

СЕКЦІЯ ХІМІЇ ТА ФІЗИКИ

УДК 544.653.3:546.78-31

О.В. Медвежинська, аспірантка

В.В. Соловійов, д.х.н., проф., завідувач кафедри хімії та фізики,

А.О. Омельчук, член-кореспондент НАН України, д.х.н., професор

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАНУ.

Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИГЕНОВМІСНИХ СПЛУК ВОЛЬФРАМУ

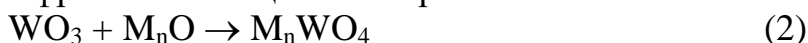
У даному повідомленні представлено результати досліджень умов електрохімічного відновлення вольфрам (VI) оксиду та кальцій вольфрамату в розплаві евтектичного складу (мол. %) $\text{CaCl}_2(52)\text{—NaCl}(48)$ на галієвому електроді.

Вважають, що електрохімічне відновлення WO_3 у розплавах на основі сполук кальцію малоефективне оскільки супроводжується утворенням CaWO_4 та леткого оксохлориду вольфраму (WO_2Cl_2), а це обумовлює його значні втрати. В той же час відомо, що у розплавах іншого йонного складу електрохімічним відновленням триоксиду вольфраму без жодних застережень можна отримувати не лише порошок вольфраму, але й високоякісні вольфрамові покриття. Зазвичай у природі вольфрам знаходиться у вигляді складнооксидних сполук, які утворюють його основні мінерали: вольфраміт ($(\text{Fe}/\text{Mn})\text{WO}_4$) та шееліт (CaWO_4), причому останнього значно більше. З огляду на викладене, дослідження можливості прямого електрохімічного відновлення оксигеновмісних сполук вольфраму має не лише науковий, але й практичний інтерес.

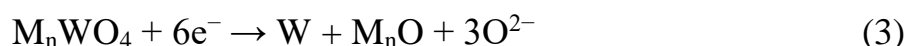
Методом циклічної вольтамперометрії встановлено, що відновлення вольфрам (VI) оксиду та кальцій вольфрамату на рідкому галієвому електроді відбувається через низку послідовних електрохімічних процесів (рис., кр.1,2). У першу чергу на композитних галієвих електродах з вольфрам (VI) оксидом та кальцій вольфраматом відбувається сумісний розряд катіонів кальцію та натрію. При відновленні WO_3 в міру насичення катоду виділеними металами (Na, Ca) відбувається його металотермічне відновлення:



а $n = 2$, коли участь у відновленні приймає натрій та $n = 1$, у випадку, коли відновником є кальцій. Оксиди (M_nO) взаємодіють з вольфрам (VI) оксидом з утворенням вольфраматів кальцію та натрію:



Оксиди, вольфрамати кальцію й натрію за рахунок менших, ніж у галію, питомих мас опиняються на поверхні катоду і приймають участь в таких електродних процесах:



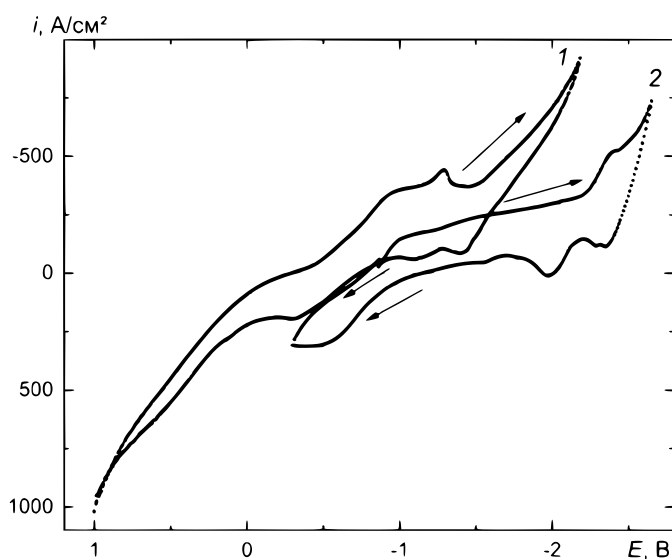


Рис. Вольтамперограми CaWO_4 (1) та WO_3 (2) на галієвому електроді. Швидкість розгортки потенціалу 100 мВ/с.

Отже, вольфрамат кальцію утворюється не лише внаслідок взаємодії оксиду вольфраму з компонентом розплаву (CaCl_2), але й у результаті взаємодії оксиду кальцію (проміжна сполука відновлення) з вольфрам (VI) оксидом.

Оскільки галій має меншу питому масу ніж вольфрам, останній осідає на дно катодної ємності і перебуває під його захисним шаром. Рідкий галієвий катод створює не лише сприятливі умови катодної поляризації високодисперсних оксигеновмісних сполук

вольфраму, але й запобігає контакту відновленого вольфраму з компонентами розплаву. Утворені в результаті процесу (4) натрій та кальцій також приймають участь у процесах відновлення як утворених вольфраматів, так і WO_3 (1).

На основі результатів вольтамперометричних досліджень було вибрано умови електрохімічного відновлення оксигеновмісних сполук вольфраму, а також вивчено вплив умов електролізу на склад продуктів, які при цьому утворюються. Отримані результати, свідчать, що повне відновлення як вольфрам (VI) оксиду, так і кальцій вольфрамату забезпечують потенціостатичні умови електролізу при потенціалах вищих або рівних $-2,4$ В відносно неполяризованого вольфрамового електроду порівняння. За результатами рентгенофазового аналізу продуктом відновлення за таких умов є чистий вольфрам. Домішок оксигеновмісних фаз не виявлено. Продуктом відновлення при менших потенціалах є суміш вольфраму з вольфраматом кальцію. Середнє значення ступеня вилучення вольфраму із триоксиду вольфраму становить близько $58,0\%$, а з вольфрамату кальцію не менше $73,0\%$. Відновлення вели при $t=740$ °С протягом $3,5-4,5$ годин в залежності від маси вихідної наважки. Початкова густина струму на катоді при потенціалі $-2,5$ В складала $0,21-0,28$ А/см². Отриманий при відновленні вольфрам мав форму дендритоподібних агломерованих кристалітів.