

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**NADİR TOPRAK ELEMENT OKSİTLERİNDEN ERGİMİŞ TUZ
ELEKTROLİZİ YÖNTEMİYLE NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN
SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Osman Can ÖZER

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

AĞUSTOS 2023

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**NADİR TOPRAK ELEMENT OKSİTLERİNDEN ERGİMİŞ TUZ
ELEKTROLİZİ YÖNTEMİYLE NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN
SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Osman Can ÖZER
(506191228)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Servet İbrahim TİMUR

AĞUSTOS 2023

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 506191228 numaralı Yüksek Lisans / Doktora Öğrencisi Osman Can ÖZER, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “NADİR TOPRAK ELEMENT OKSİTLERİNDEN ERGİMiŞ TUZ ELEKTROLİZİ YÖNTEMİYLE NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN SENTEZİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Servet İbrahim TİMUR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Güldem KARTAL ŞİRELİ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Hatice Kübra AKBEN
Yeditepe Üniversitesi

Teslim Tarihi : 8 Ağustos 2023
Savunma Tarihi : 15 Ağustos 2023





Ailem'e,



ÖNSÖZ

Mühendisliğin ne demek olduğunu, mühendislerin yaptıkları çalışmaların toplumu nasıl etkileyip, yönlendirebileceğini ve bir mühendisin, mühendislik felsefesine sahip olması gerektiği kadar etik de olması gerektiğini öğreten, bilgi birikimini ve tecrübelerini içtenlikle paylaşan, hata yapmama imkan tanıyan, karşılaştığım sorunlar karşısında bana farklı pencerelerden bakmanın önemini hatırlatan ve desteğini her koşulda hissettiğim çok değerli bilim insanı saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Servet TİMUR'a teşekkürlerimi sunarım.

Beni kendi öğrencisinden ayırmayan, zor zamanlarımda varlığını ve desteğini benden esirgemeyen, ne kadar yoğun olursa olsun bana vakit ayırabileceğini her zaman hissettiren, gösteren ve akademik anlamda çalışmalarını kendime örnek aldığım çok değerli hocam Prof. Dr. Güldem KARTAL ŞİRELİ'ye çok teşekkür ederim.

Laboratuvar olanaklarından faydalanmamı sağlayan Sayın Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e, Sayın Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENOGU'na ve Sayın Prof. Dr. Kürşat KAZMANLI hocalarıma da ayrı ayrı teşekkür ederim.

Akademik ve günlük hayatta her zaman yanımda olup, karşılaştığım sorunların çözümlerinin bir parçası olan sevgili arkadaşım Arş. Gör. Mehtap ARSLAN KABA ve kıymetli eşi Arş. Gör. Mertcan KABA'ya ve her ihtiyaç duyduğumda yardımına koşup, bana destek olan Arş. Gör. Utku Orçun GEZİCİ'ye teşekkür ederim.

S205 ailesine dahil olduktan sonra ağabey kardeş gibi olduğumuz, dert ortağım ve her türlü sorun karşısında tereddüt etmeden yardımına koşan değerli Met. Yük. Müh. Mehran KARIMZADEHKHOEI'ye, sadece deney düzeneğini değil aynı zamanda zor zamanlarımızı da paylaştığımız, yardımlarını benden esirgemeyen sevgili dostum Met. Müh. Deniz AKGÜL'e ve kıymetli arkadaşlarım Met. Müh. Melike TUNÇ, Met. Müh. Ece TUNÇYÜREK, Met. Müh. Elif ÖZGÜVENÇ'e teşekkür ederim.

Deney sonuçlarımın karakterizasyonunda kendi yoğunluğunu hiçe sayıp, ne zaman ihtiyacım olsa yardımına koşan sevgili arkadaşım Met. Müh. Simay YANIK'a çok teşekkür ederim.

Hayatta iyi bir dostu sahip olmanın ne kadar büyük bir ayrıcalık olduğunu bana her zaman ve koşulda hissettiren, hayatı daha güzel kılan sevgili arkadaşlarım Kimya Yük. Müh. Burcu ÜSTÜN, Yusuf YAŞARBAŞ ve Makine Müh. Sergen GÜLER'e teşekkürlerimi sunarım.

Bir ailenin nasıl olması gerektiğini, zor zamanlarda her şeye rağmen sevginin nasıl galip geldiğini bana gösteren, sonsuz sabır ve sevgilerini benden esirgemeyen biricik annem Semra ÖZER, rol modelim, canım babam Ülkü ÖZER ve canım kardeşim Jeo. Müh. Ozan ÖZER'e varlıkları için sonsuz teşekkür ederim.

43774 kodlu lisansüstü projemi destekleyen İTÜ BAP birimine teşekkür ederim.

Ağustos 2023

Osman Can ÖZER
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xxi
1.GİRİŞ	1
2.TEORİK BİLGİLER.....	3
2.1 Nadir Toprak Metallerinin Tarihçesi	3
2.2 Nadir Toprak Elementlerinin Tanımı ve Genel Özellikleri	6
2.3 Nadir Toprak Elementlerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	7
2.3.1 Nadir Toprak Elementlerin grup olarak ve metalik yapıda gösterdikleri tipik eğilimleri.....	8
2.3.2 Kimyasal maddelerde reaksiyon (Reaktivite)	15
3. NADİR TOPRAKLARIN CEVHER MİNERALLERİ VE BAŞLICA MADEN YATAKLARI	19
3.1 Monazit	21
3.2 Bastnazit.....	21
3.3 Ksenotim	22
4. NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN KULLANIM ALANLARI.....	23
5. NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN ÜRETİMİ	27
5.1 Nadir Toprak Metallerinin Eldesinde Kullanılan Yöntemler.....	30
5.1.1 Metalotermik redüksiyon	30
5.1.2 Ergimiş tuz elektrolizi ve özellikleri	32
5.1.3 Nadir toprak metallerinin ergimiş florür tuzları ile eldesi	37
5.1.3.1 Nadir toprak oksitlerinin ergimiş florürler içerisindeki çözünürlüğü ve katot malzemesinin belirlenmesi amacıyla elektrokimyasal davranış üzerine yapılan çalışmalar.....	41
5.1.3.2 Nadir toprak oksitlerinin ergimiş florürleri içerisindeki çözünürlüğünü etkileyen parametreler	46
5.1.4 Nadir toprak metallerinin ergimiş klorür tuzları ile eldesi.....	53
5.1.4.1 Nadir toprak oksitlerinin ergimiş klorürler içerisindeki çözünürlüğü (Potansiyel (E) – pO^{2-} diyagramları).....	55
5.1.4.2 Nadir toprak oksit-klorürlü elektrolit E- pO^{2-} diyagramı çalışmaları .	59
5.1.4.3 Klorürlü elektrolitlerde nadir toprak klorürlerinin elektrokimyasal davranışları ile ilgili yapılan çalışmalar	61
5.1.5 Elektrolitik deoksidasyon (FFC-Cambridge) yöntemi.....	63

5.1.5.1 Nadir toprak metallerinin eldesinde FFC-Cambridge yöntemi ile ilgili yapılmış çalışmalar.....	65
6. TEZ KONUSUNUN GEREKÇESİ ve AMACI.....	67
7. DENEYSEL PROSEDÜR	69
7.1 Deneylerin Yapılışı ve Kullanılan Cihaz ve Malzemeler.....	69
8. DENEYSEL SONUÇLAR.....	71
8.1 Ergimiş Tuz Sisteminde Temel Malzeme Seçimi	71
8.2 Ergimiş Tuz Elektrolizi ile Metalik Lantan Üretim Deneyleri	83
8.2.1 ETE ile metalik lantan üretim verimliliğine akım yoğunluğu ve elektroliz süresinin etkisi.....	83
8.2.2 ETE ile metalik lantan üretim verimliliğine banyo bileşiminin ve $Me_I Cl_2$ - $Me_{II} Cl_2/Me_V Cl_3$ oranının etkisi	92
8.2.3 ETE ile metalik lantan üretim verimliliğine banyo sıcaklığının etkisi.....	95
9. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	99
KAYNAKLAR.....	103
ÖZGEÇMİŞ.....	111

KISALTMALAR

3PI	: Three Phase Interline (Üç faz sınırı)
ANTE	: Ağır Nadir Toprak Elementleri
EDS	: Enerji Dağılımı Prensipli Elementel Analiz Ünitesi
ETE	: Ergimiş Tuz Elektrolizi
FCC	: Akışkan Katalitik Kırma
FFC	: Fray, Farthing, Chen Prosesi
HNTE	: Hafif Nadir Toprak Elementleri
Ln	: Lantanit
MX_n	: Metal Halojenür
NTE	: Nadir Toprak Elementleri
NTEF₃	: Nadir Toprak Elementleri Florürleri
NTO	: Nadir Toprak Oksitleri
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
T_{erg}	: Ergime Sıcaklığı
XRD	: X-Işını Difraksiyonu
YSZME	: İtiryum ile Stabilize Edilmiş Zirkonyum Elektrot



SEMBOLLER

ΔH	: Entalpi Değişimi
GPa	: Gigapaskal
S	: Çözünürlük
K	: Denge Sabiti
a	: Aktivite
γ	: Aktivite Katsayı
ΔG	: Gibbs Serbest Enerji Değişimi
E	: Potansiyel
T	: Sıcaklık
R	: Gaz Sabiti
F	: Faraday Sabiti (96485 C/mol)
pO^{2-}	: Oksijen Aktivitesi
i	: Akım (amper)
R	: Direnç
η	: Aşırı Potansiyel
Ω	: İyonik İletkenlik
e^-	: Elektron
E	: Potansiyel
$^{\circ}C$	: Derece Celcius
V	: Volt
n	: Elektron Sayısı
t	: Süre
Me	: Metal



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: La^{3+} iyonlarının tipik renkleri [18].	14
Çizelge 3.1: Önemli NTE mineralleri [5].	20
Çizelge 3.2: Dünya’da NTE üretimi yapılan sahalarda [5,21].	21
Çizelge 3.3: Ticari öneme sahip NTE minerallerinin kimyasal bileşimi [23].	22
Çizelge 5.1: Nadir toprak metalleri ve bileşiklerinin ergime ve kaynama noktaları [7].	38
Çizelge 5.2: Nadir toprak metalleri ve alaşımlarının ergimiş tuz elektrolizi ile sentezindeki parametreler (Akım verimliliği değerleri endüstriyel verilerden alınmıştır.) [7,14].	39
Çizelge 5.3: Şekil 5(b)'deki veriler için doğrusal uyumluluk parametreleri [30].	48
Çizelge 5.4: NTEF_3 ergime sıcaklıkları ve NTEF_3 -LiF ikili sistemlerinin ötektik sıcaklıkları [30].	53
Çizelge 5.5: Alt klorür ve florürlerin ergime ve kaynama sıcaklıkları [7].	55
Çizelge 7.1: Kullanılan cihazların marka ve modelleri.	69
Çizelge 8.1: Ergimiş tuz elektrolizi ile metalik lantan üretiminde ergimiş tuz banyosu bileşenlerinin ve katot malzemesinin belirlenmesinde yapılan deneyler.	72
Çizelge 8.2: Lantan metalinin kimyasal bileşimi [1000 mA/cm^2 akım yoğunluğu, 120 dk. elektroliz süresi, 1020°C banyo sıcaklığı].	81
Çizelge 8.3: ETE ile metalik lantan üretim verimliliğine akım yoğunluğu ve elektroliz süresinin etkisinin incelenmesinde kullanılan deney grupları.	83
Çizelge 8.4: Potanın tabanında çökelmiş elektrolitin (sol) ve döküldükten sonra katılaştıran elektrolitin (sağ) kimyasal bileşimi [1020°C banyo sıcaklığı, 120 dk. elektroliz süresi].	86
Çizelge 8.5: ETE ile metalik lantan üretim verimliliğine banyo bileşiminin ve Me_ICl_2 - $\text{Me}_{II}\text{Cl}_2$ / Me_VCl_3 oranının etkisi.	92
Çizelge 8.6: ETE ile metalik lantan üretim verimliliğine banyo sıcaklığının etkisi.	95



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Nadir toprak elementlerinin tarihçesinin şematik diyagramı [1].....	5
Şekil 2.2: Periyodik tabloda NTE'lerin gösterimi [5].....	6
Şekil 2.3: (a) NTE'lerin göreceli bollukları, (b) Bolluk-Atom numarası ilişkisi [16,17].	7
Şekil 2.4: (a) Atom numarası-Etkili iyon yarıçapı [8], (b) f orbital etkisi [8] ve (c) Lantanit daralması görsel sunumu.	9
Şekil 2.5: (a) Lantanitlerin metalik yarıçapı ve (b) L'ye karşılık çizilmiş metalik yarıçaplar [2].	10
Şekil 2.6: Lantanit metallerinin buharlaşma entalpisi [2].....	11
Şekil 2.7: Lantanitlerin ilk dört iyonlaşma enerjilerindeki eğilimler [2].....	12
Şekil 2.8: İki değerlikli Eu ve Yb'nin, anormal davranış gösteren metalik lantanitlerin ergime noktası [9].	13
Şekil 2.9: Frekans ve dalga boyu aralığı [9].	14
Şekil 2.10: Ln^{3+} iyonlarının hidrasyon entalpileri [9].	17
Şekil 3.1: (a) Monazit, Iveland Setesdal, Norveç, (b) Bastnazit, Mountain Pass, Kaliforniya ve (c) Ksenotim, Madagaskar [8].	22
Şekil 5.1: NTE üretim şeması [12].	28
Şekil 5.2: Yao Lung tesisi NTE-Metal/Alaşım üretim şeması [24].....	29
Şekil 5.3: (a) Sm biriktirilen bir endüstriyel fırın taslağı ve (b) Buhardan biriktirilen dendritik Sm metali [9].	31
Şekil 5.4: (a) Gadolinyum florürün kalsiyum redüksiyonu için fırın taslağı ve (b) Metal termal redüksiyonun genel şekli [9,26].....	32
Şekil 5.5: Ergimiş tuz ile elektro-kazanım için basit bir elektrolitik hücre [27].	33
Şekil 5.6: 1273 K'de nadir toprak oksitlerinin standart parçalanma potansiyelleri [7].	40
Şekil 5.7: 673 -1673 K sıcaklık aralığında nadir toprak florürleri ve seçilmiş florür tuzlarının standart parçalanma potansiyelleri [7,14].	40
Şekil 5.8: Nadir toprak oksitlerin ergimiş florürlerdeki çözünürlükleri [30].	45
Şekil 5.9: Nadir toprak oksitlerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ergimiş florürlerdeki çözünürlüğü [30].	47
Şekil 5.10: NTF_3 içeriğinin fonksiyonu olarak ergimiş florürlerde NTO'ların çözünürlüğü [30].	50
Şekil 5.11: Florozirkonat eriyiklerinde lantanit oksitlerin çözünürlükleri [30].....	51
Şekil 5.12: Nd_2O_3 'ün LiF - NdF_3 - MF_2 (M=Mg, Ba) eriyiklerindeki çözünürlüğü [30].	52
Şekil 5.13: NdF_3 - LiF - BaF_2 üçlü sistemi faz diyagramı [46].	53
Şekil 5.14: 673 -1673 K sıcaklık aralığında nadir toprak klorürleri ve seçilmiş klorür tuzlarının standart parçalanma potansiyelleri [7].	54

Şekil 5.15: Ergimiş NaCl – 2CsCl banyosunda 600 °C’de lantan için çizilmiş potansiyel – pO^{2-} diyagramı [7].	56
Şekil 5.16: Ergimiş NaCl – 2CsCl banyosunda 600 °C’de lantan için çizilmiş potansiyel – pO^{2-} diyagramı (anot ve katot reaksiyonları, Na ve Cs’nin parçalanma potansiyelleri ile birlikte) [7]	58
Şekil 5.17: Üç fazlı ara yüzey mekanizması [66].	65
Şekil 7.1: Ergimiş tuz elektrolizi deneylerinde kullanılan deney düzeneğinin şematik çizimi.	70
Şekil 8.1: Kapalı atmosferde, florür esaslı elektrolitler ile gerçekleştirilecek ETE sistemi.	72
Şekil 8.2: (a) Lantanın 723 K’de LiCl-KCl ötektiğinde E – pO^{2-} diyagramı [53], (b) LiCl - KCl - La_2O_3 ’ün akım - zaman grafiği [980 °C banyo sıcaklığı, Anot = Grafit çubuk, Katot = Grafit pota, Hücre Voltajı = 2,9 V].	74
Şekil 8.3: $Me_I Cl_2$ - $Me_{III} Cl$ - $Me_{IV} Cl$ - $Me_{VIII} Cl$ - La_2O_3 - $Me_V Cl_3$ ’ün akım - zaman grafiği [1000 °C banyo sıcaklığı, Anot=Grafit çubuk, Katot=Grafit pota, Hücre voltajı=3 V].	76
Şekil 8.4: (a) 30x, (b) 50x, (c) 100x büyütme oranlarında elektrolitten alınan optik mikroskobu görüntüleri.	76
Şekil 8.5: (a) 20x, (b) 50x büyütme oranlarında La-Al alaşımının optik mikroskobu görüntüsü.	77
Şekil 8.6: (a) 1000x büyütme geri saçılan elektronlardan oluşturulmuş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü, (b) Al – La ikili faz diyagramı ve (c) EDS analizi sonucu.	78
Şekil 8.7: (a) 200x, (b) 500x büyütme oranlarında Y-Al alaşımının optik mikroskobu görüntüsü.	79
Şekil 8.8: (a) 1000x büyütme geri saçılan elektronlardan oluşturulmuş taramalı elektron mikroskobu görüntüsü, (b) Al – Y ikili faz diyagramı ve (c) EDS analizi sonucu.	79
Şekil 8.9: $Me_I Cl_2$ ile $Me_I Cl_2$ – $Me_{II} Cl_2$ banyosunun viskozite karşılaştırılması.	81
Şekil 8.10: Potansiyel – Zaman Grafiği [%16,55 $Me_I Cl_2$ - %16,55 $Me_{II} Cl_2$ - %3,45 $Me_{III} Cl$ - %3,45 $Me_{IV} Cl$ - %50 $Me_V Cl_3$ - %10 $Me_{VI} F_2$ banyo bileşimi, 1000 mA/cm ² akım yoğunluğu, 1020 °C banyo sıcaklığı, 120 dk. elektroliz süresi].	82
Şekil 8.11: 500 – 750 – 1000 mA/cm ² akım yoğunluklarında gerçekleştirilen ETE deneylerinin katodik akım verimliliği – akım yoğunluğu grafiği [%16,55 $Me_I Cl_2$ - %16,55 $Me_{II} Cl_2$ - %3,45 $Me_{III} Cl$ - %3,45 $Me_{IV} Cl$ - %50 $Me_V Cl_3$ - %10 $Me_{VI} F_2$ banyo bileşimi, 1020 °C banyo sıcaklığı, 120 dk. elektroliz süresi].	84
Şekil 8.12: Potanın tabanında çökelen elektrolit.	86
Şekil 8.13: Akım yoğunluğu ile deneysel ve teorik lantan kazanımı değişimi [%16,55 $Me_I Cl_2$ - %16,55 $Me_{II} Cl_2$ - %3,45 $Me_{III} Cl$ - %3,45 $Me_{IV} Cl$ - %50 $Me_V Cl_3$ - %10 $Me_{VI} F_2$ banyo bileşimi, 1020 °C banyo sıcaklığı, 120 dk. elektroliz süresi].	87
Şekil 8.14: Potansiyel – Zaman grafiklerinin karşılaştırılması (a) 1000 mA/cm ² , (b) 750 mA/cm ² , (c) 500 mA/cm ² [%16,55 $Me_I Cl_2$ - %16,55 $Me_{II} Cl_2$ - %3,45 $Me_{III} Cl$ - %3,45 $Me_{IV} Cl$ - %50 $Me_V Cl_3$ - %10 $Me_{VI} F_2$ banyo bileşimi, 1020 °C banyo sıcaklığı, 120 dk. elektroliz süresi].	88
Şekil 8.15: 500 mA/cm ² akım yoğunluğunda gerçekleştirilen ETE deneylerinin katodik akım verimliliği – elektroliz süresi grafiği [%16,55 $Me_I Cl_2$ - %16,55 $Me_{II} Cl_2$ - %3,45 $Me_{III} Cl$ - %3,45 $Me_{IV} Cl$ - %50 $Me_V Cl_3$ - %10	

Mev _{VI} F ₂ banyo bileşimi, 1020 °C banyo sıcaklığı, 120 dk. elektroliz süresi].	89
Şekil 8.16: Elektroliz süresi ile deneysel ve teorik lantan kazanımı değişimi [%16,55 Me _I Cl ₂ - %16,55 Me _{II} Cl ₂ - %3,45 Me _{III} Cl - %3,45 Me _{IV} Cl - %50 Me _V Cl ₃ - %10 Mev _{VI} F ₂ banyo bileşimi, 1020 °C banyo sıcaklığı, 120 dk. elektroliz süresi].	90
Şekil 8.17: 250 – 500 – 750 mA/cm ² akım yoğunluklarındaki gerçekleştirilen ETE deneylerinin katodik akım verimliliği – akım yoğunluğu grafiği [%16,55 Me _I Cl ₂ - %16,55 Me _{II} Cl ₂ - %3,45 Me _{III} Cl - %3,45 Me _{IV} Cl - %50 Me _V Cl ₃ - %10 Mev _{VI} F ₂ , banyo bileşimi, 1020 °C banyo sıcaklığı, 90 dk. elektroliz süresi].	91
Şekil 8.18: Akım yoğunluğu ile deneysel ve teorik lantan kazanımı değişimi [%16,55 Me _I Cl ₂ - %16,55 Me _{II} Cl ₂ - %3,45 Me _{III} Cl - %3,45 Me _{IV} Cl - %50 Me _V Cl ₃ - %10 Mev _{VI} F ₂ banyo bileşimi, 1020 °C banyo sıcaklığı, 90 dk. elektroliz süresi].	92
Şekil 8.19: Me _I Cl ₂ , Me _{II} Cl ₂ ve Me _I Cl ₂ – Me _{II} Cl ₂ ana elektrolitleri ile gerçekleştirilen ETE deneylerinin katodik akım verimliliklerinin karşılaştırılması [500 mA/cm ² akım yoğunluğu, 1020 °C banyo sıcaklığı, 90 dk. elektroliz süresi].	93
Şekil 8.20: Me _I Cl ₂ , Me _{II} Cl ₂ , Me _I Cl ₂ – Me _{II} Cl ₂ /Mev _{VI} Cl ₃ (%50 ve %85,5) elektrolitleri ile gerçekleştirilen ETE deneylerinin katodik akım verimliliklerinin karşılaştırılması [500 mA/cm ² akım yoğunluğu, 1020 °C banyo sıcaklığı, 90 dk. elektroliz süresi].	95
Şekil 8.21: 1020 °C - 1115 °C - 1160 °C banyo sıcaklığında gerçekleştirilen ETE deneylerinin katodik akım verimliliği – sıcaklık grafiği [%16,55 Me _I Cl ₂ - %16,55 Me _{II} Cl ₂ - %3,45 Me _{III} Cl - %3,45 Me _{IV} Cl - %50 Me _V Cl ₃ - %10 Mev _{VI} F ₂ banyo bileşimi, 500 mA/cm ² akım yoğunluğu, 120 dk. elektroliz süresi].	97
Şekil 8.22: İdeal koşullarda üretilen metalik lantanın x-ışını analizi [%16,55 Me _I Cl ₂ - %16,55 Me _{II} Cl ₂ - %3,45 Me _{III} Cl - %3,45 Me _{IV} Cl - %50 Me _V Cl ₃ - %10 Mev _{VI} F ₂ , 500 mA/cm ² akım yoğunluğu, 1020 °C banyo sıcaklığı, 90 dk. elektroliz süresi].	98
Şekil 8.23: İdeal koşullarda a) üretilen metalik lantanın SEM görüntüsü, b) üretilen metalik lantan [%16,55 Me _I Cl ₂ - %16,55 Me _{II} Cl ₂ - %3,45 Me _{III} Cl - %3,45 Me _{IV} Cl - %50 Me _V Cl ₃ - %10 Mev _{VI} F ₂ , 500 mA/cm ² akım yoğunluğu, 1020 °C banyo sıcaklığı, 90 dk. elektroliz süresi].	98



**NADİR TOPRAK ELEMENT OKSİTLERİNDEN ERGİMİŞ TUZ
ELEKTROLİZİ YÖNTEMİYLE NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN
SENTEZİ
ÖZET**

Nadir toprak elementleri (NTE), atom numaraları 57 ile 71 arasındaki toplam 15 element (lantanit grubu, Ln) ve 3B grubunda yer alan skandiyum ve itriyum olmak üzere periyodik tablodaki 17 elementi tanımlamaktadır. Son derece benzer atomik yapı, iyon yarıçapı ve elektron konfigürasyonuna sahip olmaları nedeniyle çok benzer kimyasal, fiziksel ve metalurjik davranışlar göstermektedirler. Nadir cevher yataklarının sayısının sınırlı olmasına karşın elementlerin bolluğu fazladır. En yaygın nadir toprak elementi seryumdur (60 ppm) ve Dünya yer kabuğundaki 27.elementtir. 10 ppm kabuk bolluğuna sahip olan 37.element kurşundan daha fazla bolluğa sahiptir. Nadir toprak elementleri içerisinde en az yaygınlığa sahip olan 0,5 ppm kabuk bolluğuna sahip olan lutesyum, altına (0,0031 ppm) kıyasla yaklaşık iki yüz kat kabuk bolluğuna sahiptir. Bu nedenle, NTE'lerin 'nadir' olarak nitelendirilmesi zenginleştirme yöntemleri ile seçimli olarak birbirlerinden ayrılmasının ve saf halde elde edilmelerinin zorluğundan kaynaklanmaktadır.

Nadir toprak elementleri, lantanit grubu, skandiyum ve itriyum elementlerinden oluşmaktadır. Lantanitler, aktinit serisi ile benzerlik göstermesine rağmen, diğer elementlerden farklı atomik yapıya sahip özel bir element grubu oluşturmaktadırlar. Lantanit serisi boyunca benzer fizikler özellikler görülmektedir. Kristal bileşiklerde 3+ oksidasyon basamağına sahiptirler. Ancak, bazı NTE'ler 2+ ve 4+ oksidasyon basamağına sahiptirler. Bileşiklerindeki koordinasyon numaraları genellikle 6'dan büyüktür ve seri boyunca koordinasyon sayısı azalmaktadır. Oksijen ve flor gibi güçlü elektronegatif elementler ile bağ oluşturmaktadır.

Nadir toprak elementleri elektron konfigürasyonlarına bağlı olarak eşsiz özelliklere sahiptir. Genel olarak artan atom numarası ile her bir atomun dış elektron kabuğuna bir elektron daha eklenmekte ve böylece atomik çap büyümektedir. Lantanitler için artan atom numarası ile eklenen yeni elektron sadece en dış elektron kabuğuna değil aynı zamanda daha içerde yer alan 4f orbitallerini doldurmaktadır. 4f orbitallerinin zayıf koruyucu etkisi nedeniyle, etkili nükleer yük, lantanit serisi boyunca artış göstermektedir. Bu da iyon yarıçapının seri boyunca kademeli olarak azalmasına neden olmakta ve lantanit daralması olarak adlandırılmaktadır.

Nadir toprak elementlerinin temel olarak dört farklı yatak oluşumundan söz edilmektedir. Bu yatak türleri karbonit, alkali-volkanik, iyon adsorpsiyon killer ve plaser yatak olarak sınıflandırılabilir. Mineral oluşumuna göre hafif nadir toprak elementleri, Seryum grubu, loparit, bastnazit, parisit, monazit, eshipit ve ortit minerallerinde bulunurken, ağır nadir toprak elementleri, İttriyum grubu, itriyoparisit, samarskit, priyorit, ksenotim, gadolinit gibi minerallerde yer alabilmektedir. Dünya'da

ticari üretimin %95'i bastnazit, monazit ve ksenotim minerallerinden gerçekleştirilmektedir.

Modern toplumda insanların karşılaştığı birçok teknolojik ürün, nadir toprak elementleri ile yakından ilişkilidir. Nadir toprak elementleri, örneğin, metalik formda kalıcı mıknatıs alaşımlarında, şarj edilebilir pil elektrotlarında ve magnezyum alaşımlarında, oksitler olarak parlatma tozlarında, katalizörlerde, camlarda, lüminesans ve optik malzemelerde, florür, nitrat, fosfat ve diğer bileşikler olarak floresan lambalar, ışık yayan elektrotlar vb. gibi geniş bir kullanım alanına sahiptirler.

Nadir toprak elementleri genel olarak klasik ekstraktif metalurjik prensiplere uygun olarak üretilmektedirler. Ancak, grup olarak hareket etme eğilimleri üretimde hidrometalurjik çözümlendirmeyi takiben çok adımlı işlemler silsilesini zorunlu kılmaktadır. Nadir toprak metallerinin üretimi genelleştirildiğinde cevher/minerallerin elde edildiği madencilik adımını fiziksel zenginleştirme işlemleri ve kavurma, liç gibi kimyasal işlemler takip etmektedir. Solvent ekstraksiyonu gibi yöntemlerle gerçekleştirilen ayırma adımını ise son adım olarak NTE oksitlerinin metallere redüksiyonu ve saflaştırılmaları takip etmektedir.

Nadir toprak elementlerinin çoğu, ara hammadde olarak kullanımları nedeniyle saf nadir toprak metali üretimini zorunlu kılmaktadır. Nadir toprak metali üretimindeki yöntemler metalotermik redüksiyon ve yüksek sıcaklıkta ergimiş tuz elektrolizi olarak ikiye ayrılmaktadır. Nadir toprak elementlerinin Ca, La ve Ce gibi aktif metal redüksiyon ajanları tarafından yüksek sıcaklıklarda metallere redüksiyonunu metalotermik redüksiyon ifade etmektedir. Sm, Eu, Yb ve Tm'un orta derecede ergime noktası ve göreceli olarak yüksek buhar basıncına sahip olması nedeniyle metalotermik redüksiyonlarda reaktan olarak göreceli olarak düşük buhar basıncına sahip olmaları nedeniyle redüksiyon/biriktirme ürününü kirletmeyen La veya Ce kullanılmaktadır. Kesintili üretim süreci, yüksek çalışma sıcaklıkları nedeniyle yüksek enerji tüketimi ve genellikle elektrolitik olarak üretilen nadir toprak metallerinden daha yüksek safsızlık konsantrasyonu gibi dezavantajları nedeniyle metalotermik redüksiyon yerine ergimiş tuz elektrolizi tercih edilmektedir.

Ergimiz tuz elektro-kazanımında amaç elektrolitik ekstraksiyon yoluyla ergimiş tuz elektrolitinde çözülmüş bir metal bileşiğinden metali saf veya yarı saf formda elde etmektir. Bir elektrolitik proste kullanılacak herhangi bir ergimiş tuz solventi düşük buhar basıncı, düşük ergime noktası, yüksek elektriksel iletkenlik, düşük viskozite, yüksek parçalanma potansiyeli, düşük korozyon, kolay saflaştırılabilirlik, çevreyi kirletmeme ve düşük maliyet gibi özelliklere sahip olmalıdır.

Ergimiş tuz elektrolizinde kullanılan en yaygın tuzlar klorürler, florürler ve klorür-florür karışımlarıdır. Klorürler daha düşük çalışma sıcaklığı, daha fazla sayıda elektrot ve pota seçeneği sunmaktadır. Klorürlü elektrolitlerin dezavantajları klorürlerin nem ile reaksiyona girmesi, bazılarının higroskopik, bazılarının ergimeye/çözünmeye eğilimli olması ve diğerlerinin ise hidroliz ile parçalanmasıdır. Florürler, nemle daha az reaktif olma avantajına sahiptir. Ayrıca, oksitleri doğrudan çözebilmeleri nedeniyle florlama prosesinin gerekliliğini ortadan kaldırmaktadır. Oksit esaslı bir hücre beslemesinin kullanılması proses akış şemasını basitleştirerek sermaye ve işletme maliyetlerini azaltmaktadır. Ancak, florürler hücre malzemelerinin seçimini ciddi bir şekilde sınırlandıran daha yüksek ergime noktaları ve daha yüksek korozyon özelliklerine sahiptirler. Diğer bir dezavantajları ise, refrakter metal oksitlerin florürlerdeki düşük çözünürlüğüdür.

Bu tez kapsamında, florür esaslı elektrolitler içerisinde nadir toprak oksitlerinin çözünürlüklerinin molce %3'ten düşük olması, klorür esaslı elektrolitler ile gerçekleştirilen ETE sistemlerinin, florür esaslı elektrolitler ile gerçekleştirilen ETE sistemlerine göre maliyetinin düşük oluşu, grafit anot kullanımı sonucunda düşük anodik akım yoğunluklarında CO₂, daha yüksek anodik akım yoğunluklarında ise elektrolitteki florür türlerinin grafit anot ile reaksiyona girmesi sonucu kapalı atmosferde gerçekleştirilecek ETE için son derece tehlike oluşturan sera gazlarının (CF₄ ve C₂F₆ gibi perflorokarbonlar) emisyonu gibi dezavantajları nedeniyle klorür esaslı elektrolitler ile nadir toprak metallerinin üretimi üzerine çalışılmıştır.

Bu tez çalışmasının amacı, literatürde yer almayan iki farklı metal klorür ile gerçekleştirilecek ETE ile metalik NTE üretim olanaklarının incelenmesi ve akım yoğunluğu, elektroliz süresi, banyo sıcaklığı, banyo bileşimi gibi ETE parametrelerinin nadir toprak metali üretim verimliliği üzerine etkilerinin incelenmesidir.





SYNTHESIS OF RARE EARTH ELEMENTS FROM RARE EARTH OXIDES BY MOLTEN SALT ELECTROLYSIS

SUMMARY

Rare earth elements (REEs) define a total of 17 elements on the periodic table, including 15 elements between atomic numbers 57 and 71 (known as the lanthanide group, Ln), as well as scandium and yttrium from Group 3B. Due to their highly similar atomic structure, ion radius, and electron configuration, they exhibit closely related chemical, physical, and metallurgical behaviors. Although the number of rare ore deposits is limited, the abundance of these elements is considerable. The most abundant rare earth element is cerium (60 ppm), which is the 27th element in the Earth's crust. Even the 37th element, with an abundance of 10 ppm, surpasses the abundance of lead. Among the rare earth elements, lutetium has the lowest occurrence with a crustal abundance of 0.5 ppm, which is approximately two hundred times the abundance of gold (0.0031 ppm). Therefore, the classification of REEs as "rare" stems from the difficulty of separating and obtaining them in pure form through enrichment methods.

Rare earth elements consist of the lanthanide group, scandium, and yttrium. Although they share similarities with the actinide series, lanthanides form a distinct group of elements with unique atomic structures. Similar physical properties are observed throughout the lanthanide series. They exhibit a 3+ oxidation state in crystal compounds. However, some REEs can have 2+ and 4+ oxidation states. The coordination numbers in their compounds are generally greater than 6, with a decreasing trend along the series. They form bonds with highly electronegative elements such as oxygen and fluorine.

Rare earth elements exhibit distinctive properties based on their electron configurations. Generally, as atomic number increases, each atom acquires an additional electron in its outer electron shell, resulting in an expansion of atomic radius. In the case of lanthanides, the added electrons not only occupy the outer electron shell but also fill the 4f orbitals situated deeper inside. Due to the weak shielding effect of the 4f orbitals, the effective nuclear charge progressively increases across the lanthanide series. Consequently, this leads to a gradual reduction in ionic radius throughout the series, commonly referred to as the lanthanide contraction.

Rare earth elements are primarily associated with four types of ore deposits: carbonatites, alkali volcanic, ion adsorption clays, and placer deposits. Light rare earth elements are typically found in minerals such as cerium group minerals, loparite, bastnasite, parisite, monazite, xenotime, and orthite, whereas heavy rare earth elements can be found in minerals such as yttrium group minerals, yttrio-parisite, samarskite, pryorite, xenotime, and gadolinite. Commercial production of rare earth elements predominantly relies on bastnasite, monazite, and xenotime minerals, which collectively account for 95% of global production.

Rare earth elements play a critical role in numerous technological products that are essential to modern society. However, their applications extend beyond those directly visible to individuals. Rare earth elements find widespread utilization in various fields, including metallic permanent magnet alloys, rechargeable battery electrodes, magnesium alloys, polishing powders (as oxides), catalysts, glasses, luminescent and optical materials, fluorescent lamps, light-emitting electrodes, and more.

The synthesis of rare earth elements generally adheres to classical extractive metallurgical principles. However, their tendency to exhibit collective behavior necessitates a multi-step process following hydrometallurgical dissolution during production. The generalized production of rare earth metals involves mining to obtain ores/minerals, followed by physical enrichment processes and chemical processes such as roasting and leaching. Subsequently, separation is achieved through methods like solvent extraction, after which the rare earth oxide is reduced and purified to obtain metals.

The processing of concentrates containing rare earth elements (REEs) not only eliminates impurities but also allows for the enhancement of the REE oxide concentrate, reaching approximately 90% purity. Physically enriched concentrates are typically subjected to pyrometallurgical and/or hydrometallurgical processes, including heat treatment, followed by leaching, precipitation, solvent extraction, and ion exchange, in order to acquire REE value.

The recovery of REEs from aqueous solutions presents several challenges due to the significant similarity in their physical and chemical properties. The commercial value of REE oxides relies on the purity and quality of the compound, which is contingent upon the effective separation of each element. Hence, in the context of recovering pure REEs from leach solutions, separation processes take advantage of the differences in the basicity and formation of species in the aqueous phase through selective oxidation/reduction, fractional precipitation, crystallization, ion exchange, and solvent extraction operations.

For half of the rare earth elements, the synthesis requires the generation of pure rare earth metal as an intermediate product. Rare earth metal synthesis methods can be classified into two categories: metallothermic reduction and molten salt electrolysis at high temperatures. Metallothermic reduction entails the reduction of rare earth elements into their metallic forms through a high-temperature process employing potent metal reducing agents, such as calcium, lanthanum, and cerium. Lanthanum or cerium is used in metallothermic reduction processes for elements like samarium, europium, ytterbium, and thulium due to their moderately high melting points and relatively high vapor pressures, which can't contaminate the reduction/accumulation product. Molten salt electrolysis are preferred over intermittent production processes of rare earth metals due to the disadvantages of high energy consumption resulting from high operating temperatures and higher impurity concentrations.

Molten salt electrolysis encompasses the primary aim of securing the extraction of a metal in either its pure or partially purified state, accomplished via electrolytic processes conducted within a molten salt electrolyte medium harboring dissolved metal compounds. The chosen molten salt solvent in an electrolytic process should possess characteristics such as low vapor pressure, low melting point, high electrical conductivity, low viscosity, high decomposition potential, low corrosiveness, ease of purification, non-polluting nature, and economic viability.

The most commonly employed salts in molten salt electrolysis are chlorides, fluorides, and chloride-fluoride mixtures. Chlorides offer lower operating temperatures and more options for electrodes and cells. However, chloride electrolytes have disadvantages such as reactivity with moisture, hygroscopicity, susceptibility to melting/dissolving, and vulnerability to decomposition through hydrolysis. Fluorides have the advantage of being less reactive with moisture and eliminating the need for a fluorination process as they can directly dissolve oxides. Employing an oxide-based cell feed stream serves to streamline the delineation of procedural steps, resulting in a reduction in both initial investment outlays and ongoing operational expenditures. However, it is imperative to acknowledge that the elevated melting thresholds and heightened proclivity for corrosive behavior exhibited by fluorides substantially curtail the spectrum of viable selections pertaining to cell materials. Additionally, refractory metal oxides have low solubility in fluorides.

This thesis focuses on the production of rare earth metals using chloride-based electrolytes due to the drawbacks associated with fluoride-based electrolytes, such as the low solubility of rare earth oxides in fluoride electrolytes less than 3 mol%, lower cost of systems employing chloride-based electrolytes compared to those employing fluoride-based electrolytes, emission of hazardous greenhouse gases such as CO₂ at low anodic current densities, at higher anodic current densities CF₄ and C₂F₆ through the reaction of fluoride species in the electrolyte with graphite anodes.

The main objective of this thesis study is to investigate the possibilities of synthesis metallic rare earth elements through molten salt electrolysis using two different metal chlorides not previously addressed in the literature. Within this context, the effects of molten salt electrolysis parameters such as current density, electrolysis duration, bath temperature, etc. on the efficiency of rare earth metal production will be also examined in detail.



1. GİRİŞ

Nadir toprak elementleri (NTE) ilk olarak 1788 keşfedilmiş olmalarına rağmen 1960'lara kadar gündelik hayatımızda nadiren kullanılmışlardır. Toplum, üretkenlik ve teknolojiadaki gelişmelerle birlikte 1960'lardan itibaren gündelik hayatımızda NTE uygulamaları gittikçe artış göstermiş ve bu nedenle küresel NTE üretimi ve tüketimi sonraki yıllarda önemli bir artış göstermiştir. Günümüzde NTE'ler, otomasyon destekli ve sıvı katalizör sistemleri, metalurji, tıbbi bilimler, yüksek teknoloji sektörleri, temiz enerji girişimleri ve askeri savunma sistemleri gibi çeşitli disiplinlerde yaygın biçimde kullanılmaktadır. Ek olarak, rüzgar enerjisi türbinleri, elektrikli araçlar, enerji verimli aydınlatma ve katalitik dönüştürücüler gibi hızla gelişen temiz teknoloji alanlarında, NTE'ler vazgeçilmez bir rol üstlenmektedirler.

Ergimiş tuz elektrolizi (ETE), çeşitli metallerin cevherlerinden ekstraksiyonunu sağlayan önemli bir teknolojidir. Elektrolit olarak yüksek sıcaklıkta ergimiş tuzların kullanıldığı ETE, endüstride uzun yıllardır kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıktaki ergimiş tuzların, düşük viskozite, yüksek iyonik iletkenlik, elektro-aktif türler için yüksek çözünürlük, geniş bir potansiyel pencerede elektro-kimyasal kararlılık ve çok hızlı elektro-kimyasal kinetik gibi özellikleri verimli, seçimli ve ölçeklenebilir endüstriyel metal ekstraksiyonu için çok önem taşımaktadır. Bu nedenle ETE, birçok metalde olduğu gibi nadir toprak metallerinin de ticari üretimi için tercih edilen bir yol olmuştur.

Nadir toprak metallerinin üretim yöntemlerinden biri olan metalotermik redüksiyon yönteminin kesintili üretim süreci, yüksek çalışma sıcaklıkları nedeniyle yüksek enerji tüketimi ve ETE ile üretilen nadir toprak metallerinden daha yüksek safsızlık konsantrasyonu gibi dezavantajları, nadir toprak metallerinin üretiminde kullanımlarını sınırlandırmaktadır.

Nadir toprak metallerinin ETE ile üretimi florür esaslı ve klorür esaslı olmak üzere iki tür elektrolit ile gerçekleştirilmektedir. Florür esaslı elektrolitler ile gerçekleştirilen ETE'de nadir toprak oksitlerinin düşük çözünürlüğü, grafit anot kullanımı sonucunda CO₂, perflorokarbon (PFC: CF₄ ve C₂F₆) gibi sera gazlarının emisyonunun

gerçekleşmesi ve klorür esaslı ETE'ye kıyasla daha yüksek maliyet gibi problemler ile karşılaşilmektedir.

Bu tez çalışmasında, florür esaslı elektrolitler ile gerçekleştirilen ETE'nin dezavantajları ve mevcut klorür esaslı elektrolitler ile elde edilen düşük akım verimlilikleri nedeniyle, literatürde yer almayan klorür esaslı bir elektrolit bileşimi kullanılarak ETE gerçekleştirilmiş ve nadir toprak metallerinin üretim olanakları incelenmiştir. Tez çalışmasında banyo bileşimi, akım yoğunluğu, elektroliz süresi ve banyo sıcaklığı gibi ETE parametrelerinin nadir toprak metali üretim olanakları üzerindeki etkisi deneysel olarak ortaya konmuştur.



2. TEORİK BİLGİLER

2.1 Nadir Toprak Metallerinin Tarihçesi

Keşfedilen ilk nadir toprak minerali olan ‘gadolinit’, seryum, itriyum, demir, silisyum ve diğer elementlerden oluşan bir silikat mineralidir. Ağır ve siyah mineral ilk olarak İsveç’in Ytterby köyündeki bir taş ocağında Carl Arrhenius tarafından 1787 yılında keşfedilmiş ve ‘iterbit’ olarak adlandırılmıştır. Keşfedilen bu mineral 1794 yılında Finli kimyager Johan Gadolin tarafından analiz edilmiş ve Gadolin, iterbitten yeni bir toprak olan, günümüzde ise itriyum oksit olarak bildiğimiz itriyayı (Y_2O_3) ayırmıştır. Gadolin’in bu keşfi İsveçli Anders G. Ekeberg tarafından doğrulanmış ve ‘gadolinit’ olarak yeniden adlandırılmıştır [1–3]. İtriyumun saf ve temel formda elde edilmemiş olmasına rağmen, Gadolin’in bu ayırması ilk nadir toprağın keşfini temsil etmektedir [1,2].

Ytterby’de gadolinit keşfinden 1751 yılında İsveç’te Rydderhyatten yakınlarındaki Bastnäsgrube madeninde A.F. Cronstedt tarafından daha sonra bilinmeyen bir toprak içerdiği gösterilen bir başka mineral keşfedilmiştir. Bu mineral İsveç’te J.J. Berzelius ve Wilhelm Hisinger tarafından ve bağımsız olarak Almanya’da M.H. Klaproth tarafından incelenmiş ve eş zamanlı olarak, 1804 yılında mineralde yeni bir elementin keşfini bildirmişlerdir. Klaproth toprakları hala bir element olarak görürken, Berzelius ve Hisinger ise toprağın yeni bir elementin oksidi olduğunu belirtmişler ve elemente 1801 yılında keşfedilen asteroit Ceres’ten sonra ‘seryum’ adını vermişlerdir. Seryum içeren minerallere ‘serit (cerite)’ adı verilmiştir [1].

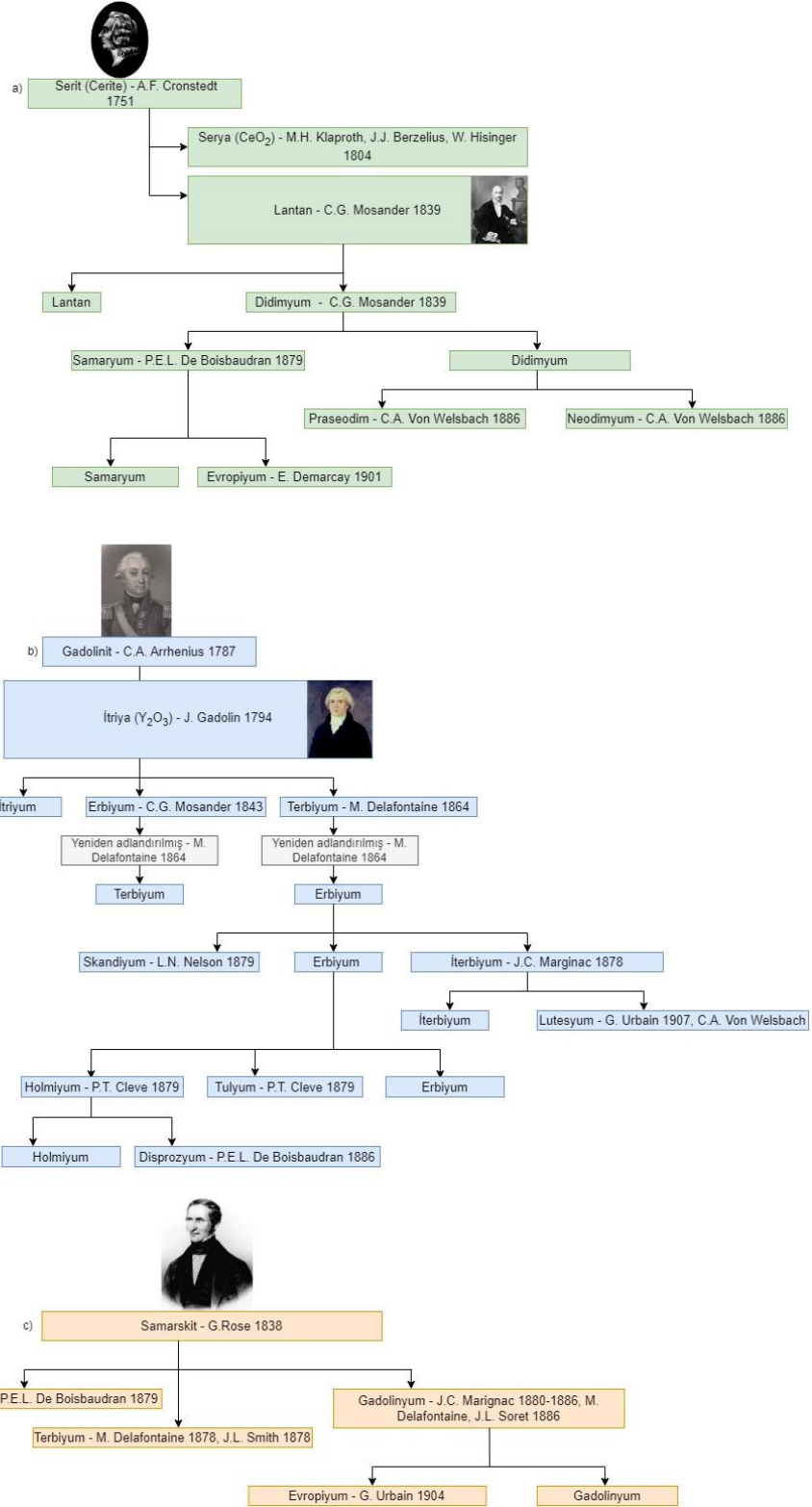
Bilim adamlarının benzer özelliklere sahip itriya ve serya (CeO_2) da bulunan diğer elementleri keşfetmesi 30 yılı aşkın bir zaman almıştır. Berzelius’un iş arkadaşlarından biri olan Carl Gustaf Mosander, 1839 yılında nitrati ısıtıp, ürünü nitrik asitte çözerek seryayı ayırmış ve çözünür tuzun oksidine ‘lanthana’ adını vermiştir. Berzelius, Mosander’e yeni element için lanthanum (lantan) adını önermiştir. Mosander, kendisi tarafından ayrılan lantanın saf bir element olmadığına, ancak başka bir yeni element içerebileceğine inanmıştır. Deneylerine devam ederek, 1842’de bu yeni elementi tespit

etmeyi başarmış ve yeni elemente ‘didimyum’ adını vermiştir. Seritte bulunan didimyum elementi bazı deneylerde lantanı, bazı deneylerde ise seryumu takip etmiştir. Bu nedenle adını, seryum mineralinde seryum ve lantana ikiz olarak eşlik ettiğini belirtmek için ikizler anlamına gelen Yunanca ‘didymos’ kelimesinden almıştır [1,3].

Mosander 1943 yılında gadolinitte iki yeni elementten bahsetmiş ve onlara erbiyum ile terbiyum adını vermiştir. 1850'lerden başlayarak, yeni elementlerin varlığını belirlemek ve doğrulamak için yeni bir analitik yardımcı olan spektral analiz kullanılmaya başlanmıştır. 1864'te, Amerikalı bir kimyager olan Marc Delafontaine, itriyum, terbiyum ve erbiyumun varlığını kesin olarak kanıtlamak ve doğrulamak için spektroanalitik tanımlamayı kullanmıştır. Mosander tarafından terbiyum ve erbiyum için verilen isimleri muhtemelen istemeden değiştirmiştir ve o zamandan beri değiştirilen isimler varlığını sürdürmektedir.

1879'da yeni element samaryum, Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran tarafından ham mineral ‘samarskit’ten ayrılmıştır. 1904 yılında, evropiyum da Fransız kimyager Georges Urbain tarafından gadolinyumdan ayrılmıştır.

1905'te Carl Auer von Welsbach, Marignac'ın iterbiyumunun muhtemelen yeni elementler içerdiğinden bahsetmiştir. İki yıl sonra şüphesini destekleyen deneysel sonuçlar yayınlamış ve iterbiyumun iki elementten oluştuğunu belirtmiştir. Neredeyse aynı zamanda Urbain, iterbiyumun ‘neoiterbiyum’ ve ‘lutesyum’ adını verdiği iki elementten oluştuğunu da bildirmiştir. Ve zamanla iterbiyum (neoiterbiyum için) ve lutesyum adı kullanılmaya devam etmiştir. Doğal olarak oluşan nadir toprak elementlerinin bir asrı aşkın süredir devam eden keşif hikâyesi Şekil 2.1’de görüleceği üzere lutesyumun keşfiyle birlikte sona ermiştir [1,3].



Şekil 2.1: Nadir toprak elementlerinin tarihçesinin şematik diyagramı [1].

2.2 Nadir Toprak Elementlerinin Tanımı ve Genel Özellikleri

Nadir toprak elementleri (NTE'ler), atom numaraları 57 (La) ile 71 (Lu) arasındaki toplam 15 element (lantanit grubu) ve 3B grubunda yer alan skandiyum ve itriyum olmak üzere periyodik tabloda toplam 17 elementi tanımlamaktadır [1,2,12–14,4–11]. Son derece benzer atomik yapı, iyon yarıçapı ve elektron konfigürasyonuna sahip olmaları nedeniyle çok benzer kimyasal, fiziksel ve metalurjik davranışlar göstermektedirler [4]. Nadir toprak elementleri Şekil 2.2'de görüleceği üzere hafif nadir toprak elementleri (HNTE) ve ağır nadir toprak elementleri (ANTE) olarak iki gruba ayrılmaktadır.

The periodic table shows the following elements highlighted for rare earth elements (NTE):

- HNTE (Light Rare Earth Elements):** Scandium (Sc), Yttrium (Y), and Lanthanum (La) through Lutetium (Lu).
- ANTE (Heavy Rare Earth Elements):** Cerium (Ce) through Europium (Eu).

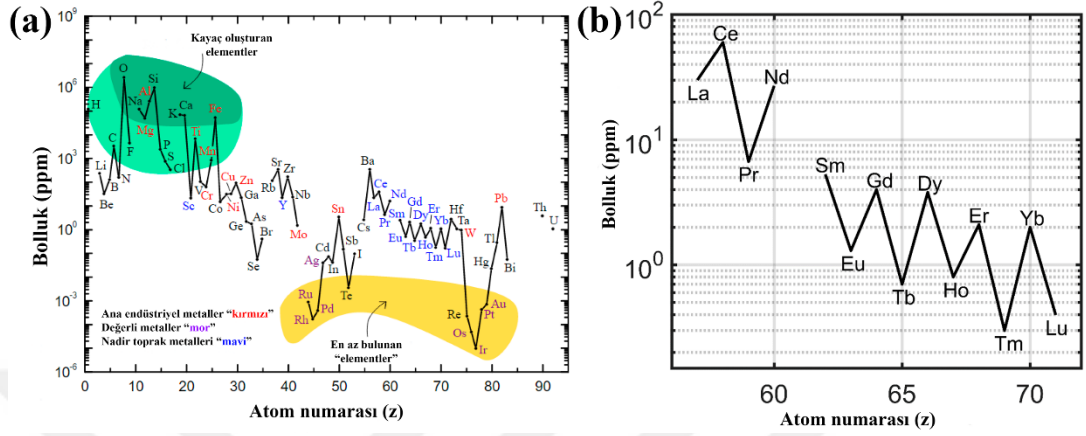
The table also shows the following elements highlighted for other groups:

- 3B Group:** Scandium (Sc), Yttrium (Y), and Lanthanum (La) through Lutetium (Lu).
- 13-18 Groups:** Boron (B), Carbon (C), Nitrogen (N), Oxygen (O), Fluorine (F), Neon (Ne), Aluminum (Al), Silicon (Si), Phosphorus (P), Sulfur (S), Chlorine (Cl), Argon (Ar), Gallium (Ga), Germanium (Ge), Arsenic (As), Selenium (Se), Bromine (Br), Krypton (Kr), Indium (In), Tin (Sn), Antimony (Sb), Tellurium (Te), Iodine (I), Xenon (Xe), Thallium (Tl), Lead (Pb), Bismuth (Bi), Polonium (Po), Astatine (At), Francium (Fr), Radium (Ra), Actinium (Ac), Thorium (Th), Protactinium (Pa), Uranium (U), Neptunium (Np), Plutonium (Pu), Americium (Am), Curium (Cm), Berkelium (Bk), Californium (Cf), Einsteinium (Es), Fermium (Fm), Mendelevium (Md), Nobelium (No), and Lawrencium (Lr).

Şekil 2.2: Periyodik tabloda NTE'lerin gösterimi [5].

Yer kabuğunda toplam kütleinin %99'unu oluşturan 12 element (O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti, H, Mn ve P) bulunmaktadır. Kalan bütün elementler %1'lik kısımda yer almaktadır. Ve bu %1'lik kısımda Şekil 2.3a'da görüleceği üzere nadir toprak elementleri de yer almaktadır [6]. Nadir toprak elementlerinin bolluğu oldukça fazla olmasına rağmen cevher yataklarının sayısı sınırlıdır. En yaygın nadir toprak elementi seryumdur. Kabuk bolluğu 60 ppm olup Dünya'nın yerkabuğundaki 27. elementtir. 10 ppm kabuk bolluğuna sahip olan 37. element kurşundan daha fazla bolluğa sahiptir [8]. Rudnick ve Gao'nun [15] 2003 yılında yaptıkları araştırmaya göre Ce yer kabuğunda Li kadar bulunmaktadır. En az yaygınlığa sahip nadir toprak elementlerinden biri olup 0,5 ppm kabuk bolluğuna sahip olan lutesyum, altına (0,0031

ppm) kıyasla yaklaşık 200 kat daha fazla kabuk bolluğuna sahiptir [16]. Bu nedenle bu elementlerin ‘nadir’ olarak nitelendirilmesi, zenginleştirme yöntemleriyle seçimli olarak birbirlerinden ayrılmasının ve saf halde elde edilmelerinin zorluğundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 2.3: (a) NTE'lerin göreceli bollukları, (b) Bolluk-Atom numarası ilişkisi [16,17].

Nadir toprak elementlerinde Şekil 2.3b'de görüleceği üzere Oddo-Harkins kuralından kaynaklanan, çift atom numarasına sahip elementlerin tek atom numarasına sahip elementlerden daha fazla bolluğa sahip olduğunu belirten bir testere dişi modeli görülmektedir. Örneğin çift atom numarasına sahip olan seryum ($Z=58$), tek atom numarasına sahip lantan ($Z=57$) ve praseodim ($Z=59$)'den daha fazla bulunmaktadır [8,16,17].

2.3 Nadir Toprak Elementlerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Nadir toprak elementleri, lantanit grubu, skandiyum ve itriyum elementlerinden oluşmaktadır. Lantanitler (Ln), diğer elementlerden farklı atomik yapıya sahip özel bir element grubu oluşturmalarına rağmen aktinit serisi ile benzerlik göstermektedir. Lantanitler, atom numarası 57 ile 71 arasında bir grup elementten oluşmakta ve tüm bu elementler lantana çok benzerlik göstermesi nedeniyle lantanit olarak adlandırılmaktadır. Lantanit serisi özellikleri:

- Seri boyunca ($La \Rightarrow Lu$) fiziksel özelliklerinde benzerlik göstermektedirler.
- Kristal bileşiklerde genellikle 3+ oksidasyon basamağına sahiptirler. Ancak, bazı nadir toprak elementleri 2+ ve 4+ oksidasyon basamağına sahip olabilmektedir.

- Bileşiklerindeki koordinasyon numaraları genellikle 6'dan büyüktür.
- Seri boyunca koordinasyon sayısı azalmaktadır.
- Tercihen oksijen ve flor gibi güçlü elektronegatif elementler ile bağ oluşturlar.

Nadir toprak elementlerinin ortak özellikleri ise aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Nadir toprak elementleri gümüş, gümüşümsü-beyaz veya gri metallerdir.
- Metaller yüksek parlaklığa sahiptir, ancak havada kolayca kararmaktadırlar.
- Metaller yüksek elektrik iletkenliğine sahiptir.
- Nadir toprak elementleri arasında çözünürlük ve kompleks oluşumu açısından çok küçük farklılıklar bulunmaktadır.
- Nadir toprak metalleri minerallerde doğal olarak birlikte bulunmaktadır.
- Nadir toprak elementleri, 3+ oksidasyon basamağında genellikle metalik olmayan yapılarda bulunmaktadır.

Nadir toprak elementlerinin bu benzerlikleri elektron konfigürasyonu ile açıklanmaktadır.

2.3.1 Nadir Toprak Elementlerin grup olarak ve metalik yapıda gösterdikleri tipik eğilimleri

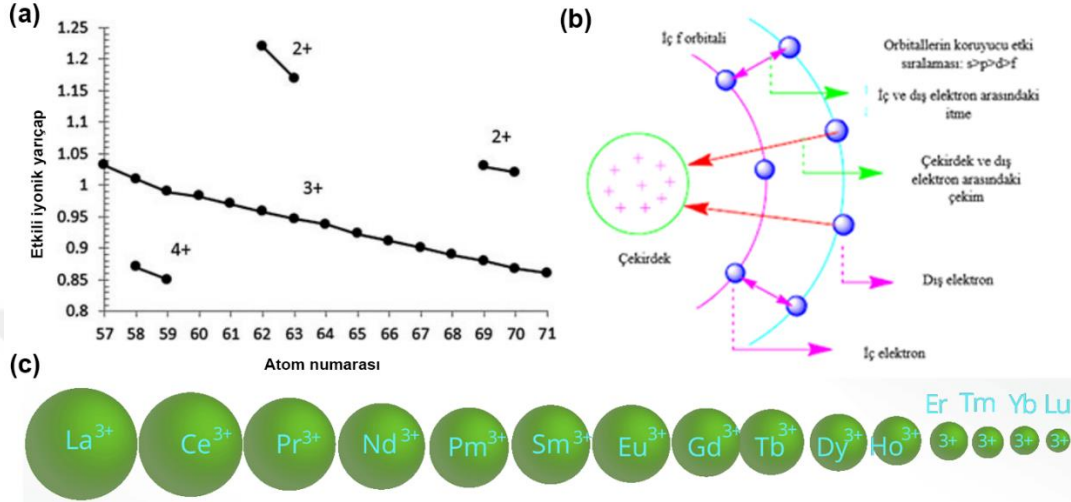
Lantanit daralması

Periyodik tablonun tüm sıralarında, değerlik elektronlarının birbirlerini kusurlu bir şekilde nükleer yükten korumaları nedeniyle periyodik tabloda soldan sağa doğru gidildikçe nükleer yükte bir artış meydana gelmektedir. Lantanitlerin, seri boyunca f orbitallerinin bu kusurlu karşılıklı korumasının bir sonucu olarak atom ve iyon yarıçaplarında bir daralma meydana gelmektedir. Bu kümülatif etki, seride 14 element olması nedeniyle periyodik tablonun diğer sıralarına göre daha belirgin olmaktadır [2,8].

Genel olarak, artan atom numarası ile her bir atomun dış elektron kabuğuna bir elektron daha eklenmekte ve böylece atomik çap büyümektedir. Lantanitler için artan atom numarası ile eklenen yeni elektron sadece en dış elektron kabuğuna değil aynı zamanda daha içerde yer alan 4f orbitallerini doldurmaktadır. 4f orbitallerinin zayıf koruyucu etkisi nedeniyle, etkili nükleer yük, lantanit serisi boyunca artış göstermektedir. Bu da iyon yarıçapının La^{3+} 'dan Lu^{3+} 'ya Şekil 2.4a'da görüleceği üzere kademeli olarak azalmasına neden olmaktadır [17].

Bir elektronun çekirdeğine bağlanma enerjisinin kütlesi ile orantılı olması nedeniyle lantanitlerin elektronları daha güçlü bir şekilde bağlanmaktadır. Bunun sonucunda

iyon boyutu, nükleer yük ve yörünge penetrasyonu (bir orbitaldeki elektronların çekirdeğe olan yakınlığı olarak tanımlanmaktadır (Şekil 2.4b). Bir elektronun penetrasyonu ne kadar büyükse, daha az koruma ve dolayısıyla daha büyük bir etkin nükleer yük ile karşılaşmaktadır.) artışları nedeniyle beklenenden daha güçlü bir şekilde küçülmektedir [2,8].



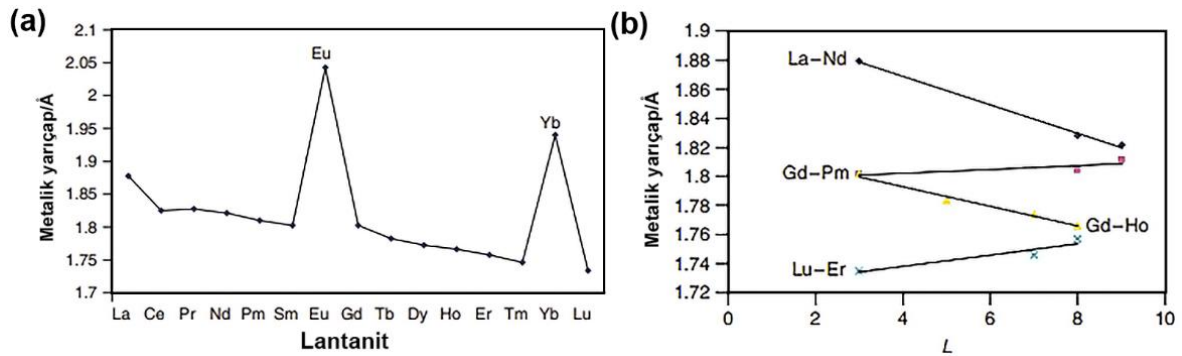
Şekil 2.4: (a) Atom numarası-Etkili iyon yarıçapı [8], (b) f orbital etkisi [8] ve (c) Lantanit daralması görsel sunumu.

Metalik yarıçap

Periyodik tablodaki f bloğu elementleri, en uzun, sürekli element sırasını oluşturmaktadır. Metaller, hepsi için kararlı oksidasyon basamağı olan 3+ nedeniyle kimyasal olarak birbirlerine çok benzer özellikler göstermektedirler. Aralarındaki tek fark, temel olarak iyonların boyutlarındaki küçük kademeli artıştan kaynaklanmaktadır. Lantanitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki eğilimler, genellikle belirli bir özelliğin atom numarasının bir fonksiyonu (atom numarası (Z) - grafikleri) olarak görülmektedir. Artan yük yoğunluğu/azalan iyon yarıçapı açısından bu tür grafiklerin yapısal kolaylığı ve yorumlanması, bu grafikleri lantanit serisindeki eğilimleri analiz etmenin en popüler yolu haline getirmiştir. Pek çok eğilim, Z – grafikleri açısından kolayca rasyonelize edilebilirken, birçok özelliğin genellikle eğilimlerde önemli düzensizliklerle birlikte, lantanit serisi boyunca Z ile tutarlı doğrusal bir ilişki göstermediği kaydedilmiştir. Bu etki dörtlü etki, gadolinyum kırılması ve iç seri periyodikliği gibi çeşitli şekillerde adlandırılmıştır. Bu özelliklerin temel basamak toplam yörünge açıl momentum sayısı olan L ile kolerasyonları, çoğunlukla atom numarası ile olan kolerasyondan daha iyi bir ilişki vermektedir.

Ortaya çıkan grafiksel gösterimlerdeki görsel görünümünden dolayı yan yatmış W – grafikleri olarak adlandırılmaktadırlar. Bu grafikler, çoğunlukla dört elementten oluşan grupları içeren dört lineer bölgeyi göstermekte ve tetratlar olarak adlandırılmaktadır. Bu grafiklerdeki eğilimler genellikle atom numarası veya etkili nükleer yükteki değişikliklerden kaynaklandığı şeklinde kolayca yorumlanabilmektedir [2].

Metallerin çoğu, iletim bandında üç elektron bulunan $4f^n$ konfigürasyonlu kafeste Ln^{3+} iyonlarına sahiptir. Katı metallerde atom yarıçaplarının değişimi Şekil 2.4c’de gösterilmiştir. Etkili nükleer yükteki artış, artan atom numarası ile beklenen kademeli düşüşü göstermektedir. Eu ve Yb için anormal derece yüksek görünen değerler, Eu^{2+} yarı dolu $4f^7$ ve Yb^{2+} için tam dolu $4f^{14}$ elektron konfigürasyonları ile ilişkili, kararlılık ile sonuçlanan metal kafeste daha büyük iki değerlikli iyonların varlığından kaynaklanmaktadır. Aynı kristal yapıya sahip (Hekzagonal sıkı paketlenme) metallere türetilen metalik yarıçaplar L’ye karşı çizildiğinde, sonuçlar Şekil 2.5a-b’de görüleceği üzere dört çizgiden oluşmaktadır. (Ce –Yüzey merkezli kübik, Eu – Hacim merkezli kübik, Yb – Yüzey merkezli kübik, farklı kristal yapıları sahip olduğundan Ce, Eu ve Yb noktaları dahil edilmemiştir.) Her bir tetrat içerisinde artan etkili nükleer yük ile yarıçaptaki azalma eğilimi görülmektedir. Örneğin, La-Nd ve Gd-Ho yarıçapta bir azalma gösterirken, Gd-Pm ve Lu-Er çizgileri pozitif bir eğime sahiptir [2].



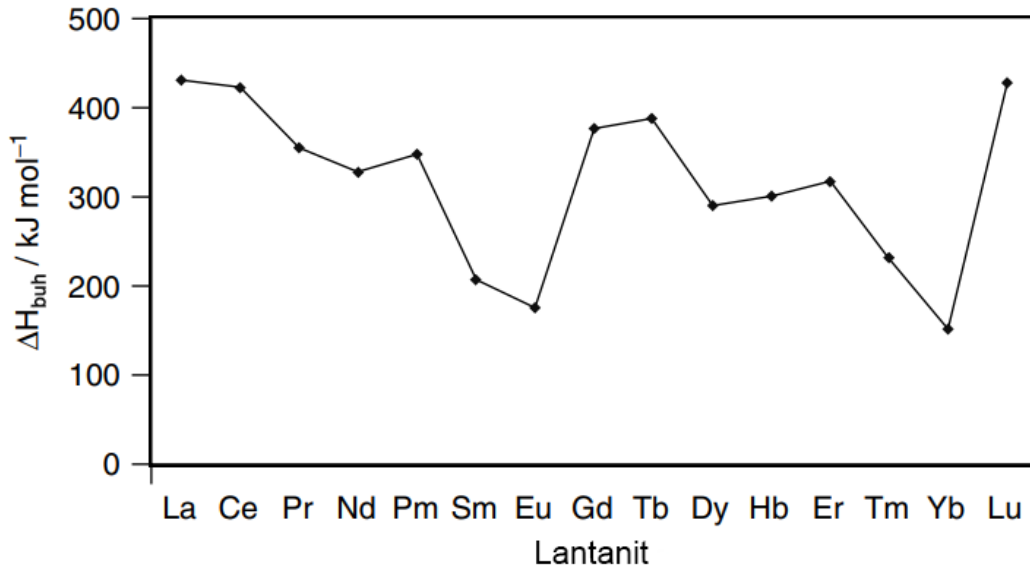
Şekil 2.5: (a) Lantanitlerin metalik yarıçapı ve (b) L’ye karşılık çizilmiş metalik yarıçaplar [2].

Metallerin buharlaşma entalpisi

Metallerin buharlaşma entalpisi ($\Delta H_{\text{buharlaşma}}$) [$Ln_{(s)} \rightarrow Ln_{(g)}$] prosesini ifade etmektedir. Buharlaşma entalpileri ile lantanitlerin oksidasyon basamaklarının kararlılığı arasında bir etkileşim vardır. Lantanit serisi boyunca $\Delta H_{\text{buharlaşma}}$ değişimleri Şekil 2.6’da

gösterilmiştir. La'dan Eu'ya düşüşün genel eğilimi, Gd'den Lu'ya tekrarlanmaktadır. Bu eğilim, artan atom numarası ile 4f elektronlarının giderek daha güçlü bağ yapmasıyla ilişkilendirilebilmektedir. Bu durum da metallerin iletim bandına geçişlerini daha az elverişli hale getirmekte ve metal içerisindeki kohezyon kuvvetlerini azaltmaktadır.

Eu ve Yb için minimum, Sm ve Tm için düşük olan değerler, genellikle iletim bandındaki lantanit iyonu ve elektronlar arasında daha zayıf bağ yapmaya yol açan metalik kafesteki Ln^{2+} 'nin varlığıyla ilişkilidir. Eğilimdeki düzensizlikler, üretilen atomik lantanitlerin enerjilerindeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Enerjileri farklı olduğu için, atomların elektron konfigürasyonları da farklı olmaktadır. Bunlar dikkate alındığında, atom numarasının bir fonksiyonu olarak düzgün bir eğilim bulunmamaktadır.

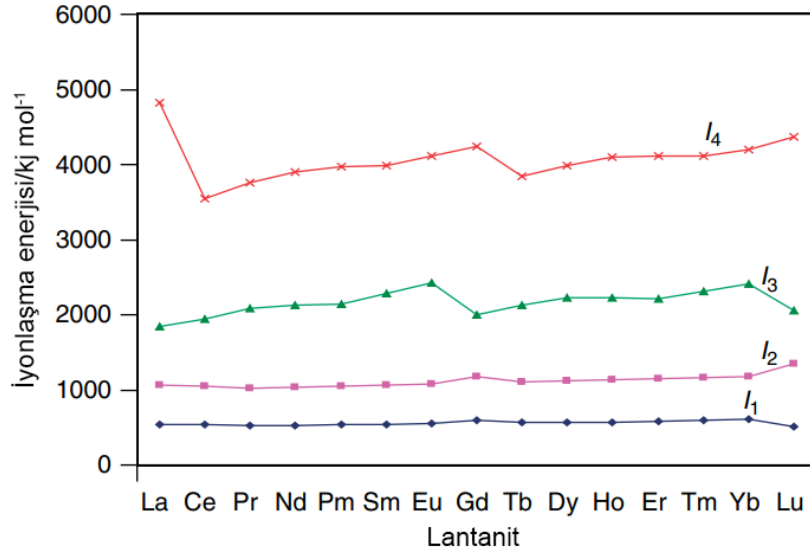


Şekil 2.6: Lantanit metallerinin buharlaşma entalpisi [2].

Metallerin iyonlaşma enerjisi

İyonlaşma enerjilerinin büyüklüğü, çeşitli oksidasyon basamaklarının oluşum kolaylığı üzerinde gözle görünür bir etkiye sahiptir. Kimyasal öneme sahip olan iyonlaşma enerjileri için olan eğilimler Şekil 2.7'de gösterilmiştir. Bu eğilimler, artan atom numarası ile iyonlaşma enerjisinde beklenen artışı göstermektedir. Eğilimdeki kırılmalar, dolu ve yarı dolu 4f orbitalleri ile ilişkili, kararlı elektron konfigürasyonlarının bir sonucudur. Bunlar, Eu^{2+} için yarı dolu $4f^7$ ve Yb^{2+} için tam dolu $4f^{14}$ orbitallerinin kaybindan kaynaklanan yüksek değerlerin, bu metallerden 2+ oksidasyon basamağının oluşumunu açıklanmasına yardımcı olan, üçüncü iyonlaşma

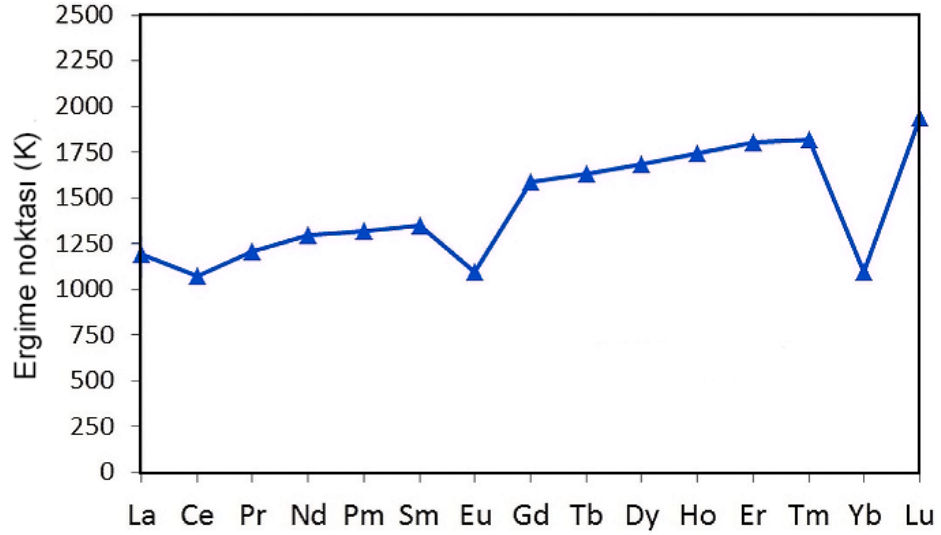
enerjileri için özellikle önemlidir. Gd ve Lu'daki düşük değerler, Ln^{3+} oluşumunda elde edilen $4f^7$ ve $4f^{14}$ konfigürasyonundan kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde I_4 'te bulunan yerel minimum değerler, Ce^{4+} için $4f^0$ ve Tb^{4+} için $4f^7$ konfigürasyonlarının oluşumundan kaynaklanmaktadır. Gd'deki tepe noktası Gd^{3+} 'dan Gd^{4+} 'ya giderken göreceli olarak daha az istenen $4f^7 \Rightarrow 4f^6$ değişikliğinden kaynaklanmaktadır [2].



Şekil 2.7: Lantanitlerin ilk dört iyonlaşma enerjilerindeki eğilimler [2].

Metallerin ergime sıcaklıkları

Nadir toprak metallerinin bağ yapması, Ln^{3+} katyonik çekirdekler ile $3N$ (N = atom sayısı) delokalize değerlik elektronları arasındaki güçlü etkileşimin bir sonucudur. Eu ve Yb bu durum için iki istinadır. Eu $4f^7$, Yb ise $4f^{14}$ elektron yapısını stabilize etmek için sadece iki elektron vermektedirler. Bunun bir sonucu olarak Şekil 2.8'de gösterildiği üzere daha zayıf metalik bağ nedeniyle Eu ve Yb metalinin ergime noktası daha düşüktür. [9].



Şekil 2.8: İki değerlikli Eu ve Yb'nin, anormal davranış gösteren metalik lantanitlerin ergime noktası [9].

Özdirenç

Nadir toprak elementleri zayıf elektrik iletkenleridir. Nadir toprak elementleri arasında, oda sıcaklığı özdirençleri serinin merkezinde en yüksektir. Atmosferik basınçta nadir toprak elementleri arasında yalnızca lantan süper iletkendir. 20 GPa'lık yüksek bir basınçta lantan, bilinen en yüksek elementel süper iletken geçiş sıcaklıklarına (13 K) sahiptir. Bununla birlikte, belirli lantan esaslı seramik bileşimler, önemli süper iletken malzemelerdir [1].

Parlaklık (Lüminesans)

Bir cisim tarafından ışık yayılımı ısıdan kaynaklanabilmektedir. Örneğin, demir yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında kırmızı-sarı ışıdayabilmekte, buna akkorluk denmektedir. Lüminesans, ısıtmaya bağlı olmaksızın bir maddenin ışık yaymasıdır. Bu, bir tür soğuk-cisim ışımasıdır [8,18].

Lantanitler, ultraviyole (UV) den kızılötesi (NIR) ne kadar, Şekil 2.9'da gösterilen spektral aralıkta lüminesans göstermektedirler. Birçok lantanit iyonunun, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde benzersiz spektral özelliklere sahip olmaları farklı lüminesans renklere sahip olmaları ile sonuçlanmaktadır [8,18].

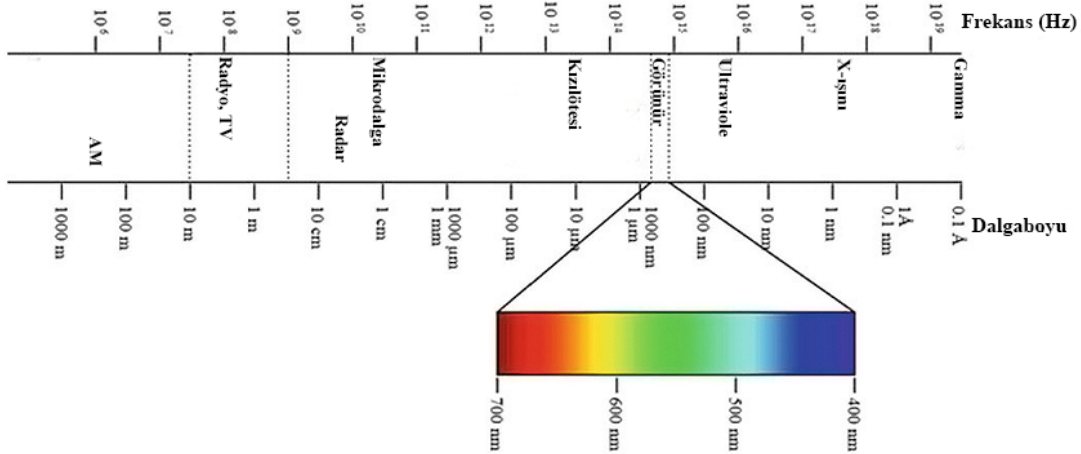
Lüminesans ile ilgili olarak en çok kullanılan lantanitler Eu ve Tb'dir. Eu-kırmızı ve Tb-yeşil yayımlara sahip olduğundan, tüm renklerin kırmızı, yeşil ve mavi kombinasyonları ile yeniden üretildiği katmanlı renk sentezinde uygulama alanı

bulmaktadırlar. Dy-sarı ve Sm-turuncu lüminesansları ile ilgili çekici olmakla birlikte yayınımları Eu ve Tb'den daha zayıftır [8,18].

Spektrumun kızılötesi kısmında en iyi lantanitler ise Yb, Er ve Nd'dir. Son olarak iki değerlikli Eu, görünür spektrumun mavi kısmında lüminesans sergilemektedir. Yayınım renkleri ve yoğunluklar Çizelge 2.1'de özetlenmiştir [8,18].

Çizelge 2.1: La^{3+} iyonlarının tipik renkleri [18].

Element	Görünür Lüminesans Rengi	Emisyon yoğunluğu
Eu^{3+}	Kırmızı ve kırmızı-turuncu	Güçlü
Tb^{3+}	Yeşil	Güçlü
Dy^{3+}	Sarı	Orta
Sm^{3+}	Turuncu-kırmızı	Orta
Pr^{3+}	Kırmızı	Zayıf
Er^{3+}	Yeşil	Zayıf
Ho^{3+}	Kırmızı	Zayıf
Tm^{3+}	Mavi	Zayıf

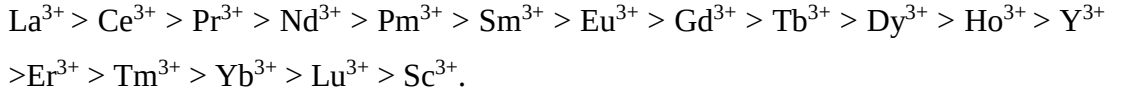


Şekil 2.9: Frekans ve dalga boyu aralığı [9].

Baziklik

Nadir toprak elementlerinin, lantanit daralması ile ilişkili olan iyon boyutları ile ilgili en önemli özelliklerinden biri baziklik. Baziklik, nadir toprak elementlerinin ekstraktif metalurjileri ile ilgili bazı önemli kimyasal özelliklerini belirlemektedir.

Baziklik, sulu çözeltide katyonların hidrolize olma derecesini, her türden tuzun bağlı çözünürlüğünü, ısıtıldığında oksi-anyon içeren tuzların parçalanma kolaylığını ve kompleks iyonlarının kararlılığını belirlemektedir. Bir baz, anyonları veya elektronları kaybetme eğilimindedir. Bu nedenle, anyon veya elektron için en az çekime sahip olan katyonlar en bazik, en güçlü çekime sahip olanlar ise en az bazik olarak kabul edilmektedir. Yalnızca boyut ilişkileri göz önüne alındığında, nadir toprak iyonları azalan baziklik sırasına göre aşağıdaki gibi düzenlenmektedir:



Nadir toprak elementlerinin birbirinden ayrılması için gerçekleştirilen ayırma proseslerinin çoğunun temeli baziklikteki farklılıklardan kaynaklanmaktadır [1].

2.3.2 Kimyasal maddelerde reaksiyon (Reaktivite)

Nadir toprak elementleri çok elektropozitifdir ve bunun sonucunda genellikle iyonik bileşikler oluşturmaktadırlar. Minerolojik olarak nadir toprak elementleri halojenürler, karbonatlar, fosfatlar, silikatlar, boratlar ve arsenatlar oluşturmakta ancak sülfidler oluşturmamaktadırlar [1,8]

Hava ve oksijen

Oda sıcaklığında tüm nadir toprak elementleri havadan aynı şekilde etkilenmezler. Ağır nadir toprak, özellikle evropiyum ve hafif nadir toprak elementlerinden lantan ve neodimyum olmak üzere çok çabuk kararma eğilimi göstermektedirler. Hava nemli olduğunda ve yüksek sıcaklıklarda oksidasyon daha da hızlı ilerlemektedir. Bağlı nem %1'den %75'e çıkarıldığında oksidasyon 10 kat artış göstermektedir. Nadir toprak elementlerinin oksitlerinin tümü aynı yapıya sahip olmamaları nedeniyle su buharı parçacığı ile temas halindeki taze metal yüzeyler üzerindeki bazı oksit kaplamalar, taze yüzeyleri açığa çıkarırken, diğerleri daha fazla oksidasyonu engelleyen kalıcı, sıkı bir tabaka oluşturmaktadır [1,8].

Azot

Nadir toprak elementleri ayrıca azota karşı güçlü bir afiniteye sahip olmaktadır. Nadir toprak elementlerinin mononitrürleri çok karardır. Ve kararlılık açısından Ti ve Zr ile karşılaştırılabilmektedir. Bununla birlikte, azot ile reaksiyon yavaş gerçekleşmektedir. Azot ile reaksiyonun görünür hızda ilerleyebilmesi için yüksek

sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır. Nitrürler, ayrıca yüzeyde kararlı bir tabaka oluşturarak daha fazla nitrasyonu engellemektedir. Azot ile katı çözelti oluşumu da mümkündür [1,8].

Karbon

Tüm nadir toprak elementleri kolaylıkla dikarbürler (NTEC_2) oluşturmaktadır. Nadir toprak elementlerinin birçoğu (La-Sm ve Gd-Ho) ayrıca seskikarbürleri (NTE_2C_3) oluşturmaktadır. Nadir toprak elementlerinde karbonun katı çözünürlüğü de kolaylıkla gerçekleşmektedir. Nadir toprak elementleri karbürleri ayrıca azot ve oksijen ile katı çözeltiler oluşturmaktadır [1,8].

Silisyum

Nadir toprak elementleri, silisyum ile silistler ve katı çözeltiler oluşturmaktadır. Silisitler ise genellikle disilisit (NTESi_2) şeklinde olmaktadır [1,8].

Asitler ve bazlar

Nadir toprak elementleri, seyreltik mineral asitlerinde kolayca çözünmektedir. Konsantre sülfürik asit (H_2SO_4) nadir element metalleri üzerinde daha küçük bir etkiye sahiptir. Metaller, HF ile bağlanmaya karşı direnç göstermektedir. Bu durum metal üzerinde ince bir NTEF_3 tabakasının oluşmasından ve daha fazla çözünmeyi engellemesinden kaynaklanmaktadır. Nadir toprak metalleri, sodyum hidroksit gibi güçlü bazlarla yavaş yavaş reaksiyona girmektedir. Amonyum hidroksit gibi zayıf bir baz ile reaksiyon vermemektedirler. Reaktivite eksikliği, metal yüzey üzerinde çözünmeyen bir nadir toprak hidroksit kaplamasının oluşumundan kaynaklanıyor olabilmektedir [1,8].

Refrakter metaller

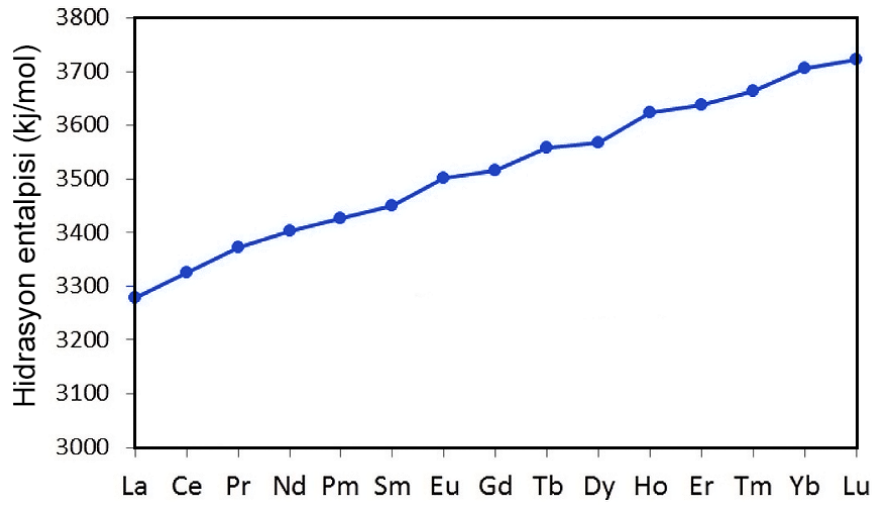
Niobyum, molibden, tantal ve tungsten, refrakter metaller olmaları nedeniyle sıvı nadir toprak metallerinin saldırısına karşı direnç göstermektedirler. Bu metaller, literatürde genellikle yüksek sıcaklıklarda sıvı nadir toprak metallerinde azalan çözünürlüklerine göre sıralanmaktadırlar. Tungstenin en az çözünme gösterirken aynı zamanda kırılgen olması ve en az çözünürlük gösteren en iyi ikinci metal olan tantalı kıyasla daha zayıf mekanik özelliklere sahip olması nedeniyle nadir toprak metallerinin saflaştırılmasında tantal potalar kullanılmaktadır [1,8].

Su

Nadir toprak elementlerinin su ile reaksiyonları, metale bağılı olarak değişiklik göstermektedir. Hafif nadir toprak elementleri su ile oda sıcaklığında yavaş, daha yüksek sıcaklıklarda ise daha güçlü bir şekilde reaksiyon verirken, ağır nadir toprak elementleri su ile çok yavaş reaksiyona girmektedir. Sulu sistemlerde, tipik olarak üç değerlikli nadir toprak elementleri güçlü iyonik karakter gösterirken, dört değerlikli seryum hem sulu çözeltilerde hem de katılarda kararlı olan tek tetrapozitif nadir toprak elementidir [1,8].

Nadir toprak elementlerinin klorürleri, bromürleri, nitratları, bromatları ve perklorat tuzlarının tümü suda çözünmekte, buharlaşmanın bir sonucu olarak kristalleşirken, tümü hidratlı kristal tuzları oluşturmaktadır [1,8].

Çözeltideki Ln^{3+} iyonlarının davranışı, boyutları tarafından kontrol edilmektedir. 3+ yüklü lantanit iyonlarının etrafındaki elektrik alan, boyut küçüldükçe artmaktadır. Sonuç olarak hidrasyon entalpileri, atom numarasının artışıyla Şekil 2.10'da görüleceği üzere artmaktadır. Bunun sonucu olarak Lu^{3+} 'nın kompleksleri La^{3+} 'dan daha kararlı olmaktadır [9].



Şekil 2.10: Ln^{3+} iyonlarının hidrasyon entalpileri [9].



3. NADİR TOPRAKLARIN CEVHER MİNERALLERİ VE BAŞLICA MADEN YATAKLARI

Nadir toprak elementlerinin temel olarak dört farklı yatak oluşumundan söz edilmektedir. Bu yatak türleri karbonit, alkali-volkanik, iyon adsorpsiyon killeri ve plaser yatak olarak sınıflandırılabilir. Hafif nadir toprak elementleri grubu mineraller karbonatit ve plaser tipli yataklarda yoğunlaşırken, alkali-volkanik kayalar ve iyon adsorpsiyon killeri ağır nadir toprak elementleri grubu bulunmaktadır [5,19]. Bu mineraller fosfat, karbonat, oksit ve silikat formlarında bulunabilmektedir. Nadir toprak elementlerinin 250’den fazla mineral yapısında yer aldığı bilinmektedir [1]. Mineral oluşumuna göre hafif nadir toprak elementleri, Seryum grubu, loparit, bastnazit, parisit, monazit, eshipit ve ortit minerallerinde bulunurken, ağır nadir toprak elementleri, İttriyum grubu, itriyoparisit, samarskit, priyorit, ksenotim, gadolinit gibi minerallerde yer alabilmektedir [5,20].

Dünya’da ticari üretimin %95’i bastnazit, monazit ve ksenotim minerallerinden gerçekleştirilmektedir. Çizelge 3.2’de ticari olarak üretim yapılan maden yatakları ve firma bilgileri verilmektedir. Ticari mineraller (Çizelge 3.3) ile önemli sayılan ve üretim olanakları araştırılan diğer mineraller de Çizelge 3.1’de kimyasal bileşim, nadir toprak oksit (NTO) içeriği ve cevher tipine göre gösterilmektedir.

Dünya’daki tüm yataklar göz önüne alındığında, 1972’de demir rezervi olarak keşfedilen ve Moğolistan’da bulunan Bayan Obo yatağı, günümüzde bilinen en büyük nadir toprak yataklanmasıdır. İkinci en büyük yatak ise Kaliforniya’da bulunan Mountain Pass yatağıdır [5,21].

Çizelge 3.1: Önemli NTE mineralleri [5].

Mineral Adı	Kimyasal Bileşimi	Cevher Tipi	NTO, %
Allanit	$(\text{Ca}, \text{NTE}, \text{Th})_2(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg})_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$	Silikat	28
Apatit	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	Fosfat	12
Bastnazit	$(\text{Ce}, \text{La})\text{FCO}_3$	Fluorokarbonat	75
Brannerit	$(\text{U}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Th}, \text{Y})_3\text{Ti}_5\text{O}_{16}$	Oksit	12
Serit	$\text{CaCe}_6\text{Si}_3\text{O}_{13}$	Silikat	70
Öksenit	$(\text{Y}, \text{Ca}, \text{Ce}, \text{U}, \text{T})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6$	Oksit	12
Fergusonit	$(\text{Y}, \text{Sr}, \text{Ce}, \text{U})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_2$	Oksit	46
Gadolinit	$\text{Be}_2\text{FeY}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$	Silikat	48
Fluoserit	CeF_3	Fluorür	70
Piroklor	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ce})_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$	Oksit	6
Samarskit	$(\text{Y}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Ca})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6$	Oksit	22
Ksenotim	YPO_4	Fosfat	62
Monazit	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Th}, \text{Y})\text{PO}_4$	Fosfat	65
Zirko	$(\text{Zr}, \text{Th}, \text{Y}, \text{Ce})\text{SiO}_4$	Silikat	-

Çizelge 3.2: Dünya’da NTE üretimi yapılan sahalar [5,21].

	Ülke	Maden Yatağı
Molycorp Inc.	ABD	Mountain Pass
Lynas Ltd.	Avustralya	Mount Weld
Avalon Rare Metals, Inc.	Kanada	Nechalacho (Thor Lake)
Alkaline Resources	Avustralya	Dubbo
Arafura Resources, Ltd.	Avustralya	Nolans Bore
Rare Element Resources, Ltd.	ABD	Bear Lodge (Bull Hill Zone)
Great Western Minerals Group, Ltd.	Kanada	Steenkampskraal
Greenland Minerals and Energy, Ltd.	Avustralya	Kvanefjeld
Quest Rare Minerals, Ltd.	Kanada	Strange Lake (B zone)
Tasman Metals, Ltd.	Kanada	Narra Karr
Stans Energy Carp.	Kanada	Kutessay II
Ucore Rare Metals, Inc.	Kanada	Bokan (Dotson)

3.1 Monazit

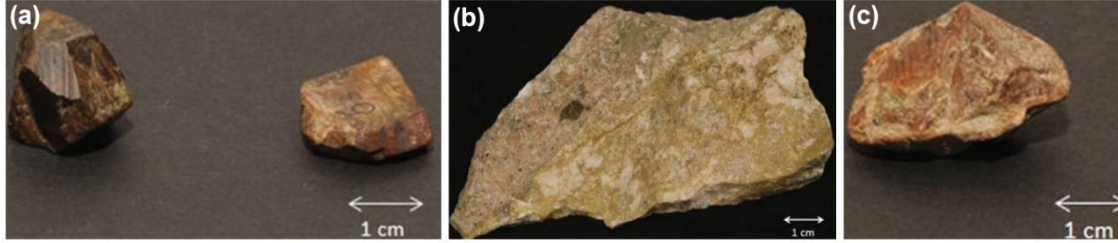
Monazit, temel olarak seryum grup (HTNE) metalleri ve toryum içeren bir fosfat (CePO_4) mineralidir. Monazit genel olarak Avustralya, Brezilya, Hindistan, Çin, Malezya, Güney Afrika ve ABD’de bulunmaktadır [5,12]. Şekil 3.1a’da monazitin bir fotoğrafı gösterilmektedir [8].

3.2 Bastnazit

Bastnazit bir florokarbonat ($\text{Ce}(\text{CO}_3)\text{F}$) mineralidir ve nadir toprak oksit içeriği yaklaşık %70’tir. Bu içeriğin de Çizelge 3.1’de görüleceği üzere ortalama %97’sini Ce, La, Pr ve Nd oluşturmaktadır [5,12]. Şekil 3.1b’de bastnazitin bir fotoğrafı gösterilmektedir [8].

3.3 Ksenotim

Ksenotim, NTE ve toryum içeren bir fosfat (YPO_4) mineralidir. %63 oranında Y_2O_3 ve dikkate değer miktarlarda ağır NTE içermektedir. Ticari olarak önemli miktarlarda cevherler Malezya, Tayland ve Endonezya'da bulunurken, Çin ve Avustralya'da ilmenit, rutil ve zirkon içeren ağır mineral kumlarında bulunmaktadır [5,12]. Şekil 3.1c'de ksenotimin bir fotoğrafı gösterilmektedir [8].



Şekil 3.1: (a) Monazit, Iveland Setesdal, Norveç, (b) Bastnazit, Mountain Pass, Kaliforniya ve (c) Ksenotim, Madagaskar [8].

Çizelge 3.3: Ticari öneme sahip NTE minerallerinin kimyasal bileşimi [23].

Element	Monazit (%)	Bastnazit (%)	Ksenotim (%)
La	22,0	33,3	1,3
Ce	47,3	49,2	3,2
Pr	5,1	4,3	0,5
Nd	17,9	12,0	1,6
Sm	2,8	0,8	1,2
Eu	0,1	0,1	eser
Gd	1,7	0,2	3,5
Tb	0,2	eser	0,9
Dy	0,6	eser	8,5
Ho	eser	eser	2,0
Er	eser	eser	6,5
Tm	eser	eser	1,1
Yb	eser	eser	6,9
Lu	eser	eser	1,0
Y	2,1	0,1	61,8

4. NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN KULLANIM ALANLARI

Nadir toprak elementlerinin kullanımına bakılacak olunursa; 1890'lı yıllarda başlayan ve teknolojinin de ilerlemesi ile artarak devam eden bir artış trendi göze çarpmaktadır. Nadir toprak elementlerinin yüksek elektrik iletkenliği, güçlü manyetizma ve yüksek parlaklık gibi benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri bu elementleri vazgeçilmez bir konuma taşımıştır [5,21].

Modern toplumda insanların aşına olduğu birçok teknolojik ürün, kritik olarak nadir toprak elementlerine bağlıdır. Ancak, bu elementler, insanların doğrudan görmediği uygulamalarda da kullanılmaktadır [8].

Nadir toprak elementleri başlıca kullanım alanları şunlardır:

- Metalik formda, kalıcı mıknatıs alaşımlarında, şarj edilebilir pil elektrotlarında ve magnezyum alaşımlarında (~%45),
- Oksitler olarak, parlatma tozlarında, katalizörlerde, camlarda, lüminesans ve optik malzemelerde (~%35),
- Florür, nitrat, fosfat ve diğer bileşikler olarak, floresan lambalar, ışık yayan elektrotlar ve diğer kullanımlar (~20%) [9].

Nadir toprakların bilinen en önemli kullanım alanları katalizörler, nadir toprak mıknatısları, toz üretimi ve fosforlardır. Genellikle seryum ile birlikte oluşan lantan, en bol bulunan nadir toprak elementlerindendir. Lantanın metalik olarak ticari kullanım alanı olmamakla birlikte, alaşımlarda (en iyi bilineni mischmetal) çeşitli uygulamalara sahiptir. Mischmetal dışında, alaşım olarak bir diğer kullanım alanı lantan-nikel hidrür (LaNiH) pilleridir. Bu piller, iyi bilinen Ni-Cd pillerden, kadmiyumun toksisitesi de göz önüne alındığında daha üstün özellikler göstermektedir. Lantan ayrıca petrokimya endüstrisindeki en önemli dönüştürme prosesi olan FCC'de (akışkan katalitik kırma) da kullanılmaktadır. La_2O_3 olarak, camın optik özelliklerini ve alkali direncini geliştirmek amacıyla özel optik camların yapımında kullanılmaktadır. Aynı zamanda ilk yüksek sıcaklıklı seramik süper iletken $\text{Ba}_x\text{La}_{5-x}\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$ ($x=1$ ve 0.75 , $y > 0$) için anahtar bir elementtir. Seryum en bol bulunan nadir toprak elementlerinden biridir. CeO_2 seryumun en yaygın kullanılan

bileşigidir. CeO_2 , yüksek kaliteli optik yüzeyler elde etmek için parlatici bir bileşik olarak kullanılmaktadır. La_2O_3 gibi CeO_2 de akışkan katalitik kırmada kullanılmaktadır. Ce_2O_3 olarak otomotiv katalitik konvertörlerinde CO ve NO_x 'in oksidasyonu için katalizör olarak kullanılmaktadır. Seryumun önemli bir bileşeni olduğu en önemli alaşımlardan biri mischmetaldir. Bileşimi sabit olmamakla birlikte tipik olarak %50 Ce, %25 La, %15 Nd, %10 diğer nadir toprak metallere oluşmaktadır. Bu nedenle seryum mischmetali olarak da adlandırılmaktadır. Mischmetal en yaygın kullanım alanları genellikle çakmaktaşı olarak adlandırılan çakmakların ve torçların ateşleme cihazlarıdır. CeO_2 ayrıca emayelerin opaklaştırılmasında, fotokromik camlarda, seramik kaplamalarda, refrakter oksitlerde, katı oksit yakıt hücreleri katotlarında, kapasitörlerde ve yarı iletkenlerde kullanılmaktadır. Lantan ve seryumun cam, cilalama ve seramik gibi uygulamalarda da kullanımının yaygın olması diğer nadir toprak elementlerine göre daha ucuz olmasından kaynaklanmaktadır. Fosforlar için daha pahalı olan evropiyum, praseodim, disprozyum ve terbiyum kullanılmaktadır. Praseodim, fosfor dışında mischmetallerde (~%5'lik bir kısmını), yüksek mukavemetli metaller üretmek için magnezyum ile birlikte alaşım elementi olarak uçak endüstrisinde, pigment olarak cam ve emayelerde, kızılötesi ışınmı engellemesi amacıyla kaynak gözlüklerinde kullanılmaktadır. Disprozyum ise, katkı maddesi olarak NdFeB mıknatıslarında, disprozyum oksit – nikel sermet olarak nükleer reaktör çubuklarında, dozimetrelerde, BaTiO_3 'te bir katkı maddesi olarak küçük boyutlu ancak yüksek kapasitörlerde ve sıcaklık dengeleme kapasitörlerinde kullanılmaktadır [1,3,5,8,9,18,21].

Nadir toprak elementlerinin en önemli kullanım alanlarından biri olan temiz teknoloji kapsamında yer alan ve yenilenebilir enerjinin en önemli kaynakları olan güneş panelleri ve rüzgar türbinleri için nadir toprak elementleri anahtar rol oynamaktadır. Güneş panellerinde güç dönüşüm verimliliğini arttırmak amacıyla Pr, Gd, Eu ve Er elementleri nanopartikül esaslı malzemeler olarak kullanılmaktadır. Rüzgar türbinlerinde, rüzgar enerjisini elektriğe dönüştürmek için kalıcı mıknatıs jeneratörlerine ihtiyaç olmaktadır ve bu jeneratörlerde bulunan nadir toprak elementleri ise Nd, Tb ve Dy'dir. Hibrit elektrikli araçlarda, araçların bataryasında depolanan enerjiyi mekanik güce dönüştürmek amacıyla da nadir toprak elementleri kullanılmaktadır. Nadir toprak elementlerinin stratejik elementler olarak değerlendirilmesinin nedenlerinden biri de askeri uygulamalarda kritik rol

oynamalarından kaynaklanmaktadır. Samaryum-kobalt (SmCo) ve neodimyum-demir-bor (NdFeB) mıknatıslar gibi kalıcı mıknatıslar, füzeler, akıllı bombalar, saldırı cephaneleri, insansız uçaklar gibi birçok savunma uygulamasında yüksek oranda kullanılmaktadırlar [5,21–23].

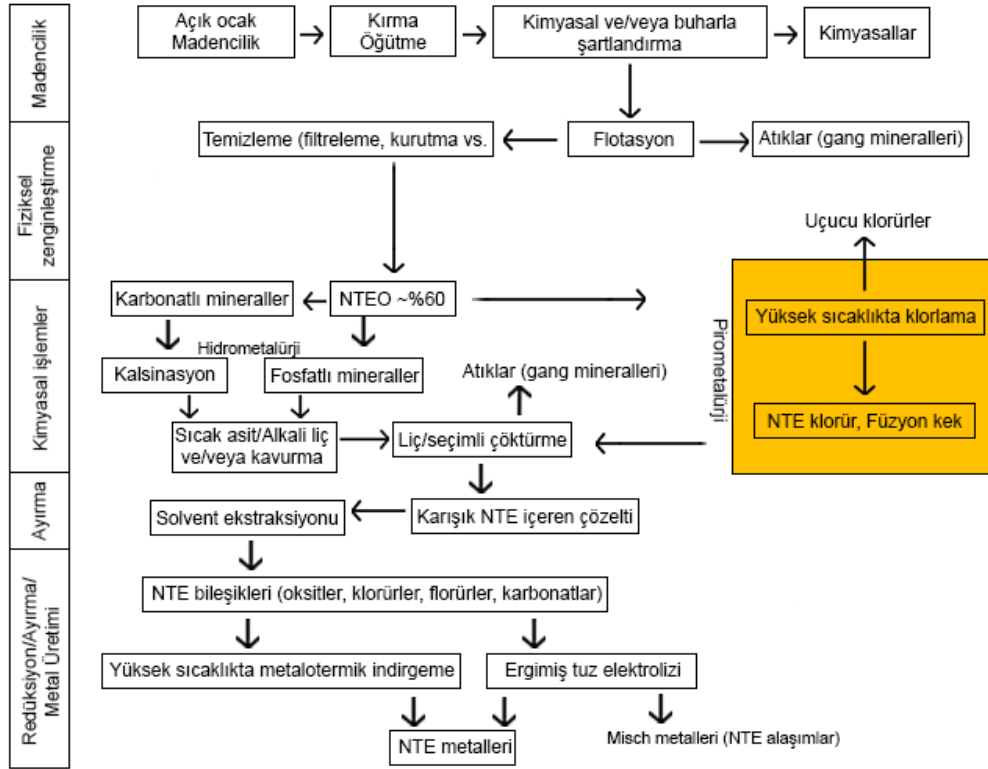




5. NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN ÜRETİMİ

Nadir toprak elementleri genel olarak klasik ekstraktif metalurjik prensiplere uygun olarak üretilmektedirler. Ancak, grup olarak hareket etme eğilimleri üretimde hidrometalurjik çözümlendirmeyi takiben çok adımlı işlemler silsilesi ile ayrımı zorunlu kılmaktadır. NTE metal üretimi genelleştirildiğinde Şekil 5.1’de görüleceği üzere beş adımda üretilmektedir:

- *1.Adım:* Yüzey madenciliği veya yeraltı madenciliği ile NTE’lerin eldesinde kullanılacak mineral/cevherlerin elde edilmesidir.
- *2.Adım:* Manyetik, yerçekimi, elektrostatik ve flotasyon gibi prosesler ile fiziksel zenginleştirilme işlemleri yapılmaktadır.
- *3.Adım:* Kavurma, liç gibi kimyasal işlemler uygulanmaktadır.
- *4.Adım:* Solvent ekstraksiyonu, iyon değişimi, çöktürme vb. yöntemlerle ayırma gerçekleştirilmektedir.
- *5.Adım:* NTE-oksidlerinin metallere redüklenmesi ve rafinasyon aşamasıdır.

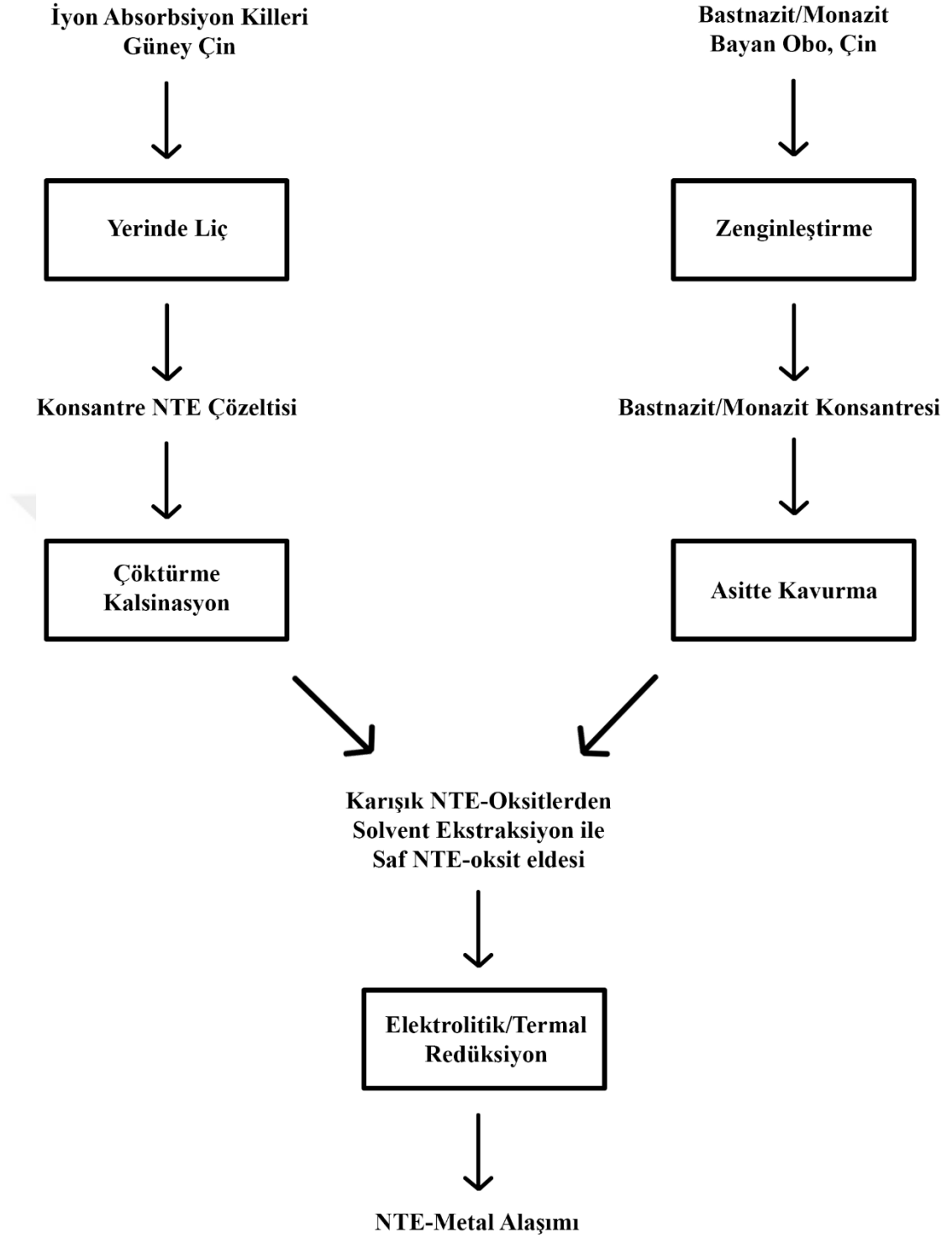


Şekil 5.1: NTE üretim şeması [12].

NTE içeren konsantrelerin kimyasal işlemlerden geçirilmesi, safsızlıkları giderdiği gibi NTE-oksit konsantresini de yaklaşık %90'a çıkarabilmektedir. Fiziksel olarak zenginleştirilmiş konsantrelerden NTE değerinin kazanılması, genellikle ısı işlem ve ardından liç, çöktürme, solvent ekstraksiyonu ve iyon değişiminden oluşan pirometalurjik ve/veya hidrometalurjik prosesler ile gerçekleştirilmektedir.

NTE'lerin sulu çözeltiden kazanımı, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin büyük benzerliğinden dolayı birçok zorluk ortaya çıkarmaktadır. NTE-oksitlerinin ticari değeri, her bir elementin etkin bir şekilde ayrılmasına dayanan, bileşiğin saflığına ve kalitesine bağlıdır. Bu nedenle, liç çözeltilerinden saf NTE geri kazanımı için, seçici oksidasyon/redüksiyon, fraksiyonel çöktürme, kristalizasyon, iyon değişimi ve solvent ekstraksiyonu işlemleri için sulu fazdaki türlerin bazikliği ve oluşumundaki farklılıklardan yararlanılarak ayırma işlemleri gerçekleştirilmektedir [12].

Çin'in ilk NTE üretim tesisi 1964 yılında üretime başlamıştır. Yao Lung tesisi, NTE-oksit, NTE-florür, NTE-klorür, Ce metali ve mischmetal (NTE kombinasyonu alaşım) ürünlerini solvent ekstraksiyon ve elektroliz/redüksiyon yöntemleri ile Şekil 5.2'de görüleceği üzere üretmiştir [7].



Şekil 5.2: Yao Lung tesisi NTE-Metal/Alaşım üretim şeması [24].

5.1 Nadir Toprak Metallerinin Eldesinde Kullanılan Yöntemler

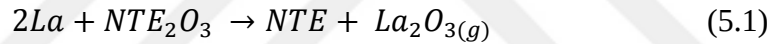
Nadir toprak elementlerinin tüketiminin yarısı, ara hammadde olarak saf nadir toprak metali üretimini gerektirmektedir. Nadir toprak metali üretimindeki yöntemler:

- Metalotermik redüksiyon (lantan ve kalsiyum gibi çok güçlü redüksiyon ajanları ile yüksek sıcaklıkta redüksiyon)
- Yüksek sıcaklıkta ergimiş tuz elektrolizi

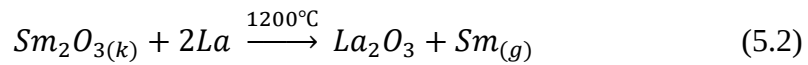
olarak ikiye ayrılmaktadır.

5.1.1 Metalotermik redüksiyon

Metalotermik redüksiyon, nadir toprak elementlerinin Ca, La ve Ce gibi aktif metal redüksiyon ajanları tarafından yüksek sıcaklıklarda metallere redüksiyonunu ifade etmektedir. Sm, Eu, Yb ve Tm'un orta derecede ergime noktası ve göreceli olarak yüksek buhar basıncına sahip olması nedeniyle metalotermik redüksiyonlarında reaktan olarak göreceli olarak düşük buhar basıncına sahip olmaları nedeniyle redüksiyon/biriktirme ürününü kirletmeyen La veya Ce kullanılmaktadır [9,25]. Redüksiyon reaksiyonu, Eşitlik 5.1 ile gösterilmiştir.

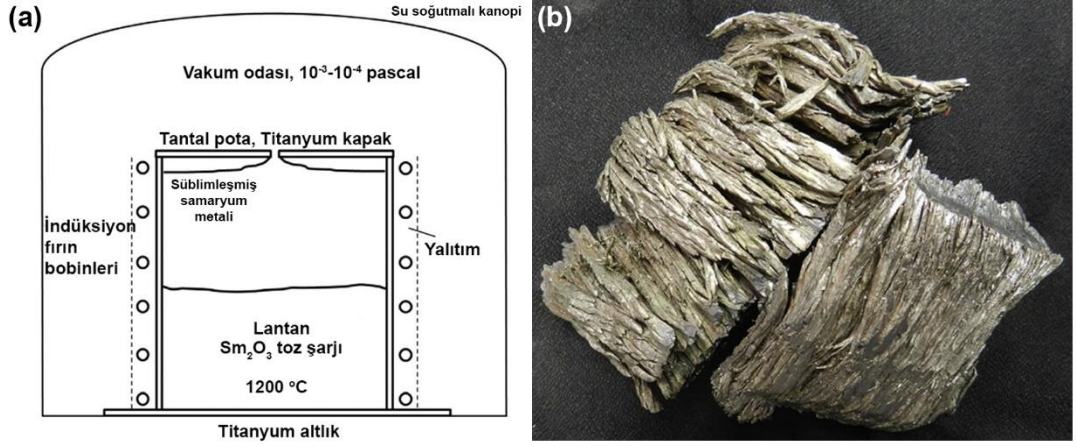


Lantan redüksiyonu ile en çok üretilen metal samaryumdur. Samaryum, Sm-Co kalıcı mıknatıslarında geniş çapta kullanılmaktadır. Fakat yüksek buhar basınçları nedeniyle elektro-kazanımları mümkün olmamaktadır. Kalıcı mıknatıslardaki tüm samaryum, lantanotermik redüksiyon/buhar biriktirme ile üretilmektedir. Redüksiyon reaksiyonu Eşitlik 5.2'de verilmiştir.



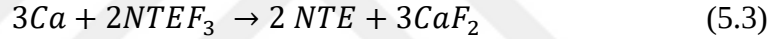
Şekil 5.3a, bir indüksiyon bobini ile elektriksel olarak ısıtılan, ana bileşeni tantal pota olan ve günde 100 kg'a kadar buharla Sm biriktirilen bir endüstriyel fırının taslağıdır. Şekil 5.3b'de görüleceği üzere dendritik Sm metali genellikle bir vakum fırınında ergitilmekte, ardından yoğun, yüksek kaliteli bir Sm külçesi verecek şekilde dökülmektedir. Bir parti Sm üretimi tipik olarak 10 saat sürmekte ve 20-40 kg dendritik Sm metali üretilmektedir. Buhardan biriktirilen Sm'un saflığı tipik olarak kütlece %99,9'dur. Bu nedenle daha fazla saflaştırılmaya ihtiyaç duyulmamaktadır. Sm₂O₃'ten Sm geri kazanım verimi yaklaşık %90'dır. Eu, Yb ve Tm'da bu şekilde

ancak daha küçük ölçekte ve 10^{-5} - 10^{-6} mutlak paskal gibi oldukça düşük basınçlar altında yapılmaktadır [9,26].

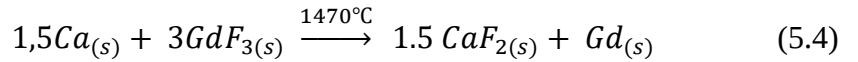


Şekil 5.3: (a) Sm biriktirilen bir endüstriyel fırın taslağı ve (b) Buhardan biriktirilen dendritik Sm metalı [9].

Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er ve Lu kalsiyum termal redüksiyonu ile üretilmektedir. Genel reaksiyon Eşitlik 5.3'te verilmiştir.



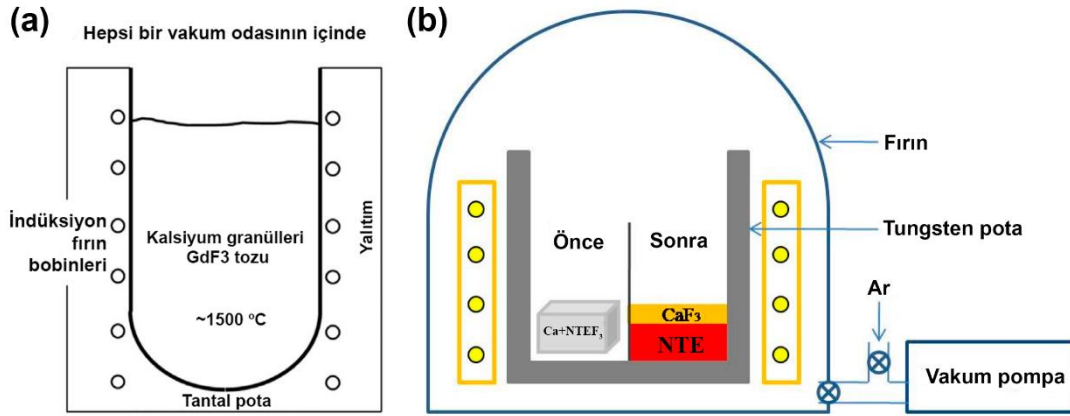
Genellikle ergimiş tuz elektrolizi ile rekabet halinde, düşük buhar basınçlı nadir toprak metallerini elde etmek için kullanılmaktadır. Nadir toprak florürlerin kalsiyum redüksiyonu Eşitlik 5.4'te gösterilmiştir.



Kalsiyotermik metal üretiminde gadolinyum örneğini ele alırsak, reaksiyon bileşenleri Ca ~840 °C, GdF₃ 1230 °C, CaF₂ 1418 °C ve Gd 1312 °C ergime sıcaklığına sahiptir. Metalotermik redüksiyon sonucunda tamamen sıvı ürünler elde etmek amacıyla ergimiş metal redüksiyonu 1470 °C'de yapılmaktadır. Şekil 5.4b'de bir redüksiyon fırını ve potanın içi gösterilmektedir. Tantal pota başlangıçta katı Ca metal granülleri ve GdF₃ katı toz beslemesi ile doludur (Şekil 5.4a). Reaksiyon tamamlandıktan sonra, pota CaF_{2(s)} (özgül ağırlık 2,6) üstte, Gd_(s) (özgül ağırlık 7,9) altta olacak şekilde iki ergimiş tabaka içermektedir. Bu tabaklar soğuma ve katılaşma sonrasında kolaylıkla ayrılmaktadır. Ca redüksiyonu ile üretilen diğer NTE'ler La, Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er ve Tm' dur [9,26].

Bu yöntemde nadir toprak metallerinin safsızlıkları esas olarak hammaddelerden gelmektedir. Si, Fe, Al, Mo, Ti gibi safsızlıklar çoğunlukla nadir toprak oksit ve refrakter maddelerden gelirken, oksijen safsızlığı esas olarak hammaddelerden, redükleyici maddelerden ve nadir toprak metallerinin oksidasyonundan gelmektedir. W ve Nb gibi safsızlıklar ise pota malzemesinden gelmektedir.

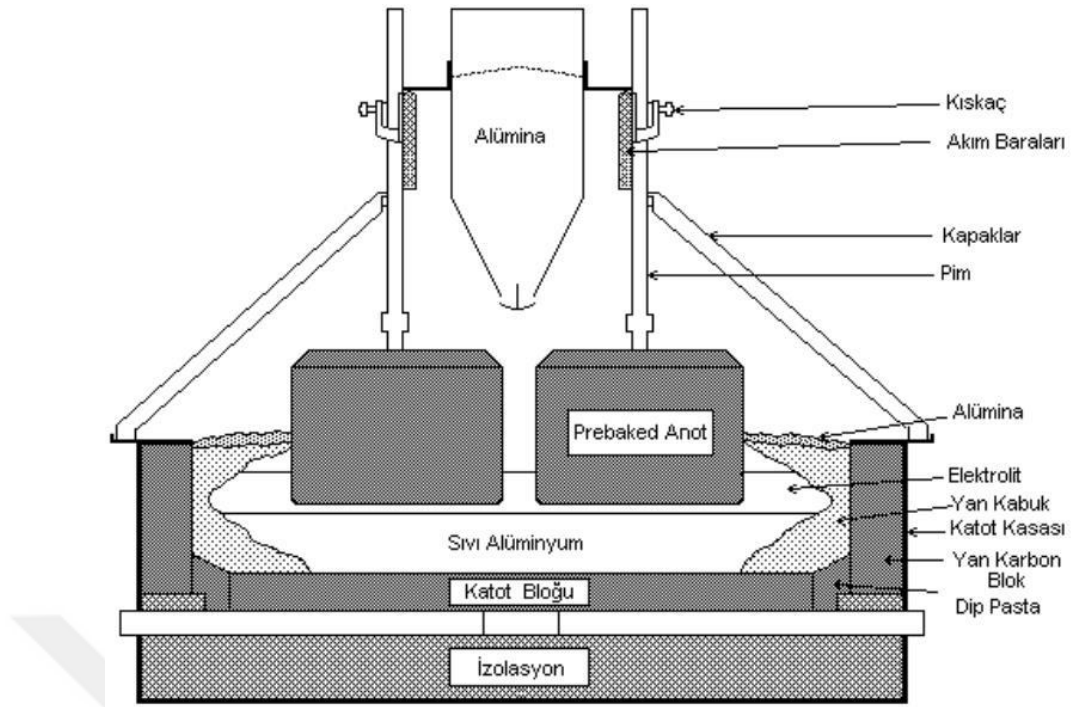
Metalotermik redüksiyon yönteminin avantajları düşük yatırım maliyeti ve kompakt bir proses olmasıdır. Ancak ekipmanlar ile ilgili katı gereksinimler, kesintili üretim süreci, yüksek çalışma sıcaklıkları nedeniyle yüksek enerji tüketimi ve genellikle elektrolitik olarak üretilen nadir toprak metallerinden daha yüksek safsızlık konsantrasyonu gibi dezavantajları bulunmaktadır [24,26].



Şekil 5.4: (a) Gadolinyum florürün kalsiyum redüksiyonu için fırın taslağı ve (b) Metal termal redüksiyonun genel şekli [9,26].

5.1.2 Ergimiş tuz elektrolizi ve özellikleri

Metallerin bir elektrolit içerisinde çözülmüş tuz veya oksitlerinden elektro-kazanımı muhtemelen en eski endüstriyel elektrolitik proseslerden biridir. Şekil 5.5'te elektro-kazanım hücresinin en temel tipi şematik olarak verilmiştir.



Şekil 5.5: Ergimiş tuz ile elektro-kazanım için basit bir elektrolitik hücre [27].

Ergimiş tuz elektro-kazanımında amaç, çözünen madde ve çözücünden oluşan ergimiş tuz elektrolitinde çözülmüş bir metal bileşiğinden elektrolitik redüksiyon yoluyla metali saf veya yarı saf formda elde etmektir. Bir elektrolitik proseste kullanılacak herhangi bir ergimiş tuz eriyiği aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

- Düşük buhar basıncı ve mümkün olduğunca düşük bir ergime noktası
- Yüksek elektriksel iletkenlik
- Düşük viskozite
- Yüksek parçalanma voltajı
- Korozyon olmaması
- Kolayca saflaştırılabilmesi
- Çevreyi kirletmemesi
- Ekonomik

Ekstrakte edilecek metali iyonlarını içeren hücre beslemesi, orijinal mineraller ile yakından ilişkili olmalıdır. İdeal olarak, metalleri doğrudan kazanmak arzu edilmektedir. Elektroliz sırasında, prosesi gerçekleştirmek için gereken voltaj, çok bileşenli bir ergimiş tuz çözeltisinde saf metal (M) ve saf gaz (X_2) ile dengede olan metal halojenür (MX_n) için atmosferik basınçta, Eşitlik 5.5 ile gösterilen Nerst Denklemi ile hesaplanan tersinir potansiyelden önemli ölçüde daha yüksek olmaktadır.

$$E_{MX_n} = -\frac{\Delta G^0_{MX_n}}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln a_{MX_n} \quad (5.5)$$

$\Delta G^0_{MX_n}$ = MX_n 'in standart Gibbs serbest oluşum enerjisi

F = Faraday sabiti (9.64853×10^4 C)

R = Gaz sabiti ($8.314 \text{ J}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T= Sıcaklık (K)

a_{MX_n} = MX_n 'in elektrolit çözeltisindeki aktivitesi

E_{MX_n} = Tersinir potansiyel veya denge parçalanma potansiyeli (MX_n 'in elektrolit bileşimi ve sıcaklığın fonksiyonu olarak)

Denge potansiyeli ile uygulanan voltaj arasındaki fark, elektro-kazanım hücresinin enerji tüketimini arttıran kinetik faktörlerden kaynaklanmaktadır. MX_n 'in elektrolitik parçalanması için uygulanan hücre voltajı Eşitlik 5.6 ile gösterilmektedir:

$$E_{hücre} = E_{MX_n} + (\eta_a + \eta_k)_{katot} + (\eta_a + \eta_k)_{anot} + \eta_{elektrotlar} + iR \quad (5.6)$$

$E_{hücre}$ = Uygulanan hücre voltajı

η_a, η_k = Aktivasyon ve konsantrasyon aşırı potansiyelleri (Elektrolit bileşimi, akım yoğunluğu ve sıcaklığın fonksiyonu olarak)

$\eta_{elektrotlar}$ = Elektrotların kendileriyle, baralarla ve aralarındaki elektrik temaslarından kaynaklı voltaj düşüşleridir.

iR = Ohmik aşırı potansiyel (veya ohmik potansiyel düşüşüdür.) (i =akım, R =hücre direnci)

Ohmik potansiyel düşüşü elektrolitin elektrik direncinden kaynaklanmaktadır. Akım yoğunluğu ve elektrotlar arası mesafe ile orantılı iken, elektrolitin elektriksel iletkenliği ve elektrot yüzey alanı ile ters orantılıdır. Bu nedenle hücre voltajları, eriyiğin kimyasına, elektrot malzemelerine ve hücre tasarımına bağlıdır.

Bir elektrolitik hücrenin verimliliği, akım ve voltaj verimliliklerine bağlı olarak ifade edilebilmektedir. Akım verimliliği, metal ürünün eşdeğer sayısının, güç kaynağı tarafından hücreye iletilen elektrik yükünün mol sayısına oranıdır. Bu nedenle akım verimliliği Faraday'ın elektroliz yasalarına uygunluğunun bir ölçüsüdür. Ergimiş tuz elektro-kazanımında, yaklaşık 1 A/cm^2 'lik akım yoğunlukları yaygındır ve genellikle %60-80'lik katodik akım verimlilikleri elde edilmektedir. Voltaj verimliliği ise, tersinir parçalanma potansiyelinin uygulanan hücre voltajına oranı olarak tanımlanmaktadır. Nerst denkleminde sapmanın bir ölçüsüdür. Ergimiş florür

elektrolitlerinde elektro-kazanım için voltaj verimlilikleri tipik olarak %50'nin altında, ergimiş klorür elektrolitlerinde ise %25 veya daha düşük değerler olarak bildirilmiştir [28].

Elektrolizin verimliliğini etkileyen ergimiş tuzların bir dizi benzersiz özelliği aşağıda özetlenmiştir. Avantajları sıralanacak olursa:

- En yaygın elektrolit bileşenleri, alkali ve toprak alkali halojenürlerdir. Çok negatif Gibbs serbest oluşum enerjilerine, yani yüksek elektro-kimyasal parçalanma potansiyel değerlerine sahiptirler.
- Katodik polarizasyondan kaynaklanan aşırı potansiyeller, enerji verimliliği açısından genellikle küçüktür. Bununla birlikte, kütle transferi kontrollü katodik proseste, genellikle metaller katı halde biriktirildiklerinde, elektrolizden sonra katılaşmış tuzlardan ayrılması zor olan dendritik birikintiler oluşturmaktadır.
- Ergimiş alkali, toprak alkali tuzları ve bu tuzların karışımının yüksek iyonik iletkenlikleri ($2.9 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ve düşük viskoziteli difüzyonları, hem güç kayıpları hem de Joule ısıtma ile sıcaklık kontrolü açısından istenen özelliklerdir.

Dezavantajları sıralanacak olursa:

- Ergimiş tuzlar, inorganik malzemeler için güçlü çözücüdürler. Bu durum elektrotlar, astarlar ve potalar için hücre malzemelerinin seçimini sınırlandıran bir dezavantaj olabilmektedir. NTE-oksitler çok kararlı olmaları nedeniyle üretilen NTE metali pota refrakterine saldırıp, kendisi oksitlenirken pota refrakterini redükleyebilmektedir. Bu durum üretilen NTE saflığını etkileyeceğinden, elektrolitik yöntemlerde kullanılacak pota malzemesi kritik bir önem arz etmektedir. Bu nedenle refrakter pota malzemesi olarak sıvı NTE metalinin saldırgan doğasına dayanıklı Nb, Mo, Ta ve W gibi refrakter metaller kullanılmaktadır. Bu metallerden sıcaklık arttıkça NTE ergimiş metali içerisinde en düşük çözünürlüğü W gösterse de doğası gereği W kırılmanlaştığından dolayı genel olarak NTE üretiminde Ta potalar tercih edilmektedir [1].
- Yüksek sıcaklıklar ve kısıtlı kullanıma sahip deney ortam koşulları bir dezavantaj olarak düşünülmelidir. Güç kaynağının veya hücrenin kapatılması gerektiğinde elektrolitin katılaşması ile ilgili önemli sorunlar oluşmaktadır.

- Sistemleri ergimiş durumda tutmak için ekstra enerji maliyetlerinin göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Çözünen maddeler ve elektrolit olarak kullanılan birçok higroskopik tuzların hidrolizi, büyük ölçekte kullanımları gerektiğinde zorluk çıkarabilmektedir. Aynı zamanda, saflaştırma genellikle önemli ölçüde çevresel işleme tesisleri gerektiren uzun süreçli bir prosestir.
- Yüksek oksidasyon basamaklarındaki bazı metal halojenürlerin (özellikle klorürlerin) çoğunun yüksek uçuculuğa sahip olmaları nedeniyle buharlaşma ve elektrolit kaybı meydana gelmektedir.
- Spesifik dezavantajlar, enerji faktörlerinin genellikle katot ürün saflığının korunması çabalarıyla ile çeliştiği anodik reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır.
- Ergimiş tuzların koroziyifliği, muhafaza için pahalı refrakterlerin kullanılmasının yanında çoğu durumda inert atmosfer gerektirmektedir.
- Ayrıca, mevcut hücre tasarımlarıyla termodinamik potansiyel, elektrolitteki birkaç volta kadar çıkabilen direnç kayıplarına kıyasla önemsizdir.

Ergimiş tuz elektrolizinde kullanılan en yaygın tuzlar klorürler, florürler ve klorür-florür karışımlarıdır. Klorürler daha düşük çalışma sıcaklığı, daha fazla sayıda elektrot ve pota seçeneği sunmaktadır. Klorürlü elektrolitlerin dezavantajları içerisinde, klorürlerin nem ile reaksiyona girmesi, bazılarının higroskopik, bazılarının ergimeye/çözünmeye eğilimli, diğerleri ise hidroliz ile parçalanması yer almaktadır. Florürler nemle daha az reaktiflik avantajına sahiptir. Ayrıca, oksitleri doğrudan çözebilmeleri nedeniyle florlama prosesinin gerekliliğini ortadan kaldırmaktadır. Prensip olarak, oksit esaslı bir hücre beslemesinin kullanılması proses akış şemasını basitleştirmekte ve sermaye, işletme maliyetlerini azaltmaktadır. Ne yazık ki, florürlerin daha yüksek ergime noktaları ve daha yüksek korozyon özellikleri, hücre malzemelerinin seçimini ciddi bir şekilde sınırlandırmaktadır. Diğer bir dezavantajları ise, refrakter metal oksitlerin florürlerdeki düşük çözünürlüğüdür.

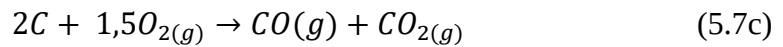
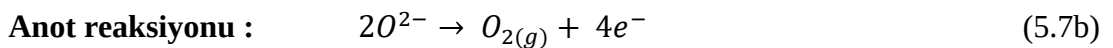
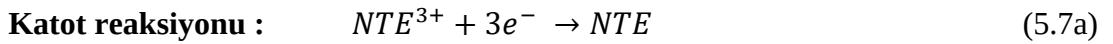
Ergimiş tuz elektrolizi için ideal elektrotların seçimi, esas olarak elektrotların bir elektrolite karşı kimyasal reaktivitesine ve elektrotun üretim maliyetine bağlıdır. Katı metal, sıvı metal veya metalik bir çözücü içerisinde çözülmüş metali sıvı alaşım olarak üretmenin avantaj ve dezavantajları vardır [29].

Katı metal bir hücre ürünü olduğunda katot altlık malzemesinden uzaklaştırılarak kolayca geri kazanılabilmektedir. Dezavantajı, ergimiş tuzlarda biriktirilen katı metalin her zaman dendritik katılaşmasıdır ve bu nedenle tuzun metale tutunması ile sonuçlanmaktadır. Sonuç olarak, tuzun uzaklaştırılması için bir tür takip eden prosese ihtiyaç duyulmaktadır. Sıvı metalin üretilmesi ise morfolojik sorunu çözmekte ve ürünün sifonlanarak hücreden kolaylıkla uzaklaştırılmasını sağlamaktadır [28].

5.1.3 Nadir toprak metallerinin ergimiş florür tuzları ile eldesi

Florürlü tuzlar, klorürlü tuzlara göre daha yüksek ergime sıcaklığına sahip olmaları nedeniyle daha yüksek sıcaklık koşullarında elektroliz için kullanılabilmektedirler. Bu nedenle daha yüksek ergime sıcaklığına sahip (Çizelge 5.1) nadir toprak metallerinin (Tb, Dy, Gd vb.) sentezinde kullanılabilmektedirler [1,7,14,30].

Nadir toprak metallerinin ETE ile sentezinde kullanılan florürlü elektrolitler $NTE_2O_3 - LiF - NTEF_3$ genel bileşimine sahiptirler [1,7,14,30]. NTE_2O_3 , florürlü ergimiş tuz içinde disosiye olarak, nadir toprak katyonlarına ve oksijen anyonlarına ayrılmaktadır. Doğru akım alanının etkisi altında, nadir toprak katyonları katoda doğru hareket etmekte ve elektron alarak metallere redüklenmektedir. Oksijen anyonları ise anoda hareket etmekte ve elektron kaybederek oksijen oluşturmakta veya CO_2 ve CO oluşturmak için grafit anot ile etkileşime girmektedir [26]. Florürlü elektrolitler ile gerçekleştirilen ETE'nin elektrot reaksiyonları aşağıdaki gibidir [1,14,30]:



Çizelge 5.1: Nadir toprak metalleri ve bileşiklerinin ergime ve kaynama noktaları [7].

Element [Ln]	Metal, Ln		Oksit, Ln ₂ O ₃		Florür, LnF ₃		Klorür, LnCl ₃	
	Ergime Sıcaklığı [°C]	Kaynama Sıcaklığı [°C]	Ergime Sıcaklığı [°C]	Kaynama Sıcaklığı [°C]	Ergime Sıcaklığı [°C]	Kaynama Sıcaklığı [°C]	Ergime Sıcaklığı [°C]	Kaynama Sıcaklığı [°C]
Sc	1539	2828	2489	-	1552	1879	957	967
Y	1526	3334	-	-	1162	2635	709	1501
La	920	3464	2256	3620	1500	2359	862	1729
Ce	798	3422	2210	3730	1436	2161	817	1674
Pr	931	3507	2183	3760	1401	2222	786	1645
Nd	1016	3064	2233	3760	1378	2283	759	1648
Pm	-	-	2320	-	1344	2330	737	1628
Sm	1072	1788	2269	3780	1309	2397	681	-
Eu	817	1525	2291	3790	1258	2682	624	-
Gd	1312	3262	2339	3900	1235	2427	602	1576
Tb	1357	3219	2303	-	1182	2546	582	1554
Dy	1409	2558	2228	3900	1160	2571	648	1536
Ho	1470	2691	2330	3900	1147	2255	708	1514
Er	1522	2859	2344	3920	1147	2532	774	1508
Tm	1545	1944	2341	3945	1158	2294	824	1486
Yb	824	1192	2355	4070	1172	2427	860	-
Lu	1663	3391	2427	3980	1180	2309	904	1456

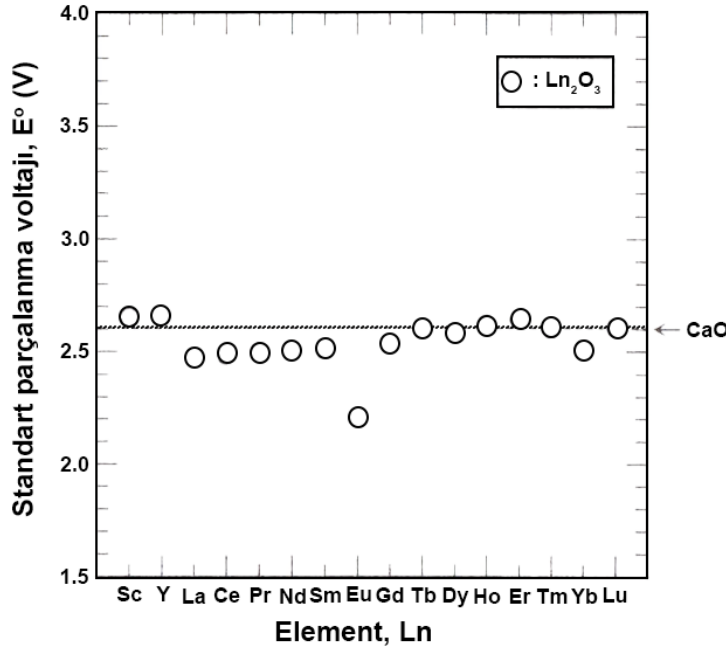
Florürlü elektrolitler ile gerçekleştirilen ETE, divalent iyonlarının oluşumunun gözlenmemesi nedeniyle, Çizelge 5.2’de görüleceği üzere, klorürlü elektrolitler ile gerçekleştirilen ETE’den daha yüksek akım verimliliklerine sahiptir (>%65) [7,14,30]. Nadir toprak florürleri, nadir toprak klorürlerinden farklı olarak kararlıdır ve higroskopik değildir. Bu durum, elektrolitte saflığın daha kolay kontrol edilmesini sağlamaktadır [7,14]. Nadir toprak florürlerinin kararlılığı, sıcaklığa bağlı olarak ifade edilebilen parçalanma potansiyelleri üzerinden değerlendirilebilmektedir. Nadir toprak oksitlerinin 1273 K’deki (Şekil 5.6) ve florürlerinin 673 – 1673 K aralığındaki (Şekil 5.7) parçalanma potansiyel değerleri incelendiğinde, nadir toprak florürlerin parçalanma potansiyelleri, oksitlerden daha yüksek olması nedeniyle daha kararlıdır [7,14].

Genellikle üç bileşenden oluşan elektrolit sistemlerinin kullanıldığı florürlü elektrolitlerde alkali metal florür ve/veya toprak alkali florürler, elektrolitin viskozite, yoğunluk, iletkenlik ve ergime noktası gibi sahip olması gereken özellikleri karşılaması amacıyla destekleyici elektrolit olarak kullanılmaktadır.

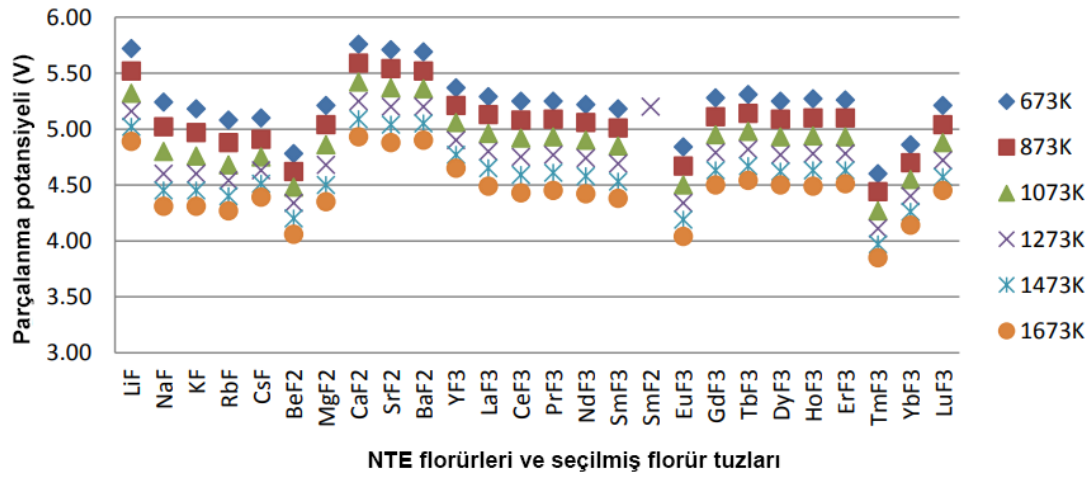
Çizelge 5.2: Nadir toprak metalleri ve alaşımlarının ergimiş tuz elektrolizi ile sentezindeki parametreler (Akım verimliliği değerleri endüstriyel verilerden alınmıştır.) [7,14].

NTE-metal	Klorür Elektroliti	Akım Verimliliği (%)	Florür Elektroliti	Akım Verimliliği (%)
La	LaCl ₃ -KCl	30-50	LaF ₃ -LiF-La ₂ O ₃	87
Ce	CeCl ₃ -KCl	30-50	CeF ₃ -LiF-Ce ₂ O ₃	87
Gd	-	-	GdF ₃ -LiF-Gd ₂ O ₃ Gd-Fe alaşımı	82
Pr	PrCl ₃ -KCl	35-40	PrF ₃ -LiF-Pr ₂ O ₃	82
Dy	-	-	Dy-Fe alaşımı	80
Nd	-	-	NdF ₃ -LiF-Nd ₂ O ₃	~80
Yb	-	-	YbF ₃ -LiF-Yb ₂ O ₃	~80
Mischmetal	NTECl ₃ -KCl	35-50	NTEF ₃ -LiF- NTE ₂ O ₃	~65

Bazı nadir toprak florürlerinin parçalanma potansiyellerinin alkali ve toprak alkali metal florürlere yakın olması nedeniyle, La₂O₃ ve Nd₂O₃ gibi aktif nadir toprak oksit bileşenleri için destekleyici elektrolit olarak yalnızca LiF, CaF₂, SrF₂ ve BaF₂ kullanılabilir [14]. Florürlü elektrolitler ile gerçekleştirilen ETE'deki enerji tüketiminin (10 kWsa/kg gibi yüksek değerlere çıkabilmektedir), klorürlü elektrolitler ile gerçekleştirilen ETE'den daha fazla olmasının nedeni, nadir toprak florürlerinin parçalanma potansiyellerinin yüksek olması nedeniyle ETE sistemine daha yüksek potansiyelin uygulanması sonucunda daha yüksek enerji harcanmasıdır [7,14].



Şekil 5.6: 1273 K’de nadir toprak oksitlerinin standart parçalanma potansiyelleri [7].



Şekil 5.7: 673 -1673 K sıcaklık aralığında nadir toprak florürleri ve seçilmiş florür tuzlarının standart parçalanma potansiyelleri [7,14].

Bir oksit – florür banyosunun elektroliz yoluyla nadir toprak metallerinin sentezine yönelik ilk çalışma 1907 yılında gerçekleştirilmiştir [1,30]. Ve bu yöntem La, Ce, Pr ve Nd gibi hafif lantanitlerin ve Dy-Fe, Gd-Fe, Ho-Fe, Nd-Fe, Nd-Fe-B gibi bazı nadir toprak alaşımlarının üretimi için endüstrilemiştir. Kullanılan yöntemde, katotta redüklenen nadir toprak metali, nadir toprak oksitlerinin ergimiş florür tuzları içerisinde gösterdiği çözünürlüğe bağlı olması nedeniyle [1,7,30], nadir toprak oksitlerinin florürleri içerisindeki çözünürlük davranışının derinlemesine anlaşılması, elektrolit bileşiminin tasarımı ve sorunsuz ETE işletimi için hem temel hem de mühendislik açısından önemlidir [14,30].

5.1.3.1 Nadir toprak oksitlerinin ergimiş florürler içerisindeki çözünürlüğü ve katot malzemesinin belirlenmesi amacıyla elektro-kimyasal davranış üzerine yapılan çalışmalar

Nadir toprak oksitlerinin, ergimiş florürlerdeki çözünürlüğü üzerine yapılan çalışmalarda, nadir toprak oksitlerin çözünürlüğünün molce %3'ün (ağırlıkça %10) altında olduğu gözlemlenmiştir.

Çözünürlük üzerine gerçekleştirilen öncü çalışmalar, Porter [30] tarafından gerçekleştirilmiştir. Kimyasal analizinin yapılması amacıyla, okside doymuş bir eriyikten temsili numuneler almak üzere grafit bir filtre çubuğu kullanıldığı ergimiş florür sistemlerinde oksit içeriğinin ölçülmesi amacıyla bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntem kullanılarak, CeO_2 'nin çözünürlüğü $\text{CeF}_3 - \text{BaF}_2 - \text{LiF}$ karışımında ölçülürken, La_2O_3 'ün çözünürlüğü ise $\text{LiF} - \text{LaF}_3$ ikili eriyiği ve $\text{LiF} - \text{LaF}_3 - \text{BaF}_2$ üçlü eriyiğinde 1073 – 1223 K aralığında ölçülmüştür. Tüm koşullar altında, hem CeO_2 hem de La_2O_3 'ün çözünürlüğü ağırlıkça %5'in altında elde edilmiştir.

Bratland [31], $\text{LiF} - \text{YF}_3$ ergimiş tuzlarının Y_2O_3 için zayıf çözücü olduğunu bulmuştur. Çalışma sonucunda çıkarılan sonuçlar,

- Çözünürlük, karışımdaki YF_3 ve LiF arasındaki oranın artmasıyla artış göstermiş,
- Y_2O_3 'ün çözünürlüğü, sıcaklığın artışı ile artış göstermiş ve 1173 K'de molce %1,1 iken, 1273 K'de molce %2 olarak elde edilmiş,
- Eriyikteki YF_3 birimi başına çözünürlüğün önemli ölçüde değişmediğine dikkat çekmiş ve LiF 'nin muhtemel bir inert seyreltici olarak davrandığını öne sürmüştür.

Du ve arkadaşları [30], Nd_2O_3 'ün $\text{LiF} - \text{MgF}_2/\text{CaF}_2$ ve $\text{LiF} - \text{MgF}_2 - \text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 'deki çözünürlüğünü ve tüm nadir toprak oksitlerin, 1273 K'de $81\text{LiF} - 15\text{MgF}_2 - 4\text{BaF}_2$ 'deki çözünürlüğünü bildirmişlerdir. Yazarlar,

- Nd_2O_3 ve LiF arasındaki kimyasal etkileşimin zayıf olduğunu ve LiF 'nin esas olarak eriyiğin ergime noktasını düşürmek ve iletkenliğini iyileştirmek için bir katkı maddesi olarak işlev gördüğünü öne sürmüşlerdir.
- Nadir toprak oksitlerinin, 1273 K'de $81\text{LiF} - 15\text{MgF}_2 - 4\text{BaF}_2$ 'deki çözünürlüğünün, çoğunlukla artan atom numarası sırasına göre azaldığını belirtmişler ve olası sebebini ise nadir toprak iyonları ile oksijen iyonları arasındaki bağ gücünün artması ile ilişkilendirmişlerdir.

Morrice ve Reddy [30], Y_2O_3 'ün çözünürlüğünü $LiF - YF_3$ eriyiklerinde 998 – 1273 K sıcaklık aralığında ve eriyikteki YF_3 'ün oranının molce %20 - 30 arasında değişen değerlerinde araştırmışlardır. Araştırmaları sonucunda,

- Çözünürlüğün, artan YF_3 bileşimi ve sıcaklık ile arttığını bildirmişlerdir.
- Y_2O_3 'ün çözünürlüğünün doğal logaritması ($\ln S_{Y_2O_3}$) ile mutlak sıcaklığın ($1/T$) tersi arasında doğrusal bir ilişki gözlemlemişlerdir.
- Ergimiş florürlerde hesaplanan Y_2O_3 'ün aktivite katsayısı, ideal olmayan bir davranış göstermiş ve Raoult yasasından negatif bir sapma izlemiştir.

Wu ve arkadaşları [30], Nd_2O_3 'ün çözünürlüğünü 1073 – 1173 K sıcaklık aralığında ve üçlü bir LiF , NdF_3 ve BaF_2 karışımında ölçmüşlerdir. Çalışmada $LiF - BaF_2$ bileşiminin ve sıcaklığın Nd_2O_3 'ün çözünürlüğü üzerindeki etkisinin açıklanması amacıyla deneysel sonuçlardan bir regresyon denklemi çıkarılmıştır.

Reddy ve Kumar [32], farklı $LiF - YF_3$ eriyiklerinde Y_2O_3 'ün çözünürlüğü hakkında sistematik bir araştırma gerçekleştirmiş ve çalışmaların sonucunda Y_2O_3 'ün çözünürlüğü molce %0,26 – 2,11 aralığında çıkmıştır. Y_2O_3 'ün aktivite katsayıları, integral molar entalpi, entropi ve serbest oluşum enerjileri hesaplanmış ve eriyiğin ideal koşullardan negatif bir sapma sergilediği belirtilmiştir.

Dewing ve arkadaşları [33], CeO_2 'nin kriyolit içerisindeki çözünürlüğü üzerine çalışmışlardır. Kriyoskopik ölçümler, çevrimsel voltametri çalışmaları ve termodinamik hesaplamalardan,

- Elektrolitteki Ce 'nin yalnızca $Ce(III)$ ve baskın türlerin $CeOF$ ve CeF_3 olduğunu ve
- Bu türlerin muhtemelen Na_2CeF_5 olarak kompleks oluşturduğunu belirtmişlerdir.

Stefanidaki ve arkadaşları [34], $LiF - NdF_3$, $LiF - Nd_2O_3$ ve $LiF - NdF_3 - Nd_2O_3$ sistemlerinin elektro-kimyasal davranışları çevrimsel voltametri çalışmaları ile incelenmiştir. Çalışmaları sonucunda,

- NdF_3 , $LiF - NdF_3 - Nd_2O_3$ eriyiğinde, elektrot altlık malzemesi üzerinde üç elektronlu bir reaksiyon üzerinden Nd^0 şeklinde redüklenerek biriktirilmiştir.
- Neodimyum oksiflorürlerin oksidasyonu sırasında, anotta flor oluşumuna göre daha düşük pozitif potansiyellerde oksijen oluşumu gözlenmiştir.
- Elektrot altlık malzemesine bağlı olarak, camsı karbon katot kullanılmasıyla katotta Li^+ katyonları da redüklenmiştir. Tungsten üzerinde elektro-biriktirilen

Nd'nin, 1173 K'de gerçekleştirilen elektro-kimyasal redüksiyon deneylerinin katodik limit değerine çok yakın olduğu tespit edilmiştir.

Stefanidaki ve arkadaşları [35], Nd_2O_3 'ün $\text{NdF}_3 - \text{LiF} - \text{MgF}_2$ eriyiklerindeki çözünürlüğü üzerine çalışmışlardır. $\text{LiF} - \text{NdF}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ karışımındaki komplekslerin incelenmesi amacıyla Raman spektroskopisi kullanmışlardır. Araştırmaları sonucunda,

- Pozitif çözünme entalpisi beklenildiği üzere, Nd_2O_3 'ün çözünürlüğü, artan sıcaklıkla $\text{NdF}_3 - \text{LiF} - \text{MgF}_2$ eriyiklerinde artış göstermiştir.
- MgF_2 ilavesi ile Nd_2O_3 'ün çözünürlüğü çok az değişim göstermiştir.

Ambrová ve arkadaşları [36], La_2O_3 'ün ergimiş alkali florürler ve alkali kriyolitler içerisindeki çözünürlüğünü ölçmek amacıyla termal analiz yöntemini kullanmışlardır. Çalışmaları sonucunda yazarlar,

- Çözünürlüğün alkali metal florürlerde düşük olduğunu ve $\text{LiF} > \text{NaF} > \text{KF}$ sırasıyla çözünürlüğün azaldığını belirtmişlerdir.
- Alkali kriyolitlerdeki çözünürlüğün ise, La_2O_3 ile kriyolitler arasındaki kimyasal reaksiyonlar nedeniyle yüksek olduğunu belirtmişlerdir.

Ambrová ve arkadaşları [37], $\text{LiF} - \text{La}_2\text{O}_3$ ve $\text{LiF} - \text{CaF}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$ sistemlerinin elektro-kimyasal davranışları çevrimsel voltametri çalışmaları ile incelenmiştir. Grafit, W, Mo, Ni ve Cu'nun çalışma elektrodu olarak kullanıldığı bu deneylerin sonucunda,

- Stefanidaki ve arkadaşlarının [35], çalışmaları ile uyumlu olarak, inert katot olarak W, Mo kullanılmasıyla oksiflorür komplekslerinin oluştuğu tespit edilmiş ve katot olarak saf grafit kullanıldığında katodik limite ulaşamamıştır. Bu durum, katotta Li^+ katyonunun redüklenmesi sonucu lityum karbürlerin oluşumu nedeniyle hasar görmesi olasılığı ile ilişkilendirilmiştir.
- İnert katotlar üzerinde elde edilen sonuçlar, metalik lantanın inert katotlar ile elde edilemeyeceğini göstermiştir. Cu, Ni gibi reaktif katotların ise depolarizasyon ile lantan birikimine izin verdiği belirtilmiştir.

Hu [30], $\text{LiF} - \text{NdF}_3$ eriyiklerinde sıcaklığın ve NdF_3 bileşiminin Nd_2O_3 'ün çözünürlüğü eriyiklerde oluşan kompleksler üzerinden araştırmış, Nd - F iyon komplekslerinin ikili sistemdeki NdF_3 içeriği ile arttığını ve Nd_2O_3 'ün çözünürlüğünü arttırdığı şeklinde yorumlamıştır.

Pshenichny ve Omelchuk [38], 873 ile 1073 K sıcaklık aralığında, fisyon ürünlerindeki oksitlerin, nükleer yakıt taşıyıcılarında bulunan $\text{LiF} - \text{ZrF}_4$, $\text{NaF} - \text{ZrF}_4$ ve $\text{KF} - \text{ZrF}_4$

ötektik karışımlarında La_2O_3 , Sm_2O_3 ve Ho_2O_3 'ün çözünürlüğünü, yeni nesil nükleer reaktörlerin normal operasyonlara dayanıklılığını belirlemek amacı ile karşılaştırmışlardır. Araştırmalarında,

- Çözünürlük, ikili karışımda Ln^{3+} iyon yarıçaplarının artan sırasına ($\text{Ho}^{3+} < \text{Sm}^{3+} < \text{La}^{3+}$) ve metal katyon yarıçaplarının artan sırasına ($\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$) göre azalmıştır.
- X – ışını toz kırınımı verileriyle desteklenen termodinamik hesaplamalara dayalı olarak bir kimyasal çözünme mekanizması önerilmiştir.

Thudum ve arkadaşları [39], Stefanidaki ve arkadaşlarının [34] çalışması sonucunda elde ettikleri Nd'nin elektro-biriktirilmesinin mümkün olmayışı sonucu üzerine Nd_2O_3 'ü $\text{LiF} - \text{CaF}_2 - \text{LaF}_3$ eriyiğine ilave etmişlerdir. Stefanidaki ve arkadaşlarının [35] çalışmasındaki Raman spektroskopisi sonuçlarına dayanarak yazarlar tarafından çıkarılan sonuçlar,

- Nd_2O_3 'ün çözünmesinde, LiF 'nin bir F iyon donörü olarak hareket ederek çözünmeyi desteklemek adına eriyikteki Nd^{3+} 'yı sağladığını öne sürmüşlerdir.
- La^{3+} 'nın, Nd^{3+} 'dan biraz daha negatif redüksiyon potansiyeline sahip olması nedeniyle, Nd'yi $2+$ veya daha düşük oksidasyon basamağına redükleyerek üreteceğini,
- Nd – O bağının zayıflayarak F iyonunun Nd'ye bağlanmasına izin vererek, en son Nd'ye redüklenen neodimyum oksiflorür iyonlarını oluşturacaktır.

Abbasalizadeh ve arkadaşları [40], ergimiş florürlerdeki düşük NTO çözünürlüğü ve oksiflorür oluşumu problemini çözmek amacıyla yeni bir yaklaşım önermişlerdir. $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{LiF}$ sistemine AlF_3 , ZnF_2 ve FeF_3 ilave etmiş, AlF_3 'ün yerine, bulunabilirliği ve maliyet avantajları nedeniyle kriyolit (Na_3AlF_6) gibi florlayıcı ajanlarının ilavesi sonucunda termodinamik dengenin değiştirilerek NTO'ların NTF_3 'e dönüşerek, NTO'ların ergimiş florürlerdeki çözünürlüklerine gerek kalmadan katodik olarak redüklenebildiklerini bildirmişlerdir.

Wang ve arkadaşları [41], NaF veya KF tuzunun yardımıyla inert bir Mo elektrot kullanarak ergimiş LiF tuzundan lantan ekstraksiyonunu başarıyla kanıtlayan yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemde, $\text{LiF} - \text{KF}$ veya $\text{LiF} - \text{NaF}$ tuzlarında ağırlıklı olarak La^{3+} yerine LaF_6^{3-} oluşumu ile La'nın denge redüksiyon potansiyeli daha pozitif bir değere kaymaktadır. Sıvı metal ve reaktif elektrotların kullanıldığı elektro-

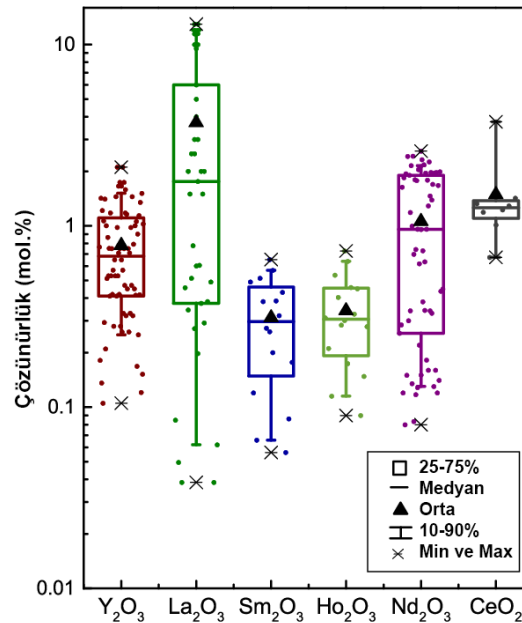
biriktirme yöntemlerinin aksine, geliştirilen bu yöntem ile daha basit bir şekilde saf La metali elde edildiğini belirtmişlerdir.

Yang ve arkadaşları [42], La_2O_3 'ün elektro-kimyasal davranışını $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{KF}$ ötektiğinde 923 K'de araştırmıştır. Elektro-kimyasal deneylerde tungsten ve grafit olmak üzere iki tür çalışma elektrodu kullanılmıştır. Yazarlar tarafından çıkarılan sonuçlar,

- La^{3+} iyonlarının bir tungsten katot üzerinde lantan metali veya grafit bir katot üzerinde LaC_2 formunda biriktirilebileceğini,
- O^{2-} 'nin bir grafit anot kullanılarak CO/CO_2 formunda giderilebileceğini bildirmişlerdir.

Cvetković ve arkadaşları [43], $\text{NdF}_3 - \text{LiF} - \text{Nd}_2\text{O}_3$ elektrolitinden, 1273 K'e yakın sıcaklıklarda Nd metalini Mo elektrot üzerinde biriktirmişlerdir. Sistemin elektro-kimyasal davranışları çevrimsel voltametri ve kronoamperometri ölçümleri uygulayarak incelenmiş ve metalik Nd, potansiyostatik biriktirme ile elde edilmiştir. Anotta, CO ve CF_4 gazlarının oluşumu gözlenmiş ve CO için 600 ppm, CF_4 için 10 ppm'in altındaki miktarlarda oluşmuştur.

Çalışmalardan oluşturulan Şekil 5.8'deki kutu grafiği incelendiğinde, genel olarak nadir toprak oksitlerin, ergimiş florürlerdeki çözünürlüklerinin, genellikle molce %3 (ağırlıkça %10) gibi düşük bir değerin altında olduğu gözlenmektedir.



Şekil 5.8: Nadir toprak oksitlerin ergimiş florürlerdeki çözünürlükleri [30].

5.1.3.2 Nadir toprak oksitlerinin ergimiş florürleri içerisindeki çözünürlüğünü etkileyen parametreler

Sıcaklığın NTO çözünürlüğüne etkisi

Şekil 5.9a'da görüleceği üzere nadir toprak oksitlerinin (NTO) ergimiş florürler içerisindeki çözünürlüğü sıcaklık arttıkça artış göstermektedir. Şekil 5.9b'de florür eriyiklerindeki nadir toprak oksit çözünürlüğünün doğal logaritması ($\ln S_{NTO}$), Şekil 5.9a'da yer alan aynı veriler için mutlak sıcaklığın tersi ($1/T$) için çizildiğinde elde edilen Eşitlik 5.8'e göre verilerin çoğunun doğrusal bir ilişki ile yorumlanabileceği görülmektedir.

$$\ln S_{NTO} = a \times \frac{1}{T} + b \quad (5.8)$$

S_{NTO} =NTO'ların molce % çözünürlüğü, T=K cinsinden sıcaklık

La_2O_3 'ün $51\text{LiF} - 49\text{ZrF}_4$ eriyiğindeki çözünürlüğü Eşitlik 5.8 kullanılarak hesaplandığında ($a = -(5,4 \pm 0,2) \times 10^3 \text{ K}$ ve $b = 4,5 \pm 0,2$, 873 – 1073 K sıcaklık aralığındaki a ve b değerleri (Çizelge 5.3'ten alınarak) doğrusal uyumluluğu ifade eden R^2 değeri) 0,99 olarak hesaplanmaktadır. Çizilen grafiklerin çoğu, veri setlerinin doğrusal uyumluluğunu ifade eden yüksek R^2 değerlerine sahiptir.

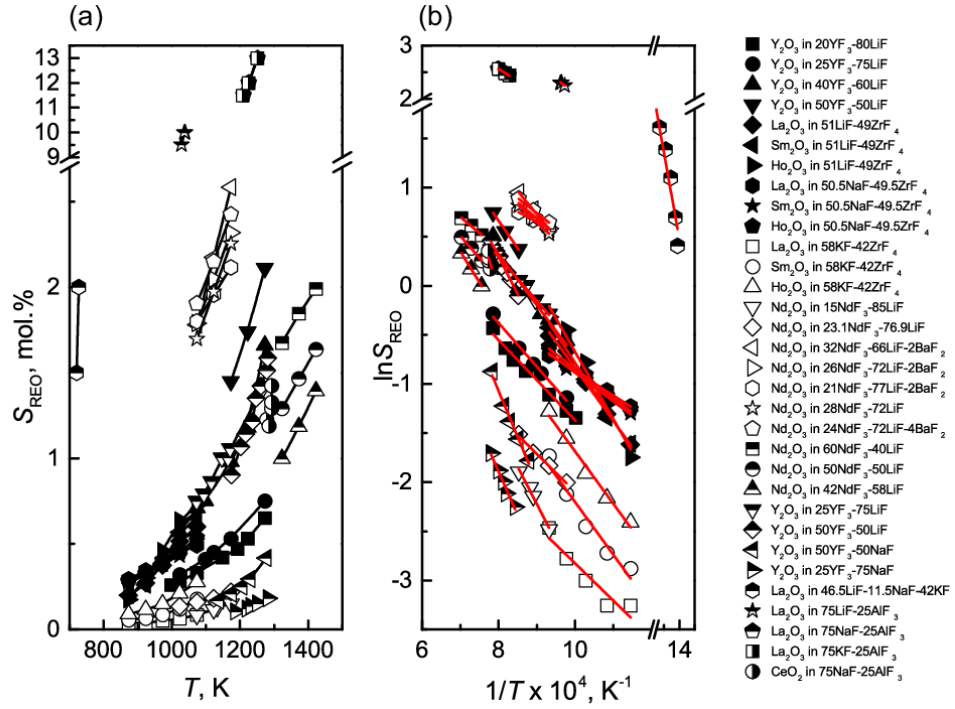
NTO'ların florür eriyiklerindeki çözünürlüğü Eşitlik 5.9 ile basitleştirilebilmektedir:

$$NTO(k) \leftrightarrow NTO \text{ (çözünmüş)} \quad (5.9)$$

Denge durumunda Eşitlik 5.10'da standart Gibbs enerji değişimi (ΔG^0_{NTO}):

$$\Delta G^0_{NTO} = -RT \ln K = -RT \ln a_{NTO} \quad (5.10)$$

R=gaz sabiti (8,314 J mol/K), K=denge sabiti, a_{NTO} =eriyikteki NTO'nun aktivitesidir.



Şekil 5.9: Nadir toprak oksitlerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ergimiş florürlerdeki çözünürlüğü [30].

Deney sıcaklığında (T), varsayımsal aşırı soğutulmuş sıvı NTO için a_{NTO} aktivitesi standart durum olarak kullanıldığından, çözünme için standart Gibbs serbest enerjisi değişimi, ΔG^0_{NTO} , $T < T_{ergime}$ sıcaklığında, NTO füzyonunun standart Gibbs enerji değişimi olarak kabul edilebilmektedir.

$$\Delta G^0_{NTO} = \Delta_{füzyon} G^0_{NTO(s)} - \Delta_{füzyon} G^0_{NTO(k)} \quad (5.11)$$

$\Delta_{füzyon} G^0_{NTO(s,k)} = S_{lv}$ ve katı durumdaki NTO'nun standart serbest Gibbs enerji değişimidir.

$\Delta_{füzyon} G^0_{NTO}$, füzyon ısısı ve entropisinden hesaplanıp, $a_{NTO} = \gamma_{NTO} S_{NTO}$ olarak kabul edilir ve Eşitlik 5.11'de yerine konulursa, Eşitlik 5.12 elde edilmektedir.

$$\ln a_{NTO} = -\frac{\Delta_{füzyon} H^0_{NTO}}{R} \frac{1}{T} + \left(\frac{\Delta_{füzyon} S^0_{NTO}}{R} + \ln \gamma_{NTO} \right) \quad (5.12)$$

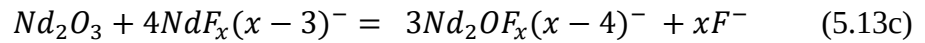
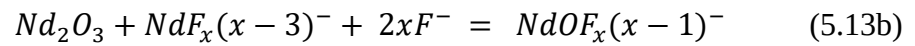
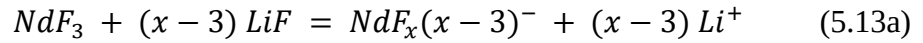
Çizelge 5.3: Şekil 5(b)'deki veriler için doğrusal uyumluluk parametreleri [30].

	Kesim noktası, b		Eğim, $a \times 10^{-3}$		İstatistik R^2
	Değer	Standart hata	Değer	Standart hata	
Sistem					
Y ₂ O ₃ in 20YF ₃ –80LiF	2.7	0.2	–4.1	0.2	0.99
Y ₂ O ₃ in 25YF ₃ –75LiF	3.2	0.2	–4.4	0.2	0.99
Y ₂ O ₃ in 40YF ₃ –60LiF	4.5	0.4	–5.2	0.5	0.97
Y ₂ O ₃ in 50YF ₃ –50LiF	5.1	0.2	–5.6	0.2	1.00
La ₂ O ₃ in 51LiF–49ZrF ₄	4.5	0.2	–5.4	0.2	0.99
Sm ₂ O ₃ in 51LiF–49ZrF ₄	5.1	0.4	–5.9	0.4	0.98
Ho ₂ O ₃ in 51LiF–49ZrF ₄	6.2	0.6	–6.8	0.6	0.98
La ₂ O ₃ in 50.5NaF– 49.5ZrF ₄	1.6	0.1	–2.5	0.1	0.99
Sm ₂ O ₃ in 50.5NaF– 49.5ZrF ₄	2.0	0.1	–2.9	0.1	0.99
Ho ₂ O ₃ in 50.5NaF– 49.5ZrF ₄	2.1	0.2	–3.0	0.2	0.99
La ₂ O ₃ in 58KF–42ZrF ₄	1.0	0.7	–3.8	0.7	0.90
Sm ₂ O ₃ in 58KF–42ZrF ₄	3.2	0.7	–5.4	0.7	0.96
Ho ₂ O ₃ in 58KF–42ZrF ₄	3.6	0.4	–5.3	0.4	0.99
Nd ₂ O ₃ in 15NdF ₃ – 85LiF	4.6	0.6	–7.5	0.7	0.99
Nd ₂ O ₃ in 23.1NdF ₃ – 76.9LiF	1.7	0.2	–3.8	0.2	0.99
Nd ₂ O ₃ in 32NdF ₃ – 66LiF–2BaF ₂	4.95	0.07	–4.7	0.1	1.00
Nd ₂ O ₃ in 26NdF ₃ – 72LiF–2BaF ₂	3.63	0.01	–3.27	0.01	1.00
Nd ₂ O ₃ in 21NdF ₃ – 77LiF–2BaF ₂	2.48	0.02	–2.03	0.02	1.00
Nd ₂ O ₃ in 28NdF ₃ – 72LiF	3.87	0.03	–3.59	0.04	1.00
Nd ₂ O ₃ in 24NdF ₃ – 72LiF–4BaF ₂	3.47	0.06	–3.0	0.1	1.00
Nd ₂ O ₃ in 60NdF ₃ – 40LiF	3.0	0.1	–3.3	0.2	1.00
Nd ₂ O ₃ in 50NdF ₃ – 50LiF	3.63	0.06	–4.5	0.1	1.00
Nd ₂ O ₃ in 42NdF ₃ – 58LiF	4.75	0.01	–6.29	0.02	1.00
Y ₂ O ₃ in 25YF ₃ –75LiF	3.9	0.2	–4.5	0.2	0.99
Y ₂ O ₃ in 50YF ₃ –50LiF	6.4	0.3	–7.6	0.3	0.99
Y ₂ O ₃ in 50YF ₃ –50NaF	6.4	0.5	–9.4	0.6	0.99
Y ₂ O ₃ in 25YF ₃ –75NaF	5.2	0.6	–8.9	0.7	0.98
La ₂ O ₃ in 46.5LiF– 11.5NaF–42KF	13	1	–9	1	0.94
La ₂ O ₃ in 75LiF–25AlF ₃	7	1	–5	1	0.95
La ₂ O ₃ in 75NaF–25AlF ₃	6.2	0.1	–4.5	0.1	1.00
La ₂ O ₃ in 75KF–25AlF ₃	6.0	0.2	–4.3	0.3	1.00
CeO ₂ in 75NaF–25AlF ₃	10	5	–13	7	0.53

Eşitlik 5.12’de sıcaklık değişimi çok küçük olduğundan, $\Delta_{f\ddot{u}zyon}H^0_{NTO}$ değeri sabit olarak alınabilmekte ve bu yaklaşımla, Çizelge 5.3’te listelenen sistemler için hesaplanan $-\frac{\Delta_{f\ddot{u}zyon}H^0_{NTO}}{R}$ uyumluluk doğrusunun eğimi olan a değerine yaklaşımakta ve $\Delta_{f\ddot{u}zyon}H^0_{NTO}$ değerleri 17 ile 108 kJ/mol aralığında çıkmaktadır. Çözünmenin endotermik bir proses olduğu böylece doğrulanmış olunmakta ve sonuç olarak eriyiklerde daha yüksek sıcaklıklarda daha yüksek NTO çözünürlüğü elde edilmektedir [30].

Nadir toprak florürün NTO çözünürlüğüne etkisi

Genellikle, NTO’yu çözmek için kullanılan bir florür eriyiği, okside karşılık gelen bir nadir toprak florürü ve bir alkali metal florürü ve bazen de toprak alkali metal florürü (NTF₃) içermektedir. Bu nedenle, nadir toprak florürü içeriği, NTO’ların çözünürlüğüne olan etkisi nedeniyle dikkate alınması gereken bir diğer önemli parametredir. Şekil 5.10’da görüleceği üzere NTF₃ içeriği arttıkça NTO’nun çözünürlüğü artış göstermektedir. Yayınlanan literatürdeki verilerin çoğu, NTF₃ içeriği arttıkça NTO’nun çözünürlüğü artışı konusunda aynı sonucu vermektedir [30]. Stefanidaki ve arkadaşlarının [35], LiF – NdF₃ - Nd₂O₃ sisteminin Raman spektrumları üzerine çalışmasına dayanarak, Nd₂O₃ ile ergimiş NdF₃ – LiF arasındaki reaksiyonlar Eşitlik 5.13a-c ile gösterilmektedir.

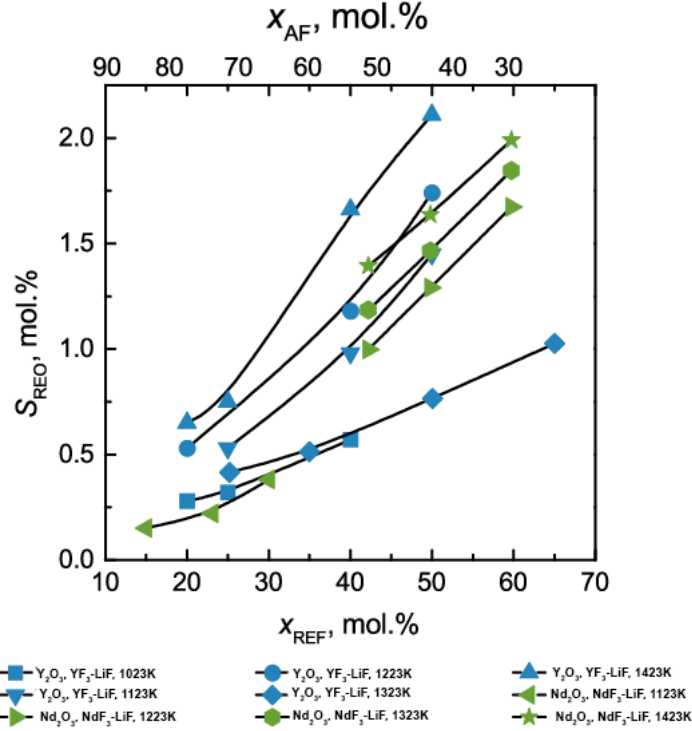


Eşitlik 5.13a, LiF’nin yalnızca bir F⁻ iyon donörü olarak hareket ettiğini ve NdF₃’ün NTO’nun çözünme sürecini destekleyebileceğini göstermektedir. Stefanidaki ve arkadaşları [35] ayrıca Nd – O – F kompleksi için en mantıklı adayların tek çekirdekli komplekslerden NdOF₄³⁻ ve NdOF₅⁴⁻, çift çekirdekli komplekslerden ise Nd₂OF₈⁴⁻ ve Nd₂OF₁₀⁶⁻ olduğuna dikkat çekmiştir.

Hu [30], eriyikte Nd₂O₃ çözünmesini, Nd₂O₃’teki uzun mesafeli düzenin, O²⁻ ile NdF₆³⁻ ve NdF₄⁻ iyon kompleksinin etkileşimi sonucu NdOF₅⁴⁻ veya Nd₂OF₁₀⁶⁻ oluşturarak yok edildiği bir süreç olarak tanımlamaktadır. Nd – F iyon komplekslerinin ikili sistemdeki NdF₃ içeriği ile arttığı ve Nd₂O₃’ün çözünmesini desteklediği görülmektedir [44,45]. Bu çalışma, Stefanidaki ve arkadaşlarının [35] çalışmalarıyla

tutarlı olmakta birlikte, NdF_3 içeriğinin Nd_2O_3 'ün ergimiş $\text{NdF}_3 - \text{LiF}$ 'teki çözünmesindeki önemli rolünü doğrulamaktadır.

Oksijen iyonlarının nadir toprak florür kompleksleri ile benzer etkileşimlerinin diğer NTO-florür sistemlerinde de olması beklenmektedir. Bu da NTF_3 içeriğinin NTO çözünmesi üzerinde olumlu bir etkiye neden olduğunu göstermektedir [30].



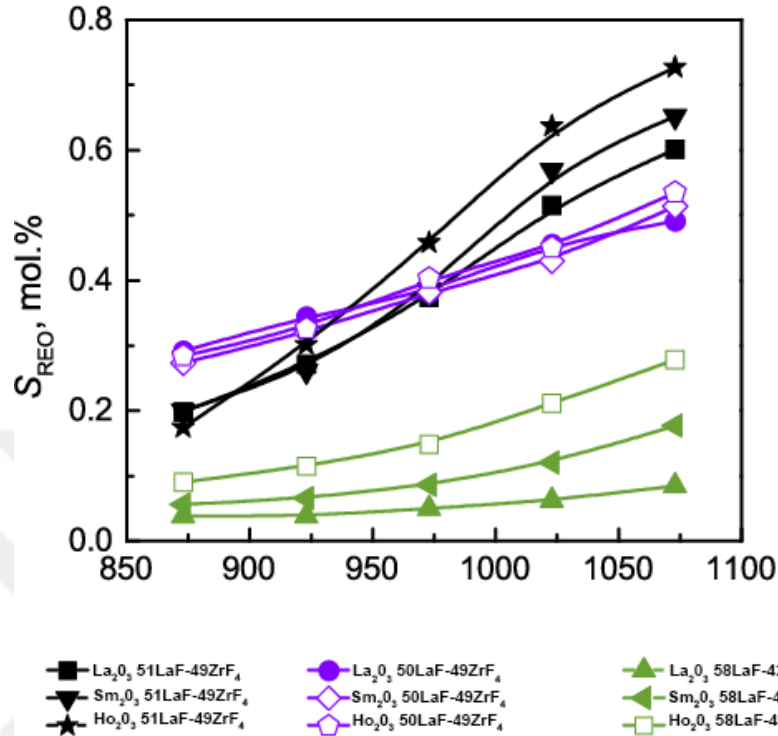
Şekil 5.10: NTF_3 içeriğinin fonksiyonu olarak ergimiş florürlerde NTO'ların çözünürlüğü [30].

Alkali metal florürün NTO çözünürlüğüne etkisi

Daha yüksek NTF_3 içeriğine sahip eriyiklerde daha yüksek NTO çözünürlüğü elde edilebilmektedir. Fakat ikili eriyikte, ($X_{\text{AF}} = 1 - X_{\text{NTF}_3}$) alkali metal florürlerin elektrolit bileşiminde miktarının artmasının negatif etkiye sahip olacağı Şekil 5.10'da görülmektedir. Aynı zamanda, alkali metal florürün eriyik sistemine ilave edilmesi ile elektrolitin ergime noktası düşürülebilmekte ve elektrolitin elektriksel iletkenliğini iyileştirmektedir. Bu nedenle, elektrolit bileşiminde NTF_3 ve alkali metal florür arasında bir denge söz konusudur [30].

Ayrıca, farklı alkali metal florürlerin çözünürlük üzerindeki etkisi birbirinden farklıdır. Pshenichny ve Omelchuk [38], florozirkonat eriyiklerinde Şekil 5.11'de görüleceği üzere lantanit oksitlerin çözünürlüğünü karşılaştırmışlardır. Çözünürlüklerin $S_{\text{La}_2\text{O}_3} < S_{\text{Sm}_2\text{O}_3} < S_{\text{Ho}_2\text{O}_3}$ olmak üzere Ln^{3+} iyon yarıçapının artan sırasında ve $S_{\text{LiF}} > S_{\text{NaF}} >$

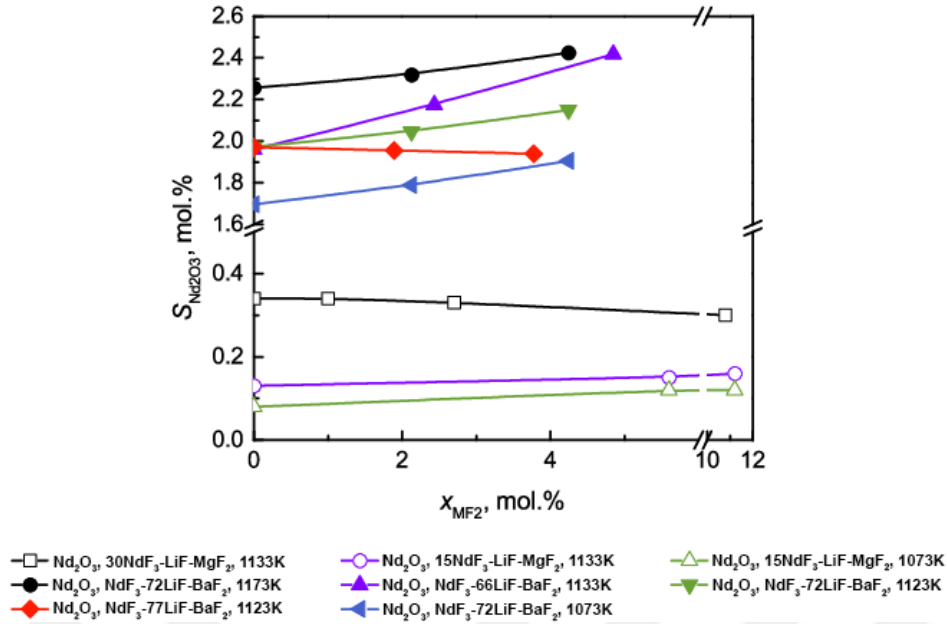
S_{KF} olmak üzere eriyiklerdeki alkali metal katyon yarıçaplarının artan sırasında azaldığını bulmuşlardır. Bu sonuç, Ambrová ve arkadaşlarının [36] çalışmalarındaki sonuçlar ile tutarlıdır.



Şekil 5.11: Florozirkonat eriyiklerinde lantanit oksitlerin çözünürlükleri [30].

Toprak alkali metal florürlerin NTO çözünürlüğüne etkisi

Toprak alkali metal florürlerin ilavesi, $\text{NdF}_3 - \text{LiF} - \text{MF}_2$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ba}$) eriyiklerindeki NTO çözünürlüğü üzerine etkisi Şekil 5.12'de gösterilmektedir. Nd_2O_3 'ün $\text{NdF}_3 - \text{LiF}$ eriyiğine MgF_2 ilave edildiği durumda elde edilen $30\text{NdF}_3 - \text{LiF} - \text{MgF}_2$ eriyiğinde Nd_2O_3 'ün çözünürlüğü azalmaktayken diğer durumlarda Nd_2O_3 'ün çözünürlüğü artmaktadır. Bu durum, toprak alkali metal florürün ilavesinin düşük ve sabit kalması önerisini getirmektedir. Stefanidaki ve arkadaşlarının [35] çalışmalarındaki belirli bir değerden sonra MgF_2 'nin ilavesinin Nd_2O_3 çözünürlüğüne etki etmediği sonuçları ile tutarlıdır [30].



Şekil 5.12: Nd_2O_3 'ün LiF - NdF_3 - MF_2 (M=Mg, Ba) eriyiklerindeki çözünürlüğü [30].

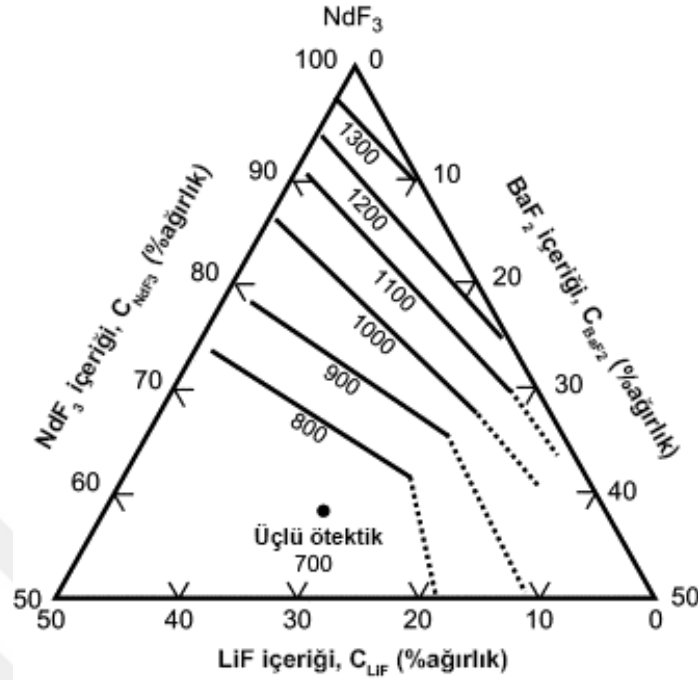
Elektrolit özelliklerinin iyileştirilmesinin NTO çözünürlüğüne etkisi

NTEF_3 'ün tümünün ergime noktası Çizelge 5.4'te görüleceği üzere 1400 K'den yüksektir. Aynı zamanda, pürüzsüz metal üretimi ve nihai metal ürünlerinin iyi bir kalitede olmasını sağlamak için elektrolitik hücre çalışma sıcaklığı genellikle 1400 K'in altında olmalıdır. Alkali metal florürlerin ergimiş florürlere ilavesinin ana amacı, elektrolitin ergime sıcaklığını düşürmek ve elektriksel iletkenliğini arttırmaktır. Çizelge 5.4'te görüleceği üzere LiF ilavesi ile eriyiklerin ergime noktaları (ötektik oluşturularak) önemli derecede (~ 1000 K'e) düşürülmektedir. NaF ve KF'nin ilavesi ile de ikili sistemlerin ergime noktası düşürülebilmektedir [30].

Hu [44,45], NdF_3 – LiF eriyiklerinin elektriksel iletkenliğinin sıcaklık ve LiF içeriği ile arttığını göstermiştir. Li^+ iyonunun yarıçapı diğer katyonlardan çok daha küçüktür. Bu durum, elektrolit içerisinde hareketine karşılık daha düşük bir direnç ile karşılaşmasına ve daha yüksek hareketliliğe sahip olması ile sonuçlanmaktadır. Bu nedenle, elektriksel iletkenlik, Li^+ iyonlarının hızıyla, NdF_6^{3-} ve NdF_4^- gibi komplekslerin bir elektrik alanı altındaki hareketlerinin engellenmesi ile yakından ilişkilidir. Daha yüksek konsantrasyona sahip Li^+ iyonları ve daha az kompleks NdF_6^{3-} ve NdF_4^- içeren eriyiklerin daha yüksek iletkenliğe sahip olacağı anlaşılmaktadır.

Eriyiklere, toprak alkali metal florür ilave edilerek, ergime noktaları Şekil 5.13'te görüleceği üzere daha da düşürülebilmekte ve LiF'nin buharlaşması

sınırlandırılabilir. Aynı zamanda, elektrolitin viskozitesi de düşürülebilmektedir [1].



Şekil 5.13: NdF_3 - LiF - BaF_2 üçlü sistemi faz diyagramı [46].

Wu ve arkadaşları [30], çözünme deneylerinin öncesinde ve sonrasında eriyik bileşimini incelemişler ve BaF_2 'nin, kompleksler oluşumu sonucunda LiF 'nin buharlaşması üzerindeki olumlu etkisini doğrulamışlardır.

Çizelge 5.4: NTEF_3 ergime sıcaklıkları ve NTEF_3 - LiF ikili sistemlerinin ötektik sıcaklıkları [30].

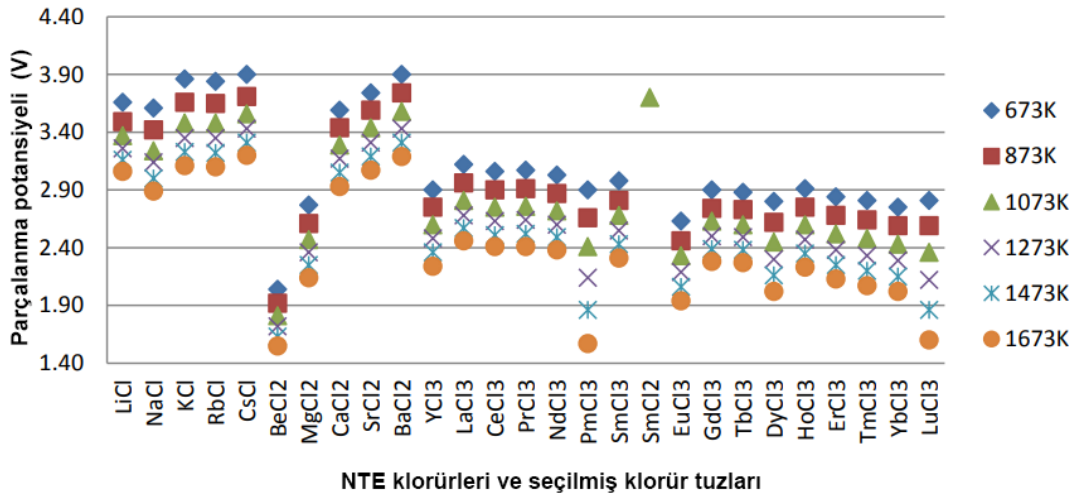
Florür	YF_3	LaF_3	CeF_3	PrF_3	NdF_3	SmF_3	GdF_3	DyF_3	HoF_3
Ergime Sıcaklığı (K)	1421	1766	1710	1672	1650	1579	1504	1427	1416
Ötektik Sıcaklık RF_3-LiF (K)	968	1043	1028	1023	1011	971	973	973	983

5.1.4 Nadir toprak metallerinin ergimiş klorür tuzları ile eldesi

Klorürlü tuzlar, florürlü tuzlara göre daha düşük ergime sıcaklıklarına sahip olmaları nedeniyle düşük ergime noktasına sahip nadir toprak metalleri ve mischmetal için uygundur [1,7]. La, Ce, Pr ve Nd'nin (Bknz: Çizelge 5.1) görüleceği üzere ergime sıcaklıkları 1100 °C'de klorürlü tuzlardan elektroliz sonucunda sıvı fazda nadir toprak

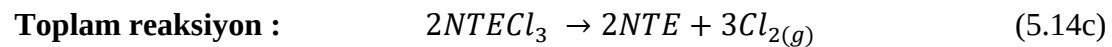
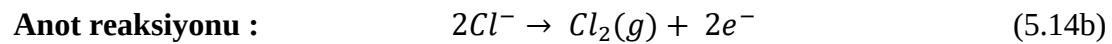
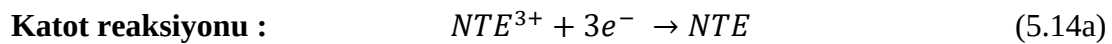
metali eldesini mümkün kılmaktadır. Nadir toprak metalllerinin sıvı fazda elde edilmesi curuf – metal ayrımını kolaylaştırmakta, sürekli operasyona ve yüksek hacimlerde üretime olanak sağlamaktadır [1].

Nadir toprak metalllerinin ETE ile sentezinde kullanılan klorürlü elektrolitler $NTECl_3$ – KCl genel bileşimine sahiptirler [1,7,14]. Klorürlü sistemlerde, elektrolit bileşimi belirlenirken Şekil 5.14'te görüleceği üzere, çalışılan $NTECl_3$ 'ün parçalanma potansiyeline uygun parçalanma potansiyeline sahip destekleyici elektrolitler seçilmektedir. $LiCl$, $NaCl$, KCl ve $CsCl$ veya $BeCl_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$ ve $BaCl_2$ genellikle $NTECl_3$ parçalanma potansiyel aralıklarına uygun, kullanılan destekleyici elektrolitlerdir [1,14].



Şekil 5.14: 673 -1673 K sıcaklık aralığında nadir toprak klorürleri ve seçilmiş klorür tuzlarının standart parçalanma potansiyelleri [7].

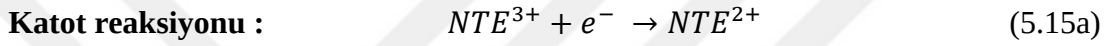
$NTECl_3$, klorürlü ergimiş tuz içerisinde disosiyasyon olarak, nadir toprak katyonlarına ve klor anyonlarına ayrılmaktadır. Doğru akım alanının etkisi altında, nadir toprak katyonları katoda doğru hareket etmekte ve elektron alarak metallere indirgenmektedir. Klor anyonları ise anoda doğru hareket etmekte ve elektron kaybederek klor gazı oluşturmaktadır. Klorürlü elektrolitler ile gerçekleştirilen ETE elektrot reaksiyonları Eşitlik 5.14a-c'de verilmiştir [1,9].



Klorürlü sistemler, florürlü sistemlere kıyasla daha ucuzdur fakat higroskopik özellikleri ve yüksek uçuculukları florürlü sistemlere göre dezavantaj oluşturmaktadır.

Klorürlü elektrolitlerle gerçekleştirilen ETE'deki akım verimliliği (Bknz: Çizelge 5.2) florürlü elektrolitlere göre daha düşüktür (% 30-50) [1,7,14].

Klorürlü elektrolitler ile gerçekleştirilen ETE'deki akım verimliliklerinin florürlü elektrolitlere kıyasla düşük olmasının temel sebebi özellikle bazı NTE'lerin Çizelge 5.5'te görüleceği üzere (Nd, Sm, Eu, Dy, Tm ve Y) divalent özelliği (NTE^{2+}/NTE^{3+}) göstermesinden kaynaklanmaktadır. Sm ve Eu ergimiş tuz elektrolizleri için, elektroliz sırasında elektrotlar üzerinde Sm^{2+}/Sm^{3+} (Eu^{2+}/Eu^{3+}) ve Sm^{3+}/Sm^{2+} (Eu^{3+}/Eu^{2+}) döngüsel dönüşümü nedeniyle katotlarda metal bile elde edilememektedir. Aşağıda verilen anot ve katot reaksiyonları göz önüne alındığında oluşan redoks döngüsü (NTE^{+3}/NTE^{+2} ve NTE^{+2}/NTE^{+3}) görülmektedir ve klorürlü elektrolitlerle gerçekleştirilen ETE'nin akım verimliliği düşüren temel etken budur [1,7,14]:



Çizelge 5.5: Alt klorür ve florürlerin ergime ve kaynama sıcaklıkları [7].

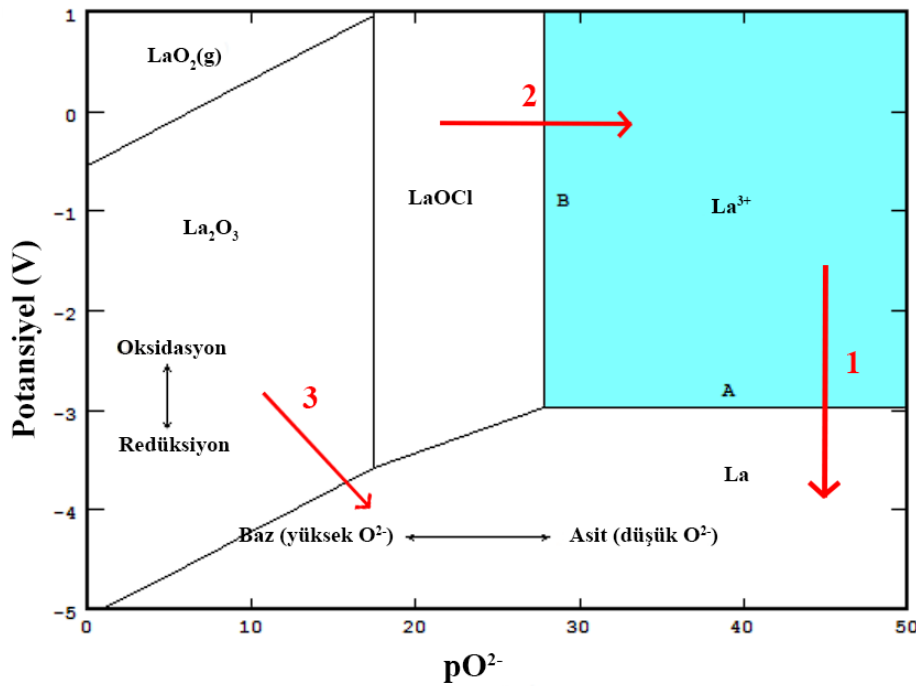
	LnCl₂(Klorür)		LnF₂(Florür)		LnF₄(Florür)	
	T_e (°C)	T_k (°C)	T_e (°C)	T_k (°C)	T_e (°C)	T_k (°C)
Sc	805	-	-	-	-	-
Ce	-	-	-	-	400	-
Nd	841	-	-	-	-	-
Sm	858	1950	1417	-	-	-
Eu	744	2190	1416	-	-	-
Tb	-	-	-	-	180	-
Dy	721	-	-	-	-	-
Tm	718	-	-	-	-	-

5.1.4.1 Nadir toprak oksitlerinin ergimiş klorürler içerisindeki çözünürlüğü (Potansiyel (E) – pO^{2-} diyagramları)

Potansiyel – pO^{2-} diyagramı, ergimiş bir elektrolitteki oksitin aktivitesine (pO^{2-}) karşı çizilen sistemdeki denge potansiyelinin (E) bir diyagramı olarak tanımlanmaktadır. Potansiyel – pO^{2-} diyagramı ilk olarak 1960 yılında Littlewood tarafından sulu sistemlerdeki Pourbaix diyagramı kavramına benzer bir şekilde ergimiş tuz sistemlerinin termodinamiğinin açıklanması için kullanılmıştır. Bu diyagram 1979

yılında Jans ve Timkins tarafından ergimiş tuz sistemlerindeki korozyon kavramının incelenmesinde kullanılmış, 2005 yılında ise Dring ve arkadaşları [7] çalışmasında aktif metallerin elektrolitik redüksiyonunda kullanmıştır. 2011 yılında ise Jiao ve Zhu [47], bu diyagramı nadir toprak metallerinin elektrolitik redüksiyonunda kullanmıştır. 2011 yılında nadir toprak metallerinin elektrolitik redüksiyonunda potansiyel – pO^{2-} diyagramının kullanılması ile birlikte literatürde farklı elektrolit bileşimlerinde farklı nadir toprak metalleri için birçok çalışma gerçekleştirilmiştir [7].

Ergimiş tuz elektrolizinde potansiyel – pO^{2-} diyagramının kullanımı, $NaCl - 2CsCl$ ergimiş klorür banyosunda $600\text{ }^{\circ}C$ 'de La_2O_3 'ün redüksiyonu çalışması [48] üzerinden örneklendirilerek açıklanmıştır.



Şekil 5.15: Ergimiş $NaCl - 2CsCl$ banyosunda $600\text{ }^{\circ}C$ 'de lantan için çizilmiş potansiyel – pO^{2-} diyagramı [7].

Şekil 5.15'te y – eksenine sisteme uygulanan potansiyel değeri ifade etmektedir. $Cl_{2(g)} + 2e^- = 2Cl^-$ reaksiyonu için denge potansiyeli anlamına gelen ve standart olarak tanımlanan 0 V değerine sahip standart klorür elektrodu potansiyeli olarak ifade edilmektedir. Eğer standart referans katyona göre tanımlanacak olursa bu durumda $Na^+ + e^- = Na$ reaksiyonu için 0 V olarak yazılacak ve standart sodyum elektrodu potansiyeli olarak ifade edilecektir. Ergimiş tuz sisteminin asit – bazlığını ifade eden oksit iyonunun ($pO^{2-} = -\log [O^{2-}]$) aktivitesi x – eksenini ifade etmektedir. Örneğin,

sisteme CaO gibi bazik bir kimyasal ilave edilirse CaO'nun disosiyasyonu Eşitlik 5.16 sonucunda O^{2-} konsantrasyonunu arttıracak ve pO^{2-} değerini yani oksijen aktivitesini azaltacaktır. Bir başka deyişle, CaO sistem içerisinde düşük pO^{2-} bölgesinde yer alacaktır.



Şekil 5.15'teki La türlerinin dağılımına bakılacak olursa, mavi ile gösterilen alan ergimiş klorür banyosunda disosiye olmuş $LaCl_3$ 'ü (Eşitlik 5.17) ifade etmektedir. La, La_2O_3 , $LaOCl$ disosiye olmamış katı türleri oluştururken, LaO_2 ise disosiye olmayan gaz türünü oluşturmaktadır.

A çizgisi, La ile La^{3+} arasındaki dengeyi temsil etmektedir. La^{3+} 'nın oksidasyon basamağı La'dan daha büyük olduğundan, La^{3+} A çizgisinin üst kısmında bulunmaktadır. B çizgisi ise, $LaOCl$ ile La^{3+} arasındaki dengeyi temsil etmektedir. $LaOCl$, La^{3+} 'ya kıyasla daha fazla O^{2-} içermesi nedeniyle daha bazik olduğundan La^{3+} 'ın sol tarafındaki alanda yer almaktadır.

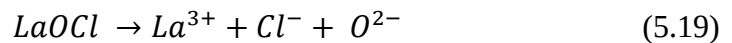


Potansiyel – pO^{2-} diyagramındaki, oksidasyon veya redüksiyon reaksiyonları türler tarafından dikey yönde belirlenmektedir. Örneğin, La^{3+} türünden La metali üretilmek isteniyorsa A çizgisi boyunca 1 ile numaralandırılmış ok yönünde gidilmelidir. Redüksiyon reaksiyonu, Eşitlik 5.18'de verildiği şekilde olacaktır.



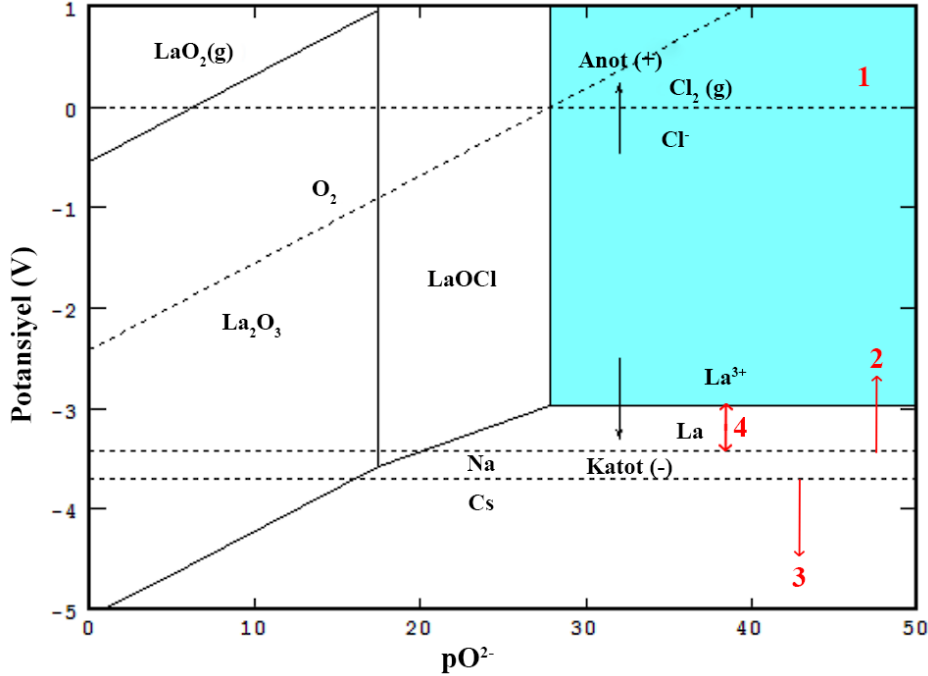
Asit – baz reaksiyonları ise türler tarafından yatay yönde belirlenmektedir. Örneğin, $LaOCl$ türünü disosiye etmek için B çizgisi boyunca 2 ile numaralandırılmış ok yönünde gidilmelidir. $LaOCl$ disosiye olacak ve O^{2-} kaybedecektir (Eşitlik 5.19).

Hem oksidasyon – redüksiyon hem de asit – baz reaksiyonları ise türler tarafından eğimli çizgiler üzerinden gerçekleştirilmektedir. Örneğin, La_2O_3 türünden doğrudan La metali elde edilmek istenildiğinde 3 ile numaralandırılmış ok yönünde ilerlenilmesi gerekmektedir.



Ergimiş tuz banyosu belirli bir potansiyel aralığında kararlı olmaktadır. Bu kararlılık, en iyi potansiyel – pO^{2-} diyagramı ile temsil edilen banyonun bileşimine bağlıdır. Kararlılık aralığı, Şekil 5.16'da görüleceği üzere alt ve üst kararlılık aralığı olarak ikiye

ayrılmaktadır. 1 ile numaralandırılmış kesikli çizgi üst kararlılıktır ve anyonun parçalanma reaksiyonudur. Bu kesikli çizginin üstünde ergimiş banyo içerisindeki klor iyonları yükseltgenerek klor gazını (Eşitlik 5.20) oluşturacaktır [7,47,48].



Şekil 5.16: Ergimiş NaCl – 2CsCl banyosunda 600 °C’de lantan için çizilmiş potansiyel – pO^{2-} diyagramı (anot ve katot reaksiyonları, Na ve Cs’nin parçalanma potansiyelleri ile birlikte) [7]



2 ve 3 ile numaralandırılmış kesikli çizgiler alt kararlılıktır. Katyonun parçalanma reaksiyonudur ve elektrolit bileşimini ifade etmektedir. Bu iki çizginin altında olduğunda banyo Na ve Cs metallerine redüklenecektir. Cs çizgisi (3 numaralı çizgi), Cs’nin redüksiyon potansiyelinin daha elektronegatif olduğunu göstermektedir. Bu nedenle Na ilk önce redüklenecektir.

Oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarının gerçekleşmesi için gerekli koşulların sağlanması gerekmektedir. Potansiyel değeri, katotta La^{3+} ile La arasındaki denge reaksiyonunun potansiyel değerinden daha düşük, anotta ise $Cl_{2(g)}$ ile Cl^- arasındaki denge reaksiyonunun potansiyel değerinden daha yüksek olmalıdır. Şekil 5.16’da bakıldığında sodyumu redüklemeden sadece lantanın redüklenmesi için sisteme uygulanan potansiyelin 4 ile numaralandırılmış aralıkta olması yani en az 3 V’tan büyük olması gerekmektedir [7,47,48].

5.1.4.2 Nadir toprak oksit-klorürlü elektrolit E-pO²⁻ diyagramı çalışmaları

Smolenski ve Novoselova [49], 823 – 1023 K sıcaklık aralığında, 0.36NaCl – 0.64CsCl ötektiğinde itriyum ile stabilize edilmiş zirkonya membran elektrot (YSZME) kullanarak, potansiyometrik titrasyon yöntemi ile lantan ve oksijen iyonları etkileşimini incelenmiştir. Lantan ve oksijen iyonları arasındaki etkileşim mekanizması, ortamın sıcaklığına ve bazikliğine göre kurulmuş ve LaOCl ile La₂O₃'ün spesifik termodinamik özellikleri hesaplanmış, potansiyel - pO²⁻ diyagramı çizilerek, eriyikteki kararlı lantan türleri özetlenmiştir. Çalışmada yazarlar, eriyikte LaOCl ve La₂O₃ kararlı bileşiklerinin oluştuğunu belirtmişlerdir.

Castrillejo ve arkadaşları [50], farklı oksoasitlik özelliklerine sahip LiCl – KCl ötektiğinde 723 K'de, eşmolar CaCl₂ – NaCl eriyiğinde 823 K'de CeCl₃'ün kimyasal ve elektro-kimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Potansiyel - pO²⁻ diyagramı, Ce – O bileşikleri için termodinamik ve deneysel veriler birleştirilerek oluşturulmuştur. Çalışma sonucunda,

- Ce'nin her iki eriyikteki kararlı oksidasyon basamakları, Ce(III) ve Ce(0) olarak bulunmuştur.
- Ce(IV) formunda sadece katı CeO₂'nin kararlı olduğu bulunmuştur.
- Ce₂O₃'ün çözünürlük ürünü olarak kararlı CeOCl oluşumu belirlenmiştir.

Xu ve arkadaşları [51] 723 – 823 K sıcaklık aralığında 3LiCl – 2KCl ötektiğinde Ce – O bileşikleri için potansiyel - pO²⁻ diyagramı çizilerek eriyikteki kararlı seryum türleri özetlenmiştir. Ce ile O iyonları arasındaki etkileşim potansiyometrik titrasyon yöntemi ile YSZME elektrotlar kullanılarak belirlenmiştir. Araştırmalarının sonucunda,

- Castrillejo ve arkadaşlarının [50] çalışmasındaki sonuçlara benzer olarak, çalışılan koşullar altında Ce₂O₃'ün, kararsız yapısı nedeniyle CeOCl üzerinden oluşabileceğini belirtmişlerdir.
- Eriyikte CeOCl ve Ce₂O₃ kararlı bileşiklerinin oluştuğunu belirtmişlerdir.

Córdoba ve Caracava [52], 723 K'de LiCl – KCl ötektiğinde, SmCl₃ ile oksit iyonları arasındaki reaksiyonları potansiyometrik titrasyon yöntemi ile YSZME elektrotlar kullanarak incelemiş ve potansiyel - pO²⁻ diyagramı çizmişlerdir. Yazarlar,

- Eriyikte çözünmeyen kararlı SmOCl kararlı bileşiğinin olduğunu bildirmişlerdir.

- Sm(III)'ün elektrolitten daha elektronegatif bir redüksiyon potansiyeline sahip olması nedeniyle ergimiş LiCl – KCl ötektiğinden metalik olarak elde edilemeyeceğini belirtmişlerdir.

Yixing ve Zhang [53], 723 K'de LiCl – KCl ötektiğinde birçok NTE için potansiyel - pO^{2-} diyagramı çizmişlerdir. Çalışma sonucunda,

- Tüm NTE'ler için NTE – O – Cl bileşiklerinin çökeleceği belirtilmiştir.
- Lantan için oluşturulan potansiyel - pO^{2-} diyagramında, diğer NTE'lerden farklı olarak La_2O_3 termodinamik olarak kararlı olmaması nedeniyle yer almamıştır.
- Sm için Córdoba ve Caracava'nın [52] çalışması ile aynı sonuçlar elde edilmiştir.

Park ve Yun [54], 723 K'de LiCl – KCl ötektiğinde, $LaCl_3$ ile oksit iyonları arasındaki reaksiyonları potansiyometrik titrasyon yöntemi ile YSZME elektrotlar kullanarak in-situ Raman spektroskopisi ile incelemişlerdir. Çalışma sonucunda yazarlar,

- Katı $LaOCl$ oluşumu belirtilmiş,
- [53,55,56] çalışmaları ile La_2O_3 termodinamik olarak kararlı olmaması nedeniyle diyagramda yer almaması konusunda aynı sonuçları elde etmişlerdir.

Sakamura [57], 923 K'de LiCl eriyiğinde lantan için potansiyel - pO^{2-} diyagramı çizmiştir. Çalışmada, LiCl eriyiğinde çözünen $LaCl_3$, Li_2O ilavesi ile $LaOCl$ çökeltisi verecek şekilde reaksiyona girmiştir. LiCl eriyiğindeki lantan konsantrasyonu çözünür kompleks lantan oksit türlerinin oluşumundan kaynaklanabilecek Li_2O konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak artmıştır. Araştırmaları sonucunda,

- LiCl eriyiğindeki Li_2O konsantrasyonu yeterince düşük tutulursa La_2O_3 'ün $LaOCl$ yoluyla metale redüklenebileceğini belirtmişlerdir.
- La_2O_3 üzerinde yapılan elektrolitik redüksiyon deneylerinde La_2O_3 kolayca $LaOCl$ 'ye dönüştürülmüş ve $LaOCl$ 'nin redüklenmesi devam etmemiştir.
- Lantan ile kararlı intermetalik bileşik oluşturan nikel ilavesi ile $LaOCl$ metalik forma indirgenmiştir.

5.1.4.3 Klorürlü elektrolitlerde nadir toprak klorürlerinin elektro-kimyasal davranışları ile ilgili yapılan çalışmalar

Tang ve Pesic [58], 693 – 823 K sıcaklık aralığında LiCl – KCl ötektiğinde çözünen LaCl_3 'ün elektro-kimyasal davranışını, katot olarak Mo, anot olarak ise yüksek yoğunluklu grafit kullanarak incelemişlerdir. Ana kinetik parametrelerin belirlenmesi amacıyla çevrimsel voltametri, kronoamperometri ve kare dalga voltametrisi kullanmışlardır. Çalışmada yazarlar aşağıdaki sonuçları elde etmişlerdir:

- Lantanın ergimiş tuzlardan elektro-biriktirilmesinin dendritik morfolojiye yol açan çekirdeklenme mekanizmasını takip ettiği ilk kez doğrulanmıştır. Bu durum, çalışılan metalden bağımsız olarak ergimiş tuzlarda çekirdek oluşumu ve büyümesinin ilk kronolojik sunumudur.
- Lantanın Mo elektrot üzerinde elektro-biriktirilmesinin morfolojik çalışmalarından elde edilen sonuçlar aktinitlerin ve diğer lantanitlerin çekirdeklenme mekanizması için uygulanabilir.
- LiCl – KCl ötektiğinde LaCl_3 'ün bir Mo elektrot üzerinde redüklenmesi, tek adımlı üç elektron transfer reaksiyonudur.

Castrillejo ve arkadaşları [59], farklı oksoasitlik özelliklerine sahip LiCl – KCl ötektiğinde 723 K'de, eşmolar CaCl_2 – NaCl eriyiğinde 823 K'de LaCl_3 ve YCl_3 'ün elektro-kimyasal ve termodinamik özelliklerini katot olarak tungsten elektrot kullanarak incelemişlerdir. Çalışmada,

- La ve Y'nin LiCl – KCl ötektiğinde elektro-biriktirilmesinin anlık çekirdek oluşumu ve üç boyutlu çekirdek büyümesi şeklinde gerçekleştiğini bulunmuştur.
- Eşmolar CaCl_2 – KCl ötektiğinde ise elektro-biriktirilme mekanizmasını çekirdeklenme ve çekirdek büyümesinin değil, yük transfer basamağının kontrol ettiği bulunmuştur.
- Difüzyon katsayılarından elde edilen değerler sonucunda, NTE(III) katyonlarının CaCl_2 – NaCl eriyiğinde daha az çözünmesine rağmen, LiCl – KCl ötektiğindeki difüzyonuna kıyasla CaCl_2 – NaCl eriyiğindeki difüzyonu daha yavaş gerçekleşmiştir. Bu durum, kalsiyum esaslı eriyiklerdeki yüksek viskozite nedeniyle, NTE(III) kloro-komplekslerinin hareketliliğini azaltması ile ilişkilendirilmiştir.

Vandarkuzhali ve arkadaşları [60], 698 – 798 K sıcaklık aralığında LiCl – KCl ötektiğinde lantanın elektro-kimyasal davranışı inert tungsten katot ve reaktif alüminyum katot kullanılarak incelenmiştir. Araştırmalar sonucunda,

- Tungsten katot üzerinde La(III)'ün La(0) redüksiyonu tek adımda gerçekleşmektedir.
- Al katot ile gerçekleştirilen deneydeki La(III)/La(0) redoks potansiyeli inert katot W ile gerçekleştirilen deneyden daha pozitif çıkmıştır. Bu potansiyel değişimi metal fazındaki lantanın aktivitesinin düşüren intermetalik bileşik $Al_{11}La_3$ oluşumu sonucunda gerçekleşmiştir.

Lantelme ve arkadaşları [61], 653 – 863 K sıcaklık aralığında LiCl – KCl ötektiğinde $LaCl_3$ ve $GdCl_3$ ' ün termodinamik özellikleri elektromanyetik kuvvet (EMF) ölçümleri ile belirlenmiştir. Çalışmalarında La/ Cl_2 ve Gd/ Cl_2 hücrelerinin EMF'lerinin analitik gösteriminin La ve Gd iyonlarının elektro-redüksiyon yoluyla yüzey alaşım oluşumunun incelenmesinde faydalı olacağını ortaya koymuşlar ve elde ettikleri sonuçlar, alaşımlardaki metallerin aktivite katsayılarının EMF ölçümleri ile belirlenmesinin kullanışlı olduğunu belirtmişlerdir.

Liu ve arkadaşları [62], 723 – 806 K sıcaklık aralığında LiCl – KCl ötektiğinde Mo elektrodu üzerinde La(III) ve Al(III) iyonlarının birlikte redüksiyonun incelemişlerdir. Çalışmada yazarlar aşağıdaki sonuçları elde etmişlerdir:

- La(III) iyonlarının redüksiyonu, Al(III) iyonları ile birlikte redüksiyonunun gerçekleşmesi sonucunda Al – La intermetalik bileşiklerinin oluşması nedeniyle daha pozitif potansiyellerde gerçekleşmektedir. Bu durum Vandarkuzhali ve arkadaşlarının [60] yaptığı çalışmadaki potansiyel değişimi değerlendirmesi ile aynıdır.
- La(III) ve Al(III) iyonlarının birlikte redüksiyonu sonucunda $AlLa_3$, $AlLa_2$, $AlLa$, Al_3La ve $Al_{11}La_3$ intermetalik bileşikler elde edilmiştir.

Gao ve arkadaşları [63], 683 – 773 K sıcaklık aralıklarında LiCl- KCl ötektiğinde Mo elektrot üzerinde La(III) iyonlarının elektro-kimyasal davranışı incelemişlerdir. Çalışmalarının sonucunda Tang ve Pesic [58] ve Vandarkuzhali ve arkadaşlarının [60] çalışmalarında elde edilen sonuçlarla tutarlı sonuçlar elde etmiş ve lantanın inert katotlar üzerinde redüklenmesinin tek adımda gerçekleştiğini ve elektro-biriktirilmesinin anlık çekirdeklenme ve takiben üç boyutlu çekirdeklenme olduğunu belirtmişlerdir.

Jiao ve Zhu [47], NaCl – CsCl ötektiğinde tungsten katot kullanarak nadir toprak iyonlarının (La ve Ce) elektro-kimyasal davranışını incelemişlerdir. Çalışmalarının sonucunda La(III) katyonlarının redüksiyonun literatürdeki diğer klorürlü elektrolitler ile yapılan çalışmalardaki ile benzer bir şekilde tek aşamalı, üç elektron transfer reaksiyonu olduğunu bulmuşlardır. Fakat Ce(III) katyonları için tersinir, iki aşamadan oluştuğunu (Ce^{3+} 'dan Ce^{2+} ve Ce^{2+} 'dan Ce) bulmuşlardır.

Novoselova ve arkadaşları [64], 723 – 823 K sıcaklık aralığında 3LiCl – 2KCl ötektiğinde inert Mo katot kullanılarak Ce(III) iyonlarının katot redüksiyonu incelenmiştir. Çalışma sonucunda biriktirilme mekanizması belirlenmiştir. Katot redüksiyonunun tersinmez olduğu, Ce(III)'ten Ce(0)'a tek adımda meydana geldiği ve yük aktarım hızı ile kontrol edildiği bildirilmiştir.

Kim ve arkadaşları [65], 773 K'de ağırlıkça %1 $CeCl_3$ içeren LiCl – KCl ötektiğinde Ce(III)/Ce çiftinin elektrot reaksiyonlarını katı W katot ve sıvı Cd elektrotlar kullanarak incelemişlerdir. Çalışmalarının sonucunda, sıvı Cd elektrot redüksiyon potansiyelinin W'dan 0,57 V daha pozitif bulmuşlardır. Bu potansiyel değişimini, Ce ve Cd arasında oluşan intermetalik bileşikler sonucunda Ce'nin Cd fazı içerisindeki azalan aktivitesi ile ilişkilendirmişlerdir. Bu sonuçlar, Vandarkuzhali ve arkadaşları [60], Liu ve arkadaşlarının [62] çalışmalarıyla aynı sonucu vermiştir.

5.1.5 Elektrolitik deoksidasyon (FFC - Cambridge) yöntemi

Metal oksitlerin konvansiyonel elektroliz yoluyla üretimi düşük çözünürlükleri, yüksek proses sıcaklıkları ve metalin bu yüksek sıcaklıklarda oksijene olan yüksek afinitesi nedenleriyle zordur [66]. Ayrıca, multivalent özellik gösteren metallerin üretiminde redoks döngüsü gözlenmekte ve elektroliz akım verimlilikleri düşmektedir. Bütün bu yaklaşımlara alternatif olarak 2000 yılında Chen ve arkadaşları metallerin katı halde oksitlerinden eldesi için yeni bir yöntem olan FFC - Cambridge yöntemini geliştirmişlerdir.

FFC - Cambridge yönteminde, tek bir oksit veya oksit karışımları hazırlanarak katı formda katot olarak $CaCl_2$ ergimiş tuzuna daldırılarak elektro-kimyasal hücre oluşturulmaktadır. Karşıt elektrot olarak ise genel olarak grafit kullanılmaktadır. Proses genel olarak 850 - 950 °C sıcaklığında gerçekleşmektedir [66–68]. Elektrotlara uygun bir potansiyel uygulandığında (parçalanma potansiyeli) ve yeterli zaman verildiğinde katı oksit, ilgili metale veya alaşımına dönüşmektedir. O^{2-} iyonları grafit

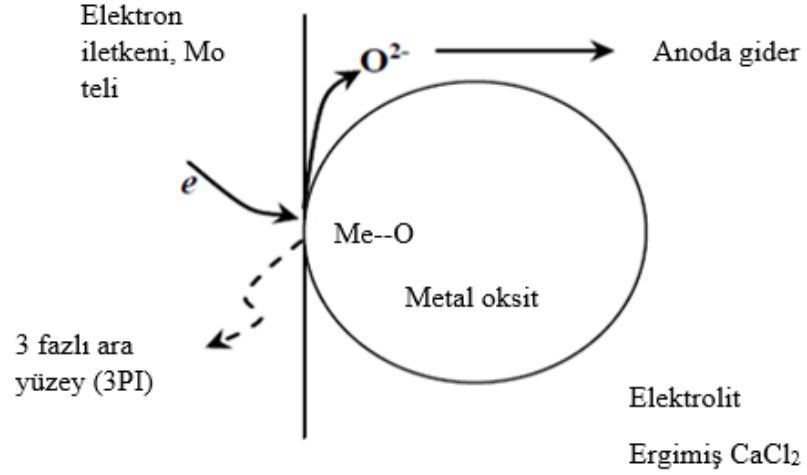
üzerinde CO ve CO₂ oluşturmaktadır. FFC - Cambridge yönteminin literatürde uygulandığı bazı oksitler ise şu şekildedir [66,68]: TiO₂, Cr₂O₃, NiO, ZrO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅, Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃, CeO₂, Tb₄O₇, V₂O₅ ve HfO₂.

Bu yöntemde dikkat çeken bir diğer önemli nokta ise elektro-deoksidasyon sürecinin elektrolitin katyonlarının redüklenme potansiyelinden daha anodik potansiyelde gerçekleşiyor olmasıdır. Bu durum metal oksitlerin redüklenmesinin elektroliz sırasında üretilen redüktan metal ile değil elektronlar aracılığıyla gerçekleştiği anlamına gelmektedir.

Metal üretiminde konvansiyonel elektro-kimyasal yöntemler düşünüldüğünde, metal bileşiğinin elektrolit içerisinde çözünmesinden/disosiyasyonundan sonra, iyonların katot yüzeyinde redüklenmesi esasına dayanmaktadır. Elektro-deoksidasyon yönteminde ise metal oksit, elektrolit içerisinde çözünmemekte ve katı katot elektrot olarak asılmaktadır. Metal - oksijen bağı ile sistemde bulunan oksijenin O²⁻ iyonu şeklinde iyonlaşması ve çözeltiye geçmesi ve anot elektrota taşınması ile katottaki metal oksit, metalik forma redüklenmiş olmaktadır [66].

Redüksiyonun başlaması, ilerlemesi ve sonlanması 3 fazlı ara yüzey (Three Phase Interline) modeli ile açıklanmakta olup bu fazlar iletken, katı oksit ve elektrolitten oluşmaktadır. İletken tel aracılığıyla asılmış katı oksit Şekil 5.17’de görüleceği üzere, katota uygulanan potansiyel ile aktarılan ilk elektronla birlikte gerçekleşen oksijen iyonu oluşumu, oksit yapıyı alt oksidine çevirerek iletken hale döndürmektedir. Bu ara yüzeyde bulunan elektrolite geçen oksijen iyonu uzaklaşırken redüksiyon 3’lü ara yüzey üzerinden ilerlemeye devam etmektedir [66,68].

Oluşturulan katı oksit elektrotun porozitesi, uygulanan voltaj, elektroliz süresi, sıcaklık, katot geometrisi ve çözünmüş oksit konsantrasyonu proses verimliliğini etkileyen parametrelerdir [66–68].



Şekil 5.17: Üç fazlı ara yüzey mekanizması [66].

5.1.5.1 Nadir toprak metallerinin eldesinde FFC - Cambridge yöntemi ile ilgili yapılmış çalışmalar

Song ve arkadaşları [69], uyarlanmış bir FFC - Cambridge prosesi kullanarak neodimyumun doğrudan elektro-kimyasal ekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Uyarlanmış bu FFC prosesinde, katot olarak Nd_2O_3 ve CaCl_2 'nin reaksiyonu ile hazırlanan NdOCl ve anodu ergimiş elektrolitten ayırmak amacıyla kalay yüklü bir YSZ (itriya stabilize zirkonya) tüpü kullanılmıştır.

NdOCl , $850\text{ }^\circ\text{C}$ 'de $\text{CaCl}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$ oranı 3 olacak şekilde hazırlanmıştır. NdOCl 'nin ortalama tane boyutu, $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilen sinterleme işlemi sonucunda yaklaşık 1 mm olarak elde edilmiştir.

Çevrimsel voltametri ile ergimiş CaCl_2 içerisinde elektro-kimyasal davranışı incelenen NdOCl 'nin redüksiyonu NdOCl 'den NdO 'ya ve daha sonra NdO 'dan Nd 'ye olacak şekilde iki adımda gerçekleşmiştir. NdOCl 'nin elektro-deoksidasyonu 3,6 V'tan daha yüksek potansiyellerde gerçekleşmekte ve metal/bileşik/ergimiş tuz üç fazlı ara yüzey (3PI) modeli ile uyumlu bir akım - zaman grafiği sergilemiştir. 3,6 V'luk hücre potansiyelinin altında Nd metalinin elde edilebileceği bildirilmiştir.

Claux ve arkadaşları [70], 1163 K 'de ergimiş $\text{CaCl}_2 - \text{KCl}$ içerisinde 10 g CeO_2 'nin FFC - Cambridge yöntemi ile Ce metale redüklenme durumu incelenmişlerdir. Çalışmaları sonucunda, CeO_2 'nin metalik Ce'ye redüklenmesinin CaCl_2 esaslı bir elektrolitten, metalik kalsiyumun katotta biriktirilmesi yoluyla mümkün olduğunu belirtmişlerdir. Bu durumu, katotta biriktirilen kalsiyum metalinin CeO_2 'yi metalik Ce'ye redükleyebilecek kadar reaktif olması ile açıklamışlardır.

Çevrimsel voltametri çalışmalarında, ek bir pik çözünmeyen CeOCl oluşumuna bağlanmıştır. XRD analizi ile tanımlanan bu bileşik, 10 g ölçeğinde gerçekleştirilen tüm redüksiyon testlerinde üretilmiştir.

Katotta üretilen ve CeO₂ ile reaksiyona girmeyen Ca metalinin ergimiş elektrolit içerisinde çözünebileceği ve anotta tekrar oksitlenerek akım kayıplarına neden olabileceğini belirtmişlerdir. Elektrolizin, metalik kalsiyumun salınmasını ve ergimiş elektrolite difüzyonunu önlemek ve böylece CeO₂ ile temas süresini artırmak için Ca metalinin ergime noktasının altında gerçekleştirilmesi gerekliliğini de belirtmişlerdir.



6. TEZ KONUSUNUN GEREKÇESİ ve AMACI

1997'dan önce Çin'deki nadir toprak metallerinin çoğu ETE'de klorürlü elektrolitler kullanılarak üretilirken yalnızca küçük bir kısmı florürlü elektrolitler kullanılarak üretilmiştir. 2000'den itibaren ise Çin, nadir toprak metallerinin üretimi için tamamen florürlü elektrolitler kullanmaya başlamış ve günümüzde ABD, Japonya ve Kazakistan da mischmetal üretmek için ETE'de florürlü elektrolitleri kullanmaktadır.

Endüstriyel olarak nadir toprak metallerinin üretiminde florürlü elektrolitlerin kullanılmasının temel nedeni elde edilen akım verimliliklerinin florürlü elektrolitlerde daha yüksek (<%87) olmasıdır. Klorürlü elektrolitlerde daha düşük akım verimliliklerinin (<%50) elde edilmesi ergimiş klorürlerdeki bazı nadir toprak elementlerinin (Nd, Sm, Eu, Dy, Tm Yb) çoklu oksidasyon basamaklarına sahip olmalarından kaynaklanmaktadır.

Florürlü elektrolitler ile gerçekleştirilen ETE sistemlerinde ise,

- Nadir toprak oksitlerinin çözünürlüklerinin florürlü elektrolitler içerisinde molce %3'ten düşük olması ve laboratuvar koşullarında sürekli beslemede problem yaşanması,
- Grafit anot kullanımı sonucunda düşük anodik akım yoğunluklarında CO₂, daha yüksek anodik akım yoğunluklarında ise elektrolitteki florür türlerinin grafit anot ile reaksiyona girmesi sonucu CF₄ ve C₂F₆ vb. perflorokarbonlar gibi çevre için son derece tehlike oluşturan sera gazlarının salınımı,
- Nadir toprak florürlerin parçalanma potansiyellerinin daha yüksek olması nedeniyle daha yüksek akım yoğunluklarında (1-2 A/cm²) çalışılması gerekliliği ve enerji tüketiminin daha fazla olması,
- ETE'de baskın aşırı potansiyelin, CO₂ gazı oluşumu ile ilişkili anodik aşırı potansiyel olması gibi problemler ile karşılaşılmaktadır.

Bu tez çalışmasının ana hedefleri ise,

- Florür esaslı elektrolitler ile gerçekleştirilen ETE'nin yukarıda bahsedilen dezavantajları ve mevcut klorür esaslı elektrolitler ile elde edilen düşük akım verimlilikleri nedeniyle, klorürlü elektrolitler ile yapılmış mevcut çalışmaların

detaylı incelemesinin yapılması ve bu çalışmalarda akım verimliliğini düşüren unsurların iyileştirilmesi çerçevesinde yapılacak değerlendirmeler ile literatürde yer almayan yeni bir elektrolit bileşiminin belirlenmesi,

- Literatürde yer almayan yeni elektrolit bileşimi ile gerçekleştirilecek ETE ile metalik NTE üretim olanaklarının incelenmesi,
- Akım yoğunluğu, elektroliz süresi, banyo sıcaklığı ve banyo bileşimi gibi ETE parametrelerinin akım verimliliği ve nadir toprak metali üretim verimliliği üzerine etkilerinin incelenmesidir.

Tüm deneysel çalışmalar tarafımdan gerçekleştirilmiş ve tez içerisinde kullanılan tüm akademik veriler, etik ve akademik kurallara uygun olarak refere edilmiştir.



7. DENEYSEL PROSEDÜR

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, ergimiş tuz elektrolizi ile elektro-kimyasal redüksiyon yoluyla nadir toprak metali üretimi üzerinde farklı banyo bileşimi, banyo sıcaklığı, akım yoğunluğu, elektroliz süresi gibi deneysel parametrelerin etkisi incelenmiştir.

Elektrolit bileşimi, patent aşamasında olunması ve paylaşılması durumunda patente sorun yaratacağı için paylaşılmamıştır. Ancak, gerçek veriler tez sunumunda jüriler ile paylaşılacaktır.

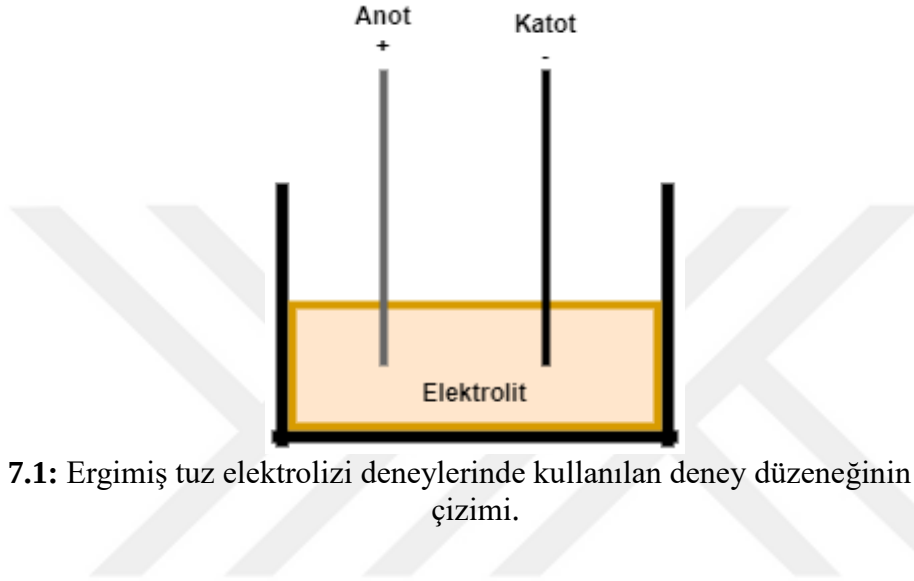
7.1 Deneylerin Yapılışı ve Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Deneyler esnasında, elektrolit sıcaklığı pota gövdesinden K-tipi termokupl ve elektrolit yüzeyinden dışı alümina kılıf korumalı K-tipi termokupl ile ölçülmüştür. Ergimiş tuz elektrolizi işleminde kullanılan cihazlar, markaları ve teknik özellikler Çizelge 7.1’de verilmiştir.

Çizelge 7.1: Kullanılan cihazların marka ve modelleri.

Cihaz	Marka/Model
Orta Frekanslı İndüksiyon Fırını	Reterm
Doğru Akım Kaynağı	MERSAN
Data Toplama Sistemi	PC-Link
Etüv	BİNDER ED 115
Terazi	Sartorius ($\pm 0,001$ g)
PID Sıcaklık Kontrol Cihazı	Enda ET7420
Parlatma Cihazı	Struers LabloPol-5
X-ışınları	Philips
Taramalı Elektron Mikroskobu	JEOL JSM
X-ışınları Floresans Cihazı	Niton XL2

ETE deneyleri ise iki elektrotlu standart sistem ile galvanostatik ve potansiyostatik koşullar altında yapılmıştır. Galvanostatik şartların kullanıldığı deneylerde hücre potansiyeli, potansiyostatik şartların kullanıldığı deneylerde ise akım, veri toplama cihazları kullanılarak kaydedilmiştir. Elektrolizin gerçekleştirildiği hücre 4,5 cm çap, 10 cm yüksekliğe sahip seramik kılıklı bir grafit potadır. Isıtma orta frekanslı bir indüksiyon fırını (30 kW) ile gerçekleştirilmiştir. ETE deneylerinde kullanılan deney düzeneği Şekil 7.1’de verilmiştir.



Şekil 7.1: Ergimiş tuz elektrolizi deneylerinde kullanılan deney düzeneğinin şematik çizimi.

8. DENEYSEL SONUÇLAR

Deneysel çalışmalar, metalik lantanın üretilbildiği elektrolit bileşimi ve anot-katot malzemesinin belirlendiği ergimiş tuz sisteminde temel malzeme seçimi deneyleri ve metalik lantan üretim verimliliğine banyo bileşimi, banyo sıcaklığı, akım yoğunluğu, elektroliz süresi gibi deneysel parametrelerin etkisinin incelendiği ETE ile metalik lantan üretim deneyleri olarak iki ayrı kısımda gerçekleştirilmiştir.

8.1 Ergimiş Tuz Sisteminde Temel Malzeme Seçimi

Ergimiş tuz elektrolizi ile metalik lantan üretiminin ilk olarak, florürlü ve klorürlü elektrolitin buhar basıncının düşüklüğü gerek ise metalin bazik olması dikkate alınarak koruyucu atmosferde ve florür esaslı elektrolitler ile gerçekleştirilmesine karar verilmiştir. Ancak; Şekil 8.1’de görüleceği üzere,

- i. Florür esaslı elektrolitler içerisinde nadir toprak oksitlerinin çözünürlüklerinin molce %3’ten düşük olması [30],
- ii. Klorür esaslı elektrolitler ile gerçekleştirilen ETE sistemlerinin, florür esaslı elektrolitler ile gerçekleştirilen ETE sistemlerine göre maliyetinin düşük oluşu [1],
- iii. Grafit anot kullanımı sonucunda düşük anodik akım yoğunluklarında CO_2 , daha yüksek anodik akım yoğunluklarında ise elektrolitteki florür türlerinin grafit anot ile reaksiyona girmesi sonucu CF_4 ve C_2F_6 gibi perflorokarbonlar gibi kapalı atmosferde gerçekleştirilecek ETE için son derece tehlike oluşturan sera gazlarının emisyonu [30],
- iv. Açık atmosferde gerçekleştirilen ETE’nin, kapalı atmosferde gerçekleştirilen ETE’ye kıyasla daha pratik oluşu,

Yukarıda sıralanan nedenlerden ötürü radikal bir karar alınarak ETE ile metalik lantan üretiminin, açık atmosferde ve klorürlü esaslı elektrolitler ile gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.



Şekil 8.1: Kapalı atmosferde, florür esaslı elektrolitler ile gerçekleştirilecek ETE sistemi.

Çizelge 8.1: Ergimiş tuz elektrolizi ile metalik lantan üretiminde ergimiş tuz banyosu bileşenlerinin ve katot malzemesinin belirlenmesinde yapılan deneyler.

Deney	Parametreler					
	Banyo Bileşimi	Hücre Voltajı/Akım Yoğunluğu	Banyo Sıcaklığı	Elektroliz Süresi	Anot	Katot
1	%43,1 LiCl - %54,9 KCl - %2 La ₂ O ₃	2,9 V	980 °C	60 dk.	Grafit Pota	Grafit Çubuk
2	%37,3 Me _{III} Cl - %37,3 Me _{IV} Cl - %22,4 Me _{VIII} Cl - %1,5 La ₂ O ₃ - %1,5 Me _V Cl ₃	3 V	700 °C	60 dk.	Grafit Çubuk	Grafit Pota
3	%79,6 Me _I Cl ₂ - %14,1 Me _{III} Cl - Me _{IV} Cl - Me _{VIII} Cl - %3,15 La ₂ O ₃ - %3,15 Me _V Cl ₃	3 V	1000 °C	120 dk.	Grafit Pota	Grafit Çubuk
4	%89,2 Me _I Cl ₂ - %3,6 Me _{III} Cl - %3,6 Me _{IV} Cl - %0,71 La ₂ O ₃ - %0,36 Me _V Cl ₃ - %2,5 Al	3 V	1000 °C	120 dk.	Grafit Pota	Grafit Çubuk
5	%86 Me _I Cl ₂ - %3,44 Me _{III} Cl - %3,44 Me _{IV} Cl - %1,72 Y ₂ O ₃ - %2,06 Me _{VII} Cl ₃ - %3,44 Al	3 V	1000 °C	120 dk.	Grafit Pota	Grafit Çubuk
6	%76,9 Me _I Cl ₂ - %3,45 Me _{III} Cl - %3,45 Me _{IV} Cl - %5,2 La ₂ O ₃ - %1 Me _V Cl ₃ - %10 Me _{VI} F ₂	2,6 V	1020 °C	240 dk.	Grafit Pota	Grafit Çubuk
7	%76,9 Me _I Cl ₂ - %3,45 Me _{III} Cl - %3,45 Me _{IV} Cl - %6,2 Me _V Cl ₃ - %10 Me _{VI} F ₂	2,6 V	1020 °C	420 dk.	Grafit Pota	Grafit Çubuk
8	%16,55 Me _I Cl ₂ - %16,55 Me _{II} Cl ₂ - %3,45 Me _{III} Cl - %3,45 Me _{IV} Cl - %50 Me _V Cl ₃ - %10 Me _{VI} F ₂	1000 mA/cm ²	1020 °C	120 dk.	Grafit Pota	Katot

Literatürde farklı ergimiş klorür tuzları elektrolit bileşimlerinde (LiCl – KCl, CaCl₂ – NaCl, NaCl – CsCl vb.) La, Ce, Nd ve diğer nadir toprak elementlerinin:

- i. Oksitlerinin, çözünürlükleri ve kararlı çözünürlük ürünlerinin belirlenmesi (potansiyel – oksit iyonu aktivitesi [(E – pO²⁻ diyagramları)] için termo-kimyasal özelliklerinin,
- ii. Klorürlerinin, elektro-kazanımları için kimyasal ve elektro-kimyasal özelliklerinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilmiş deneysel çalışmalar bulunmaktadır [47,49,59,60,63,64,71–76,50,77–79,51–55,57,58].

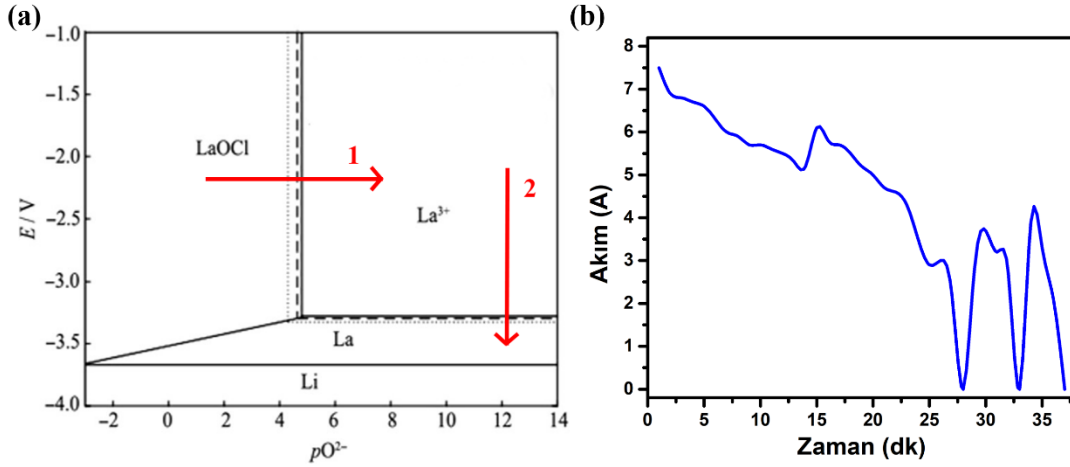
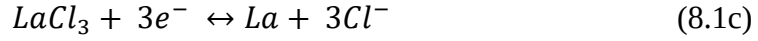
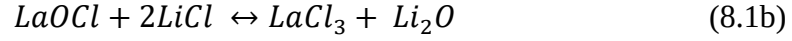
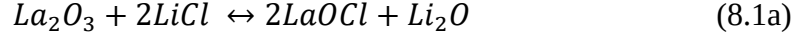
Çizelge 8.1’de ETE ile metalik lantan üretiminde ergimiş tuz banyosunun bileşenlerinin ve katot malzemesinin belirlenmesinde yapılan deneyler verilmiştir.

%43,1 LiCl - %54,9 KCl - %2 La₂O₃ banyo bileşimi deneyi

%43,1 LiCl - %54,9 KCl - %2 La₂O₃ banyo bileşimi, 980 °C banyo sıcaklığı, 2,9 V hücre voltajı ve 60 dk. elektroliz süresi ile gerçekleştirilen ETE sonucunda metalik lantanın üretilip üretilmeyeceği ve üretildiği durumda ise redüksiyon mekanizmasının literatürdeki çalışmalar ile uyumluluğu incelenmek istenmiştir. Yixing ve Zhang [53], 723 K’de LiCl – KCl ötektiğinde lantan için potansiyel - pO²⁻ diyagramı oluşturmuşlardır. La₂O₃ termodinamik olarak kararlı olmaması nedeniyle diyagramda yer almamış (Şekil 8.2a), sistem La – O – Cl sistemi olarak ifade edilmiştir. Redüksiyonun ise oksiklorür oluşumu (LaOCl) üzerinden ilerlediği gösterilmiştir. Park ve Yun [54], 723 K’de LiCl – KCl ötektiğinde, LaCl₃ ile oksit iyonları arasındaki reaksiyonları üzerine yaptıkları çalışmalar sonucunda katı LaOCl oluşumunu belirtmiş ve La₂O₃’ün potansiyel - pO²⁻ diyagramında yer almaması hakkında [53,55,56] çalışmaları ile aynı sonuçları elde etmişlerdir. Tang ve Pesic [58], 693 – 823 K sıcaklık aralığında Mo katot, Castrillejo ve arkadaşları [59], 723 K’de W katot, Vandarkuzhali ve arkadaşları [60], 698 – 798 K sıcaklık aralığında W katot, Gao ve arkadaşları [63], 683 – 773 K sıcaklık aralığında Mo katot ile LiCl – KCl ötektiğinde LaCl₃’ün elektro-kimyasal davranışını incelemiştir. Çalışmalar, LaCl₃’ün redüksiyonun tek adımlı üç elektron transfer reaksiyonu (2 numaralı ok, Eşitlik 8.1c) olduğunu belirtmiştir.

Kolay şekillendirilebilir malzeme üretimi için sıcaklık lantanın ergime sıcaklığının üzerinde 980 °C olarak seçilmiş ve potansiyostatik şartlarda gerçekleştirilen ETE’de redüksiyon mekanizmasının (Şekil 8.2),

- 1 ile numaralandırılmış ok yönünde, elektron dönüşümü içermeyen reaksiyonlar sonucunda (Eşitlik 8.1a-b) ve La_2O_3 'ten LaOCl , LaOCl 'den LaCl_3 oluşumu,
- 2 ile numaralandırılmış ok yönünde redüksiyon reaksiyonu (Eşitlik 8.1c) ile metalik lantanın üretilmesi şeklinde ilerleyeceği düşünülmüştür.



Şekil 8.2: (a) Lantanın 723 K'de LiCl-KCl ötektiğinde E – pO₂-diyagramı [53], (b) LiCl - KCl - La_2O_3 'ün akım - zaman grafiği [980 °C banyo sıcaklığı, Anot = Grafit çubuk, Katot = Grafit pota, Hücre Voltajı = 2,9 V].

LiCl – KCl ötektik bileşiminin ergime noktasının çok üzerinde bir sıcaklıkta çalışılması, buhar basıncının yükselmesine bağlı olarak LiCl ve KCl'nin buharlaşma kayıplarının artmasına neden olmaktadır. Şekil 8.2b'de gösterilen akım – zaman grafiği incelendiğinde, 15, 28, 33 ve 37. dakikalarda elektrolit yüksekliğinin azalışına bağlı olarak akım değerleri düşüş göstermiştir. Bu durum anot olarak kullanılan grafit çubuğun, katot olarak kullanılan grafit pota içerisinde azalan elektrolit yüksekliği oranında aşağı konumlandırılmasıyla giderilmeye çalışılsa da 28, 33 ve 37. dakikalarda akım değerleri sıfır değerine ulaşmıştır. 37. dakikada grafit pota içerisinde elektrolit kalmaması nedeniyle deney sonlandırılmış ve elektrolit olarak $\text{Me}_{\text{III}}\text{Cl} - \text{Me}_{\text{IV}}\text{Cl}$ ötektik bileşiminin kullanılmasına karar verilmiştir.

%37,3 Me_{III}Cl - %37,3 Me_{IV}Cl - %22,4 Me_{VIII}Cl - %1,5 La₂O₃ - %1,5 Me_VCl₃ banyo bileşimi deneyi

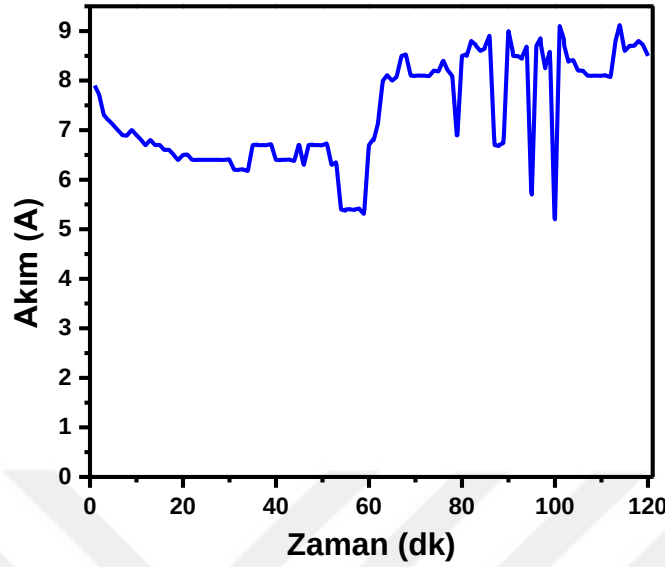
%37,3 Me_{III}Cl - %37,3 Me_{IV}Cl - %22,4 Me_{VIII}Cl - %1,5 La₂O₃ - %1,5 Me_VCl₃ banyo bileşimi, 700 °C banyo sıcaklığı, 3 V hücre voltajı ve 60 dk. elektroliz süresi ile gerçekleştirilen ETE’de 2 g Me_VCl₃, çözünürlüğün artırılarak lantan üretim verimliliğinin artırılması için La₂O₃’e ek olarak banyoya ilave edilmiştir. Hu [22,23], NdF₃ – LiF eriyiklerinin elektriksel iletkenliğinin LiF içeriği ile arttığını göstermiştir. Bu artışı, Li⁺ iyonunun yarıçapının diğer katyonlardan çok daha düşük olması nedeniyle elektrolit içerisinde hareketine karşılık daha düşük bir direnç ile karşılaşması sonucunda daha yüksek hareketliliğe sahip olması ile açıklamıştır. Bu nedenle, Me_{VIII}Cl banyo bileşimine ilave edilmiş ve lantanın grafit çubuk katot üzerinde elektro-biriktirilmesi amacıyla sıcaklık Me_{III}Cl – Me_{IV}Cl ötektik bileşiminin 50 °C üstü olacak şekilde 700 °C olarak seçilerek potansiyostatik şartlarda ETE gerçekleştirilmiştir. Castrillejo ve ark. [55], ötektik LiCl – KCl ve NaCl – KCl – LiCl eriyiklerinde W gibi katı katotlarda düşük konsantrasyona sahip LaCl₃ redüksiyon potansiyelinin alkali metalin biriktirile potansiyeline yakın değerlerde ve tek bir elektro-kimyasal adımdan oluştuğunu belirtmişlerdir. Elektro-kimyasal redüksiyon sonucunda grafit katot üzerinde herhangi bir birikim gözlenmemiş, bu durum katot olarak grafit kullanılması ile ilişkilendirilmiştir. Elektrolit olarak Me_ICl₂, elektriksel iletkenliğin artırılması ve viskozitenin düşürülmesi amacıyla aktivatör olarak Me_{III}Cl, Me_{IV}Cl ve Me_{VIII}Cl kullanılmasına karar verilmiştir.

%79,6 Me_ICl₂ - %14,1 Me_{III}Cl - Me_{IV}Cl - Me_{VIII}Cl - %3,15 La₂O₃ - %3,15 Me_VCl₃ banyo bileşimi deneyi

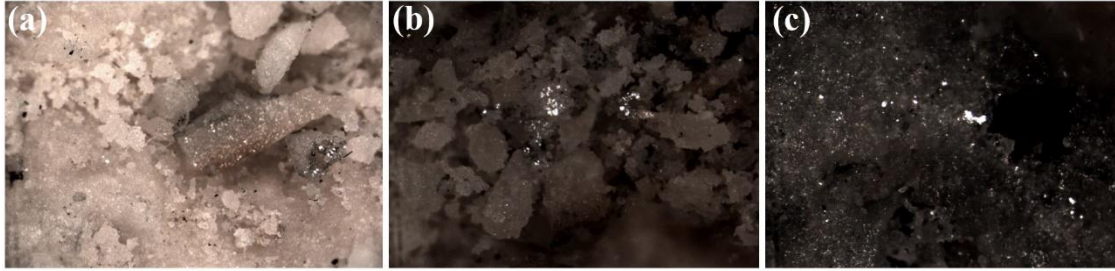
%79,6 Me_ICl₂ - %14,1 Me_{III}Cl - Me_{IV}Cl - Me_{VIII}Cl - %3,15 La₂O₃ - %3,15 Me_VCl₃ banyo bileşimi, kolay şekillendirilebilir malzeme üretimi için sıcaklık lantanın ergime sıcaklığının üzerinde olarak seçilmiş 1000 °C banyo sıcaklığı, 3 V hücre voltajı ve 120 dk. elektroliz süresi ile potansiyostatik şartlar altında ETE gerçekleştirilmiştir.

Şekil 8.3’te gösterilen akım – zaman grafiği incelendiğinde, 79, 88, 95 ve 100. dakikalardaki akım değerlerindeki düşüşler, anot olarak kullanılan grafit çubuğun, katot olarak kullanılan grafit pota içerisinde azalan elektrolit yüksekliği oranında aşağı konumlandırılmasıyla giderilmeye çalışılmıştır. Şekil 8.4’te elde edilen optik mikroskop görüntülerindeki parlaklıkların lantan metali olup toplanamadığı görülmektedir. Elde edilen optik görüntülerden sonra lantanın toplanmasının

kolaylaştırılması amacıyla, [60,80,81] çalışmalarından referans alınarak bir sonraki deneysel çalışmada alüminyum ile alaşım yapması amaçlanmıştır.



Şekil 8.3: Me_ICl_2 - Me_{III}Cl - Me_{IV}Cl - Me_{V}Cl_3 - La_2O_3 - Me_VCl_3 'ün akım - zaman grafiği [1000 °C banyo sıcaklığı, Anot=Grafit çubuk, Katot=Grafit pota, Hücre voltajı=3 V].



Şekil 8.4: (a) 30x, (b) 50x, (c) 100x büyütme oranlarında elektrolitten alınan optik mikroskobu görüntüleri.

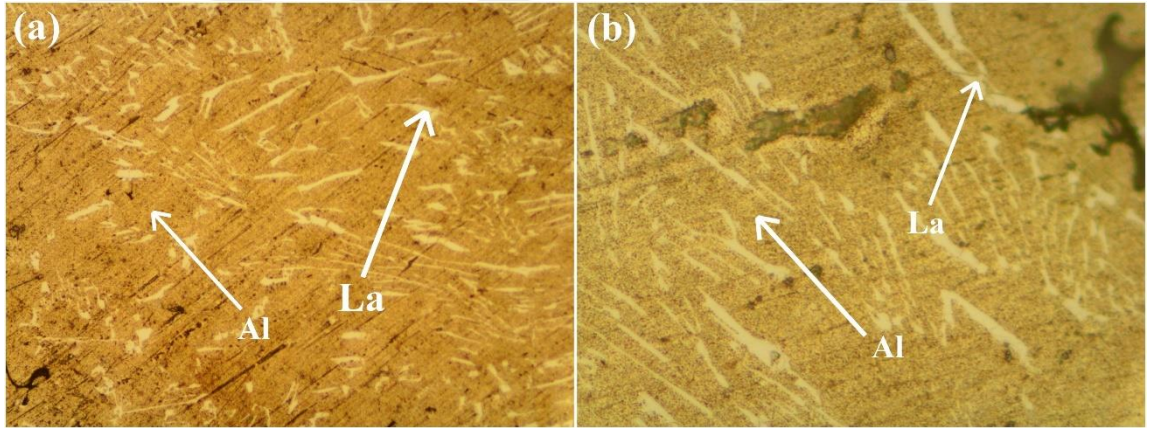
Bu deneysel çalışmadan sonra Me_{V}Cl yüksek uçuculuğu ve gaz salınımı nedeniyle banyo bileşiminden çıkarılmıştır.

%89,2 Me_ICl_2 - %3,6 Me_{III}Cl - %3,6 Me_{IV}Cl - %0,71 La_2O_3 - %0,36 Me_VCl_3 - %2,5 Al banyo bileşimi deneyi

%89,2 Me_ICl_2 - %3,6 Me_{III}Cl - %3,6 Me_{IV}Cl - %0,71 La_2O_3 - %0,36 Me_VCl_3 - %2,5 Al banyo bileşimi, 1000 °C banyo sıcaklığı, Me_ICl_2 'nin parçalanma voltajı ve belirli bir güvenlik faktörü gözetilerek belirlenen 3 V'luk hücre voltajı ve 120 dk. elektroliz süresi, ile potansiyostatik şartlarda ETE gerçekleştirilmiştir. Me_VCl_3 , NH_4Cl ile 573 K' de 6 saat vakum fırınında ısıtılarak [62] üretilmiştir.

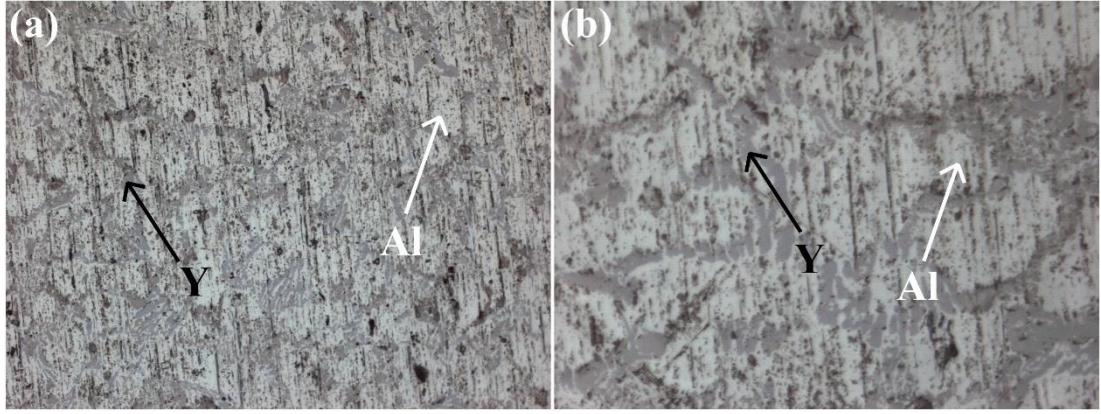
Vandarkuzhali ve arkadaşları [38], LiCl – KCl ötektiğinde 698 – 798 K sıcaklık aralığında lantanın elektro-kimyasal davranışı inert tungsten katot ve reaktif alüminyum katot kullanarak, Liu ve arkadaşları [40], 723 – 806 K sıcaklık aralığında Mo elektrodu üzerinde La(III) ve Al(III) iyonlarının birlikte redüklenmesini incelemişlerdir. Vandarkuzhali ve arkadaşları, Al katot ile gerçekleştirdiği deneydeki La(III)/La(0) redoks potansiyeli inert katot W ile gerçekleştirilen deneyden daha pozitif çıkmış, bu potansiyel değişiminin metal fazındaki lantanın aktivitesinin düşüren intermetalik bileşik $Al_{11}La_3$ oluşumu sonucunda gerçekleştiği belirtilmiştir. Liu ve arkadaşları da potansiyel değişimi konusunda, Vandarkuzhali ve arkadaşlarının yaptığı çalışma ile tutarlı sonuçlar elde etmiş ve La(III) ve Al(III) iyonlarının birlikte redüksiyonu sonucunda $AlLa_3$, $AlLa_2$, $AlLa$, Al_3La ve $Al_{11}La_3$ intermetalik bileşiklerini elde etmişlerdir.

Elektroliz sonucunda elde edilen metalik numunenin farklı büyütme oranlarındaki optik mikroskopu görüntüleri (Şekil 8.5) ve Şekil 8.6’da verilen geri saçılan elektron görüntülerinde gözlemlenen iki fazlı yapı ve yapının EDS analiz sonuçlarının, Vandarkuzhali ve arkadaşları [38] ve Liu ve arkadaşlarının [40] çalışmaları ile karşılaştırılması sonucunda $Al_{11}La_3$ alaşımının üretildiği düşünülmektedir.



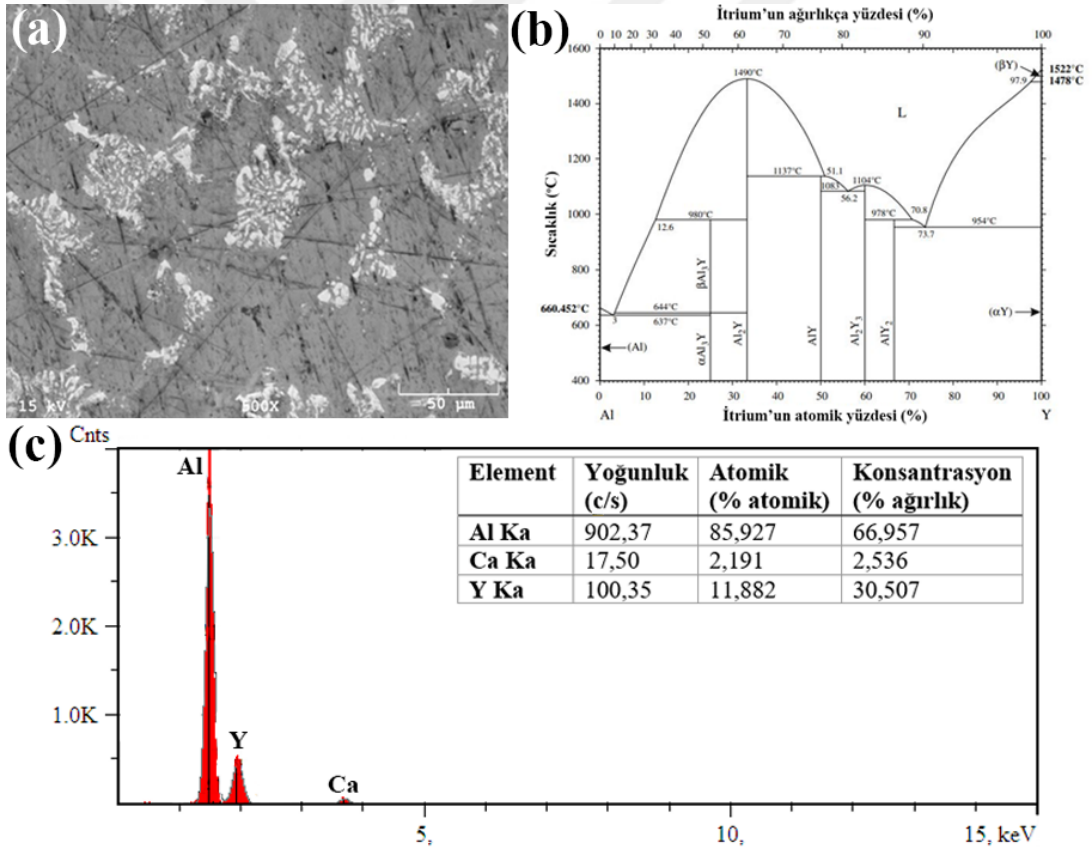
Şekil 8.5: (a) 20x, (b) 50x büyütme oranlarında La-Al alaşımının optik mikroskopu görüntüsü.

Deneysel çalışmada lantanın redüklenme durumunun Al ile alaşım oluşturup oluşturmayacağı üzerinden incelemesi nedeniyle üretilen alaşımın kimyasal bileşiminin belirlenmesi amacıyla X - ışını analizi yapılmamış, EDS analizinden elde edilen sonuçlar yeterli görülmüştür.



Şekil 8.7: (a) 200x, (b) 500x büyütme oranlarında Y-Al alaışımının optik mikroskobu görüntüsü.

Deneysel çalışmada itriyumun redüklenme durumunun Al ile alaşım oluşturup oluşturmayacağı üzerinden incelemesi nedeniyle x-ışını analizi yapılmamış ancak EDS sonuçları değerlendirildiğinde Al_3Y alaşımı elde edildiği düşünülmektedir.



%76,9 Me_ICl₂ - %3,45 Me_{III}Cl - %3,45 Me_{IV}Cl - %5,2 La₂O₃ - %1 Me_VCl₃ - %10

Me_{VI}F₂ banyo bileşimi deneyi

% 76,9 Me_ICl₂- %3,45 Me_{III}Cl - %3,45 Me_{IV}Cl - %5,2 La₂O₃ - %1 Me_VCl₃ - %10 Me_{VI}F₂ banyo bileşimi, 1020 °C banyo sıcaklığı, 2,6 V hücre voltajı ve 240 dk. elektroliz süresi ile ETE gerçekleştirilmiştir. Castrillejo ve arkadaşları [37], farklı oksoasitlik özelliklerine sahip LiCl – KCl ötektiğinde 723 K’de, eşmolar CaCl₂ – NaCl eriyiğinde 823 K’de LaCl₃’ün elektro-kimyasal ve termodinamik özelliklerini katot olarak tungsten elektrot kullanarak incelemişlerdir. Çalışmalarının sonucunda, 3+ değerlikli nadir toprak katyonlarının (NTE³⁺), kalsiyum esaslı eriyiklerde daha az çözündüğünü ve bu nedenle CaCl₂ – NaCl eriyiğinde daha yavaş difüze olduklarını difüzyon katsayıları ilişkilendirerek açıklamışlardır. Bu davranışı ise CaCl₂ – NaCl eriyiğinde NTE³⁺’nın hareketliliğini önemli ölçüde azaltan daha yüksek viskoziteye (LiCl – KCl ötektiğine göre) sahip olması ile açıklamışlardır.

Elektroliz sonucunda metalik lantan elde edilmemesi ve elektrolitin XRF analizi sonucunda yüksek La içeriğinin elde edilmesi La₂O₃’ten LaOCl’ye, LaOCl’den (La³⁺) LaCl₃’e redüksiyonun (Şekil 8.2) gerçekleşmediği ve La₂O₃’ün elektrolit içerisinde düşük çözünürlük gösterdiği şeklinde yorumlanmıştır. Bu nedenle bundan sonra yapılan deneysel çalışmalarda La₂O₃ banyo bileşiminden çıkartılmıştır.

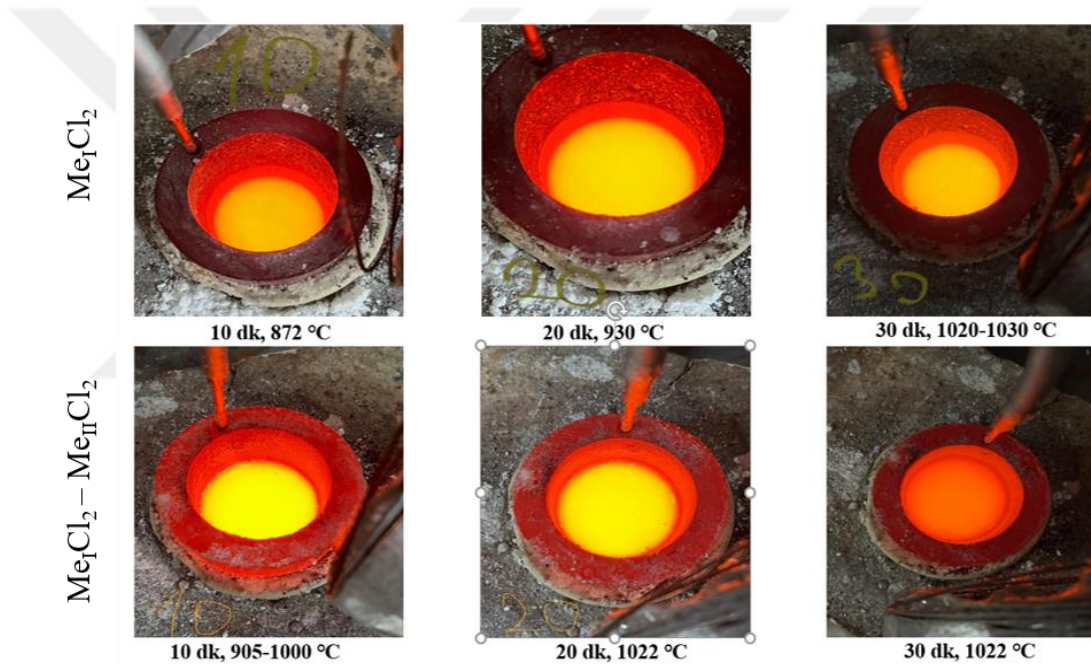
%76,9 Me_ICl₂ - %3,45 Me_{III}Cl - %3,45 Me_{IV}Cl - %6,2 Me_VCl₃ - %10 Me_{VI}F₂ banyo bileşimi deneyleri

%76,9 Me_ICl₂- %3,45 Me_{III}Cl - %3,45 Me_{IV}Cl - %6,2 Me_VCl₃ - %10 Me_{VI}F₂ banyo bileşimi, 1020 °C banyo sıcaklığı, 2,6 V hücre voltajı ve 420 dk. elektroliz süresi ile ETE gerçekleştirilmiştir. Banyo bileşimi ve elektroliz süresi sabit tutularak hücre voltajının 2,6 V’tan 3 V’a yükseltilip, banyo sıcaklığının 1020 °C’den 960 °C’ye düşürülmesi ile hücre voltajı ve sıcaklığın metalik lantan üretimi üzerine etkilerinin incelendiği deneysel çalışmada da sonuç elde edilememiş ve elektrolit seçiminde literatürde yer almayan farklı bir yaklaşım denenmiş ve Me_{II}Cl₂ banyo bileşimine eklenmiştir [14,82].

%16,55 Me_ICl₂ - %16,55 Me_{II}Cl₂ - %3,45 Me_{III}Cl - %3,45 Me_{IV}Cl - %50 Me_VCl₃ - %10 Me_{VI}F₂ banyo bileşimi deneyi

%16,55 Me_ICl₂ - %16,55 Me_{II}Cl₂ - %3,45 Me_{III}Cl - %3,45 Me_{IV}Cl - %50 Me_VCl₃ - %10 Me_{VI}F₂ banyo bileşimi, 1020 °C banyo sıcaklığı, 1000 mA/cm² [83], 120 dk. elektroliz süresi ile galvanostatik şartlar altında ETE gerçekleştirilmiştir.

Ergimiş tuz elektro-kazanımında yaklaşık 1000 mA/cm² akım yoğunluğunun yaygın olması ve %60 – 80’lik katodik akım verimlilikleri elde edilmesi nedeniyle akım yoğunluğu 1000 mA/cm² olarak seçilmiştir. Ana elektrolit olarak Me_ICl₂ – Me_{II}Cl₂ kullanılmasıyla Şekil 8.9’da görüleceği üzere elektrolit olarak Me_ICl₂ kullanılarak gerçekleştirilen ETE’lerinde yüksek viskozite nedeniyle pota çeperlerinde ıslanma ve elektrolitin daha yoğun görünümü problemleri giderilmiştir.



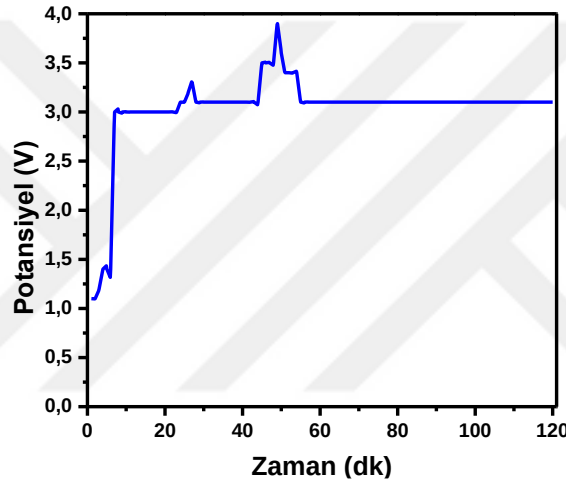
Şekil 8.9: Me_ICl₂ ile Me_ICl₂ – Me_{II}Cl₂ banyosunun viskozite karşılaştırılması.

Elektro-kimyasal redüksiyon proseslerinde Faraday Yasası uyarınca akım miktarı redüklenen metal miktarını doğrudan belirlemektedir. Deneysel çalışma sonucunda %1,60’lık bir katodik akım verimliliği ile elde edilen lantan metalinin kimyasal bileşimi Çizelge 8.2’de verilmiştir.

Çizelge 8.2: Lantan metalinin kimyasal bileşimi [1000 mA/cm² akım yoğunluğu, 120 dk. elektroliz süresi, 1020 °C banyo sıcaklığı].

Element	La	Cl	Me _I	Me _{II}	Balans	Diğer
%	61,91	12,65	3,92	2,71	15,33	3,48

Şekil 8.10’da verilen potansiyel – zaman grafiği incelendiğinde, 1,1 V ile başlayan hücre voltajı 5. dakikada 1,4 V’tan 3,0 V’a yükselmiştir. Bu yükselişin nedeni, elektrotun oksitlenmemesi amacıyla 5 dk. boyunca elektrolit içerisinde bekletildikten sonra, çalışılan akım yoğunluğundaki akım değerine karşılık gelen, hesaplanan katot yüksekliğinin elde edilmesi amacıyla yukarıya çekilmesinden kaynaklanmaktadır. 45 – 55. dk. aralıklarında pota iç yüzeylerinde ve katot üzerinde birikenler elektrolite geri karıştırılmıştır. Bunun sonucunda hücre voltajı 3,5 V’tan 3,9 V’a yükselmiş fakat daha sonra tekrar 3,1 V’a düşmüştür. 55. dakikadaki hücre voltajının 3,1 V’a düşüşünün ardından elektrolitin karıştırılması hücre voltajı üzerinde herhangi bir etki yaratmamış ve deneyin kalanında hücre voltajı 3,1 V değerinde sabit kalmıştır.



Şekil 8.10: Potansiyel – Zaman Grafiği [%16,55 Me_ICl₂ - %16,55 Me_{II}Cl₂ - %3,45 Me_{III}Cl - %3,45 Me_{IV}Cl - %50 Me_VCl₃ - %10 Me_{VI}F₂ banyo bileşimi, 1000 mA/cm² akım yoğunluğu, 1020 °C banyo sıcaklığı, 120 dk. elektroliz süresi].

1020 °C banyo sıcaklığı, 1000 mA/cm², 120 dk. elektroliz süresi kullanılarak galvanostatik şartlar altında ETE sonucunda, düşük katodik akım verimliliği (%1,60) ile ilk metalik lantan üretilmiştir. Metalik lantanın üretilmesinin ardından, ETE ile metalik lantan üretim deneylerinde lantan üretim verimliliğinin artırılması amaçlanmış bu nedenle üretim verimliliğine akım yoğunluğu, elektroliz süresi, banyo bileşimi ve banyo sıcaklığı gibi parametrelerin etkisi detaylıca incelenmiş ve ideal elektroliz koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

8.2 Ergimiş Tuz Elektrolizi ile Metalik Lantan Üretim Deneyleri

8.2.1 ETE ile metalik lantan üretim verimliliğine akım yoğunluğu ve elektroliz süresinin etkisi

ETE ile metalik lantan üretim verimliliğine akım yoğunluğunun ve elektroliz süresinin etkisi Çizelge 8.3'te görüleceği üzere üç seri deney grubu halinde incelenmiştir.

Çizelge 8.3: ETE ile metalik lantan üretim verimliliğine akım yoğunluğu ve elektroliz süresinin etkisinin incelenmesinde kullanılan deney grupları.

Grup	Parametreler	Deney Koşulları	Değişken
I	Akım Yoğunluğu	%16,55 Me _I Cl ₂ - %16,55 Me _{II} Cl ₂ - %3,45 Me _{III} Cl - %3,45 Me _{IV} Cl - %50 Me _V Cl ₃ - %10 Me _{VI} F ₂ 120 dk. - 1020 °C	500 – 750 – 1000 mA/cm ²
II	Elektroliz Süresi	%16,55 Me _I Cl ₂ - %16,55 Me _{II} Cl ₂ - %3,45 Me _{III} Cl - %3,45 Me _{IV} Cl - %50 Me _V Cl ₃ - %10 Me _{VI} F ₂ 500 mA/cm ² - 1020 °C	60 – 90 – 120 dakika
III	Akım Yoğunluğu	%16,55 Me _I Cl ₂ - %16,55 Me _{II} Cl ₂ - %3,45 Me _{III} Cl - %3,45 Me _{IV} Cl - %50 Me _V Cl ₃ - %10 Me _{VI} F ₂ 90 dk. - 1020 °C	250 – 500 – 750 mA/cm ²

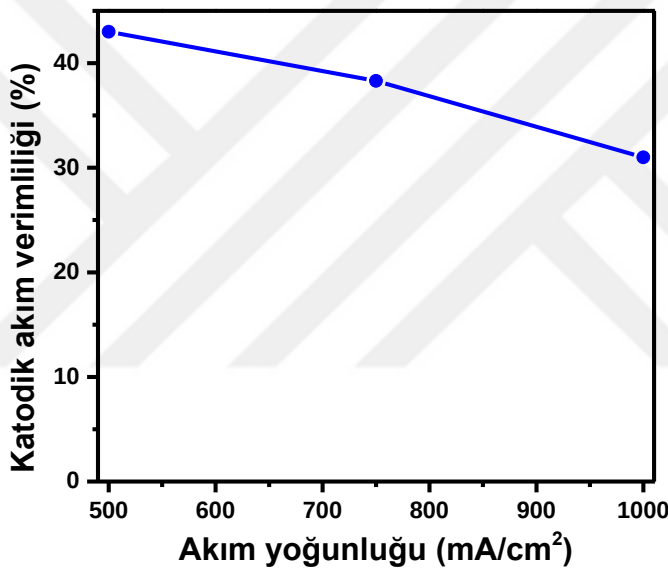
%16,55 Me_ICl₂ - %16,55 Me_{II}Cl₂ - %3,45 Me_{III}Cl - %3,45 Me_{IV}Cl - %50 Me_VCl₃ - %10 Me_{VI}F₂ banyo bileşiminde, 1020 °C banyo sıcaklığında, 120 dk elektroliz süresi ile birinci grup ETE elektroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. 500, 750 ve 1000 mA/cm² akım yoğunlukları değerlerinin metalik lantan üretim verimliliğine etkileri incelenmiş ve 500, 750 ve 1000 mA/cm² içerisindeki ideal akım yoğunluğu değeri belirlenmiştir. İkinci grup ETE deneylerinde, belirlenen ideal akım yoğunluğunda (500 mA/cm²), banyo bileşimi ve banyo sıcaklığı sabit tutularak, 60, 90 ve 120 dk. elektroliz sürelerinin metalik lantan üretim verimliliğine etkileri incelenmiş ve ideal elektroliz süresi belirlenmiştir.

Üçüncü grup ETE deneyleri, akım yoğunluğunun metalik lantan üretim verimliliğine olan etkisinin bir kere daha incelemesi amacıyla deneysel olarak belirlenen ideal elektroliz süresinde (90 dk), banyo bileşimi ve banyo sıcaklığı sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Farklı akım yoğunlukları değerlerinde (250 – 500 – 750 mA/cm²)

ETE deneyleri gerçekleştirilmiş ve incelenen tüm akım yoğunlukları değerleri için ideal akım yoğunluğu değeri tespit edilmiştir.

I.Grup Akım Yoğunluğu Deneyleri

Sabit banyo bileşimi (%16,55 Me_ICl_2 - %16,55 $\text{Me}_{II}\text{Cl}_2$ - %3,45 Me_{III}Cl - %3,45 Me_{IV}Cl - %50 Me_VCl_3 - %10 Me_{VI}F_2), sabit banyo sıcaklığı (1020 °C) ve elektroliz süresinde (120 dk.) farklı akım yoğunlukları değerlerinde (500, 750 ve 1000 mA/cm^2) gerçekleştirilmiştir. Uygulanan akım yoğunluğu ile katodik akım verimliliğinin değişimi (Şekil 8.11) incelendiğinde artan akım yoğunluğu ile katodik akım verimliliği azalmış ve en yüksek katodik akım verimliliği 500 mA/cm^2 akım yoğunluğunda %43 olarak elde edilmiştir.



Şekil 8.11: 500 – 750 – 1000 mA/cm^2 akım yoğunluklarında gerçekleştirilen ETE deneylerinin katodik akım verimliliği – akım yoğunluğu grafiği [%16,55 Me_ICl_2 - %16,55 $\text{Me}_{II}\text{Cl}_2$ - %3,45 Me_{III}Cl - %3,45 Me_{IV}Cl - %50 Me_VCl_3 - %10 Me_{VI}F_2 banyo bileşimi, 1020 °C banyo sıcaklığı, 120 dk. elektroliz süresi].

Beaudry ve Gschneider [84], nadir toprak metallerinin sentezlenmesinde 3-11 A/cm^2 arasında değişen akım yoğunluğu değerlerinin rapor edildiğini belirtmişlerdir. Elektrolit olarak Me_ICl_2 – $\text{Me}_{II}\text{Cl}_2$ kullanılarak, metalik lantanın elektro-kimyasal redüksiyon ile üretimine literatürde rastlanılmamıştır. Ancak, farklı klorürlü elektrolitler ile galvanostatik olarak gerçekleştirilen az sayıdaki çalışmada Shiokawa ve arkadaşları [85], LaCl_3 -2KCl elektroliti ile gerçekleştirdikleri çalışmalarında ideal koşulların 920 °C ve 4 A/cm^2 akım yoğunluğu değerinde elde edildiğini belirtmişlerdir.

Sahoo ve arkadaşları [79], LiCl – KCl ve NaCl – KCl elektrolitlerinde, akım yoğunluğunun katodik akım verimliliği ve metal biriktirme verimliliği (La ve Ce) üzerindeki etkilerini 4-16 A/cm² akım yoğunlukları için incelemişlerdir. Çalışmalarında akım yoğunluğu arttıkça katodik akım verimliliği 4-8 A/cm² aralığında artış gösterirken, 8-12 A/cm² aralığında ise azalmıştır. 4-8 A/cm² aralığındaki akım yoğunluğu ve katodik akım verimliliği ilişkisi, artan akım yoğunluğu ile katodik potansiyelin artarak lantan iyonlarının migrasyon kinetiğini hızlandırması sonucunda katodik akım verimliliğinin artması şeklinde açıklanmıştır. Çok yüksek akım yoğunluklarında, alkali metallerin biriktirilme potansiyellerine ulaşılması sonucunda birlikte biriktirilme sonucunda katodik akım verimliliğinin azaldığını, en uygun katodik akım yoğunluğunun her iki elektrolit için 8 A/cm² olduğu ve bu akım yoğunluğunda %90 katodik akım verimliliği elde edildiğini belirtmişlerdir.

Singh ve Pappachan [86], katodik akım yoğunluğunun akım verimliliği üzerindeki etkisini lantan metali için NaCl-KCl ötektiğinde, seryum metali için LiCl-KCl ve NaCl-KCl ötektiklerinde 5-10 A/cm² katodik akım yoğunluğu aralığında incelemişlerdir. Akım verimliliğinin genellikle tüm durumlarda katodik akım yoğunluğundaki artış ile arttığını, 5-7 A/cm² aralığındaki yüksek katodik akım yoğunluklarının metalin lokalizasyonuna yardımcı olduğunu belirtmişlerdir. Lantan metali için 7 A/cm² katodik akım yoğunluğu değerinde %88'lik maksimum akım verimliliği elde edilmiş ve katodik akım yoğunluğunun daha fazla artışı ile akım verimliliği düşüş göstermiştir. Katodik akım yoğunluğunun artması sonucu azalan akım verimliliği, Sahoo ve arkadaşlarının [79] çalışmalarındaki sonuçlar ile uyumlu olarak alkali metallerin biriktirilme potansiyellerine ulaşılması ile birlikte biriktirilme sonucunda katodik akım verimliliğinin azalması ile ilişkilendirilmiştir.

Sahoo ve arkadaşlarının [79] çalışmasından farklı olarak, artan akım yoğunluğu ile katodik akım verimliliği gerçekleştirilen deneylerde Şekil 8.11'de görüleceği üzere azalmıştır. Bu durum, artan akım yoğunluğu ile lantan iyonlarının (La³⁺) çözünürlüğünün azalması ile ilişkilendirilmiştir. Castrillejo ve arkadaşları [59], farklı oksoasitlik özelliklerine sahip LiCl – KCl ötektiğinde 723 K'de, eşmolar CaCl₂ – NaCl eriyiğinde 823 K'de LaCl₃'ün elektro-kimyasal davranışını incelemişlerdir. Çalışmada, La³⁺ iyonlarının kalsiyum esaslı elektrolitlerde daha az çözünürlük gösterdiğini ve CaCl₂ - NaCl eriyiğinde daha yavaş difüze olduğunu belirtmiş ve bu durumu CaCl₂ - NaCl elektrolitinin LiCl – KCl'den daha yüksek viskoziteye sahip

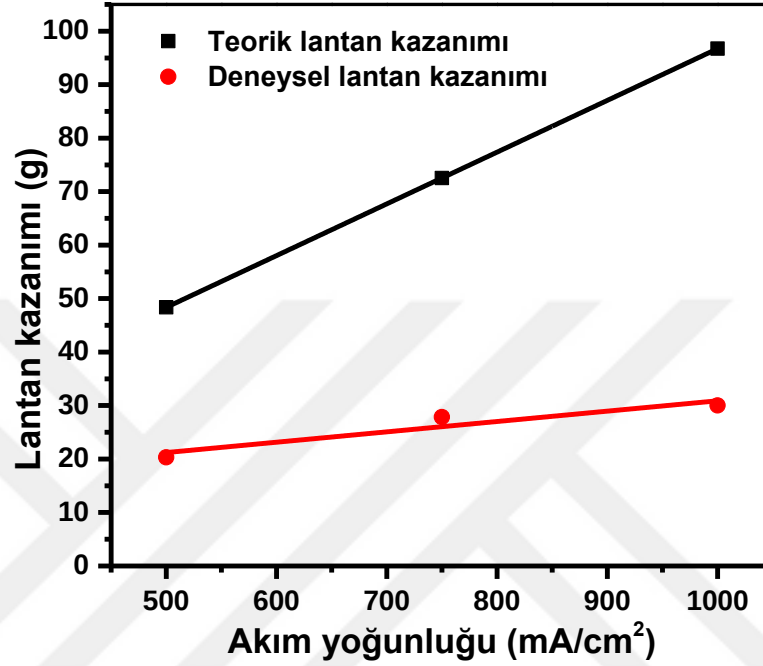
Farklı akım yoğunluklarında redüklenen lantan miktarları Faraday Yasası'na göre hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 8.13'te verilmiştir.



Çizelge 8.4: Potanın tabanında çökelmiş elektrolitin (sol) ve döküldükten sonra katılaşan elektrolitin (sağ) kimyasal bileşimi [1020 °C banyo sıcaklığı, 120 dk. elektroliz süresi].

Element	%	Element	%
La	43,74	La	5,66
Me _I	5,10	Me _I	4,85
Me _{II}	6,41	Me _{II}	3,87
Cl	14,23	Cl	12,24
Balans	28,12	Balans	65,80
Diğer	2,4	Diğer	7,58

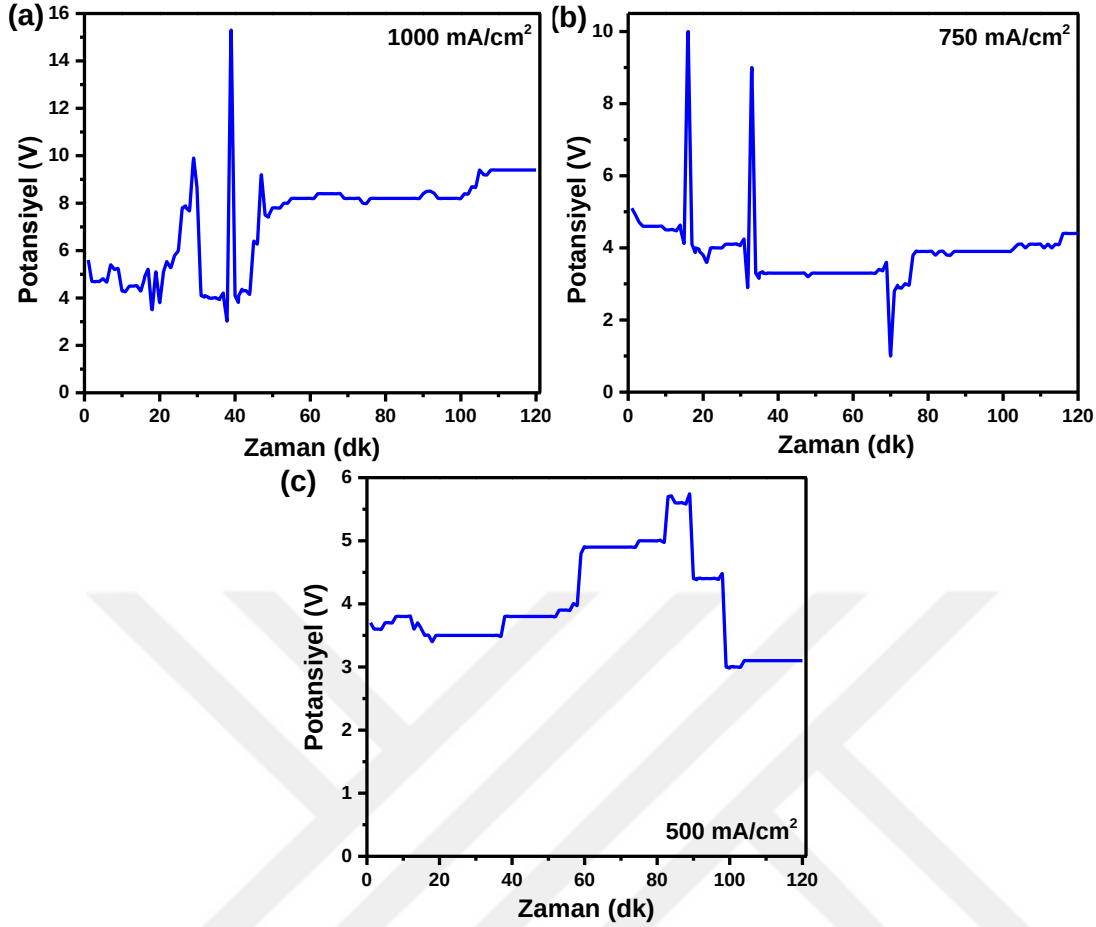
Akım yoğunluğunun artışına bağlı olarak artan akım miktarı sonucunda redüklenen lantan metali miktarı artmıştır. 750 ve 1000 mA/cm² gibi daha büyük akım yoğunluğu değerlerinde, akım yoğunluğu arttıkça teorik ve deneysel lantan kazanım değerleri arasındaki fark giderek artmakta bu da katodik akım verimliliğinin azaldığını göstermektedir.



Şekil 8.13: Akım yoğunluğu ile deneysel ve teorik lantan kazanımı değişimi [%16,55 Me_ICl₂ - %16,55 Me_{II}Cl₂ - %3,45 Me_{III}Cl - %3,45 Me_{IV}Cl - %50 Me_VCl₃ - %10 Me_{VI}F₂ banyo bileşimi, 1020 °C banyo sıcaklığı, 120 dk. elektroliz süresi].

Farklı akım yoğunluklarında hücre potansiyellerindeki değişim (Şekil 8.14) hücre potansiyelindeki ani değişimler ve hücre potansiyelinin gösterdiği eğilim olarak iki ayrı başlık altında değerlendirilmiştir. Hücre potansiyelindeki ani değişimlerin elektrik bağlantılarından kaynaklanan direnç nedeniyle oluştuğu düşünülmektedir. Bu durum, anot ve katot bağlantılarının tekrar kontrol edilmesi ve anot – katodun elektrolit içerisinde yeniden konumlandırılmalarının aralarındaki mesafe değiştirilmeden yapılması ile giderilmeye çalışılmıştır.

Hücre potansiyelindeki ani değişimler gözardı edildiğinde ise hücre potansiyeli elektroliz sonunda başlangıç değerinden daha yüksek değerlere sahip olması nedeniyle bir artış eğilimi göstermektedir. Elektrolitin buharlaşarak zamanla yüksekliğinin azalması sonucunda elektrolit içerisindeki katot yüzey alanının da azalışının, galvanostatik şartlar altında akım yoğunluğu değerini arttırarak, hücre potansiyelinin artışına neden olduğu düşünülmektedir.



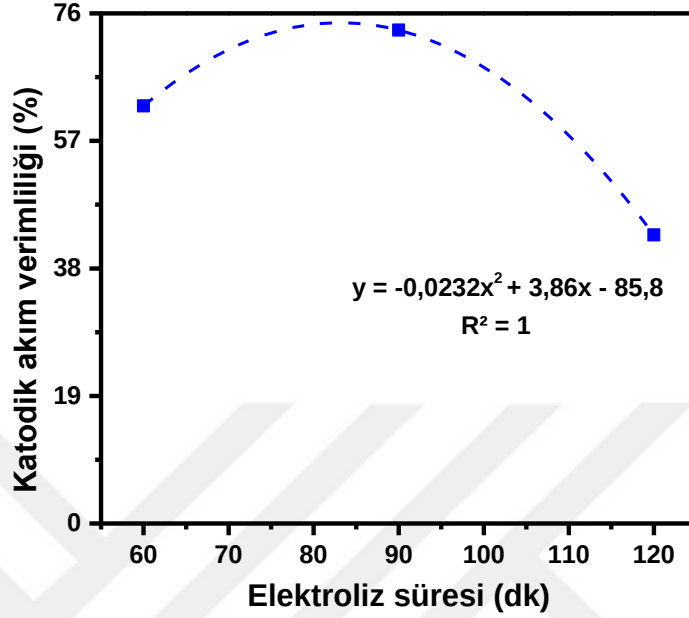
Şekil 8.14: Potansiyel – Zaman grafiklerinin karşılaştırılması (a) 1000 mA/cm², (b) 750 mA/cm², (c) 500 mA/cm² [%16,55 Me_ICl₂ - %16,55 Me_{II}Cl₂ - %3,45 Me_{III}Cl - %3,45 Me_{IV}Cl - %50 Me_VCl₃ - %10 Me_{VI}F₂ banyo bileşimi, 1020 °C banyo sıcaklığı, 120 dk. elektroliz süresi].

Artan akım yoğunluğu sonucunda katodik verimliliğin azalmasının bir olası sebebi Kartal ve arkadaşlarının [87] çalışmalarında belirttiği üzere, hücreye uygulanan akım, belirli bir akım yoğunluğu değerine ulaştığında anodik gaz kabarcıklarının hidrodinamik çalkalanması sonucunda, biriktirilen lantanın ergimiş elektrolit yüzeyine döndürülmesinin katodik akım verimliliği azalttığının düşünülmesidir.

Elektroliz süresinin metalik lantan üretim verimliliğine etkisi

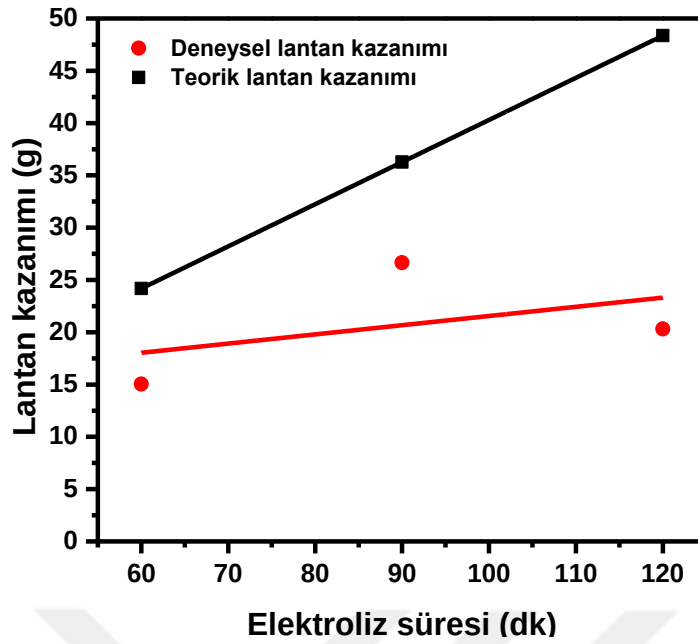
Elektroliz süresinin metalik lantan üretim verimliliğine etkisi, sabit banyo bileşimi ve banyo sıcaklığında en yüksek katodik akım verimliliğinin elde edildiği 500 mA/cm² katodik akım yoğunluğunda (120 dk. elektroliz süresi) incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, 60 ve 90 dk. elektroliz sürelerinde ikinci grup deney serisi gerçekleştirilmiş ve elektroliz süresinin (60-90-120 dk.) metalik lantan üretim verimliliğine etkisi incelenmiştir.

Elektroliz süresi ile katodik akım verimliliğinin değişimi incelendiğinde (Şekil 8.15), 90 dk.'lık elektroliz süresinde en yüksek katodik akım verimliliği %73,5 olarak elde edilmiştir.



Şekil 8.15: 500 mA/cm² akım yoğunluğunda gerçekleştirilen ETE deneylerinin katodik akım verimliliği – elektroliz süresi grafiği [%16,55 Me_ICl₂ - %16,55 Me_{II}Cl₂ - %3,45 Me_{III}Cl - %3,45 Me_{IV}Cl - %50 Me_VCl₃ - %10 Me_{VI}F₂ banyo bileşimi, 1020 °C banyo sıcaklığı, 120 dk. elektroliz süresi].

Sabit akım yoğunluğunda (500 mA/cm²) ve farklı elektroliz sürelerinde (60-90-120 dk) redüklenen lantan miktarları Faraday Yasası'na göre hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 8.16'da verilmiştir. 500 mA/cm² akım yoğunluğunda 60-120 dk. aralığında değişen elektroliz sürelerinde elde edilen deneysel lantan kazanım değerleri, 60-90 dk aralığında artış göstererek teorik lantan kazanım değerlerine yaklaşılarak 90. dk.'da maksimum değerine ulaşmış, 90-120. dk aralığında ise teorik lantan kazanım değerlerinden uzaklaşarak azalmıştır.



Şekil 8.16: Elektroliz süresi ile deneysel ve teorik lantan kazanımı değişimi [%16,55 $Me_I Cl_2$ - %16,55 $Me_{II} Cl_2$ - %3,45 $Me_{III} Cl$ - %3,45 $Me_{IV} Cl$ - %50 $Me_V Cl_3$ - %10 $Me_{VI} F_2$ banyo bileşimi, 1020 °C banyo sıcaklığı, 120 dk. elektroliz süresi].

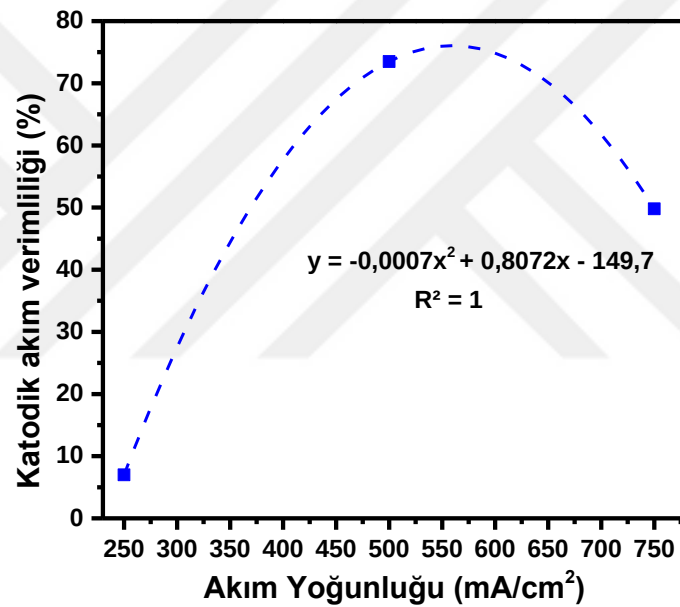
Elektroliz süresinin metalik lantan üretim verimliliğine etkisi üzerine literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Literatürde, Li ve arkadaşlarının [88] elektro-biriktirme ile Al-Ce alaşımlarının hazırlanması üzerine gerçekleştirdiği çalışmada elektroliz süresinin karşı elektromotor kuvveti üzerindeki etkisi ve Shidong ve arkadaşlarının [89] ergimiş klorür tuzlarında La-Mg alaşımlarının elektrolitik olarak hazırlanmasında elektrolit bileşimini inceledikleri çalışmalarında elektroliz süresi ile elektroliz akımı arasındaki ilişki incelenmiştir. Sahoo ve arkadaşları [79], LiCl – KCl ve NaCl – KCl elektrolitlerinde, akım yoğunluğunun katodik akım verimliliği ve metal biriktirme verimliliği (La ve Ce) üzerindeki etkilerini inceledikleri çalışmalarında elektroliz süresini belirtmemişlerdir.

Elektrolitin buharlaşarak yüksekliğinin azalmasının elektroliz sıcaklığına ve süresine bağlı olduğu düşünülmektedir. Sabit elektroliz sıcaklığında (1020 °C) elektroliz süresine bağlı olarak elektrolitin buharlaşarak yüksekliğinin azalması ile elektrolitin viskozite artışı ve elektriksel iletkenliğinin azalışı sonucunda $Me_V Cl_3$ çözünürlüğünün azaldığı düşünülmektedir. $Me_V Cl_3$ 'ün çözünürlük azalışına bağlı olarak elektrolit içerisindeki Me_V^{3+} iyonlarının migrasyonunun azalması sonucunda 90.dk'dan sonra katodik akım verimliliğinin azalmasına bağlı olarak lantan kazanım verimliliğinin azaldığı düşünülmektedir.

II. Grup Akım Yoğunluğu Deneyleri

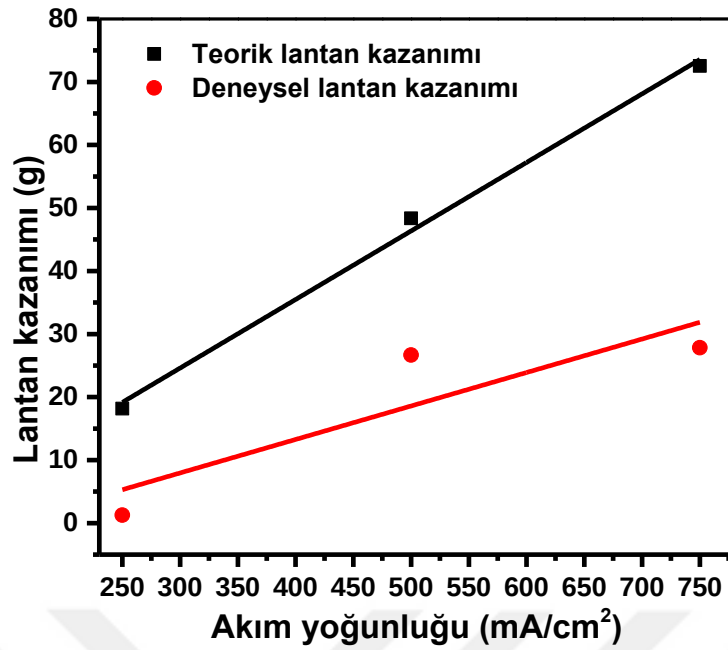
Sabit banyo bileşimi (%16,55 Me_ICl_2 - %16,55 $\text{Me}_{II}\text{Cl}_2$ - %3,45 Me_{III}Cl - %3,45 Me_{IV}Cl - %50 Me_VCl_3 - %10 Me_VF_2), sabit banyo sıcaklığı (1020 °C) ve elektroliz süresinde (90 dk.) farklı akım yoğunlukları değerlerinde (250, 500 ve 750 mA/cm^2) gerçekleştirilmiştir. 750 mA/cm^2 akım yoğunluğunda %49,8, 500 mA/cm^2 akım yoğunluğunda %73,5 ve 250 mA/cm^2 akım yoğunluğunda %7 katodik akım verimlilikleri elde edilmiştir.

Uygulanan akım yoğunluğu ile katodik akım verimliliğinin değişimi incelendiğinde (Şekil 8.17), artan akım yoğunluğu ile katodik akım verimliliği 250-500 mA/cm^2 aralığında artmış ve 500-750 mA/cm^2 aralığında ise azalmıştır. En yüksek katodik akım verimliliği 500 mA/cm^2 akım yoğunluğunda %73,5 olarak elde edilmiştir.



Şekil 8.17: 250 – 500 – 750 mA/cm^2 akım yoğunluklarındaki gerçekleştirilen ETE deneylerinin katodik akım verimliliği – akım yoğunluğu grafiği [%16,55 Me_ICl_2 - %16,55 $\text{Me}_{II}\text{Cl}_2$ - %3,45 Me_{III}Cl - %3,45 Me_{IV}Cl - %50 Me_VCl_3 - %10 Me_VF_2 , banyo bileşimi, 1020 °C banyo sıcaklığı, 90 dk. elektroliz süresi].

Akım yoğunluğunun artışına bağlı olarak artan akım miktarı sonucunda redüklenen lantan metali miktarı artmıştır. 250 ve 750 mA/cm^2 akım yoğunluğu değerlerinde, teorik ve deneysel lantan kazanım değerleri arasındaki fark 500 mA/cm^2 'den fazla olduğundan en yüksek katodik akım verimliliğinin 500 mA/cm^2 'de elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 8.18: Akım yoğunluğu ile deneysel ve teorik lantan kazanımı değişimi [%16,55 Me_ICl_2 - %16,55 $\text{Me}_{II}\text{Cl}_2$ - %3,45 Me_{III}Cl - %3,45 Me_{IV}Cl - %50 Me_VCl_3 - %10 Me_{VI}F_2 banyo bileşimi, 1020 °C banyo sıcaklığı, 90 dk. elektroliz süresi].

8.2.2 ETE ile metalik lantan üretim verimliliğine banyo bileşiminin ve Me_ICl_2 - $\text{Me}_{II}\text{Cl}_2/\text{Me}_V\text{Cl}_3$ oranının etkisi

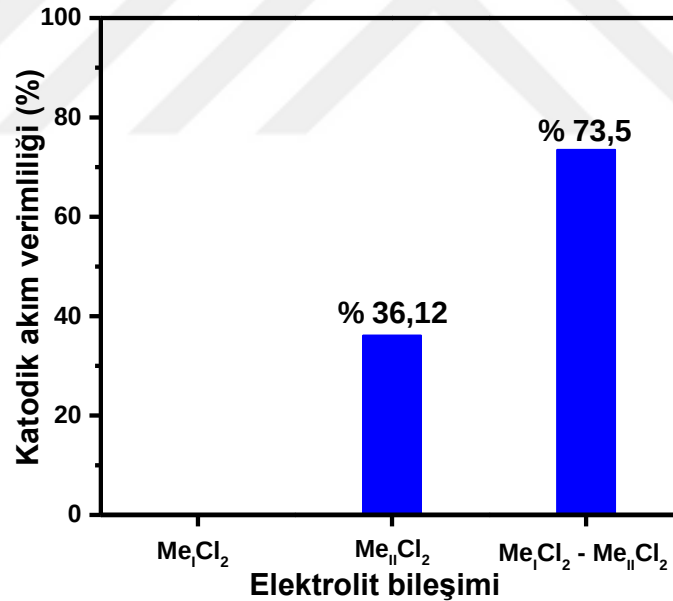
ETE ile metalik lantan üretim verimliliğine banyo bileşiminin ve Me_ICl_2 - $\text{Me}_{II}\text{Cl}_2/\text{Me}_V\text{Cl}_3$ oranının etkisi Çizelge 8.5'te gösterildiği üzere 3 grup seri deney halinde incelenmiştir.

Çizelge 8.5: ETE ile metalik lantan üretim verimliliğine banyo bileşiminin ve Me_ICl_2 - $\text{Me}_{II}\text{Cl}_2/\text{Me}_V\text{Cl}_3$ oranının etkisi.

Grup	Parametreler	Deney Koşulları	Değişken
I	Banyo Bileşimi	%33,1 Me_ICl_2 - %3,45 Me_{III}Cl - %3,45 Me_{IV}Cl - %50 Me_VCl_3 - %10 Me_{VI}F_2 500 mA/cm ² – 1020 °C - 90 dk.	Me_ICl_2
II	Banyo Bileşimi	%33,1 $\text{Me}_{II}\text{Cl}_2$ - %3,45 Me_{III}Cl - %3,45 Me_{IV}Cl - %50 Me_VCl_3 - %10 Me_{VI}F_2 500 mA/cm ² – 1020 °C - 90 dk,	$\text{Me}_{II}\text{Cl}_2$
III	Me_ICl_2 - $\text{Me}_{II}\text{Cl}_2/\text{Me}_V\text{Cl}_3$ oranı	%3,16 Me_ICl_2 - %3,16 $\text{Me}_{II}\text{Cl}_2$ - %2,73 Me_{III}Cl - %3,59 Me_{IV}Cl - %85,5 Me_VCl_3 - %1,90 Me_{VI}F_2 500 mA/cm ² – 1020 °C - 90 dk.	% Me_VCl_3

ETE ile metalik lantan üretim verimliliğine sabit banyo bileşimi (%16,55 Me_ICl_2 - 16,55 $\text{Me}_{II}\text{Cl}_2$ - %3,45 Me_{III}Cl - %3,45 Me_{IV}Cl - %50 Me_VCl_3 - %10 Me_{VI}F_2) ve sabit banyo sıcaklığında (1020 °C), akım yoğunluğunun ve elektroliz süresinin etkilerinin incelenmesi ile elde edilen 500 mA/cm^2 akım yoğunluğu ve 90 dk. elektroliz süresi ideal koşullarında, banyo bileşiminin etkisinin incelenmesinin amacıyla ana elektrolit olarak Me_ICl_2 , $\text{Me}_{II}\text{Cl}_2$ ve Me_ICl_2 - $\text{Me}_{II}\text{Cl}_2$ kullanılarak ETE gerçekleştirilmiştir. İdeal banyo bileşimi elde edildikten sonra, banyo bileşimindeki Me_VCl_3 oranının etkisi incelenerek banyo bileşiminin ETE ile metalik lantan üretim verimliliğine olan etkisinin incelenmesi tamamlanmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

Me_ICl_2 , $\text{Me}_{II}\text{Cl}_2$ ve Me_ICl_2 - $\text{Me}_{II}\text{Cl}_2$ ana elektrolitleri ile gerçekleştirilen ETE deneylerinin Şekil 8.19’da gösterilen elektrolit bileşimine bağlı katodik akım verimlilikleri değerlendirildiğinde, Me_ICl_2 için metalik lantan üretilenmemiş, $\text{Me}_{II}\text{Cl}_2$ için %36,12 ve Me_ICl_2 - $\text{Me}_{II}\text{Cl}_2$ için %73,5 katodik akım verimlilikleri elde edilmiştir. Ana elektrolit olarak Me_ICl_2 - $\text{Me}_{II}\text{Cl}_2$ ’nin %73,5 katodik akım verimliliğiyle ideal banyo bileşimini oluşturduğu bulunmuştur.



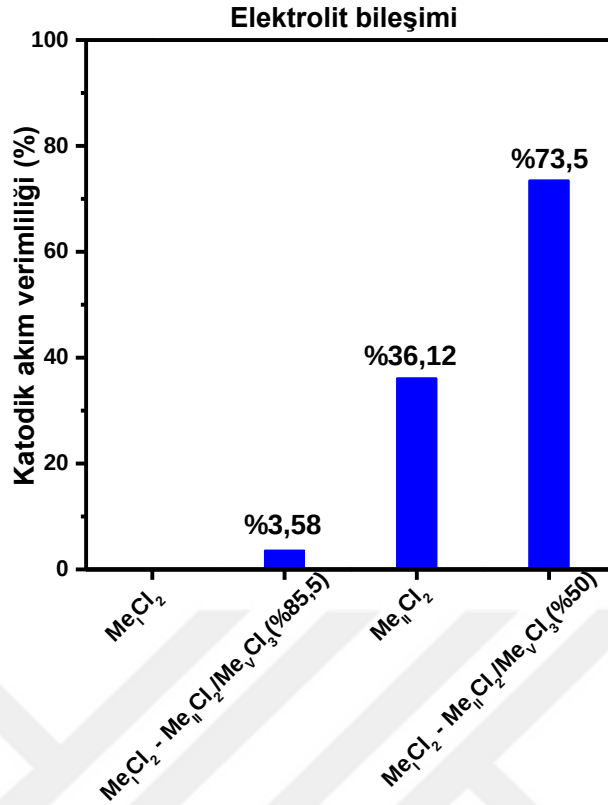
Şekil 8.19: Me_ICl_2 , $\text{Me}_{II}\text{Cl}_2$ ve Me_ICl_2 - $\text{Me}_{II}\text{Cl}_2$ ana elektrolitleri ile gerçekleştirilen ETE deneylerinin katodik akım verimliliklerinin karşılaştırılması [500 mA/cm^2 akım yoğunluğu, 1020 °C banyo sıcaklığı, 90 dk. elektroliz süresi].

Banyo bileşimindeki ideal ana elektrolit bileşeninin elde edilmesinin ardından Me_ICl_2 - $\text{Me}_{II}\text{Cl}_2/\text{Me}_V\text{Cl}_3$ oranının metalik lantan üretim verimliliği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Literatürde Me_ICl_2 - $\text{Me}_{II}\text{Cl}_2/\text{Me}_V\text{Cl}_3$ oranının metalik lantan üretim verimliliği üzerine etkisi ile ilgili bir çalışma bulunamamıştır. Ancak, Sahoo ve

arkadaşları [79], LiCl – KCl ve NaCl – KCl elektrolitlerinde lantan ve seryum metallerinin elektro-kazanımında sıcaklık, elektrolit bileşimi ve akım yoğunluğu gibi parametrelerin akım verimliliği üzerindeki etkilerinin incelediği çalışmalarında LaCl₃ konsantrasyonundaki değişimin katodik akım verimliliği üzerine etkisini de incelemişlerdir. Düşük LaCl₃ konsantrasyonunda, Nerst denkleminde göre elektrolitteki çözücü iyonlarının tercihli redüksiyonunun gerçekleşmesi nedeniyle katodik akım verimliliğinin düşük kaldığını belirtmişlerdir. LaCl₃ konsantrasyonunun artışı ile katot ve çevresinde daha fazla La³⁺ iyonunun olması sonucunda katodik akım verimliliğinin arttığını belirtmişler ve bu artışı elektrolit içerisindeki LaCl₃'ü ağırlıkça %20'den 50'ye çıkararak doğrulamışlardır. Metal klorür konsantrasyonunda gerçekleşecek daha fazla artışın banyoyu daha viskoz hale getirerek, ergimiş elektrolitin iletkenliğini azaltarak katodik akım verimliliğini düşürdüğünü ve ideal LaCl₃ konsantrasyonunun ağırlıkça %50 olduğunu belirtmişlerdir.

Sahoo ve arkadaşları [90], LiCl – KCl ve NaCl – KCl elektrolitlerinde praseodim metalinin elektro-kazanımını inceledikleri bir başka çalışmalarında elektrolit içerisindeki PrCl₃ konsantrasyonunun (ağırlıkça %20 ile 50 aralığında olacak şekilde) katodik akım verimliliği üzerine etkisini incelemiş ve yüksek PrCl₃ konsantrasyonunda banyonun daha viskoz hale gelerek, elektrolit içerisindeki iyonların akışına karşı yüksek direnç oluşturacağı konusunda aynı sonuçları çıkarmışlardır. İdeal PrCl₃ konsantrasyonu ise LaCl₃'ten farklı olarak LiCl-NaCl içerisinde %35,6, NaCl-KCl içerisinde ise %36,2 olarak bulunmuştur.

Me_ICl₂-Me_{II}Cl₂/Me_VCl₃ oranının metalik lantan üretim verimliliği üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla %50 olan Me_VCl₃ oranının %85,5'e çıkarıldığı banyo bileşimi ile sabit banyo sıcaklığı, elektroliz süresi ve akım yoğunluğunda ETE gerçekleştirilmiştir. Banyo bileşiminde Me_VCl₃ yüzdesinin %50'den %85,5'e çıkarılması sonucunda Şekil 8.20'de görüleceği üzere katodik akım verimliliği %73,5'ten %3,58'e düşmüştür. Bu durum, Sahoo ve arkadaşlarının [79,90] çalışmaları ile uyumlu olarak, Me_VCl₃'ün konsantrasyonunun artışının banyoyu daha viskoz hale getirerek, elektrolitin iletkenliğini azaltarak katodik akım verimliliğini düşürdüğü şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 8.20: MeI Cl₂, MeII Cl₂, MeI Cl₂ – MeII Cl₂/MeV Cl₃(%50 ve %85,5) elektrolitleri ile gerçekleştirilen ETE deneylerinin katodik akım verimliliklerinin karşılaştırılması [500 mA/cm² akım yoğunluğu, 1020 °C banyo sıcaklığı, 90 dk. elektroliz süresi].

8.2.3 ETE ile metalik lantan üretim verimliliğine banyo sıcaklığının etkisi

ETE ile metalik lantan üretim verimliliğine banyo sıcaklığının etkisi Çizelge 8.6’da gösterildiği 3 seri deney yapılarak incelenmiştir.

Çizelge 8.6: ETE ile metalik lantan üretim verimliliğine banyo sıcaklığının etkisi.

Parametre	Deney Koşulları	Değişken
Sıcaklık	%16,55 MeI Cl ₂ - %16,55 MeII Cl ₂ - %3,45 MeIII Cl - %3,45 MeIV Cl - %50 MeV Cl ₃ - %10 MeVII F ₂ 500 mA/cm ² , 90 dk.	Terg*1,11- Terg*1,21- Terg*1,26

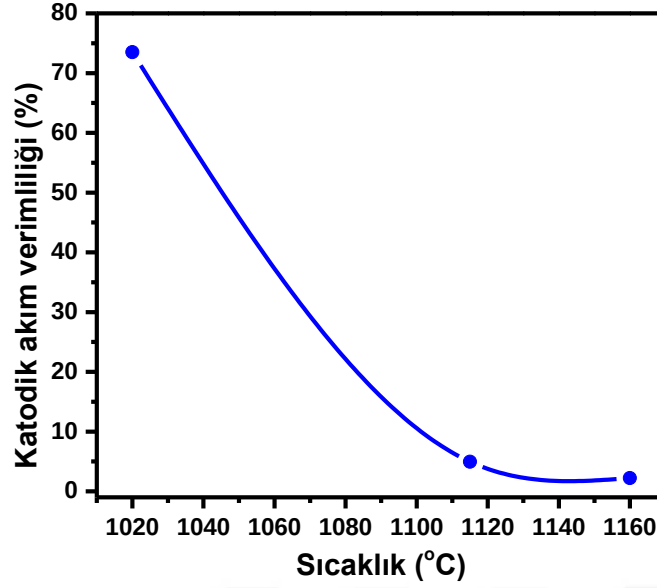
ETE ile metalik lantan üretim verimliliğine akım yoğunluğunun, elektroliz süresinin ve banyo bileşiminin ideal koşullarının belirlenmesinin ardından, bu koşullar sabit tutularak banyo sıcaklığının metalik lantan üretim verimliliğine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla lantanın ergime sıcaklığının üzerindeki Terg_{La}*1,11 (1020 °C), Terg_{La}*1,21 (1115 °C) ve Terg_{La}*1,26 (1160 °C) sıcaklıklarında ETE gerçekleştirilmiş ve en ideal banyo sıcaklığı belirlenmiştir. Şekil 8.21’de görüleceği üzere, 1020 °C’de %72,8

katodik akım verimliliği elde edilirken, 1115 °C’de %4,96, 1160 °C’de ise %2,21 katodik akım verimlilikleri elde edilmiştir.

Beaudry ve Gschneider [84], klorürlü sistemlerdeki metal kazanım verimliliğinin elektrolit içerisinde florür tuzları ve konsantrasyonlarına, akım yoğunluğuna ve sıcaklığa bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Düşük sıcaklıklarda elektrolit içerisinde metalin kolloidal bir süspansiyonunun oluşmasının, yüksek sıcaklıklarda ise metalin elektrolit içerisindeki çözünürlüğü ve banyo bileşenlerinin buharlaşmasının akım verimliliğinin düşürdüğünü belirtmişlerdir.

Singh ve Pappachan [86], sıcaklığın akım verimliliği üzerindeki etkisini lantan metali için NaCl-KCl ötektiginde incelemişlerdir. 850 °C ile 960 °C aralığında sıcaklık artışı ile akım verimliliği artış gösterirken, 960 °C ile 1000 °C aralığında akım verimliliği azalmıştır. İdeal sıcaklık olarak belirlenen 960 °C’nin altındaki daha düşük sıcaklarda metalin tam olarak biriktirilmesi gerçekleşmezken, 960 °C’den daha yüksek sıcaklıklarda ise metalin eriyiğindeki çözünürlüğünün arttığını belirtmişlerdir.

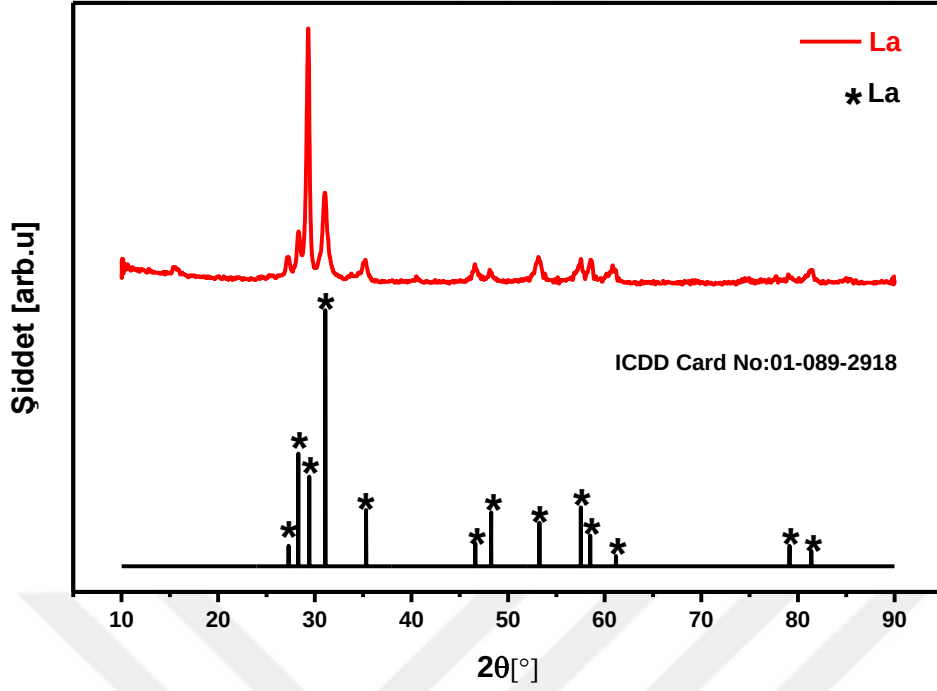
Sahoo ve arkadaşları [79], ağırlıkça % 40 LaCl₃/CeCl₃ içeren eşmolar NaCl-KCl banyosu içerisinde 10⁵ A/m² sabit akım yoğunluğunda, 3 saat süre ile gerçekleştirdikleri deneyler ile sıcaklığın akım verimliliği üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Seryum için sıcaklığın 1120 K’den başlanarak arttırılmasıyla akım verimliliğinin artışı, maksimum değere (1163 K) ulaştıktan sonra ise düşüşü gözlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda, elektrolitin yüksek viskozitesi nedeniyle elektriksel iletkenliğinin ve içerisindeki iyonlarının hareketliliğinin düşük olması nedeniyle elektroaktif türlerin difüzyon hareketlerinin yavaş olduğunu ve bu nedenle akım verimliliğinin düşük olduğunu belirtmişlerdir. Lantan için ise lantanın ergime sıcaklığının seryumdan daha yüksek olması nedeniyle çalışma sıcaklığının daha yüksek olduğunu belirtmiş ve sıcaklığı 1210 K ile 1235 K aralığında incelemişlerdir. Sıcaklık artışıyla birlikte akım verimliliğinin azaldığını belirterek bu durumu, yüksek çalışma sıcaklığı nedeniyle, lantan iyonunun arttırılmış difüzyon kinetiği sonucunda akım verimliliğinin maksimum değerinde (1213 K) olduğu ve sıcaklığın daha da artması sonucunda metalin elektrolit içerisindeki çözünürlüğünün artışı ile akım verimliliğinin düşmesi ile ilişkilendirmişlerdir.



Şekil 8.21: 1020 °C - 1115 °C - 1160 °C banyo sıcaklığında gerçekleştirilen ETE deneylerinin katodik akım verimliliği – sıcaklık grafiği [%16,55 Me_ICl₂ - %16,55 Me_{II}Cl₂ - %3,45 Me_{III}Cl - %3,45 Me_{IV}Cl - %50 Me_VCl₃ - %10 Me_{VI}F₂ banyo bileşimi, 500 mA/cm² akım yoğunluğu, 120 dk. elektroliz süresi].

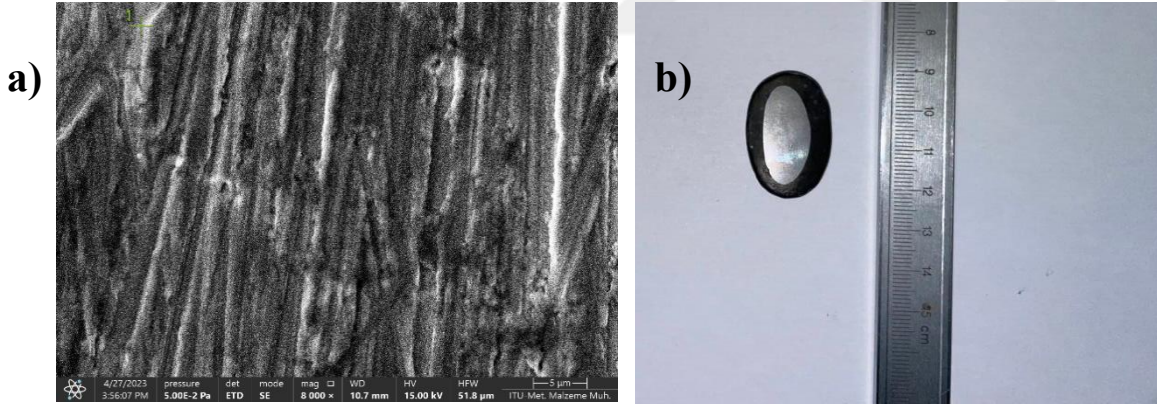
Artan banyo sıcaklığı ile katodik akım verimlilikleri de azalmış (Şekil 8.21), 1115 °C ve 1160 °C banyo sıcaklıklarında gerçekleştirilen ETE deneylerinde katodik akım verimliliğinde çok keskin bir düşüş yaşanmıştır. Sıcaklık arttıkça buharlaşma sonucunda azalan elektrolit yüksekliğine bağlı olarak elektrolitin viskozitesinin artması ve elektriksel iletkenliğinin azalması sonucunda Me_VCl₃ çözünürlüğünün azalması ve yüksek sıcaklıklarda lantanın elektrolit içerisindeki çözünürlüğünün artması nedeniyle katodik akım verimliliğinin düştüğü düşünülmektedir.

Deneyssel olarak belirlenen en ideal akım yoğunluğu (500 mA/cm²), banyo bileşimi (%16,55 Me_ICl₂ - 16,55 Me_{II}Cl₂ - %3,45 Me_{III}Cl - %3,45 Me_{IV}Cl - % 50 Me_VCl₃ - %10 Me_{VI}F₂), banyo sıcaklığı (1020 °C) ve elektroliz süresi (90 dk.) parametreleri sonucunda elde edilen metalik lantanın x-ışını analizi Şekil 8.22’de görülmektedir. Faz analizinden görüleceği üzere lantana ait tüm pikler 01-089-2918 ICDD kart numarasında yer alan pikler ile iyi bir şekilde eşleşmiş ve herhangi bir safsızlık pikine rastlanılmamıştır.



Şekil 8.22: İdeal koşullarda üretilen metalik lantanın x-ışını analizi [%16,55 Me_ICl₂ - %16,55 Me_{II}Cl₂ - %3,45 Me_{III}Cl - %3,45 Me_{IV}Cl - %50 Me_VCl₃ - %10 Me_{VI}F₂, 500 mA/cm² akım yoğunluğu, 1020 °C banyo sıcaklığı, 90 dk. elektroliz süresi].

Elde edilen metalik lantan ve SEM görüntüsü ise Şekil 8.23'te gösterilmektedir.



Şekil 8.23: İdeal koşullarda a) üretilen metalik lantanın SEM görüntüsü, b) üretilen metalik lantan [%16,55 Me_ICl₂ - %16,55 Me_{II}Cl₂ - %3,45 Me_{III}Cl - %3,45 Me_{IV}Cl - %50 Me_VCl₃ - %10 Me_{VI}F₂, 500 mA/cm² akım yoğunluğu, 1020 °C banyo sıcaklığı, 90 dk. elektroliz süresi].

9. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Klorürlü elektrolitler ile yapılmış mevcut çalışmaların detaylı incelenmesi ve bu çalışmalarda akım verimliliğini düşüren unsurların iyileştirilmesi çerçevesinde değerlendirmeler yapılarak literatürde yer almayan yeni bir elektrolit bileşiminin belirlenmesi bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilmiştir.

Belirlenen yeni elektrolit bileşimi kullanılarak ergimiş tuz elektrolizi ile nadir toprak metallerinin (lantan) üretim olanakları incelenmiş ve Türkiye’deki ilk metalik lantan üretilmiştir. Türkiye’deki ilk metalik lantanın üretilmesi sonucunda belirlenen yeni elektrolit bileşiminin, ergimiş tuz elektrolizi ile nadir toprak metallerinin üretiminde kullanılabilme olanağı literatürde ilk kez ortaya konmuştur.

Literatürde yer almayan bir başka elektrolit bileşimi belirlenerek nadir toprak oksitlerden (La_2O_3 ve Y_2O_3) alüminyum ile ikili alaşım üretim olanağı incelenmiş ve mevcut çalışmalar ile uyumlu sonuçlar elde edilerek Türkiye’deki ilk La-Al ve Y-Al alaşımları üretilmiştir.

Deneysel çalışmalarda, ergimiş tuz elektrolizi ile metalik lantan üretim verimliliğine akım yoğunluğu, elektroliz süresi, banyo bileşimi ve banyo sıcaklığının etkisi incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Me_ICl_2 , $\text{Me}_{II}\text{Cl}_2$ ve $\text{Me}_I\text{Cl}_2 - \text{Me}_{II}\text{Cl}_2$ ana elektrolitleri ile gerçekleştirilen ETE deneyleri sonucunda elde edilen katodik akım verimlilikleri değerlendirildiğinde Me_ICl_2 için metalik lantan üretilmemiş, $\text{Me}_{II}\text{Cl}_2$ için %36,12 ve $\text{Me}_I\text{Cl}_2 - \text{Me}_{II}\text{Cl}_2$ için %73,5 katodik akım verimlilikleri elde edilmiştir. İdeal banyo bileşimi %16,55 Me_ICl_2 - %16,55 $\text{Me}_{II}\text{Cl}_2$ - %3,45 Me_{III}Cl - %3,45 Me_{IV}Cl - %50 Me_VCl_3 - %10 Me_{VI}F_2 olarak bulunmuştur.
- İdeal banyo bileşiminin belirlenmesinin ardından $\text{Me}_I\text{Cl}_2 - \text{Me}_{II}\text{Cl}_2 / \text{Me}_V\text{Cl}_3$ oranının metalik lantan üretim verimliliği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Banyo bileşiminde Me_VCl_3 yüzdesinin %50’den %85,5’e çıkarılması sonucunda katodik akım verimliliği %73,5’ten %3,58’e düşmüştür. Bu durum, Me_VCl_3 ’ün konsantrasyonun artışının banyoyu daha viskoz hale getirmesi

sonucunda, elektrolitin iletkenliğini azaltarak katodik akım verimliliğini düşürdüğü şeklinde yorumlanmıştır.

- Akım yoğunluğunun metalik lantan üretim verimliliğine etkisi 250-500-750-1000 mA/cm² değerleri için incelenmiş ve en yüksek katodik akım verimliliği 500 mA/cm² akım yoğunluğunda %73,5 olarak elde edilmiştir. %7 katodik akım verimliliğinin elde edildiği 250 mA/cm² akım yoğunluğunun metalik lantan üretimi için yetersiz kaldığı anlaşılmıştır. 750 ve 1000 mA/cm² gibi daha büyük akım yoğunluğu değerlerinde, akım yoğunluğu arttıkça teorik ve deneysel lantan kazanım değerleri arasındaki fark giderek artmış bu da katodik akım verimliliğinin bu değerler için azaldığını göstermiştir.
- Elektroliz süresinin metalik lantan üretim verimliliğine etkisi 60-90-120 dk. elektroliz sürelerinde incelenmiş ve en yüksek katodik akım verimliliği 90 dk.'lık elektroliz süresinde %73,5 olarak elde edilmiştir.
- Hücre potansiyeli artış eğilimi göstermiştir. Elektrolitin buharlaşarak zamanla yüksekliğinin azalması sonucunda elektrolit içerisindeki katot yüzey alanının da azalışının, galvanostatik şartlar altında akım yoğunluğu değerini arttırarak, hücre potansiyelinin artışına neden olduğu şeklinde yorumlanmıştır.
- Banyo sıcaklığının metalik lantan üretim verimliliğine etkisi lantanın ergime sıcaklığının üzerindeki Terg_{La}*1,11 (1020 °C), Terg_{La}*1,21 (1115 °C) ve Terg_{La}*1,26 (1160 °C) sıcaklıklarında incelenmiştir. 1020 °C'de %73,5 katodik akım verimliliği elde edilirken, 1115 °C'de %4,96, 1160 °C'de ise %2,21 katodik akım verimlilikleri elde edilmiştir. Sıcaklık arttıkça, buharlaşma sonucunda azalan elektrolit yüksekliğine bağlı olarak elektrolitin viskozitesi artmış ve elektriksel iletkenliği azalmıştır. Bunun sonucunda Me_vCl₃ çözünürlüğünü azalmıştır. Aynı zamanda, yüksek sıcaklıklarda lantanın elektrolit içerisindeki çözünürlüğünün artması nedeniyle katodik akım verimliliğinin düştüğü düşünülmektedir.
- Ergimiş tuz elektrolizi ile metalik lantan üretimi için ideal koşullar %16,55 Me_ICl₂ - %16,55 Me_{II}Cl₂ - %3,45 Me_{III}Cl - %3,45 Me_{IV}Cl - %50 Me_VCl₃ - %10 Me_{VI}F₂ banyo bileşimi, 500 mA/cm² akım yoğunluğu, 1020 °C banyo sıcaklığı ve 90 dk. elektroliz süresi olarak belirlenmiştir.

- Üretilen metalin x-ışını analiz sonuçları incelendiğinde lantana ait tüm pikler 01-089-2918 ICDD kart numarasında yer alan pikler ile iyi bir şekilde eşleşmiş ve herhangi bir safsızlık pikine rastlanılmamıştır.

Elde edilen sonuçlar ışığında metalik lantan üretim verimliliğinin arttırılması için katodik akım verimliliğinin arttırılması gerekmektedir. Bu amaç doğrultusunda deney düzeneğinin ideal duruma getirilmesi, banyo bileşiminde yer alan ve katodik akım verimliliğini etkileyen Me_VCl_3 ve $\text{Me}_{V\text{II}}\text{F}_2$ konsantrasyonunun ideal hale getirilebilmesi amacıyla, farklı konsantrasyon değerlerinde sistematik olarak deneysel çalışmalar ile taranması gerektiği sonucu çıkarılmıştır. Doktora tez çalışması kapsamında bu incelemelere ek olarak geriye kalan nadir toprak metallerinin literatürde ilk kez ortaya konan elektrolit bileşimi ile üretilme olanaklarının incelenmesi amaçlanmaktadır.



KAYNAKLAR

- [1] **Gupta, C. K., & Krishnamurthy, N.** (1992). Extractive metallurgy of rare earths. *International materials reviews*, 37(1), 197-248.
- [2] **Atwood, D. A. (Ed.).** (2013). *The rare earth elements: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- [3] **Jha, A. R.** (2014). *Rare earth materials: properties and applications*. CRC Press.
- [4] **Guo, X.** (2021). *Dissolution and Electrochemical Reduction of Rare Earth Oxides in Fluoride Electrolytes* (Doctoral dissertation, Delft University of Technology).
- [5] **Baştürkcü, E., Şavran, C., & TİMUR, S.** (2021). Birincil ve İkincil Mineral Kaynaklarından Nadir Toprak Elementlerinin Fiziksel ve Fizikokimyasal Yöntemlerle Üretim Proseslerinin İncelenmesi. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 7(2), 276-287.
- [6] **Zepf, V.** (2016). An overview of the usefulness and strategic value of rare earth metals. *Rare earths industry*, 3-17.
- [7] **Gunawan, A.** (2015). *Thermodynamic considerations in molten salt electrolysis for rare earth metals* (Doctoral dissertation, Montana Tech of The University of Montana).
- [8] **Voncken, J. H. L.** (2016). *The rare earth elements: an introduction*. Cham, Switzerland: Springer International Publishing.
- [9] **Lucas, J., Lucas, P., Mercier, T. L., Rollat, A., & Davenport, W.** (2014). Rare earths rare earths production and use.
- [10] **Sarfo, P.** (2019). *Recovery of rare earth elements by advanced processing technologies* (Doctoral dissertation, Montana Tech of The University of Montana).
- [11] **Spellman, F. R.** (2022). *The Science of Rare Earth Elements: Concepts and Applications*.
- [12] **Tanaydın M. K.** (2021). Hidrometalurjik Yöntemlerle Nadir Toprak Elementlerinin Kazanılması. *Int. J. Pure Appl. Sci.*, 7, 288–304.
- [13] **Liu, F.** (2019). Fundamental electrochemical study on neodymium molten salt electrolysis in fluoride bath.
- [14] **Methods R.** (2014). *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*.

- [15] **Li, W. Y., Teng, F. Z., Ke, S., Rudnick, R. L., Gao, S., Wu, F. Y., & Chappell, B. W.** (2010). Heterogeneous magnesium isotopic composition of the upper continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(23), 6867-6884.
- [16] **Haxel, G.** (2002). *Rare earth elements: critical resources for high technology* (Vol. 87, No. 2). US Department of the Interior, US Geological Survey.
- [17] **Kim, P., Anderko, A., Navrotsky, A., & Riman, R. E.** (2018). Trends in structure and thermodynamic properties of normal rare earth carbonates and rare earth hydroxycarbonates. *Minerals*, 8(3), 106.
- [18] **Andres, J., & Chauvin, A. S.** (2011). Lanthanides: Luminescence. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*.
- [19] **Dostal, J.** (2017). Rare earth element deposits of alkaline igneous rocks. *Resources*, 6(3), 34.
- [20] **Bulatovic, S. M.** (2010). Flotation of REO minerals. *Handbook of flotation reagents: Chemistry, theory and practice*, 151-173.
- [21] **Dushyantha, N., Batapola, N., Ilankoon, I. M. S. K., Rohitha, S., Premasiri, R., Abeysinghe, B., ... & Dissanayake, K.** (2020). The story of rare earth elements (REEs): Occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production. *Ore Geology Reviews*, 122, 103521.
- [22] **Abaka-Wood, G. B., Addai-Mensah, J., & Skinner, W.** (2016, August). Review of flotation and physical separation of rare earth element minerals. In *4th UMaT biennial international mining and mineral conference* (Vol. 4, pp. 55-62).
- [23] **Suli, L. M., Wan Ibrahim, W. H., Abdul Aziz, B., Deraman, M. R., & Ismail, N. A.** (2017). A Review of Rare Earth Mineral Processing Technology. *Chemical Engineering Research Bulletin*, 19.
- [24] **Kaneko, A., Yamamoto, Y., & Okada, C.** (1993). Electrochemistry of rare earth fluoride molten salts. *Journal of alloys and compounds*, 193(1-2), 44-46.
- [25] **Wang, J., Guo, M., Liu, M., & Wei, X.** (2020). Long-term outlook for global rare earth production. *Resources Policy*, 65, 101569.
- [26] **Liu, H., Zhang, Y., Luan, Y., Yu, H., & Li, D.** (2020). Research progress in preparation and purification of rare earth metals. *Metals*, 10(10), 1376.
- [27] **Kartal L.** (2019). *Sülfürlü ve Oksitli Bileşiklerden Ergimiş Tuz Elektrolizi İle Bakır ve Alaşımlarının Direkt Sentezi* (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul.
- [28] **Yan, X. Y., & Fray, D. J.** (2010). Molten salt electrolysis for sustainable metals extraction and materials processing—A review. *Electrolysis: theory, types and applications*, 1.
- [29] **Fray, D. J.** (2000). Aspects of technology transfer. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 31, 1153-1162.

- [30] **Guo, X., Sietsma, J., & Yang, Y.** (2016). A critical evaluation of solubility of rare earth oxides in molten fluorides. In *Rare Earths Industry* (pp. 223-234). Elsevier.
- [31] **Bratland, D.** (1976). Possible Electrowinning of Yt-Al Alloys. The Solubility of Yttria and of Alumina in Molten Mixtures of Yttrium Fluoride and Lithium Fluoride. *Light Metals 1976.*, 1.
- [32] **Reddy, R. G., & Kumar, S. G.** (1994). Solubility and thermodynamic properties of Y_2O_3 in $LiF-YF_3$ melts. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 25, 91-96.
- [33] **Dewing, E. W., Haarberg, G. M., Rolseth, S., Rønne, L., Thonstad, J., & Aalberg, N.** (1995). The chemistry of solutions of CeO_2 in cryolite melts. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 26, 81-86.
- [34] **Stefanidaki, E., Hasiotis, C., & Kontoyannis, C.** (2001). Electrodeposition of neodymium from $LiF-NdF_3-Nd_2O_3$ melts. *Electrochimica acta*, 46(17), 2665-2670.
- [35] **Stefanidaki, E., Photiadis, G. M., Kontoyannis, C. G., Vik, A. F., & Østvold, T.** (2002). Oxide solubility and raman spectra of $NdF_3-LiF-KF-MgF_2-Nd_2O_3$ melts. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (11), 2302-2307.
- [36] **Ambrová, M., Jurišová, J., Danielik, V., & Gabčová, J.** (2008). On the solubility of lanthanum oxide in molten alkali fluorides. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 91, 569-573.
- [37] **Ambrová, M., Jurišová, J., Sýkorová, A., Uher, D., Danielik, V., & Híveš, J.** (2008). Electrochemical behaviour of the $LiF-(CaF_2)-La_2O_3$ system. *Chemical Papers*, 62, 154-159.
- [38] **Pshenichny, R. N., & Omelchuk, A. A.** (2012). Interaction of rare-earth oxides with binary molten mixtures of zirconium and alkali metal fluorides. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 57(1), 115-119.
- [39] **Thudum, R., Srivastava, A., Nandi, S., Nagaraj, A., & Shekhar, R.** (2010). Molten salt electrolysis of neodymium: electrolyte selection and deposition mechanism. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 119(2), 88-92.
- [40] **Abbasalizadeh, A., Malfliet, A., Seetharaman, S., Sietsma, J., & Yang, Y.** (2017). Electrochemical extraction of rare earth metals in molten fluorides: conversion of rare earth oxides into rare earth fluorides using fluoride additives. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 3, 627-637.
- [41] **Wang, Y., Ge, J., Zhuo, W., Guo, S., & Zhang, J.** (2019). Electrochemical extraction of lanthanum in molten fluoride salts assisted by KF or NaF . *Electrochemistry Communications*, 104, 106468.
- [42] **Yang, Q., Ge, J., Wang, Y., & Zhang, J.** (2020). Electrochemical Separation of Lanthanum Oxide in Molten $FLiNaK$ Salt. *Nuclear Technology*, 206(11), 1769-1777

- [43] **Cvetković, V. S., Feldhaus, D., Vukićević, N. M., Barudžija, T. S., Friedrich, B., & Jovićević, J. N.** (2020). Investigation on the electrochemical behaviour and deposition mechanism of neodymium in NdF₃–LiF–Nd₂O₃ melt on Mo electrode. *Metals*, 10(5), 576.
- [44] **Hu X, Wang Z, Shi Z, Lu G, Gao B, Cao X, et al.** (2007). Nd₂O₃ solubility in NdF₃-LiF-Nd₂O₃ melts. NGCWP 2007 - Proc. 2007 Non-Grid-Connected Wind Power Syst. - Wind Power Shanghai 2007 - Symp. Non-Grid-Connected Wind Power.
- [45] **Hu, X. W., Wang, Z. W., Gao, B. L., & Shi, Z. N.** (2008). Study on the electrical conductivity of NdF₃-LiF-Nd₂O₃ system melts determined by CVCC technique. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 29(9), 1294.
- [46] **Takeda, O., Uda, T., & Okabe, T. H.** (2014). Rare earth, titanium group metals, and reactive metals production. In *Industrial Processes* (pp. 995-1069). Elsevier Ltd.
- [47] **Jiao S, Zhu H.** (2011). An investigation into the electrochemical recovery of rare earth ions in a CsCl-based molten salt. *J. Hazard. Mater.*, 189, 821–6.
- [48] **Jiao, S., Qi, X., Xiao, S., Zhu, H., Sato, Y., & Yamamura, T.** (2004). Solubility of rare earth oxides in the NaCl-2CsCl melt. *ECS Proceedings Volumes*, 2004(1), 713.
- [49] **Smolenski V, Novoselova A.** (2021). Thermodynamic properties and the solubility of the oxide lanthanum compounds in fused 0.36NaCl–0.64CsCl eutectic. *J. Chem. Thermodyn.*, 163, 106583.
- [50] **Castrillejo Y, Bermejo MR, Pardo R, Martínez AM.** (2002). Use of electrochemical techniques for the study of solubilization processes of cerium-oxide compounds and recovery of the metal from molten chlorides. *J. Electroanal. Chem.*, 522, 124–40.
- [51] **Xu M, Smolenski V, Liu Q, Novoselova A, Jiang K, Yu J, et al.** (2021). Thermodynamic properties of stable states cerium compounds in fused 3LiCl-2KCl eutectic. *J. Chem. Thermodyn.*, 152, 106260.
- [52] **De Córdoba G, Caravaca C.** (2006). Potentiometric study of Sm-O compounds formation in the molten LiCl-KCl eutectic at 450 °C. Determination of a E-pO₂- stability diagram. *J. Phys. Chem. Solids*, 67, 1862–8.
- [53] **Shen Y (Kevin), Zhang J.** (2017). E-pO₂- diagram for rare earth elements in molten salt. *J. Rare Earths*, 35, 187–92.
- [54] **Park S, Yun J Il.** (2020). An in-situ Raman spectroscopic study on potential-pO₂- phase diagram of lanthanum in LiCl-KCl eutectic melt. *J. Rare Earths*, 38, 793–800.
- [55] **Castrillejo Y, Bermejo MR, Barrado E, Martínez AM, Díaz Arocas P.** (2003). Solubilization of rare earth oxides in the eutectic LiCl-KCl mixture at 450 °C and in the equimolar CaCl₂-NaCl melt at 550 °C. *J. Electroanal. Chem.*, 545, 141–57.

- [56] **Hayashi, H., & Minato, K.** (2005). Stability of lanthanide oxides in LiCl–KCl eutectic melt. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(2-4), 422–426.
- [57] **Sakamura Y.** (2012). Determination of E-pO 2- diagram for lanthanum in LiCl melt at 923 K. *Electrochim. Acta*, 80, 308–15.
- [58] **Tang H, Pesic B.** (2014). Electrochemical behavior of LaCl₃ and morphology of la deposit on molybdenum substrate in molten LiCl-KCl eutectic salt. *Electrochim. Acta*, 119, 120–30.
- [59] **Castrillejo Y, Bermejo MR, Martínez AM, Díaz A.** (2003). Electrochemical behavior of lanthanum and yttrium ions in two molten chlorides with different oxoacidic properties: The eutectic LiCl-KCl and the equimolar mixture CaCl₂-NaCl. *J. Min. Metall. Sect. B Metall.*, 39, 109–35.
- [60] **Vandarkuzhali S, Gogoi N, Ghosh S, Prabhakara Reddy B, Nagarajan K.** (2012). Electrochemical behaviour of LaCl₃ at tungsten and aluminium cathodes in LiCl-KCl eutectic melt. *Electrochim. Acta*, 59, 245–55.
- [61] **Lantelme F, Berghoute Y.** (1999). Electrochemical Studies of LaCl₃ and GdCl₃ Dissolved in Fused LiCl-KCl. *J. Electrochem. Soc.*, 146, 4137–44.
- [62] **Liu YL, Yuan LY, Ye GA, Kui-Liu, Zhu L, Zhang ML, et al.** (2014). Co-reduction behaviors of lanthanum and aluminium ions in LiCl-KCl eutectic. *Electrochim. Acta*, 147, 104–13.
- [63] **Gao F, Wang C, Liu L, Guo J, Chang S, Chang L, et al.** (2009). Electrode process of La (III) in molten LiCl-KCl. *J. Rare Earths*, 27, 986–90.
- [64] **Novoselova A V., Smolenski V V., Bovet AL.** (2020). Cathode Reduction of Ce(III) Ions in Fused 3LiCl–2KCl Eutectic. *Russ. Metall.*, 2020, 910–3.
- [65] **Kim SH, Paek S, Kim TJ, Park DY, Ahn DH.** (2012). Electrode reactions of Ce³⁺/Ce couple in LiCl-KCl solutions containing CeCl₃ at solid W and liquid Cd electrodes. *Electrochim. Acta*, 85, 332–5.
- [66] **Mohandas, K. S., & Fray, D. J.** (2004). FFC Cambridge process and removal of oxygen from metal-oxygen systems by molten salt electrolysis: an overview. *Trans. Indian Inst. Met.*, 57(6), 579–592.
- [67] **Okabe, T. H., Hirota, K., Waseda, Y., & Jacob, K. T.** (1998). Thermodynamic properties of Ln-O (Ln= La, Pr, Nd) solid solutions and their deoxidation by molten salt electrolysis. *Shigen-to-Sozai*, 114(11), 813–818.
- [68] **Mohandas, K. S.** (2013). Direct electrochemical conversion of metal oxides to metal by molten salt electrolysis: a review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 122(4), 195–212.
- [69] **Song J, Guo M, Mukherjee A, Blanpain B, Fransaer J.** (2017). Extraction of neodymium by direct reduction of NdOCl in molten calcium chloride. *Electrochim. Acta*, 257, 465–72.
- [70] **Claux B, Serp J, Fouletier J.** (2011). Electrochemical reduction of cerium oxide into metal. *Electrochim. Acta*, 56, 2771–80.

- [71] **Maki S, Tanimoto Y, Rappleye D, Jeong S, Simpson M, Bagri P, et al.** (1999). Electrochemical Studies of LaCl_3 and GdCl_3 Dissolved in Fused LiCl - KCl Dissolved in Fused LiCl - KCl .
- [72] **Masset P, Konings RJM, Malmbeck R, Serp J, Glatz JP.** (2005). Thermochemical properties of lanthanides ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) and actinides ($\text{An} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$) in the molten LiCl - KCl eutectic. *J. Nucl. Mater.*, 344, 173–9.
- [73] **Kurata M, Sakamura Y, Hijikata T, Kinoshita K.** (1995). Distribution behavior of uranium, neptunium, rare-earth elements ($\text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) and alkaline-earth metals (Sr, Ba) between molten LiCl - KCl eutectic salt and liquid cadmium or bismuth 227, 110–21.
- [74] **Moriyama H, Yamana H, Nishikawa S, Shibata S, Wakayama N, Miyashita Y, et al.** (1998). Thermodynamics of reductive extraction of actinides and lanthanides from molten chloride salt into liquid metal 273, 587–91.
- [75] **Liu Y, Yuan L, Ye G, Zhu L, Zhang M.** (2014). Electrochimica Acta Co-reduction behaviors of lanthanum and aluminium ions in LiCl - KCl eutectic. *Electrochim. Acta*, 147, 104–13.
- [76] **Ryzhov AA, Petrov AI, Mukhamadeev AS, Shchetinskiy A V., Volkovich VA.** (2020). Neodymium oxide solubility in molten salts based on alkali and alkali-earth halides. *AIP Conf. Proc.*, 2313,.
- [77] **Zhang, J., & Guo, S.** (2018). *Rare Earth Electrochemical Property Measurements and Phase Diagram Development in a Complex Molten Salt Mixture for Molten Salt Recycle* (No. 14-6489). The Ohio State Univ., Columbus, OH (United States).
- [78] **Chidambaram, D., & Rayaprolu, S.** (2013, October). Electrochemical Deposition of Terbium From Molten Salts. In *ECS Meeting Abstracts* (No. 35, p. 2283). IOP Publishing.
- [79] **Sahoo, D. K., Singh, H., & Krishnamurthy, N.** (2013). Current efficiency in electro-winning of lanthanum and cerium metals from molten chloride electrolytes. *Rare Metals*, 32, 305-311.
- [80] **Yin, F., Su, X., Li, Z., Huang, M., & Shi, Y.** (2000). A thermodynamic assessment of the La - Al system. *Journal of alloys and compounds*, 302(1-2), 169-172.
- [81] **Ji, D. B., Yan, Y. D., Zhang, M. L., Li, X., Jing, X. Y., Han, W., ... & Zhang, Z. J.** (2015). Separation of lanthanum from samarium on solid aluminum electrode in LiCl - KCl eutectic melts. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 304, 1123-1132.
- [82] **Lorenz, T., & Bertau, M.** (2020). 1.4 Rare earth metal production and refinement. *Buchtitel: „Rare Earth Chemistry“ erschienen bei De Gruyter*, 49-53.
- [83] **Yan, X. Y., & Fray, D. J.** (2010). Molten salt electrolysis for sustainable metals extraction and materials processing—A review. *Electrolysis: theory, types and applications*, 1.

- [84] **Beaudry, B. J., & Gschneidner Jr, K. A.** (1978). Preparation and basic properties of the rare earth metals. Chapter 2. In *Handbook on the physics and chemistry of rare earths. Volume 1*.
- [85] **Ishino, T., Yoshizawa, S., et. al** (1966). Recent Advances in Chemistry of Fused Salts in Japan. *Journal of The Electrochemical Society of Japan*, 34(3), 133-143.
- [86] **Singh S, Pappachan AL.** (1980). Electrowinning of cerium group metals from fused chloride bath 2, 155–9.
- [87] **Production E, Mauntz M, Rubinstein J, Dodds HL, Kartal L, Sireli GK, et al.** (2015). Copper Extraction From Copper Sulfide By Electro- 7, 135–48.
- [88] **Li JD, Ren H, Gong Z, Wang K, Wang YY, Lu JL, et al.** (2019). Al-Ce ALLOY BY ELECTRODEPOSITION 58, 63–6.
- [89] **Shidong W.** (2015). Electrolytic Preparation of Mg-La Alloy in Chloride Molten Salt : Effect of Electrolyte Composition. *Rare Met. Mater. Eng.*, 44, 1623–8.
- [90] **Sahoo DK, Anitha M, Mondal S, Singh DK, Mishra R, Kain V, et al.** (2016). Taguchi optimisation of process parameters for electrowinning of praseodymium metal in molten salt electrolysis Taguchi optimisation of process parameters for electrowinning of praseodymium metal in molten salt electrolysis. *Miner. Process. Extr. Metall. (Trans. Inst. Min. Met. C)*, 0, 1–7.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Osman Can ÖZER

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2019, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- **Lisans** : 2020, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği (ÇAP)
- **Yüksek Lisans** : 2023, İstanbul Teknik Üniversitesi, Üretim Metalurjisi Anabilim Dalı, Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Özer O. C.**, Şireli Kartal G., Gezici U. O., Arslan Kaba M., Timur S. İ. 2023. Synthesis of Rare Earth Elements from Rare Earth Element Oxides by Molten Salt Electrolysis. 2nd – International Graduate Research Symposium IGRS’23, May 16-18, 2023 İstanbul, Turkey