

УДК 669.1+669.2 / 8

ФОРМУВАННЯ КАТОДНИХ ПРОДУКТІВ ЕЛЕКТРОЛІЗУ ВОЛЬФРАМАТНО-МОЛІБДАТНИХ РОЗПЛАВІВ

В. В. МАЛИШЕВ¹, А. І. ГАБ²

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ;

² Відкритий міжнародний університет розвитку людини "Україна", Київ

Досліджено склад і структуру катодних продуктів електролізу вольфраматно-молібдатних розплавів залежно від їх кислотно-основних властивостей. Розмежовано області виділення різних продуктів електролізу залежно від його умов.

Ключові слова: вольфраматно-молібдатні розплави, електроліз, диоксиди, бронзи.

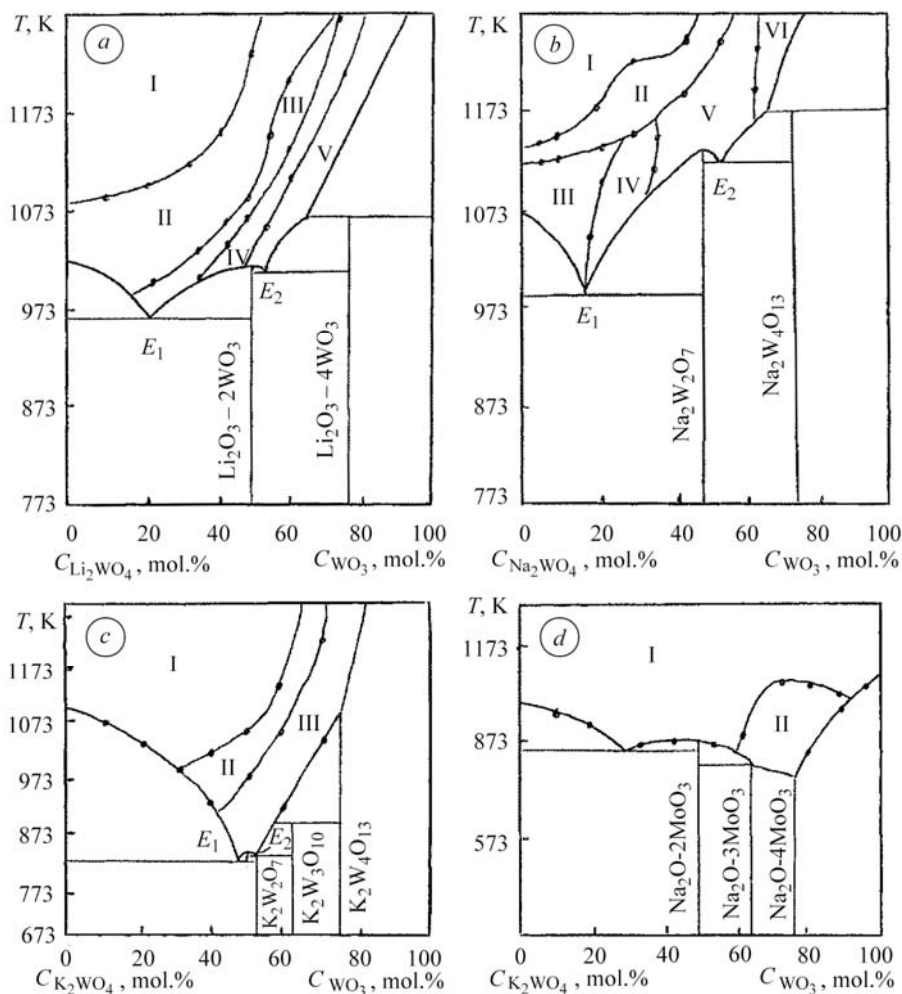
Розплави систем $Me_2WO_4-WO_3$ (тут $Me - Li, Na, K; M - Mo, W$) вивчали і раніше [1]. Встановлено, що на катоді можуть виділятися тугоплавкі метали, їх диоксиди і різного складу сполуки з лужними металами і киснем – бронзи. Однак концентраційні та температурні області отримання цих продуктів практично не визначені або вимагають уточнення. Тому наведемо результати систематичних досліджень умов їх виділення та складу.

Методика експерименту. Електроліз виконували в алундових тиглях у повітрі. Як катоди застосовували пластини з нікелю, міді, молібдену, вольфраму та графіту. Площа катодів $2...4 \text{ cm}^2$. Анодами служили пластини з молібдену або вольфраму. Струмопідводи до анода і катода захищали від окиснення алундовими трубочками. Склад катодних осадів вивчали методом рентгенофазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-4.0.

Результати та їх обговорення. Система $Li_2WO_4-WO_3$. Побудували діаграму плавлення [2], на якій залежно від температури розплаву та концентрації в ньому сполуки WO_3 розмежовані області виділення на катоді металевого вольфраму, його диоксиду та бронзи (див. рисунок, графік *a*). Вивчали вплив концентрації WO_3 (0...80 mol.%) у розплаві вольфраму літію на склад катодних продуктів. За температури розплаву до 1073 К з електролітів різного складу осаджується WO_2 та літій-вольфрамові бронзи, а за вищої – вольфрам. Зауважимо, що зі збільшенням вмісту WO_3 у розплаві кількість літію в бронзі зменшується послідовно в областях III–V, починаючи із бронзи $Li_{0,5}WO_3$ до бронзи $Li_{0,3}WO_3$. З підвищенням температури електролізу від 1123 до 1273 К за однакового складу електроліту і густини струму $5 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ незначно укрупнюються кристали і зростає вміст літію в бронзі. Температура електроосадження вольфраму залежить від концентрації WO_3 : що вона менша, то нижча температура початку осадження металу.

Система $Na_2WO_4-WO_3$. Встановлено (див. рисунок, графік *b*), що область осадження бронз тут значно ширша, ніж у системі $Li_2WO_4-WO_3$, і зміщена в бік нижчих концентрацій WO_3 , а область виділення вольфраму – у бік високих температур і дуже низьких концентрацій WO_3 . Вивчали вплив 0...70 mol.% WO_3 у розплаві вольфраму натрію на склад катодних продуктів. За температури розплаву до 1143 К з електролітів осаджується WO_2 та натрій-вольфрамові бронзи, а за вищої – вольфрам.

Контактна особа: В. В. МАЛИШЕВ, e-mail: victor_malyshev@mail.ru



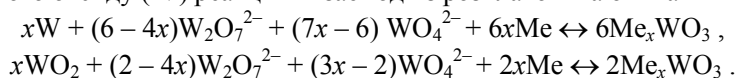
Діаграми складу осадів залежно від умов електролізу в системах $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ (a: I – металевий вольфрам; II – WO_2 ; III – $\text{Li}_{0,5}\text{WO}_3$; IV – $\text{Li}_{0,38}\text{WO}_3$; V – $\text{Li}_{0,3}\text{WO}_3$); $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ (b: I – металевий вольфрам; II – суміш вольфраму і бронз; III – $\text{Na}_{0,93}\text{WO}_3$; IV – $\text{Na}_{0,82}\text{WO}_3$; V – $\text{Na}_{0,65}\text{WO}_3$; VI – $\text{Na}_{0,28}\text{WO}_3$); $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ (c: I – металевий вольфрам; II – $\text{K}_{0,5}\text{WO}_3$; III – $\text{K}_{0,31}\text{WO}_3$); $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--MoO}_3$ (d: I – MoO_2 ; II – область виділення натрій-вольфрамових бронз).

Diagram of deposit composition depending on electrolysis conditions in systems $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ (a: I – metallic tungsten; II – WO_2 ; III – $\text{Li}_{0,5}\text{WO}_3$; IV – $\text{Li}_{0,38}\text{WO}_3$; V – $\text{Li}_{0,3}\text{WO}_3$); in $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ (b: I – metallic tungsten; II – mixture of tungsten and bronzes; III – $\text{Na}_{0,93}\text{WO}_3$; IV – $\text{Na}_{0,82}\text{WO}_3$; V – $\text{Na}_{0,65}\text{WO}_3$; VI – $\text{Na}_{0,28}\text{WO}_3$); in $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ (c: I – metallic tungsten; II – $\text{K}_{0,5}\text{WO}_3$; III – $\text{K}_{0,31}\text{WO}_3$); in $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--MoO}_3$ (d – I – MoO_2 ; II – region of sodium-tungsten bronzes deposition).

Як і для системи $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$, під час електролізу вольфрам зі зменшенням концентрації WO_3 відновлюється глибше. Вміст натрію в бронзі при цьому збільшується послідовно в областях VI–III, починаючи із бронзи складу $\text{Na}_{0,28}\text{WO}_3$ до бронзи $\text{Na}_{0,3}\text{WO}_{0,93}$. Однак натрій-вольфрамові бронзи Na_xWO_3 (якщо $x > 0,93$) нестійкі в умовах експерименту через сильну деформацію кристалічної ґратки [1]. Тому під час електролізу системи $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ (<40 mol.%) дивольфраматіони відновлюються не до бронз, а до сполуки WO_2 . З підвищенням температури електролізу від 1123 до 1273 К за однакового складу електроліту і густини струму $5 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ незначно укріплюються кристали і зростає вміст натрію в бронзі.

Виявлено, що зі зменшенням концентрації WO_3 падає температура початку осадження металу.

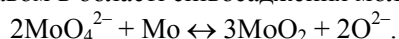
Залежність тривкості металу і бронз від концентрації WO_3 пояснюють будовою і електрохімічною поведінкою цих розплавів [3]. За осадження на катоді вольфраму або його оксиду (IV) реакції їх взаємодії з розплавом мають такий вигляд:



Система $K_2WO_4-WO_3$. Результати дослідження складу катодних продуктів цієї системи ілюструє діаграма її плавлення (див. рисунок, графік *c*), на якій розмежовані області виділення металевго вольфраму і калій-вольфрамових бронз. Як і для сполук Li_2WO_4 і Na_2WO_4 , глибшого відновлення катодних продуктів досягають зменшенням вмісту WO_3 і підвищенням температури електролізу. Область існування калій-вольфрамових бронз K_xWO_3 різних складів обмежена значенням $x < 0,6$ [1]. Якщо концентрація WO_3 не перевищує 30 mol.%, бронзи не утворюються. На відміну від попередніх систем, WO_2 на катоді не виділяється.

Вивчали вплив 0...70 mol.% WO_3 у розплаві вольфраму калію на склад катодних продуктів. За температури розплаву до 973 К з електролітів різного складу елетроосаджуються калій-вольфрамові бронзи, а за вищої – вольфрам. Слід зауважити, що зі збільшенням вмісту WO_3 у розплаві кількість калію в бронзі зменшується послідовно в областях II–III, починаючи із бронзи складу $L_{0,5}WO_3$ до бронзи $K_{0,3}WO_3$. З підвищенням температури електролізу від 973 до 1173 К за однакового складу електроліту і густини струму $5 \cdot 10^{-2}$ А/см² незначно укрупнюються кристали і збільшується вміст калію в бронзі. Температура електроосадження вольфраму залежить від вмісту WO_3 в розплаві: за 30 mol.% WO_3 він електроосаджується за температури вище 973 К, а за 10 або 50 mol.% – при 1073 К.

Система $Me_2WO_4-MoO_3$. Вивчали вплив концентрації MoO_3 та катіонного складу розплаву на вміст катодних осадів. Досліджували розплави Me_2WO_4 (де Me – Li, Na, K, Rb) за 1173 К і катодної густини струму 0,05 А/см². Встановили, що за високих концентрацій MoO_3 у розплаві на катоді замість металу виділяється MoO_2 . З переходом від сполуки Li_2WO_4 до Na_2WO_4 , K_2WO_4 , Rb_2WO_4 (тобто зі збільшенням радіуса катіона лужного металу) гранична концентрація MoO_3 зростає від 2,0 до 8,5 mol.%. Таку залежність можна пояснити рівновагою між молібденовим електродом і розплавом в області співосадження молібдену і його діоксиду:



Отже, імовірність осадження металу тим вища, що активніші іони O^{2-} (тобто в розплавах з великим радіусом катіона). Незалежно від катіонного складу розплаву за концентрації MoO_3 нижче 1,0 mol.% на катоді виділяються сплави Mo–W (з 1...5 at.% W), за вищих (але нижче граничної) – металевий молібден. Таким чином, у розплаві на основі Li_2WO_4 інтервал концентрацій MoO_3 для отримання молібдену становить 1...2 mol.%, у розплаві Na_2WO_4 – 1...4,5 mol.%, у розплаві K_2WO_4 – 1...7 mol.%, у розплаві Rb_2WO_4 – 1...8,5 mol.%.

Системи $Na_2MoO_4-MoO_3$ і $Na_2MoO_4-Na_2WO_4-MoO_3$. Тут на відміну від описаних вище не відбувається електровиділення молібдену (див. рисунок, графік *d*). У широкій області складів розплавів на катоді осаджується діоксид молібдену. Область виділення натрій-молібденових бронз невелика. Ці особливості притаманні також розплавам систем $Li_2MoO_4-MoO_3$ і $K_2MoO_4-MoO_3$.

Потенціал виділення катодних продуктів визначали за вольтамперними кривими (за потенціалом, що відповідає точці перегину). Потенціостатичний електрод здійснювали за потенціалу, що на 50...75 mV негативніший, ніж потенціал виділення. Виявлено (див. таблицю), що в широкій області складів розплавів $Na_2MoO_4-MoO_3$ і $Na_2MoO_4-Na_2WO_4-MoO_3$ на катоді осаджується діоксид моліб-

дену. Як і для розплавлених вольфраматних систем, під час електролізу молібдатних і вольфраматно-молібдатних розплавів зі зменшенням концентрації WO_3 глибше відновлюється вольфрам, що викликано зміною характеру електродних процесів [1, 3, 4]. Молібден виділяється лише в розплавах Na_2MoO_4 – Na_2WO_4 , що містять 4 і менше mol.% MoO_3 . Суцільні покрити молібдену отримані за 1073...1223 К і густини струму до 0,5 А/см². Однак при 1073 К формуються лише тонкі (до 5 μm) його шари, при цьому погіршується міцність зчеплення осаду з основою. Добре зчеплені рівномірні безпористі покрити отримали за 1173 К і густини струму 0,01...0,15 А/см². Швидкість осадження молібдену в досліджуваному інтервалі густини струму 10...45 $\mu m/h$, вихід молібдену за струмом у вигляді покриття до 98%. Добре зчеплені з основою покрити одержали на графіті, нікелі, міді, молібдені, вольфрамі та різних сталях.

Характеристика катодних продуктів електролізу систем Na_2MoO_4 – MoO_3 та Na_2WO_4 – Na_2MoO_4 – MoO_3

MoO_3 , mol.%	T , К	i_k , А/см ²	Склад продукту	Колір, форма, зчеплення
Розплав-фон – Na_2MoO_4				
5	1023...1073	0,10	MoO_2	Погано зчеплені темно-коричневі кристали
–//–	1073...1123	0,10	MoO_2	Темно-коричневі голки
–//–	1123...1173	0,10	MoO_2	Темно-коричневі дендрити
20	1073...1173	0,10	Бронзи складу $Na_xMo_yO_z$	Чорно-фіолетові пластини
Розплав-фон – Na_2WO_4 – Na_2MoO_4				
4	1023...1123	0,15	Mo	Незчеплений чорний порошок
–//–	1123...1173	0,02...0,20	Mo	Зчеплені покриття
10	1023...1173	0,10	MoO_2	Темно-коричневі голки і дендрити
25	1023...1173	0,05...0,20	Бронзи складу $Na_xMo_yO_z$	Чорно-фіолетові пластини

ВИСНОВКИ

У вольфраматно-молібдатних розплавах можна реалізувати оборотні багатоелектронні процеси електровідновлення за участю оксидних форм молібдену і вольфраму (VI). Склад катодного їх продукту залежить від кислотно-основних властивостей розплаву (вмісту WO_3 та катіонного розплаву). Розмежовані області виділення молібдену, вольфраму, їх диоксидів і бронз залежно від умов електролізу.

РЕЗЮМЕ. Исследованы состав и структура катодных продуктов электролиза вольфраматно-молибдатных расплавов в зависимости от их кислотно-основных свойств. Размежованы области выделение разных продуктов электролиза в зависимости от его условий.

SUMMARY. Composition and structure of cathode products of tungstate-molybdate melts electrolysis were studied depending on melt acid-base properties. Areas of deposition of different electrolysis products were delimited depending on electrolysis conditions.

1. Барабощин А. Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. – М.: Наука, 1976. – 280 с.
2. Haase R. Thermodynamics of irreversible processes. – New York: Dover Publisher, 1990. – 352 p.
3. Lovering D. G. Molten Salt Technology. – New York: Plenum press, 1982. – 530 p.
4. Малишев В. В. Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV–VI А груп і їх сполук в іонних розплавах. – К.: Вид-во Університету “Україна”, 2004. – 326 с.

Одержано 10.05.2011