

## ВПЛИВ ГУСТИНИ СТРУМУ НА СТУПІНЬ ВІДНОВЛЕННЯ ВОЛЬФРАМ (VI) ОКСИДУ В РОЗПЛАВІ $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$

*Босенко О.В., Омельчук А.О., Скрипун І.М.*

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

Відділ електрохімії та технології неорганічних матеріалів

М. Київ, Україна

olya\_bosenko@ukr.net

Проведені останнім часом дослідження показали перспективу отримання тугоплавких металів методом прямого електрохімічного відновлення їхніх оксидів в розплавлених електролітах на основі сполук кальцію [1]. З огляду на унікальні фізико-хімічні властивості вольфраму та широкий спектр використання в різних галузях сучасної науки та техніки попит на нього з кожним роком зростає. У зв'язку з цим розробка ефективних методів його отримання є актуальною не лише прикладною, але й науковою задачею.

В даному повідомленні приведені результати досліджень впливу умов електролізу на ефективність електрохімічного відновлення вольфрам (VI) оксиду у розплавленій суміші  $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$  евтектичного складу.

На відміну від відомих методів електрохімічного відновлення оксидів тугоплавких металів (зокрема FFC Cambridge process) відновлення вольфрам (VI) оксиду здійснювали на рідкому галієвому катоді без попереднього гранулювання та спікання  $\text{WO}_3$ . Рідкий катод забезпечує надійний контакт з вольфрам (VI) оксидом та створює сприятливі умови для його відновлення. При відновленні за допомогою рідкого катоду площа його контакту з мікродисперсним порошком оксиду вольфраму набагато більша у порівнянні з площею контакту спресованого та відпаленого оксиду з твердим струмовідводом. Це забезпечує більш рівномірну катодну поляризацію оксиду вольфраму.

Електроліз здійснювали в електрохімічній комірці (рис.1) в атмосфері аргону. Суміш евтектичного складу  $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$  ( $t_{\text{пл}}=504\text{-}507^\circ\text{C}$ ) використовували в якості електроліту, який плавили в корундовому тиглі діаметром 3 см. Для приготування електроліту використовували попередньо зневоднені реактиви чистотою «хч». Як анод використовували стержні з малопористого графіту (МПП-7). Катодом служив галій марки Гл-1, чистотою 99,9%, струм до якого підводили за допомогою молібденового дроту діаметром 2 мм. Робоча поверхня катоду становила  $0,5\text{ см}^2$ . Електроліз проводили в гальваностатичному режимі в температурному інтервалі  $600\text{-}900^\circ\text{C}$ . Вольфрам, який утворюється в процесі відновлення, завдяки більшій питомій масі осідає на дно електролізера, знаходиться під шаром галію, що захищає його від взаємодії з компонентами розплавленого електроліту.

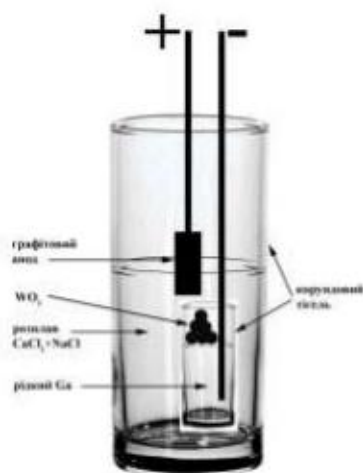


Рис. 1. Електрохімічна комірка

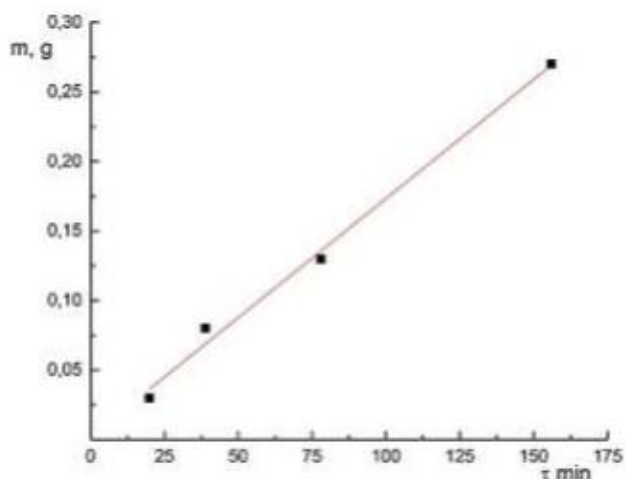


Рис.2. Залежність зміни маси продукту від часу електролізу ( $t=800^{\circ}\text{C}$ )

Маса продукту відновлення зростає лінійно з часом електролізу (рис.2). Аналіз отриманих результатів показав, що найбільш високий (50-52%) вихід за струмом реалізується в інтервалі  $0,4-0,8 \text{ A/cm}^2$ . При густинах струму менших за  $0,4 \text{ A/cm}^2$  вихід за струмом не перевищує 10% (рис. 3) Електроліз при густинах струму вищих за  $0,8 \text{ A/cm}^2$  призводить до зменшення виходу за струмом. Так, при густині струму  $1,2 \text{ A/cm}^2$  він не перевищує 19,3%, що може бути обумовлено відновленням компонентів розплавленого електроліту (переважно кальцію).

Дослідження впливу густини струму на склад вилученого з катоду порошку здійснювали при  $800^{\circ}\text{C}$ , продукт електрохімічного відновлення  $\text{WO}_3$  спершу відмивали  $0,6 \text{ M}$  розчином  $\text{HCl}$ , далі промили дистильованою водою. Результати рентгенофазового аналізу свідчать, що отримані при  $i \leq 0,3 \text{ A/cm}^2$  зразки вольфрамового порошку містять домішкову фазу  $\text{W}_2\text{C}$ , тоді як у зразках, отриманих при густинах струму вищих за  $0,4 \text{ A/cm}^2$ , вона не ідентифікується (рис. 4).

За допомогою методу Рітвельда та кристалографічної обчислювальної системи Jana 2006 на основі результатів РФА виконана оцінка вмісту фаз в продуктах відновлення оксиду вольфраму. При розрахунку використовували рентгенографічні дані вольфраму (просторова група  $\text{Im-3m}$ , кристалографічні параметри:  $a = 3.1648 \text{ \AA}$ ) та вольфрам карбїду  $\text{W}_2\text{C}$  (просторова група  $\text{P-31m}$ , кристалографічні параметри:  $a = 5.1900 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.7240 \text{ \AA}$ ,  $\gamma=120^{\circ}$ ) [2]. Продукт відновлення при  $i \approx 0,3 \text{ A/cm}^2$  містив 91,6 мас. % вольфраму та 8,4 мас. %  $\text{W}_2\text{C}$ . Похибка розрахунків не перевищувала 2,38 %. Продукт відновлення, отриманий при густинах струму вищих за  $0,4 \text{ A/cm}^2$  відповідав за складом чистому вольфраму без домішкових фаз (рис. 4).

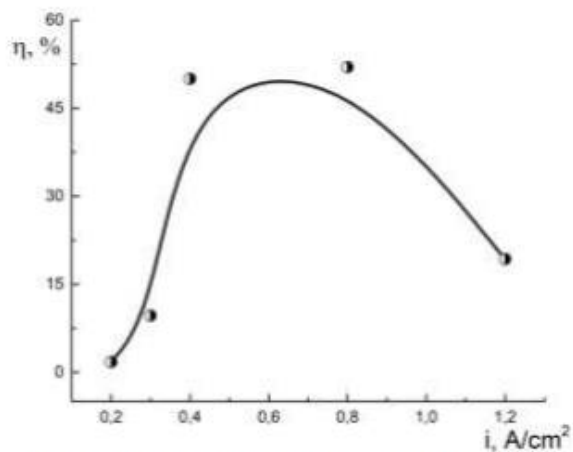
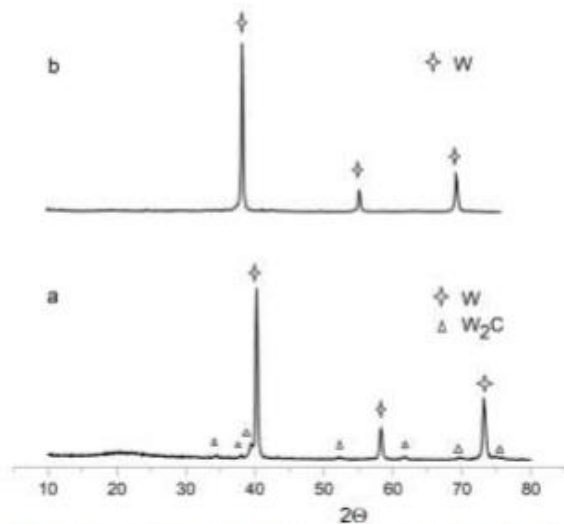


Рис.3. Залежність виходу за струмом від густини струму ( $t=800^{\circ}\text{C}$ )



Типові дифрактограми а: при  $i \approx 0,3 \text{ A/cm}^2$ ;  
 б:  $i \geq 0,4 \text{ A/cm}^2$

Таким чином, відновлення триоксиду вольфраму доцільно вести в інтервалі густин струму  $0,4 — 0,8 \text{ A/cm}^2$ . Продуктом відновлення є дрібнодисперсний порошок вольфраму.

#### Література:

1. Abdelkader, A. M., Kilby, K. T., Cox, A., & Fray, D. J. (2013). DC voltammetry of electro-deoxidation of solid oxides. *Chemical Reviews*, 113(5), 2863–2886.
2. Crystallography Open Database. [http:// www.crystallography.net](http://www.crystallography.net)