodos e medidores de temperaturas.

O Argônio utilizado sofre tratamento (9) para evitar a presença de umidade na célula e minimizar as substâncias tóxicas no ambiente externo.

As medidas voltamétricas foram realizadas com um potenciostato PAR-173 acoplado a um programador PAR-175.

A temperatura no forno é mantida com o auxílio de um controlador ECIL em $\pm 5^\circ\text{C}$.

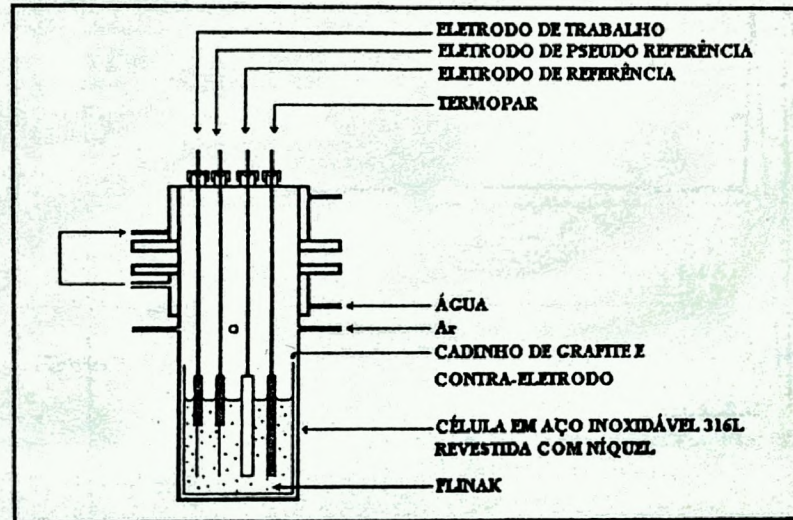


Figura 1. Esquema da célula eletrolítica. Cadinho, eletrodos e suporte do termopar.

Resultados e Discussão

Na figura 2, tem-se um voltamograma típico para o eletrólito suporte - FLINAK na temperatura de 550°C , obtido sobre eletrodo de Cu, após uma pré-eletrólise sobre eletrodo de grafite. Neste voltamograma estão presentes somente os picos de dissolução/deposição do íon alcalino (K/K^+) e de oxidação/deposição do Cu, indicativo de um eletrólito isento de impurezas.

Com a adição do K_2TiF_6 ao eletrólito suporte, o voltamograma que se obtém para cada condição experimental estudada (temperatura, concentração e velocidade de varredura de potenciais), e que coloca em evidência as principais etapas de redução do sal de titânio, é do mesmo aspecto do voltamograma

apresentado na figura 3, para $T = 550^{\circ}\text{C}$, 4 mol % de K_2TiF_6 , sobre Cu e, uma velocidade de varredura $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.

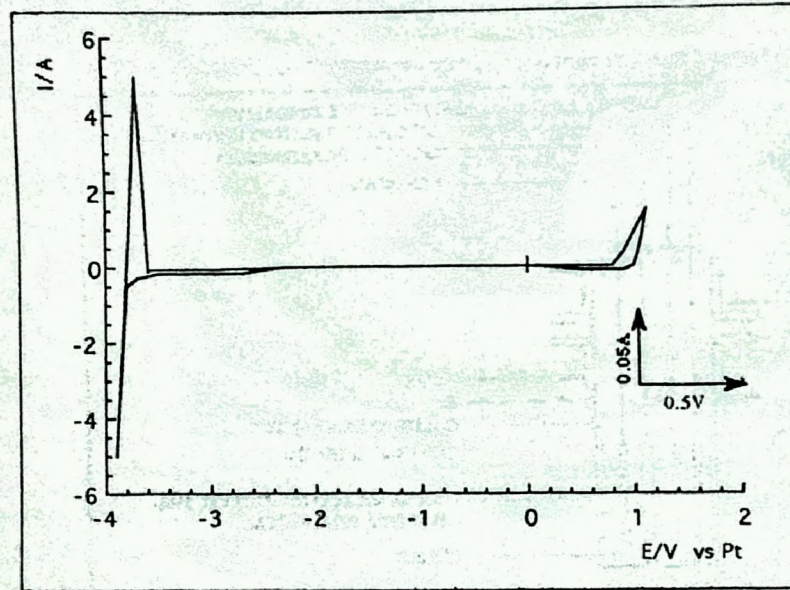
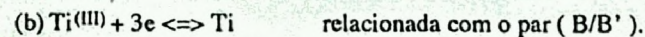
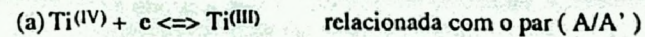


Figura 2. Voltamograma do eletrólito suporte FLINAK, $T = 550^{\circ}\text{C}$, eletrodo de Cu com área = 1 cm^2 e $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.

Verifica-se a presença dos picos de corrente (A/A') e (B/B') nos potenciais $-0,20 \text{ V}$ e $-1,95 \text{ V}$, indicando que a eletrodeposição do titânio ocorre segundo um processo de transferência de elétrons em duas etapas consecutivas (11, 12) do tipo:



O terceiro pico (B'') que aparece após a etapa de reoxidação do Ti para Ti^{3+} , esta relacionado com a dissolução da liga CuTi que se eletrodeposita antes do Ti puro, dentro de uma faixa estreita de potenciais. Segundo de Lepinay et col. (13) o titânio metálico forma com o substrato de Cu, várias camadas sucessivas que vão desde a solução sólida Cu-Ti até as de Cu_4Ti , Cu_3Ti_2 , TiCu , Ti_2Cu , etc.

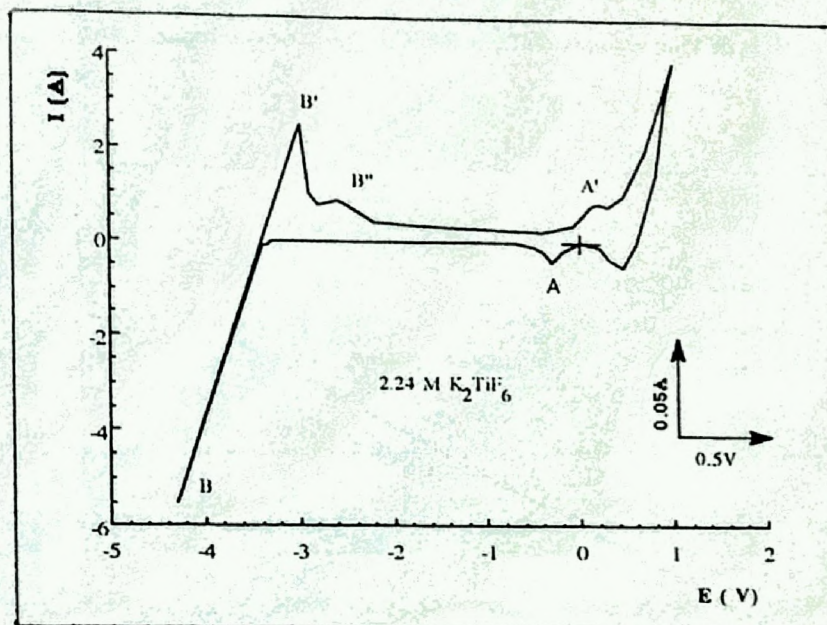


Figura 3. Voltamograma típico da eletrodeposição de 2, 24 M de K_2TiF_6 , $T=550^\circ C$, sobre Cu, área= 1 cm^2 , $v=100\text{ mVs}^{-1}$.

O voltamograma para o processo de transferência de carga em duas etapas, encontrado para a redução do TiF_6^{2+} , pode ser tratado como ondas independentes, uma vez que os potenciais de meia onda de cada etapa ocorrem em valores bem superiores ao valor mínimo necessário $(T/298) / (118/n)$ mV ou seja, processos verdadeiramente reversíveis.

O estudo da reversibilidade de cada etapa é feito segundo o tratamento clássico da variação das correntes de pico catódicas (i_p^c) com as velocidades de varreduras dos potenciais e da concentração da espécie eletroativa (14) ou seja, através da equação de Randles-Sevcik, que para $700^\circ C$ pode ser escrita como sendo:

$$i_p = 2,31 \cdot 10^5 n^{3/2} A (D_O^*)^{1/2} (C_O^*) v^{1/2}$$

onde o número de elétrons (n) é um e três em cada etapa, A a área do eletrodo de trabalho, C_O^* a concentração dos íons de Ti^{++} , e D_O^* o coeficiente de difusão dos íons de Ti^{++}

Na fig. 4 verifica-se que a variação da corrente de pico catódica com a velocidade de varredura é linear, para a primeira etapa de transferência de elétrons, pico (A). Etapa relacionada com a redução do Ti (IV) \rightarrow Ti (III) á $550^\circ C$ e sobre eletrodo de cobre, evidenciando que o processo é controlado pela difusão da espécie eletroativa.

O mesmo comportamento reversível foi verificado para a etapa do Ti (III) \rightarrow Ti, pico (B) sobre o Cu dentro do intervalo de temperaturas 550°C - 700°C e, para todas as concentrações dos íons de titânio empregadas.

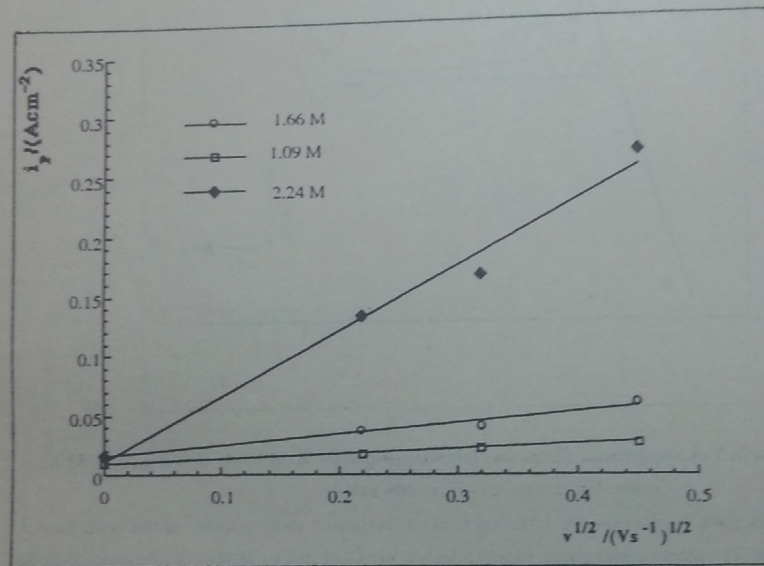


Figura 4 Gráfico de i_p vs $v^{1/2}$ para o primeiro pico do $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$, em $T=550^\circ C$ e eletrodo de Cu.

A variação linear da corrente de pico com a concentração dos íons de titânio foi verificada para as duas etapas de transferência de elétrons, entre 550°C - 700°C, sobre o eletrodo de Cu. Na fig. 5 tem-se o gráfico de i_p vs C sobre Cu, $T=600^\circ C$ e $Ti^{4+} + e \rightarrow Ti^{3+}$ evidenciando a reversibilidade da etapa. O mesmo resultado pode ser estendido para a redução do Ti (III) \rightarrow Ti.

Para o eletrodo de grafite foi observada uma variação linear i_p vs $v^{1/2}$ e de i_p vs C, para a redução dos íons de Ti (IV) para o Ti (III) e do Ti (III) para o metal. A fig. 6 descreve este comportamento para a etapa $Ti(IV) \rightarrow Ti(III)$ á $T=550^\circ C$, mostrando que nesta etapa do processo de eletrodeposição sobre eletrodo de grafite, o controle ocorre também por transporte de massa da espécie eletroativa (reversível).

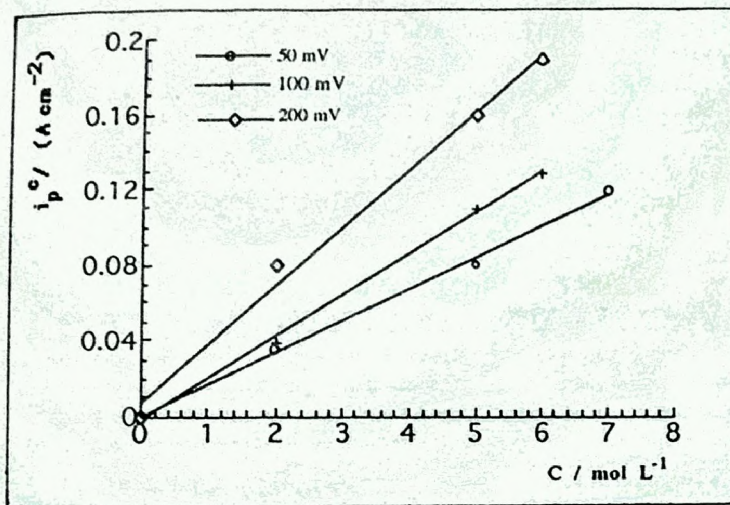


Figura 5. Influência da concentração do K_2TiF_6 sobre a corrente de pico catódica, eletrodo de Cu e da reação $\text{Ti (IV)} \rightarrow \text{Ti (III)}$ e $T=600^\circ\text{C}$.

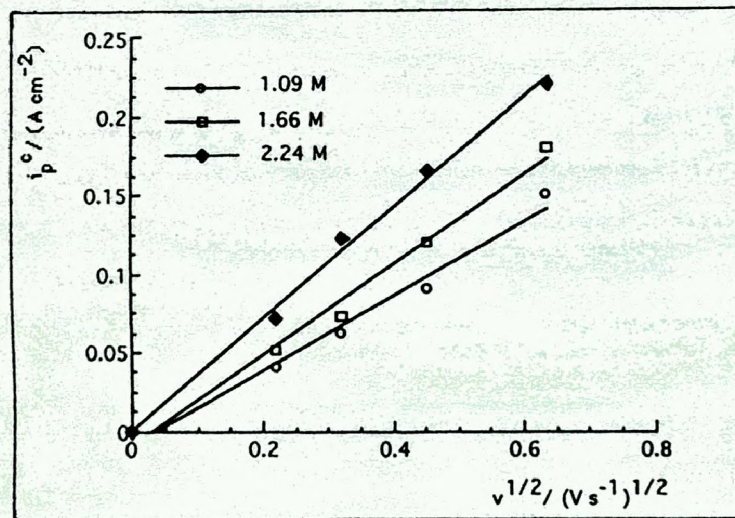
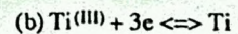
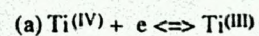


Figura 6. Gráfico de i_p vs $v^{1/2}$ sobre C, $T=550^\circ\text{C}$ para $\text{Ti (IV)} \rightarrow \text{Ti (III)}$.

Conclusões

A técnica da voltametria cíclica permitiu estabelecer que a redução do K_2TiF_6 , dissolvido em Flinak, sobre eletrodos de Cu e C, entre 550 e 700°C ocorre segundo um mecanismo do tipo:



Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq, Fapesp e CNEN e ao Dr. J.L.Rossi pelas valiosas ajudas.

Referências Bibliográficas

- (1) D. Inman and S. H. White, "Molten Salt Electrolysis in Metal Production", *The Institution of Mining and Metallurgy*, London, p 51, (1977).
- (2) S. Senderof, G. W. Mellors and W. I. Reinhart, *J. Electrochem. Soc.*, 112, (1965), 840.
- (3) G. W. Mellors and S. Senderof, *J. Electrochem. Soc.*, 112, (1965), 266.
- (4) S. V. Volkov, V. I. Shapoval, N. I. Buryak and V. G. Lutsenko, *Zh. Neorg. Khim.*, 25, 1980, 2993.
- (5) B. F. Markov, B. P. Podafa, *Ukr. Khim. Zh.*, 36, 1970, 20.
- (6) J.A. Plambeck, *Enciclopedia Electrochem. Elements X*, 1976.
- (7) G. Ett e E.J. Pessine, trabalho a ser apresentado no *VII Encontro Brasileiro de Tratamento de Superfícies*, São Paulo, SP, 1994.
- (8) E. J. Pessine and G. Ett, *Ninth International Symposium on Molten Salts*, San Francisco, EU, 558, 1994.
- (9) G. Ett, E. J. Pessine e J. Bouteillon, *XI CIBAE- Congresso Iberoamericano de Eletroquímica, IX SIBEE- Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, 11-50, Águas de Lindóia, SP,,1994.
- (10) G. Mamantov, *Molten Salts*, M. Dekker, New York, (1969).
- (11) F. R. Clayton and G. Mamantov, *J. Electrochem. Soc.*, 20, (1973), 1193.
- (12) J. De Lepinay et P Paillere, *Electrochem. Acta*, 29, (1984), 1243.
- (13) J. De Lepinay , J. Bouteillon, S. Traore, D. Renaud and M. J. Barbier, *J.Appl. Electrochem.*, 17, (1987), 294.
- (14) A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, PlenumPress, (1980).