

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2022.04.066>

УДК 544.653.3:546.78-31

А.О. Омельчук, <https://orcid.org/0000-0002-8799-2115>

О.В. Медвежинська, <https://orcid.org/0000-0001-7270-4996>

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

E-mail: omelchuk@ionc.kiev.ua, olyabosenko@ionc.kiev.ua

Електрохімічне відновлення оксигеновмісних сполук вольфраму в розплавленій евтектичній суміші хлоридів кальцію та натрію

Представлено членом-кореспондентом НАН України А.О. Омельчуком

На основі аналізу результатів вольтамперометричних досліджень поведінки монокристалічного вольфрамового і рідкого галієвого катодів у розплаві евтектичної суміші хлоридів натрію та кальцію, які містять WO_3 або $CaWO_4$, а також складу продуктів, які утворюються на катоді за різних значень потенціалу електролізу, встановлено, що необхідною умовою електрохімічного відновлення оксигеновмісних сполук вольфраму є потенціостатичний електроліз, який забезпечує сумісний розряд катіонів натрію та кальцію. Оксигеновмісні сполуки вольфраму відновлюються не лише електричним струмом, але й натрієм та кальцієм, які виділяються на катоді під час електролізу. Як вихідну сполуку для відновлення рекомендовано використовувати вольфрамат кальцію. Продуктом відновлення є дрібнокристалічний вольфрамовий порошок.

Ключові слова: триоксид вольфраму, вольфрамат кальцію, розплавлені електроліти, електрохімічне відновлення, дрібнодисперсний вольфрамовий порошок.

Завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям вольфрам, сплави і композити на його основі широко використовують у найрізноманітніших галузях сучасної науки і техніки: машино- та приладобудуванні, металургії та електротехніці, гірничовидобувній та військовій промисловості, для виготовлення конструкційних матеріалів і сплавів особливого призначення тощо [1, 2].

Найпоширенішим комерційним методом отримання вольфраму є відновлення триоксиду вольфраму (WO_3) воднем при температурі близько 700 °С, який характеризується високими питомими витратами енергії та матеріалів, потребує спеціального обладнання і дотримання правил безпеки, оскільки як відновник використовується водень [1]. Значно спростити даний процес можна, застосовуючи електрохімічні методи відновлення у розплавлених електролітах, наприклад метод FFC (Fray, Farthing, Chen) Cambridge process [3]. Суть процесу полягає в тому, що оксиди тугоплавких металів у твердому стані відновлю-

Цитування: Омельчук А.О., Медвежинська О.В. Електрохімічне відновлення оксигеновмісних сполук вольфраму в розплавленій евтектичній суміші хлоридів кальцію та натрію. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2022. № 4. С. 66–76. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2022.04.066>

ють постійним електричним струмом на катоді. Для електролізу використовують розплавлену суміш на основі хлориду та оксиду кальцію, яка забезпечує розряд на аноді зв'язаних з відновлюваним металом аніонів кисню і не бере участі в окисно-відновних процесах [3, 4]. Наявна натеper у науково-технічній літературі інформація [5–9] не дає змоги зробити однозначні висновки про придатність даного методу для електрохімічного відновлення триоксиду вольфраму.

Вважають [5], що даний метод непридатний для електрохімічного відновлення триоксиду вольфраму, оскільки WO_3 взаємодіє з хлоридом кальцію, утворюючи леткий оксохлорид вольфраму (WO_2Cl_2), що спричинює його великі незворотні втрати. Водночас результати досліджень [6] свідчать про те, що FFC Cambridge process може бути з успіхом застосовано для відновлення вольфрамату кальцію. В роботі [7] стверджується, що триоксид вольфраму у псевдозрідженому стані можна електрохімічно відновити до вольфраму в евтектичному розплаві хлоридів літію та калію, а електролізом розплавів $KF-KCl-WO_3$, $CsF-CsCl-WO_3$ можна отримувати високоякісні вольфрамові покриття [8, 9]. Жодних застережень щодо втрат вольфраму за рахунок утворення його легких оксохлоридів у даних публікаціях немає.

Зазвичай у природних рудах вольфрам знаходиться у вигляді складнооксидних сполук – вольфраміту ($(Fe/Mn)WO_4$) та шееліту ($CaWO_4$), з яких методом лужного розчинення отримують WO_3 [1, 2]. Слід зазначити, що у природних покладах шееліту значно більше, ніж вольфраміту (співвідношення між ними становить приблизно 7 : 3), однак вилучати WO_3 відомими технологічними процесами значно легше із вольфраміту, тому удосконалення та пошук нових процесів переробки шеелітових руд також є актуальним завданням вольфрамового виробництва. З огляду на викладене дослідження можливості прямого електрохімічного відновлення оксигеновмісних сполук вольфраму має не лише науковий, але й практичний інтерес.

У даному повідомленні наведено результати досліджень із електрохімічного відновлення оксигеновмісних сполук вольфраму в розплавленій евтектичній суміші хлоридів кальцію та натрію.

Експериментальна частина. Для відновлення оксигеновмісних сполук вольфраму використовували вольфраму (VI) оксид кваліфікації “осч”, що містив не менш як 99,99 мас. % WO_3 з розміром частинок 30–80 мкм, та кальцію вольфрамат (“чда”). Відновлення здійснювали в атмосфері аргону в розплавленій евтектичній суміші $CaCl_2(52,0)-NaCl(48,0 \text{ мол. \%})$ ($t_{пл} = 507 \text{ }^\circ\text{C}[10]$), яку готували з ретельно зневоднених реактивів кваліфікації “хч”. Електроліз проводили в потенціостатичному режимі в корундовому тиглі за допомогою стабілізованого джерела постійного струму MPS-3010L-1 (MATRIX Technology INC, China. 30 V, 10 A) при температурі $750 \text{ }^\circ\text{C}$. Температурний режим відновлення забезпечували за допомогою печі шахтного типу, оснащеної терморегулятором. Оксигеновмісні сполуки вольфраму відновлювали на рідкому галієвому катоді (галій марки Гл-1 чистою 99,9 %), який у тиглі меншого розміру разом з наважкою сполуки вольфраму заданого складу занурювали в розплавленій електроліт. Струм до галієвого катода підводили за допомогою заохленого корундовою трубкою молібденового дроту. У кожному досліді для відновлення використовували фіксовану наважку WO_3 ($0,5 \pm 0,1$) г або $CaWO_4$ ($1,0 \pm 0,1$) г, однакову кількість електролітної суміші ($70,0 \pm 0,1$) г та галію ($1,5 \pm 0,1$) г. Кількість елек-

трики, необхідну для відновлення завантаженої маси триоксиду вольфраму, розраховували за законом Фарадея. Після електролізу тигель з галієвим катодом витягували з печі і виливали його вміст у ретельно висушену виливницю з нержавіючої сталі. Завдяки великій різниці температур кристалізації розплавленого електроліту (507 °С) та галієвого катода (~ 30 °С), а також різниці питомих мас вихідних компонентів і продуктів відновлення ($d_{\text{розплав}} \approx 2,2$; $d_{\text{WO}_3} = 7,16$; $d_{\text{Ga розпл}} = 6,1$; $d_{\text{W}} = 19,25$ кг/дм³) вони легко відокремлювалися від електролітної суміші та галію. Продукти відновлення відмивали від залишків електроліту 0,1 н розчином НСІ і дистильованою водою, потім сушили на повітрі при 50–60 °С до постійної маси та визначали в них вміст вольфраму. Фазовий склад продуктів відновлення визначали методом рентгенофазового аналізу (РФА) з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М з CuK_α -випромінюванням ($\lambda = 0,15418$ нм). За відношенням маси отриманого на катоді вольфраму до його маси у складі вихідного триоксиду оцінювали ступінь вилучення. Морфологію відновленого вольфраму вивчали за допомогою сканувального електронного мікроскопа JEOL JSM–35.

Вольтамперометричні дослідження виконували за допомогою потенціостата IPC Pro MF, VOLTA за триелектродною схемою підключення. Як робочий електрод використовували монокристалічний вольфрам марки ОЧВ (99,99 % W) або галій марки Гл-1; допоміжним слугував графіт марки МПГ-7 або скловуглець (СУ-2000). Потенціал робочого електрода реєстрували відносно неполяризованого вольфраму.

Результати та їх обговорення. Вважають [5], що однією з причин невдалої спроби відновити WO_3 методом FFC Cambridge process [3] у розплавленому хлориді кальцію є взаємодія



в результаті якої майже 50 % вихідного триоксиду витрачається на утворення леткого оксохлориду вольфраму. Щоб оцінити втрати вольфраму, автори виходили із припущення, що взаємодія (1) відбувається до кінця, а вольфрамат кальцію, який при цьому утворюється, досить добре розчиняється в розплавленому хлориді кальцію (15 мол. % при 900 °С [11]). Згідно з результатами досліджень [6], розчинність CaWO_4 у розплавленій евтектиці CaCl_2 – NaCl при температурі 740 °С оцінюється величиною ~ 0,2 мас. %. Можна очікувати, що в присутності хлориду натрію взаємодія (1) відбуватиметься з меншою інтенсивністю.

На відміну від досліджень [5–9] ми триоксид вольфраму відновлювали на рідкому галієвому катоді. Раніше було показано [12, 13], що такий підхід забезпечує сприятливі умови для відновлення діоксиду цирконію. У даному випадку рідкий галієвий катод забезпечує не лише надійний контакт з високодисперсним триоксидом вольфраму, але й певною мірою сприяє зменшенню негативного впливу взаємодії (1). Оскільки питома маса триоксиду вольфраму (7,16 кг/дм³) більша за питому масу галію (6,1 кг/дм³), під час електролізу він знаходиться на дні тигля з галієм, шар якого захищає WO_3 від контакту з розплавленим електролітом. Внаслідок такої реалізації процесу електрохімічні перетворення насамперед відбуватимуться на межі розділу фаз галій/розплавлений електроліт, причому першими в них братимуть участь сполуки з найменшою напругою розкладу, які можна оцінити за величиною енергії Гіббса їх утворення (ΔG_i), використовуючи рівняння $\Delta E_i = -\Delta G_i/nF$. У температурному інтервалі 700–800 °С порядок розташування сполук, що беруть участь у

електрохімічних перетвореннях на катоді або можуть при цьому утворюватися, за величинами напруг розкладу при 750 °С має таку послідовність:

Сполука	WO ₃	WO ₂	CaWO ₄	CaO	Na ₂ O	CaCl ₂	NaCl
Напруга розкладу, В	0,99	1,03	2,20	2,73	2,84	3,30	3,26

Напруги розкладу оцінювали за термодинамічними даними, наведеними в довіднику [14].

Оскільки напруги розкладу хлоридів натрію та кальцію при температурі відновлення (750 °С) приблизно однакові, то на поверхні галієвого катоду сумісно відновлюватимуться катіони електролітної суміші:



причому при значно меншій напрузі розкладу [13], ніж того слід було б очікувати, зважаючи на результати розрахунку за наведеним вище рівнянням, оскільки воно не враховує зміну енергії Гіббса за рахунок утворення сплавів галію з кальцієм та натрієм.

Метали, що утворилися, є сильними відновниками, тому власне вони у даному випадку відновлюватимуть триоксид вольфраму:



де $n = 2$, коли у відновленні бере участь натрій, та $n = 1$, у випадку, коли відновником є кальцій. Утворені оксиди металів (M_nO) взаємодіятимуть з триоксидом вольфраму, утворюючи суміш вольфраматів відповідних металів:



Отже, вольфрамат кальцію в електролізній комірці може утворюватися не лише внаслідок взаємодії (1), але й внаслідок взаємодії проміжних продуктів відновлення із вихідним триоксидом вольфраму (4).

Як оксиди, так і вольфрамат кальцію та натрію мають меншу питому масу, ніж галій, тому в міру накопичення спливатимуть на поверхню галієвого катоду, де при відповідних значеннях електродного потенціалу також братимуть участь в електродних процесах:



Для того щоб досягти повного відновлення завантаженого триоксиду вольфраму, потенціал катоду повинен забезпечувати перебіг процесів (5) та (6).

Якщо як струмовідвід до вихідних сполук вольфраму (WO₃, CaWO₄), які відновлюють, використовувати не рідкий галієвий катод, а твердий, наприклад виготовлений із вольфраму, залізохромових чи хромонікелевих сталей, як запропоновано в роботах [5–9], то пріоритетним, згідно з оцінкою термодинамічної напруги розкладу, має бути процес



або відновлення вольфрамату кальцію (5).

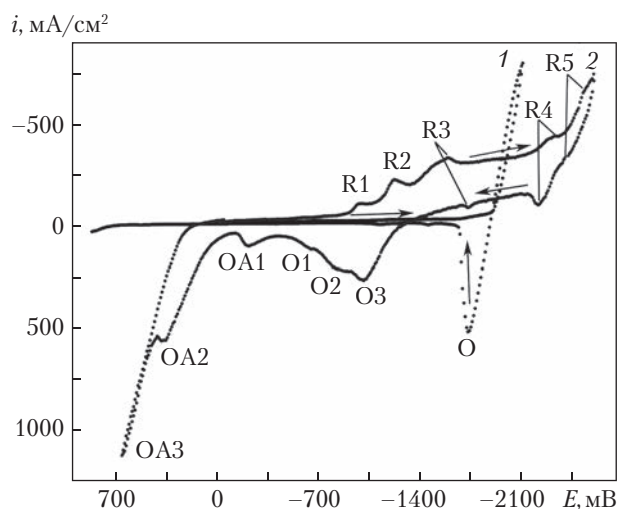


Рис. 1. Вольтамперограми вольфрамового електрода в евтектичному розплаві хлоридів натрію та кальцію: 1 – без WO_3 , 2 – у присутності 0,1 моль/кг розплаву при 570°C . Швидкість розгортки потенціалу 50 мВ/с

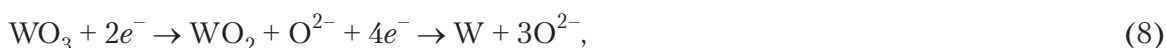
Вважають, що за певних умов поляризації в розплаві хлориду кальцію у присутності оксиду кальцію вольфрам здатний утворювати вольфрамат кальцію, причому ця взаємодія відбувається через стадію утворення WO_2 [15].

Результати виконаних вольтамперометричних досліджень свідчать про те, що відновлення триоксиду вольфраму як на

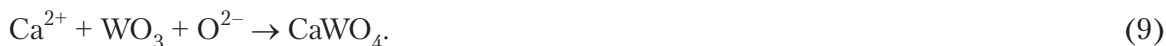
вольфрамовому, так і на галієвому електродах відбувається через низку послідовних електрохімічних перетворень.

На вольтамперограмі вольфрамового електрода (рис. 1, крива 1) у катодній області потенціалів не реєструється жодних сигналів, які б свідчили про перебіг відновних процесів. І лише при значеннях потенціалу вище за $-1,90$ В відносно неполяризованого вольфрамового електрода реєструється різке зростання густини струму, що характеризує сумісний розряд катіонів натрію та кальцію. На зворотному ході вольтамперограми в анодній області потенціалів фіксується пік анодного окиснення (O) виділених внаслідок катодної поляризації металів.

У присутності триоксиду вольфраму на вольтамперограмах як в катодній, так і в анодній області потенціалів реєструється низка сигналів, які свідчать про перебіг послідовних окисно-відновних процесів (рис. 1, крива 2). Хвилі R1 та R2 характеризують відновлення триоксиду, що, як вважають [15], відбувається через стадію утворення WO_2 :



і супроводжується такою хімічною реакцією утворення вольфрамату кальцію:



Не виключено, що в евтектичній суміші хлоридів натрію та кальцію в присутності надлишку аніонів кисню в прикатодному шарі утворюється не лише вольфрамат кальцію, але й натрію, а також складнооксидні сполуки вольфраму нижчих ступенів окиснення. При значеннях потенціалу, які відповідають на вольтамперограмі ділянці R3–R4, відбувається відновлення вольфраматів кальцію, натрію та складнооксидних сполук вольфраму нижчих ступенів окиснення. Хвиля R4 характеризує процес (6) – сумісне відновлення оксидів натрію та кальцію, а напівплече R5 – процес (2) – сумісне відновлення хлоридів натрію та кальцію. Слід зазначити, що цей процес починається при більш високих значеннях катодного потенціалу ($-2,47$ В) порівняно з монокристалічним вольфрамовим катодом ($-1,90$ В). Перенапряга розряду катіонів натрію та кальцію може бути обумовлена тим, що їх розряд

відбувається не на поверхні монокристала, а на поверхневому шарі полікристалічного вольфраму, який утворюється в результаті відновлення його оксигеновмісних сполук. Крім того, відмічено, що під час зміни напрямку розгортки потенціалу на вольтамперограмах не реєструється хвилі анодного розчинення натрію чи кальцію. Це свідчить про те, що зазначені метали, найвірогідніше, не накопичуються на поверхні катода, а беруть участь у відновленні складнооксидних сполук вольфраму та його оксиду, бо кількість електрики, пропущеної через комірку протягом одного катодного циклу, значно менша за необхідну (розраховану за законом Фарадея) для повного відновлення наявної у розплаві кількості WO_3 (0,1 моль/кг розплаву). Отримані результати дають підставу вважати, що відновлення триоксиду вольфраму на вольфрамовому електроді є наслідком перебігу не лише електрохімічних (5), (7), (8), але й металотермічного (3) процесів.

На зворотному ході вольтамперограми в області анодних струмів хвиля O3 характеризує окиснення відновленого полікристалічного вольфраму з поверхні монокристалічного вольфраму та утворення складнооксидних фаз вольфраму з різним ступенем окиснення. Перетворення, що відбуваються при цьому у разі утворення сполук вольфраму зі ступенем окиснення $6+$, можна зобразити схемою (5) у зворотному напрямку.

Хвилі O2 та O1 відповідають формуванню на поверхні електрода оксидного шару WO_3 . Процеси, які відбуваються при цьому, можна зобразити схемою (8) у зворотному напрямку. В області потенціалу $-0,48 \pm 0,02$ В на зворотному ході вольтамперограми реєструється зростання густини струму в анодному напрямку і формування хвилі OA1, яка характеризує окиснення поверхні вихідного монокристалічного вольфрамового електрода. Вважають [15], що необхідною умовою такого процесу є наявність в приелектродному шарі електроліту аніонів кисню. Загальновідомо, що вольфрам належить до групи вентильних металів, які у разі анодної поляризації переходять у пасивний стан. Хвиля OA1 якраз і характеризує утворення на поверхні вольфрамового електрода оксидної пасивувальної плівки. В даних умовах при потенціалі $-0,22 \pm 0,02$ В, який відповідає екстремальному значенню хвилі OA1, швидкість утворення пасивувального оксидного шару більша за швидкість його розчинення, тому поверхня робочого електрода переходить у пасивний стан. Внаслідок зміщення потенціалу в анодну область поверхня вольфрамового електрода переходить у транспасивний стан, на користь чого свідчить реєстрація хвилі OA2, а при потенціалах, вищих за 0,30 В, розряджаються аніони кисню (OA3).

Аналізуючи результати вольтамперометричних досліджень на рідкому галієвому катоді, слід зважати не лише на його якісний і кількісний склад, але й на фазовий склад межі розділу електрод/електроліт та його зміну залежно від умов поляризації. Вихідний композитний електрод, що містить триоксид вольфраму, має однорідну гомогенну міжфазну поверхню, характерну для системи: рідина/рідина (розплавлений електроліт/розплавлений галій), оскільки питома маса WO_3 перевищує питому масу галію. Межа розділу фаз композитного електрода, що містить $CaWO_4$, буде гетерофазною, бо питома маса останнього дещо менша за питому масу галію. Крім того, фазовий склад поверхні розділу катод/електроліт залежно від умов та тривалості поляризації неперервно змінюватиметься. В процесі відновлення триоксиду вольфраму із композитного галієвого катода внаслідок перебігу процесів (2)–(4) на межі розділу фаз з'являться вольфрамат і оксиди натрію та кальцію, які, у свою чергу, також долучатимуться до електродних процесів. Крім того, за умов поляризації, за яких швидкість розряду

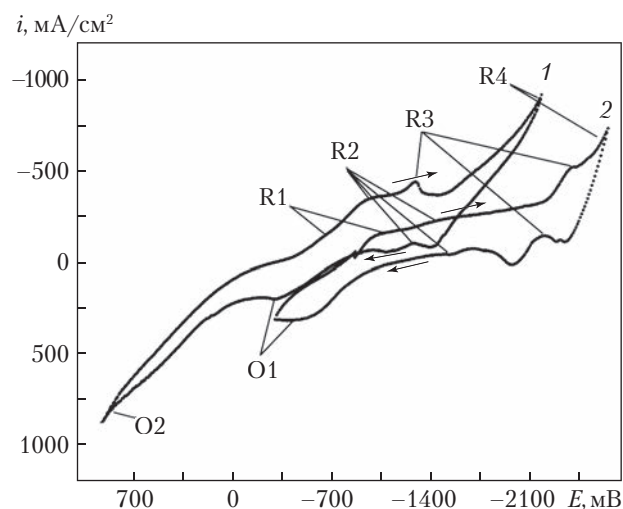


Рис. 2. Вольтамперограми композитних галієвих електродів у евтектичному розплаві хлоридів натрію та кальцію при масовому співвідношенні вихідних компонентів: Ga : CaWO₄ = 3 : 1 (1) та Ga : WO₃ = 3 : 1 (2). Швидкість розгортки потенціалу 100 мВ/с, t = 725 (1) та 625 °С (2)

катіонів натрію і кальцію буде більшою за швидкість відновлювальних металотермічних процесів (наприклад, (3) та ін.), надлишок кальцію та натрію утворюватиме на поверхні галієвого катода низку інтерметалідних сполук, температура яких може бути вищою за температуру електролізу. Наприклад, інтерметалід складу CaGa₂ має температуру плавлення 990 °С, а складу CaGa₅ – 750 °С [10]. Раніше було показано [10], що відновлення катіонів натрію та кальцію на поверхні рідкого галієвого катода відбувається при невисоких значеннях електродного потенціалу. Розряд зазначених катіонів на поверхні таких сплавів відбувається при значно вищих катодних потенціалах.

Відновлювальні процеси, які на вольтамперограмах композитних галієвих електродів з триоксидом вольфраму і вольфраматом кальцію (рис. 2, криві 1, 2) відповідають півхвилям R1, характеризують розряд катіонів натрію та кальцію на поверхні рідкого галію. Хвилі R2 як на прямому, так і на зворотному ході вольтамперограм характеризують відновлення воль-

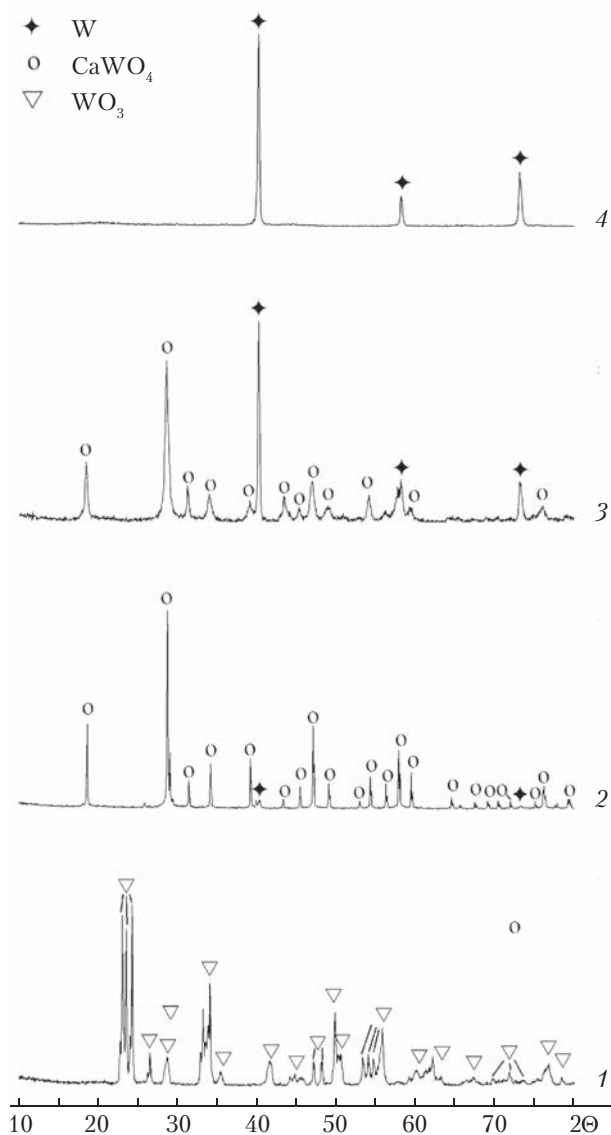
Показники електрохімічного відновлення кисневмісних сполук вольфраму в розплавлених електролітах при температурі 750 °С

Умови електролізу		Фазовий склад продуктів відновлення, %		Вихід за струмом, %	Ступінь вилучення вольфраму, %
Потенціал катода, В	Кількість пропущеної електрики, А·год	W	CaWO ₄		
Вихідна сполука WO ₃					
-1,3	0,35	1,4	98,6	2,5	2,4
-2,0	0,36	21,2	78,8	39,1	41,0
-2,4	0,36	100,0	Не виявлено	57,3	58,0
Вихідна сполука CaWO ₄					
-2,0	0,56	81,0	19,0	58,1	59,0
-2,4	0,56	100,0	Не виявлено	64,3	72,80
-2,4	1,20	100,0	Не виявлено	35,5	76,2

Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми вихідного триоксиду вольфраму (1) та продуктів його відновлення при різних потенціалах, B : $-1,3$ (2), $-2,0$ (3), $-2,4$ (4). $Q = 0,35 \text{ A} \cdot \text{год}$, $t = 750 \text{ }^\circ\text{C}$

фраматів кальцію та натрію, R3 – оксидів, що утворилися внаслідок взаємодій (3) та (5), і, нарешті, R4 – розряд катіонів натрію та кальцію на поверхні інтерметалідних сполук. Як і на вольтамперограмах вольфрамового (див. рис. 1), так і на вольтамперограмах галієвого електрода (див. рис. 2) на зворотному ході в області анодних струмів не реєструються жодні сигнали, які б свідчили про анодне розчинення натрію чи кальцію. Це свідчить про те, що кількість окисника (WO_3 або CaWO_4) в композитному галієвому електроді значно перевищує кількість металів-відновників, які утворюються протягом катодного циклу запису вольтамперограми. На відміну від вольтамперограм вольфрамового електрода (див. рис. 1) у цій області також не реєструються жодні сигнали, які б свідчили про анодне розчинення відновленого вольфраму. Хвилі O1 характеризують анодне розчинення галію з утворенням галат-іонів $[\text{GaO}_2]^-$, а O2 – комплексних аніонів $[\text{GaCl}_4]^-$.

Умови відновлення оксигеновмісних сполук вольфраму підбирали, враховуючи результати вольтамперометричних досліджень. Відновлення здійснювали у потенціостатичному режимі при різних значеннях електродних потенціалів. Склад продуктів, які утворюються за різних умов потенціостатичного електролізу, наведено у таблиці та на рис. 3. Потенціал катода задавали відносно неполяризованого вольфрамового електрода. Отримані результати свідчать про те, що необхідною умовою повного відновлення як триоксиду вольфраму, так і вольфрамату кальцію є електроліз при значенні потенціалу, що дорівнює або перевищує потенціал сумісного відновлення катіонів натрію та кальцію (R4, див. рис. 2). З урахуванням омичних втрат на електролізній комірці та процесів, які відбуваються при цьому на електродах, значення цього потенціалу оцінюється величиною $-2,4 \text{ В}$ і також свідчить на користь того, що відновлення оксигеновмісних сполук вольфраму відбувається не лише за рахунок відновлення електричним струмом (процеси (5), (7), (8)), але й за рахунок металотермічного процесу (3).



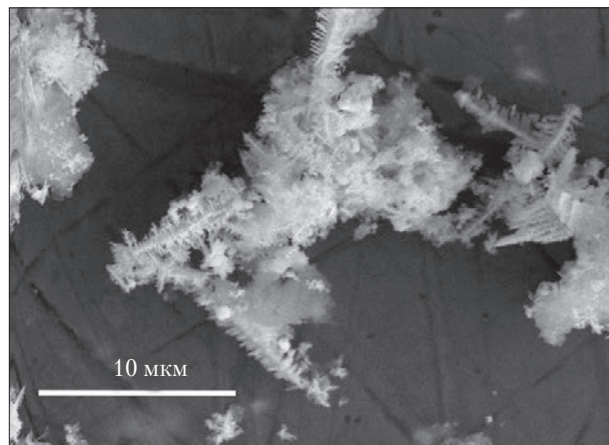


Рис. 4. СЕМ-зображення кристалітів вольфраму, отриманого в результаті електрохімічного відновлення триоксиду вольфраму ($E = -2,4$ В, $Q = 0,35$ А·год, $t = 750^\circ\text{C}$)

Додатковим свідченням цього є залежність ступеня вилучення вольфраму від тривалості електролізу. Відмічено, що зі збільшенням тривалості електролізу ступінь вилучення вольфраму із оксигеновмісних сполук зростає, а вихід за струмом зменшується. Наприклад, зі збільшенням тривалості електролізу вдвічі, ступінь ви-

лучення вольфраму із вольфрамату кальцію зростає до 76,2 %, а вихід за струмом зменшується до 35,5 %. Галієвий катод у кожному досліді протягом електролізу залишався в рідкому стані. Після закінчення електролізу в ньому містилося не більш як 2,0 мас. % кальцію та натрію.

Отриманий у результаті відновлення вольфрам має форму дендритоподібних агломерованих кристалітів (рис. 4).

Висновки. Електрохімічне відновлення триоксиду вольфраму в евтектичному розплаві хлоридів натрію та кальцію відбувається через проміжну стадію утворення вольфрамату кальцію, тому для відновлення як вихідну сполуку доцільно використовувати не триоксид вольфраму, а вольфрамат кальцію. Відновлення оксигеновмісних сполук вольфраму відбувається як за рахунок електричного струму, так і за рахунок натрію та кальцію, які виділяються на катоді під час електролізу. Необхідною умовою відновлення кисневмісних сполук вольфраму на рідкому галієвому катоді в кальцій-натрій хлоридному розплаві за потенціостатичних умов є забезпечення умов сумісного розряду катіонів розплавленого електроліту.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Lassner E., Schubert W.D. Tungsten: Properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999. 422 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4907-9>
2. Tungsten Element Facts. URL: <https://www.chemicool.com/elements/tungsten.html> (Дата звернення 02.02.2022).
3. Removal of oxygen from metal oxides and solid solutions by electrolysis in a fused salts: Pat. WO99/64638. IPC C22B 34/12, C25F 1/16, C22B 4/00, 5/00, C23C 8/40. Publ. 16.12.99.
4. Mohandas K.S. Direct electrochemical conversion of metal oxides to metal by molten salt electrolysis: An overview (Keynote). *Metals and materials processing in a clean environment: Proceedings of the Fray International Symposium, Vol. 3: Molten salts and ionic liquids 2011 (Cancun, Mexico, 27 November–1 December)*. Mont-Royal, QC: FLOGEN, 2012. P. 195–217. <https://doi.org/10.13140/2.1.2610.4969>
5. Erdoğlan M., Karakaya I. Electrochemical reduction of tungsten compounds to produce tungsten powder. *Metall. Mater. Trans. B*. 2010. **41**. P. 798–804. <https://doi.org/10.1007/s11663-010-9374-4>
6. Tang D., Xiao W., Yin H., Tian L., Wang D. Production of fine tungsten powder by electrolytic reduction of solid CaWO_4 in molten salt. *J. Electrochem. Soc.* 2012. **159**, № 6. P. E139–E143. <https://doi.org/10.1149/2.113206jes>

7. Abdulaziz R., Brown L.D., Inman D., Simons S., Shearing P.R., Brett D.J.L. Novel fluidised cathode approach for the electrochemical reduction of tungsten oxide in molten LiCl–KCl eutectic. *Electrochem. Commun.* 2014. **41**. P. 44–46. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.01.022>
8. Nohira T., Ide T., Meng X., Norikawa Y., Yasuda K. Electrodeposition of tungsten from molten KF–KCl–WO₃ and CsF–CsCl–WO₃. *J. Electrochem. Soc.* 2021. **168**, № 4. 046505. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abf266>
9. Meng X., Norikawa Y., Nohira T. Electrodeposition of mirror surface β -W films in molten CsF–CsCl–WO₃. *Electrochem. Commun.* 2021. **132**. P. 107139. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2021.107139>
10. Data from All Phase Diagrams. URL: http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FS_All_PD.htm (Дата звернення 10.04.2022).
11. Packter A., Roy B.N. The crystallisation of alkaline-earth metal tungstates (molybdates, chromates, and sulphates) from metal chloride melts. *Kristall und Technik.* 1971. **6**, № 1. P. 39–51. <https://doi.org/10.1002/crat.19710060106>
12. Спосіб отримання цирконію електролізом розплавів: пат. 111779 Україна. МПК C25C 3/26, C22B 34/14; заявл. 09.10.2014. Опубл. 10.06.2016, бюл. № 11/2016.
13. Омельчук А.О., Грицай Л.В. Електрохімічне відновлення діоксиду цирконію в хлоридно-оксидних розплавах. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2019. № 1. С. 63–71. <https://doi.org/10.15407/dopovid2019.01.063>
14. Barin I. Thermochemical data of pure substances. 3 ed. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH, 1995. 1885 p.
15. Zhang Ch., Rappleye D., Nelson A., Simpson S., Simpson M. Electroanalytical measurements of oxide ions in molten CaCl₂ on W electrode. *J. Electrochem. Soc.* 2021. **168**. 097502. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac208e>

Надійшло до редакції 02.05.2022

REFERENCES

1. Lassner, E. & Schubert, W. D. (1999). Tungsten: Properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4907-9>
2. Tungsten Element Facts. Retrieved from <https://www.chemicool.com/elements/tungsten.html>
3. Pat. WO99/64638, IPC C22B 34/12, C25F 1/16, C22B 4/00, 5/00, C23C 8140, Removal of oxygen from metal oxides and solid solutions by electrolysis in a fused salts, Fray, D. J., Farthing, T. W. & Chen, Z., Publ. 16.12.99.
4. Mohandas, K. S. (2011, November). Direct electrochemical conversion of metal oxides to metal by molten salt electrolysis: An overview (Keynote). Proceedings of the Fray International Symposium Metals and materials processing in a clean environment. Vol. 3: Molten salts and ionic liquids 2011 (pp.195-217). Concut, Mexico. <https://doi.org/10.13140/2.1.2610.4969>
5. Erdoğan, M. & Karakaya, I. (2010). Electrochemical reduction of tungsten compounds to produce tungsten powder. *Metall. Mater. Trans. B.*, 41, pp. 798-804. <https://doi.org/10.1007/s11663-010-9374-4>
6. Tang, D., Xiao, W., Yin, H., Tian, L. & Wang, D. (2012) Production of fine tungsten powder by electrolytic reduction of solid CaWO₄ in molten salt. *J. Electrochem. Soc.*, 159, No. 6, pp. E139-E143. <https://doi.org/10.1149/2.113206jes>
7. Abdulaziz, R., Brown, L. D., Inman, D., Simons, S., Shearing, P. R. & Brett, D. J. L. (2014). Novel fluidised cathode approach for the electrochemical reduction of tungsten oxide in molten LiCl–KCl eutectic. *Electrochem. Commun.*, 41, pp. 44-46. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.01.022>
8. Nohira, T., Ide, T., Meng, X., Norikawa, Y. & Yasuda, K. (2021). Electrodeposition of tungsten from molten KF–KCl–WO₃ and CsF–CsCl–WO₃. *J. Electrochem. So.*, 168, No. 4, 046505. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abf266>
9. Meng, X., Norikawa, Y. & Nohira, T. (2021). Electrodeposition of mirror surface β -W films in molten CsF–CsCl–WO₃. *Electrochem. Commun.*, 132, 107139. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2021.107139>
10. Data from All Phase Diagrams. Retrieved from http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FS_All_PD.htm
11. Packter, A. & Roy, B. N. (1971). The crystallisation of alkaline-earth metal tungstates (molybdates, chromates, and sulphates) from metal chloride melts. *Kristall und Technik*, 6, No. 1, pp. 39-51. <https://doi.org/10.1002/crat.19710060106>

12. Pat. 111779 UA, IPC C25C 3/26, C22B 34/14, Method for the zirconium obtaining by electrolysis of melts, Omel'chuk, A. A., Gritsai, L. V. & Savchuk, R. N., Publ. 10.06.2016, Bul. No. 11/2016 (in Ukrainian).
13. Omel'chuk, A. O. & Gritsai, L. V. (2019). Electrochemical reduction of zirconium dioxide in chloride-oxide melts. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 1, pp. 63-71 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.01.063>
14. Barin, I. (1995). *Thermochemical data of pure substances*. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH.
15. Zhang, Ch., Rappleye, D., Nelson, A., Simpson, S. & Simpson, M. (2021). Electroanalytical measurements of oxide ions in molten CaCl₂ on W electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 168, 097502. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac208e>

Received 02.05.2022

A.O. Omel'chuk, <https://orcid.org/0000-0002-8799-2115>

O.V. Medvezhyn's'ka, <https://orcid.org/0000-0001-7270-4996>

Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv

E-mail: omelchuk@ionc.kiev.ua, olyabosenko@ionc.kiev.ua

ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF OXYGEN-CONTAINING TUNGSTEN COMPOUNDS IN A MOLTEN EUTECTIC MIXTURE OF SODIUM AND CALCIUM CHLORIDES

Based on analysis of the results of voltammetric studies of the behavior of single crystalline tungsten and liquid gallium cathode, which contains WO₃ or CaWO₄, in the melt of a eutectic mixture of sodium and calcium chlorides and also by the composition of products that are formed at the cathode at different electrolysis potentials, it was found that the necessary condition for the electrochemical reduction of oxygen-containing tungsten compounds is potentiostatic electrolysis, which provides a compatible discharge of sodium and calcium cations. Oxygen-containing tungsten compounds are reduced not only by electric current, but also by sodium and calcium, which are released at the cathode during electrolysis. It is recommended to use calcium tungstate as a starting material for reduction. The reduction product is a fine-grained tungsten powder.

Keywords: tungsten trioxide, calcium tungstate, molten electrolytes, electrochemical reduction, tungsten fine crystalline powder.