

# Application de la voltampérométrie convolutionnelle à la détermination du coefficient de diffusion des ions $\text{TiF}_6^{3-}$ dans l'eutectique LiF–NaF–KF de 600° C à 900° C

A. ROBIN, J. DE LEPINAY, M. J. BARBIER

Centre de Recherches en Electrochimie Minérale et en Génie des Procédés, U.A. au CNRS n. 1212, B.P. 75, Domaine Universitaire, 38 402 Saint Martin d'Hères, France

Received 5 May 1989

Les coefficients de diffusion des ions  $\text{TiF}_6^{3-}$  dans l'eutectique LiF–NaF–KF ont été déterminés de 600 à 900° C à l'aide de la semi-intégration des voltampérogrammes de réduction sur électrode de fer et d'oxydation sur électrode d'argent. Les interférences de la réduction de l'eutectique et d'un ménisque à la surface du bain ont été éliminées. Le coefficient de diffusion des ions  $\text{TiF}_6^{3-}$  obéit à la loi d'Arrhénus selon:  $D = 1.4 \times 10^{-2} \exp(-6154/T) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

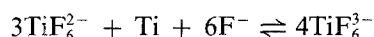
## 1. Introduction

Quelques études de la réduction des ions du titane ont été réalisées dans l'eutectique LiF–NaF–KF [1–3]. Mamantov [1] et Paillere [2] ont mesuré les coefficients de diffusion des ions  $\text{TiF}_6^{3-}$  dans ce milieu de 500 à 700° C, mais à notre connaissance, aucune mesure des coefficients de diffusion des ions  $\text{TiF}_6^{3-}$  n'a été effectuée jusqu'à présent.

Nous présentons ici nos mesures réalisées en étudiant le domaine d'oxydation avec une électrode d'argent et le domaine de réduction avec une électrode de fer. Pour tenir compte des interférences du comportement électrochimique de l'eutectique, l'analyse convolutionnelle des courbes voltampérométriques a été utilisée.

## 2. Techniques expérimentales

L'eutectique LiF–NaF–KF (46.5–11.5–42 mol %) préparé à partir des produits MERK pour analyse selon un mode opératoire décrit précédemment [4] est contenu dans un creuset de nickel. Le soluté  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  (Ventron 98%) est réduit à l'état trivalent par du titane métallique selon



puis la solution est préélectrolysée pendant 12 h à 600° C avec une densité de courant de  $15 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Les électrodes d'argent et de fer sont des fils (1 mm) (Johnson Matthey 15 ppm). Des passages coulissants aménagés sur la tête de la cellule [4] permettent de faire varier la profondeur d'immersion des électrodes. La participation du ménisque à la surface du bain peut ainsi être éliminée par différence entre les mesures effectuées avec des profondeurs d'immersion différentes. La surface du fer est préalablement nettoyée par un polissage électrolytique de 30 s avec une densité de courant de  $2 \text{ A cm}^{-2}$  dans une solution d'acide perch-

lorique (20%), d'alcool éthylique (70%) et de glycérine (10%) à 20° C [5]. La contre-électrode est de titane (Ventron 99.7%).

Les potentiels d'électrodes sont rapportés à la limite cathodique du solvant, supposée potentiel d'équilibre du couple  $\text{K}^+ - \text{K}$  [3].

Pour tenir compte de la présence d'un ménisque de capillarité autour de l'électrode au-dessus de la surface du bain, les mesures ont été systématiquement effectuées à partir des différences enregistrées entre des courbes obtenues avec des profondeurs d'immersion de l'électrode différentes.

La semi-intégration des voltampérogrammes [6, 7] a permis de tenir compte d'une part des déformations des signaux résultant de la chute ohmique, d'autre part de la superposition des courants de réduction de l'eutectique LiF–NaF–KF à ceux propres au comportement des ions  $\text{TiF}_6^{3-}$ . La concentration de ces ions à l'électrode est alors reliée simplement à la semi-intégrale de la densité de courant  $m(t)$  telle que

$$m(t) \frac{1}{\pi^{1/2}} \int_0^t \frac{i(\tau)}{(t-\tau)^{1/2}} d\tau \quad (1)$$

par la relation  $C(x=0) = C^* + m/(nFD^{1/2})$ , où  $C^*$  désigne la concentration en ions au sein de la solution.

Les coefficients de diffusion ont été calculés à partir de l'estimation des valeurs limites des semi-intégrales du courant,  $|m^*| = nFSC^*D^{1/2}$ , dans les domaines des surtensions élevées.

## 3. Resultats

### 3.1. Comportement électrochimique des solutions de fluorotitanates

La Fig. 1 représente un voltampérogramme typique du comportement d'une électrode d'argent dans une solution de titane trivalent dans le Flinak fondu à 700° C.

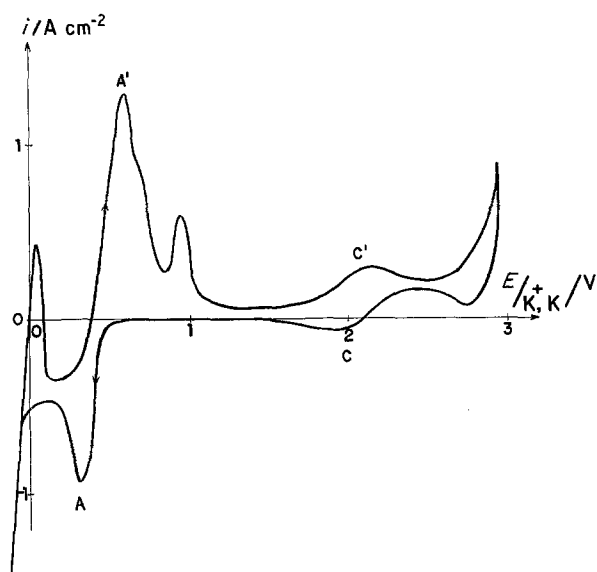
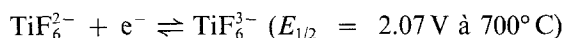
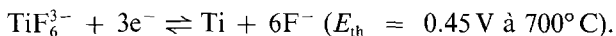


Fig. 1. Voltampérogramme réalisé avec électrode d'argent à 700°C dans une solution de titane trivalent;  $X = 1.5 \times 10^{-2}$ ;  $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ ;  $0.76 \text{ V} \rightarrow -0.12 \text{ V} \rightarrow 2.96 \text{ V} \rightarrow 0.76 \text{ V}$ .

Les étapes d'oxydo-réduction des ions fluorotitanates sont d'une part l'équilibre C-C'



d'autre part l'équilibre A-A'



Nous avons montré que ces équilibres sont rapides [4, 8].

L'équilibre C-C' n'est observable que sur les matériaux (platine, or, argent, carbone) non corrodables dans le domaine des potentiels compris entre 1.5 et 2.5 V. La cinétique de cet équilibre peut cependant être modifiée par l'existence de mécanismes autocatalytiques [2, 4] dépendant de l'état initial de la surface de l'électrode.

A l'équilibre A-A' des ions  $\text{TiF}_6^{3-}$  avec le titane se superposent d'une part, la réduction des ions  $\text{K}^+$  en potassium dissous dont l'activité dépend du potentiel [9], d'autre part, la formation éventuelle d'alliages du titane avec le métal de l'électrode [1, 3, 8]. L'amplitude

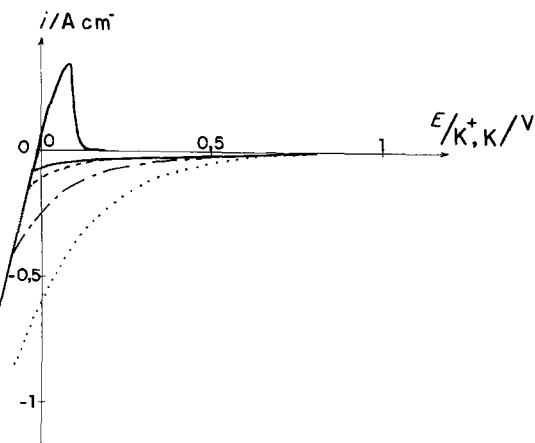


Fig. 2. Voltampérogrammes caractéristiques de la limite cathodique de l'eutectique LiF-NaF-KF sur électrode de fer;  $v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$ ; (—) 600°C; (---) 700°C; (- -) 800°C; (· · ·) 900°C.

de ces phénomènes supplémentaires s'accroît avec l'élévation de la température.

L'estimation des coefficients de diffusion des ions  $\text{TiF}_6^{3-}$  étant tributaire de ces sources d'erreurs, il convient de comparer les résultats obtenus en réduction avec ceux obtenus en oxydation. Nous avons effectué les mesures dans le domaine de l'équilibre  $\text{TiF}_6^{2-} - \text{TiF}_6^{3-}$  (C-C') sur électrode d'argent pour lequel nous pouvons éliminer le processus autocatalytique. La formation d'alliages du titane avec le métal support n'est observée ni sur le molybdène, ni sur le fer à  $T < 700^\circ \text{C}$ . Ayant remarqué que les dépôts sont plus homogènes et moins dendritiques sur le fer que sur le molybdène, nous avons effectué les mesures dans le domaine de réduction des ions  $\text{TiF}_6^{3-}$  sur des électrodes de fer.

### 3.2. Réduction des ions $\text{TiF}_6^{3-}$ sur le fer

**3.2.1. Estimation des courants résiduels.** La Fig. 2 représente des voltampérogrammes obtenus dans le Flinak pur avant addition du soluté pour le domaine des potentiels inférieurs à 0.7 V à des températures comprises entre 600 et 900°C. On constate une augmentation progressive du courant avec la diminution du potentiel, correspondant essentiellement à la réduction des ions  $\text{K}^+$  en potassium dissous dans le bain, celui-ci étant saturé de potassium à  $E = 0 \text{ V}$ . Il faut imposer des vitesses de balayage assez élevées ( $v > 0.5 \text{ V s}^{-1}$ ) pour éviter l'intervention de la convection résultant de la formation d'une solution de potassium moins dense que l'eutectique.

On ne peut négliger la participation de la réduction des ions  $\text{K}^+$  au courant total dans le domaine de réduction des ions  $\text{TiF}_6^{3-}$ . Celle-ci est d'autant plus importante que la température est plus élevée en raison de l'accroissement de la solubilité du potassium. Les courants correspondants à la seule réduction des solutés ne peuvent être obtenus par une simple soustraction des courants enregistrés avant addition du soluté (Fig. 2) à ceux obtenus après addition avec la même vitesse de balayage. En effet, le signal imposé après addition sera déformé différemment par la chute ohmique, les densités de courant ayant augmenté et la disposition des électrodes n'étant pas rigoureusement reproductible.

La Fig. 3 représente les semi-intégrales (corrigées de la chute ohmique) de voltampérogrammes tracés pour les vitesses 0.5 et  $1 \text{ V s}^{-1}$  avec le Flinak sans addition, de 600 à 900°C. L'indépendance de  $m$  vis-à-vis de la vitesse de balayage montre que les courants résiduels correspondent à des systèmes rapides, ce qui permettra une grande liberté quant au choix des vitesses pour l'étude de l'équilibre  $\text{TiF}_6^{3-} - \text{Ti}$  (A-A').

Supposant que les courants résiduels correspondent uniquement à la réduction des ions  $\text{K}^+$  en potassium dissous selon:  $\text{K}^+ + e^- \rightleftharpoons (\text{K})$  on relie la tension  $E$  à la semi-intégrale  $m$  par la relation

$$E = (RT/F) \ln(C_0/C) = (RT/F) \ln(m_0/m) \quad (2)$$

$C$  étant la concentration en potassium dissous,  $C_0$  et  $m_0$  les valeurs atteintes à  $E = 0 \text{ V}$ .

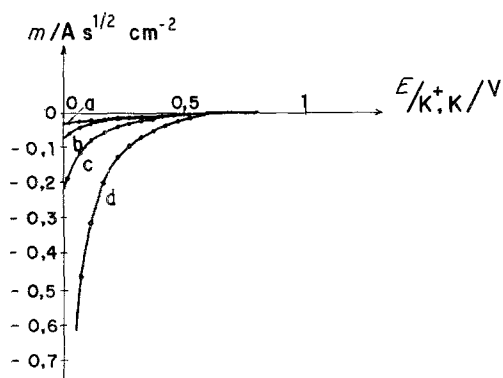


Fig. 3. Semi-intégrales des voltampérogrammes sur électrode de fer dans l'eutectique LiF-NaF-KF; (—)  $v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$ ; (⋯)  $v = 1 \text{ V s}^{-1}$ ; (a) 600, (b) 700, (c) 800, (d) 900° C.

L'analyse logarithmique de la semi-intégrale d'un voltampérogramme tracé à 800° C dans le Flinak sans addition présente (Fig. 4) deux parties linéaires dont les pentes, 0.104 V/module pour  $E < 0.1 \text{ V}$  et 0.196 V/module pour  $E > 0.2 \text{ V}$ , peuvent être comparées à la pente théorique pour l'échange d'un électron,  $dE/dm = RT/F = 0.093 \text{ V/module}$  à 800° C. La réduction des ions  $\text{K}^+$  en potassium est donc majoritaire pour  $E < 0.1 \text{ V}$  tandis que dans le domaine des potentiels plus positifs, le courant doit être attribué à la réduction, limitée par la diffusion, d'espèces très minoritaires.

3.2.2. *Semi-intégrales de réduction des ions  $\text{TiF}_6^{3-}$ .* La courbe 'a' de la Fig. 5 représente la semi-intégrale d'un voltampérogramme réalisé dans une solution d'ions  $\text{TiF}_6^{3-}$  ( $X = 1.4 \times 10^{-2}$ ) à 900° C. Sur la courbe 'c' est représentée la différence entre la semi-intégrale de la densité de courant totale (courbe 'a') et celle, courbe 'b', de la densité de courant de réduction du Flinak avant addition. On remarque sur la courbe 'c' la présence d'un palier correspondant à la semi-intégrale limite de diffusion  $m_c^*$  des ions  $\text{TiF}_6^{3-}$  qu'il était difficile d'évaluer sur la courbe initiale. Le coefficient de diffusion est alors estimé avec plus de précision.

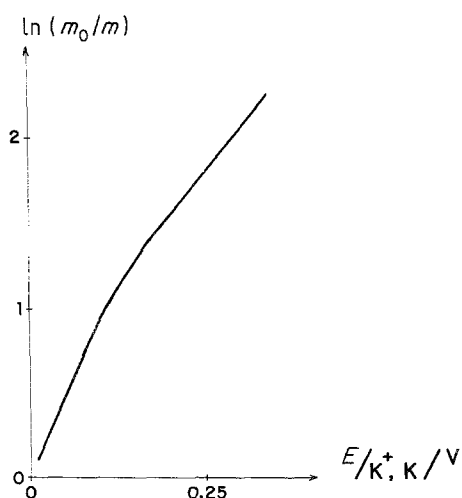


Fig. 4. Analyse logarithmique de la semi-intégrale d'un voltampérogramme tracé à 800° C sur le fer dans LiF-NaF-KF;  $v = 1 \text{ V s}^{-1}$ .

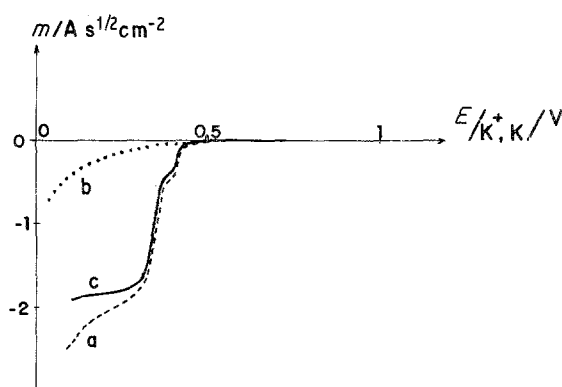


Fig. 5. Déconvolution de la semi-intégrale d'un voltampérogramme tracé avec électrode de fer;  $T = 900^\circ \text{C}$ ;  $X = 1.4 \times 10^{-2}$ ;  $v = 1 \text{ V s}^{-1}$ ;  $0.63 \text{ V} \rightarrow 0.1 \text{ V} \rightarrow 1 \text{ V} \rightarrow 0.63 \text{ V}$ . (a) Semi-intégrale totale, (b) semi-intégrale obtenue dans LiF-NaF-KF avant addition du soluté, (c) semi-intégrale relative à la réduction des ions  $\text{TiF}_6^{3-}$ .

Les semi-intégrales 'c' suivent la relation

$$E = E_{\text{th}} + (RT/3F) \ln((m_c^* - m)/m_c^*) \quad (3)$$

conformément à l'échange réversible de 3 électrons conduisant à la formation d'un produit insoluble. La Fig. 6 montre qu'on obtient à 700° C une droite de pente 0.031 V/module très voisine de la pente théorique, 0.028 V/module. Les pentes mesurées à 600 et à 800° C sont également en bon accord avec les valeurs théoriques. A 900° C, la courbe logarithmique n'est plus linéaire, en raison de la formation de composés définis du titane et du fer [9] mise en évidence par la présence d'une vague précédant celle de la réduction des ions en titane pur. Les semi-intégrales limites demeurent cependant utilisables pour la détermination du coefficient de diffusion des ions  $\text{TiF}_6^{3-}$ , les étapes précédant la formation du titane pur ne faisant intervenir que ces ions et les fluorures en grand excès.

### 3.3. Oxydation des ions $\text{TiF}_6^{3-}$ sur l'argent

La Fig. 7 représente la semi-intégrale d'un voltampérogramme tracé à 700° C sur électrode d'argent. La correspondance entre les courbes avant et après inversion du sens de balayage dans le domaine  $E > 1.9 \text{ V}$  démontre la réversibilité et la rapidité du système

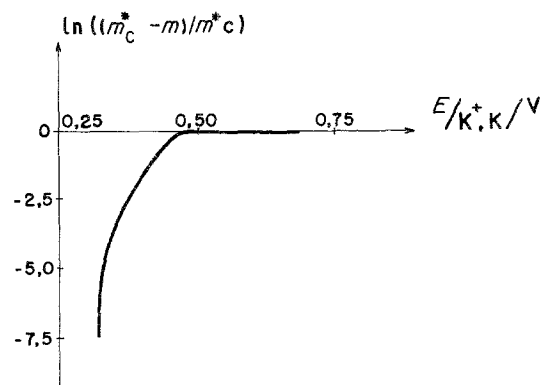


Fig. 6. Analyse logarithmique de la semi-intégrale d'un voltampérogramme tracé à 700° C;  $X = 1.4 \times 10^{-2}$ ;  $v = 2 \text{ V s}^{-1}$ ; dans l'hypothèse de la formation d'un produit insoluble.

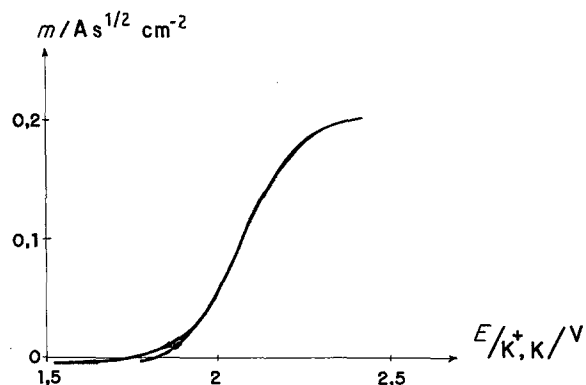


Fig. 7. Semi-intégrale d'un voltampérogramme tracé à 700°C sur électrode d'argent:  $X = 8.3 \times 10^{-3}$ ;  $v = 1 \text{ V s}^{-1}$ ; 1.75 V  $\rightarrow$  2.42 V  $\rightarrow$  1.52 V  $\rightarrow$  1.65 V.

$\text{TiF}_6^{2-} - \text{TiF}_6^{3-}$  à 700°C, le voltampérogramme ayant été tracé à la vitesse de  $1 \text{ V s}^{-1}$ . Elle montre également l'absence de processus autocatalytiques [2, 4] qui conduiraient à une différence entre les tracés précédant et succédant à l'inversion du sens de balayage et surtout à la surestimation de la valeur limite  $m_a^*$  de la semi-intégrale.

L'analyse logarithmique de cette courbe dans l'hypothèse de formation d'un produit soluble (Fig. 8) est concordante avec l'échange réversible d'un électron selon



la pente expérimentale (0.082 V/module) étant voisine de la pente théorique (0.084 V/module). Nous avons vérifié que le processus est identique aux températures 600, 800 et 900°C.

L'existence d'un plateau limite  $m_a^*$  dans le domaine des surtensions anodiques élevées autorise la détermination du coefficient de diffusion des ions  $\text{TiF}_6^{3-}$ .

#### 3.4. Valeurs des coefficients de diffusion des ions $\text{TiF}_6^{3-}$

La Fig. 9 montre l'évolution du palier limite  $m_c^*$ , mesuré lors de l'étude de la réduction des ions  $\text{TiF}_6^{3-}$  sur le fer à 700°C, en fonction des variations de sur-

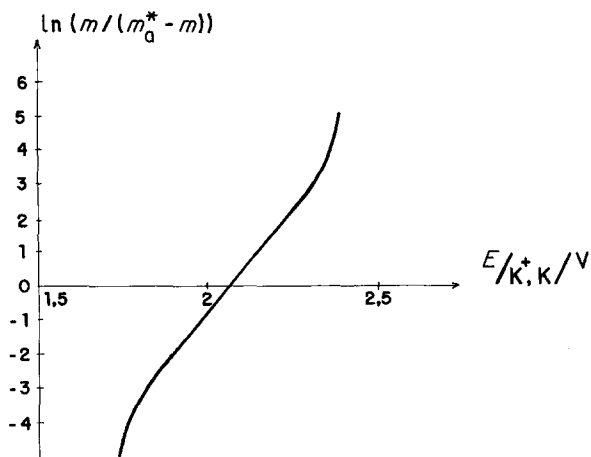


Fig. 8. Analyse logarithmique de la semi-intégrale de la Fig. 7 effectuée dans l'hypothèse de la formation d'un produit soluble.

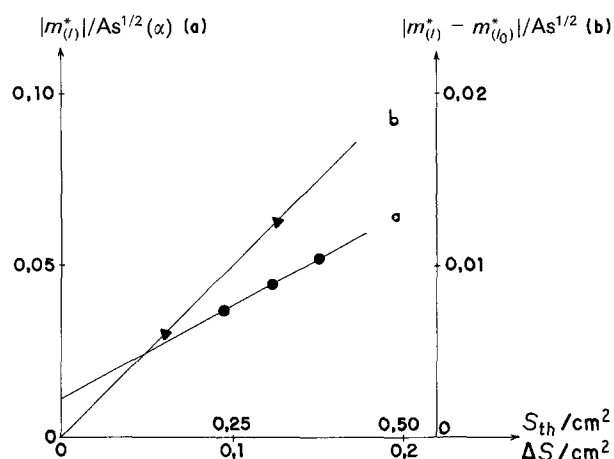


Fig. 9. Evolution de la semi-intégrale limite cathodique  $|m(l)^*|$  en fonction de la surface apparente  $S_{th}$  (courbe 'a') et des variations  $|m(l)^* - m(l_0)^*|$  en fonction des variations de surface  $\Delta S$  (courbe 'b'); électrode de fer;  $T = 700^\circ \text{C}$ ;  $X = 1.8 \times 10^{-3}$ ;  $v = 2 \text{ V s}^{-1}$ .

face résultant d'incrément de longueur immergée. La semi-intégrale limite du courant varie linéairement (courbe 'a') en fonction de la surface apparente, l'ordonnée à l'origine représentant la contribution du ménisque présent à la surface de la solution. Elle est proportionnelle (courbe 'b') aux incréments de surface, de sorte que le coefficient de diffusion pourra être calculé à l'aide de la relation

$$\begin{aligned} \Delta m^* / \Delta S &= (m(l)^* - m(l_0)^*) / (\pi d(l - l_0)) \\ &= \pm nFC^* D^{1/2} \end{aligned} \quad (4)$$

$l$  et  $l_0$  représentant les prévisions de longueur d'immersion des électrodes dans la solution et  $d$  le diamètre des électrodes.

Nous avons reporté dans le Tableau 1 les valeurs des coefficients de diffusion des ions  $\text{TiF}_6^{3-}$  déterminées dans le domaine de températures de 600 à 900°C à partir des paliers limites des semi-intégrales lors de l'étude de leur réduction sur électrode de fer et de leur oxydation sur électrode d'argent. La comparaison des valeurs obtenues selon les deux types de polarisation montre qu'elles sont en bon accord.

La Fig. 10 montre que le coefficient de diffusion varie avec la température conformément à la loi d'Arrhénius selon

$$D(\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}) = 1.4 \times 10^{-2} \exp(-6154/T) \quad (5)$$

Nous déduisons de cette loi les valeurs de l'enthalpie

Tableau 1. Valeurs des coefficients de diffusion des ions  $\text{TiF}_6^{3-}$  mesurées lors de l'étude de leur réduction sur le fer et de leur oxydation sur l'argent

	$10^5 D(\text{cm}^2 \text{ s}^{-1})$			
	$T = 600^\circ \text{C}$	$700^\circ \text{C}$	$800^\circ \text{C}$	$900^\circ \text{C}$
Réduction des ions $\text{TiF}_6^{3-}$	0.7-1.7	2.3-3.2	3.6-4	6.2-8.8
Oxydation des ions $\text{TiF}_6^{3-}$	0.8-1.5	2.5-3.1	3.7-4.8	7.8

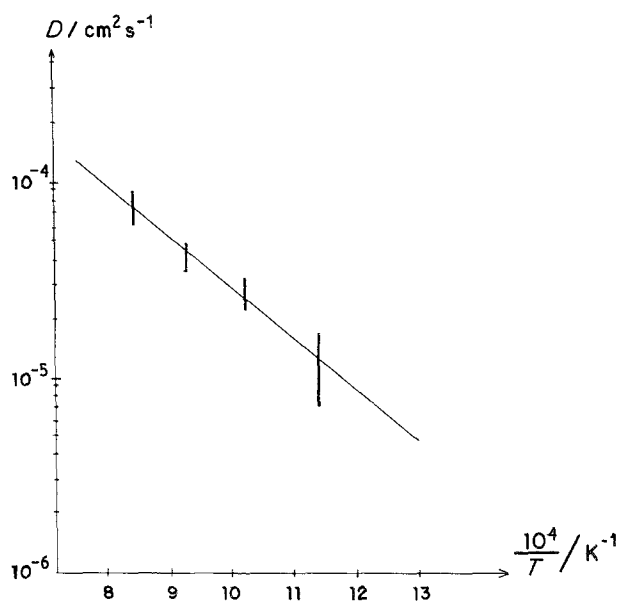


Fig. 10. Evolution du coefficient de diffusion  $D$  des ions du titane trivalent dans l'eutectique LiF-NaF-KF en fonction de l'inverse de la température.

d'activation et du terme préexponentiel:  $E_a = 51 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $D_0 = 1.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Ces valeurs sont voisines de celles relatives à la diffusion des ions  $\text{TiF}_6^{3-}$  dans NaF-KF relevées dans la littérature [10]:  $E_a = 42.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $D_0 = 5.09 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

#### 4. Conclusion

Nous avons déterminé le coefficient de diffusion des ions  $\text{TiF}_6^{3-}$  dans l'eutectique LiF-NaF-KF de 600 à 900°C en mesurant les paliers limites des semi-intégrales de convolution de voltampérogrammes tracés lors de l'étude de leur réduction sur le fer dans

le domaine de tensions  $E < 0.45 \text{ V}$  et de leur oxydation sur l'argent dans le domaine  $E > 1.9 \text{ V}$ .

La contribution au courant total d'un ménisque de capillarité au contact de l'électrode à la surface du bain a pu être éliminée en faisant varier la profondeur d'immersion de l'électrode.

Les mesures effectuées dans le domaine de réduction ont nécessité l'estimation de la réduction des constituants du solvant concomitante à celle des ions  $\text{TiF}_6^{3-}$  dont la cinétique correspond à l'échange réversible de 3 électrons selon:  $\text{TiF}_6^{3-} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Ti} + 6\text{F}^-$ . Les mesures effectuées dans le domaine d'oxydation étaient fondées sur l'équilibre:  $\text{TiF}_6^{3-} \rightleftharpoons \text{TiF}_6^{2-} + e^-$  dont la réversibilité a été confirmée.

Les coefficients de diffusion mesurés à 600, 700, 800 et 900°C sont respectivement,  $1.2 \pm 0.5 \times 10^{-5}$ ,  $2.7 \pm 0.5 \times 10^{-5}$ ,  $4.2 \pm 0.7 \times 10^{-5}$ , et  $7.5 \pm 1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  et leur évolution avec la température suit la loi d'Arrhénius:  $D = 1.4 \times 10^{-2} \exp(-6154/T) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

#### Bibliographie

- [1] F. R. Clayton, G. Mamantov et D. L. Manning, *J. Electrochem. Soc.* **120** (1973) 1193.
- [2] P. Paillere, Thèse Univ. Grenoble (1982).
- [3] D. Renaud, Thèse Univ. Grenoble (1985).
- [4] P. Paillere et J. de Lepinay, *Electrochim. Acta* **29** (1984) 1243.
- [5] A. Roos, *Technique métallographique* (Dunod, Paris) **77** (1960).
- [6] J. C. Imbeaux et J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.* **44** (1973) 169.
- [7] M. Goto et K. B. Oldham, *Anal. Chem.* **45** (1973) 2043.
- [8] A. Robin, J. de Lepinay et M. J. Barbier, *J. Electroanal. Chem.* **230** (1987) 125.
- [9] A. Robin, Thèse Univ. Grenoble (1987).
- [10] G. J. Janz et N. P. Bansal, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **11** (1982) 581.