

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



MUNZUR
ÜNİVERSİTESİ
2008

Sm₂(CO₃)₃ ve Nd₂(CO₃)₃ Çözebilecek Derin Ötektik Sıvıların Geliştirilmesi ve Bu Karbonatların Elektrokimyasal Aktivasyona Karşı Tepkisinin Araştırılması

Hacı Mehmet AYDOĞDU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Anabilim Dalı: Stratejik Hammadeler ve İleri Teknoloji Uygulamaları

DANIŞMAN

Dr. Öğr. Üyesi Salih CİHANGİR

TUNCELİ – 2023

T.C.
MUZNUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**Sm₂(CO₃)₃ ve Nd₂(CO₃)₃ Çözebilecek Derin Ötektik Sıvıların Geliştirilmesi ve Bu
Karbonatların Elektrokimyasal Aktivasyona Karşı Tepkisinin Araştırılması**

Hacı Mehmet AYDOĞDU
210090009

YÜKSEK LİSANS TEZİ
STRATEJİK HAMMADDELER VE İLERİ TEKNOLOJİ UYGULAMALARI
ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Salih CİHANGİR

TUNCELİ-2023

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Sm₂(CO₃)₃ ve Nd₂(CO₃)₃ Çözebilecek Derin Ötektik Sıvıların Geliştirilmesi ve Bu Karbonatların Elektrokimyasal Aktivasyona Karşı Tepkisinin Araştırılması

**Hacı Mehmet AYDOĞDU
YÜKSEK LİSANS SEMİNERİ
STRATEJİK HAMMEDELER ve İLERİ TEKNOLOJİ UYGULAMALARI
ANA BİLİM DALI**

Bu tez 12/01/2023 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

İmza:.....

(Munzur Üniversitesi)

DANIŞMAN

Dr. Öğr. Üyesi
Salih CİHANGİR

İmza:.....

(Munzur Üniversitesi)

BAŞKAN

Prof. Dr.
Habibe ÖZMEN

İmza:.....

(Munzur Üniversitesi)

ÜYE

Doç. Dr.
Nagihan KARAASLAN AYHAN

Bu tez, Enstitümüz Stratejik Hammadeler ve İleri Teknoloji Uygulamaları Anabilim Dalı'nda hazırlanmıştır.

Doç. Dr. Murat KORUNUR
Enstitü Müdürü
İmza ve Mühür

Tezin hazırlanmasında danışman tarafından yürütülmekte olan TÜBİTAK 1001 projesi verilerinden faydalanılmıştır.

Proje No: 120Z483

NOT: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı ‘‘ Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu’’ndaki hükümlere tabidir.

.

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

İmza
Hacı Mehmet AYDOĞDU

Danışman Ünvanı,
Adı SOYADI
Dr. Öğr. Üyesi Salih CİHANGİR

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince, bilgi ve önerileri ile çalışmalarına ışık tutan ve her türlü desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Salih CİHANGİR'e yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca yüksek lisans eğitimim boyunca başarı ve başarısızlıklarım da daima yanımda olan ev arkadaşlarım olan Mücahit OFLAZ ve Burak Nail TAŞKIN'a çalışmam boyunca bilgi ve desteklerini esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Naim ASLAN'a, Öğr. Gör. Tarık BAYDAR'a, Ferzan FİDAN'a ayrıca maddi manevi desteğini esirgemeyen eşim Esranur AYDOĞDU'ya ve canım aileme teşekkürü borç bilirim.

Hacı Mehmet AYDOĞDU

TUNCELİ-2023



İÇİNDEKİLER

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	I
TEŞEKKÜR.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ŞEKİLLER TABLOSU.....	V
TABLOLAR LİSTESİ	VIII
RESİMLER LİSTESİ.....	IX
KISALTMALAR LİSTESİ	X
SİMGELER LİSTESİ.....	XI
ÖZET	XII
ABSTRACT	XIII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Samaryum Elementi ve Kullanım Alanları	2
1.2. Neodimyum Elementi ve Kullanım Alanları.....	3
1.3. Liç.....	3
1.3.1. Çözündürme	4
1.3.2. Katı-Sıvı ayrımı	5
1.3.3. Çözeltilerden metallerin kazanılması	5
1.4. Samaryum Elementinin Liç Prosesleri	6
1.4.1. Samaryum elementinin minerallerden kazanımı	6
1.4.2. Samaryum elementinin Sm-Co kalıcı mıknatıslardan kazanımı	11
1.5. Neodimyum Elementinin Liç Prosesleri.....	14
1.5.1. Neodimyum elementinin minerallerden elde edinimi	14
1.5.2. Neodimyum elementinin NdFeB kalıcı mıknatıslardan kazanımı	15
1.6. Sulu Olmayan Sıvılar.....	20
1.6.1. İyonik sıvılar.....	21
1.6.2. Derin ötektik sıvılar	24
1.7. Elektrokimyasal Çözündürme	32
1.8. Elektrokatalitik Aktivasyon Etkisi	34
1.9. Projenin Amacı.....	36
2. MATERYAL VE METOT	38
2.1. Çalışmada Kullanılan Malzemeler	38
2.2. DES Çözeltilerinin Hazırlanması	38
2.3. DES Çözeltilerinin Fiziksel Özellikleri.....	39
2.3.1. Viskozite ölçümü (Reometre).....	39
2.3.2 İletkenlik ölçümü.....	40

2.4. TGA Analiz Ölçümü	42
2.5. Dönüşümlü Voltametri (Cyclic Voltametry).....	43
2.6. Kronoamperometre.....	48
2.7. DC Güç Kaynağı	49
2.5. Pals Akım Güç Kaynağı	51
2.5.1. Pals dalga formu çeşitleri	51
2.5.2. Pals kavramları ve pals tersine çevirme teknikleri	52
2.5.3. Pals ve ters pals tekniğinin avantajları	53
2.5.4. Pals ve ters pals akımı parametreleri	53
2.6. ICP-MS.....	54
2.7. SEM-EDS Analiz Ölçümü.....	55
2.8. XRD Analiz Ölçümü	58
2.9. Kullanılan Diğer Materyaller.....	58
3. BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	59
3.1. Derin Ötektik Çözeltilerinin Komponentlerinin Belirlenmesi.....	59
3.2. Derin Ötektik Sıvıların Fiziksel Özellik Analizleri.....	61
3.2.1. Viskozite ve iletkenlik analizleri	61
3.3. TGA Analizleri.....	65
3.4. Dönüşümlü Voltametri ile Derin Ötektik Sıvıların Limit Belirlenme Analizleri.....	68
3.5. Dönüşümlü Voltametri ve Kronoamperometre ile Mikro Toz Çözündürme Analizleri	72
3.6. SEM ve XRD Analizleri.....	89
3.7. Elektrokatalitik Aktivasyonsuz Yığın Nd ve Sm Karbonat Liç Analizleri	95
3.8. Elektrokatalitik Aktivasyon ile Yığın Nd ve Sm Karbonat Liç Analizleri.....	101
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	105
5. KAYNAKLAR.....	108
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER TABLOSU

Şekil 1.1. Tekli karbonat çözünmeleri.....	7
Şekil 1.2. Çoklu karbonat çözünmeleri	8
Şekil 1.3. a) Derin ötektik sıvı b) ChCl:U:MA derin ötektik sıvı	8
Şekil 1.4. Bastnazit konsantresinden nadir toprak elementi kazanımı	11
Şekil 1.5. Sm-Co mıknatısından Sm_2O_3 ve Co_2O_3 elde etme	13
Şekil 1.6. a) HD NdFeB tozlar b) Atık NdFeB tozları	17
Şekil 1.7. Nd tozlarının asetik asit içerisinde liç davranışı	18
Şekil 1.8. Nd tozlarının sitrik asit içerisinde liç davranışı	18
Şekil 1.9. Nd tozlarının organik asit içerisinde liç davranışı	19
Şekil 1.10. DES'lerde yaygın olarak kullanılan halojenür iyonları	24
Şekil 1.11. DES'lerde yaygın olarak kullanılan hidrojen bağ donörleri	25
Şekil 1.12. DES'lerin ikili faz diyagramları.....	27
Şekil 1.13. 4 farklı DES'in Hg çalışma elektrodu ile CV grafikleri	31
Şekil 1.14. Çalışmada kullanılan sıvıların differansiyel kapasitans eğrileri	32
Şekil 1.15. Elektrokimyasal çözümleme için basit banyo.....	33
Şekil 2.1. Anyonların pozitif elektroda, katyonların negatif elektroda hareketi	40
Şekil 2.2. Voltametri anlatımı için şematik gösterim.....	44
Şekil 2.3. Cyclic Voltametri grafiği	43
Şekil 2.4. Dönüşümlü voltametre prosesinin uygulandığı üç elektrot sistemi şematik gösterimi	45
Şekil 2.5. Dönüşümlü voltametri için potansiyel-zaman profili	46
Şekil 2.6. Difüzyon kontrolü altında tersinir bir işlemin CV grafiği	46
Şekil 2.7. Difüzyon etkisi altında olmayan bir redoks çiftinin CV grafiği	45
Şekil 2.8. Potansiyel bir adım deneyi için zamanın bir fonksiyonu olarak konsantrasyon-mesafe profili	48
Şekil 2.9. Tipik pils akım dalga formu	51
Şekil 2.10. SEM çalışma prensibi	56
Şekil 2.11. Elektron sıçraması ve X-Işını oluşumu	57
Şekil 3.1. ChemCad Pelkin Elmer programından alınan bileşik bilgileri	58
Şekil 3.2. A1 olarak kodlanmış Kolin klorür: Levülinik asit (ChCl:LevA) karışımı ile hazırlanmış derin ötektik sıvısının sıcaklığa bağlı viskozite ve iletkenlik değişim grafiği, moleküllerin ChemCad ile hesaplanmış moleküler özellikleri.....	60
Şekil 3.3. A2 olarak kodlanmış Kolin klorür: Laktik asit: Maleik asit (ChCl:LA:MA) karışımı ile hazırlanmış derin ötektik sıvısının sıcaklığa bağlı viskozite ve iletkenlik değişim grafiği, moleküllerin ChemCad ile hesaplanmış moleküler özellikleri.....	61
Şekil 3.4. A4 olarak kodlanmış Kolin klorür: Laktik asit (ChCl:LA) karışımı ile hazırlanmış derin ötektik sıvısının sıcaklığa bağlı viskozite ve iletkenlik değişim grafiği, moleküllerin ChemCad ile hesaplanmış moleküler özellikleri	62
Şekil 3.5. A3 olarak kodlanmış Kolin klorür: Etilen glikol: İtakonik asit (ChCl:EG:IA) karışımı ile hazırlanmış derin ötektik sıvısının sıcaklığa bağlı viskozite ve iletkenlik değişim grafiği, moleküllerin ChemCad ile hesaplanmış moleküler özellikleri.....	63
Şekil 3.6. $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ nadir toprak elementine ait TGA analizi grafiği.....	64
Şekil 3.7. $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ nadir toprak elementine ait TGA analizi grafiği.....	65
Şekil 3.8. 1 molar kolin klorür (ChCl) ve sıvı formda 3 molar levülinik asit (LevA) ile oluşturulan DES çözeltisinin voltametrik pencere genişliği tepki taraması.....	66

Şekil 3.9. 1 molar kolin klorür (ChCl), katı kristalize toz formda 2 molar laktik asit (LA) ve katı kristal toz formda 1 molar maleik asit (MA) ile oluşturulan DES çözeltisinin voltametrik pencere genişliği tepki taraması	67
Şekil 3.10. Katı kristalize toz formda 1 molar kolin klorür (ChCl), sıvı formda 4 molar etilen glikol (EG) ve katı kristalize toz formda 1 molar itakonik asit (IA) ile oluşturulan DES çözeltisinin voltametrik pencere genişliği tepki taraması.....	68
Şekil 3.11. Mikro toz deneme deney düzeneğinin üç boyutlu görüntüsü	69
Şekil 3.12. $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tozları molar olarak 1:3 oranında sırası ile kolin klorür ve levulinik asit (ChCl:LevA) bileşenlerinin karışımı ile elde edilen A1 çözeltisi içinde çalışma elektrotu üzerine yerleştirilmiş görüntüsü ve CV taraması	70
Şekil 3.13. A1 DES çözeltisi içerisinde $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ karbonatının kronoamperometri deneyi görüntüleri.....	71
Şekil 3.14. $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tozları molar olarak 1:3 oranında sırası ile kolin klorür ve levulinik asit (ChCl:LevA) bileşenlerinin karışımı ile elde edilen A1 çözeltisi içinde çalışma elektrotu üzerine yerleştirilmiş görüntüsü ve CV taraması	72
Şekil 3.15. A1 DES çözeltisi içerisinde $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ karbonatının kronoamperometri deneyi görüntüleri.....	73
Şekil 3.16. $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tozları molar olarak 1:2:1 oranında sırası ile kolin klorür, laktik asit ve maleik asit (ChCl:LA:MA) bileşenlerinin karışımı ile elde edilen A2 çözeltisi içinde çalışma elektrotu üzerine yerleştirilmiş görüntüsü ve CV taraması	74
Şekil 3.17. A2 DES çözeltisi içerisinde $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ karbonatının ilk 50 sn kronoamperometri deneyi görüntüleri	75
Şekil 3.18. A2 DES çözeltisi içerisinde $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ karbonatının 50 ile 500 sn arasındaki kronoamperometri deneyi görüntüleri.....	76
Şekil 3.19. $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tozları molar olarak 1:2:1 oranında sırası ile kolin klorür, laktik asit ve maleik asit (ChCl:LA:MA) bileşenlerinin karışımı ile elde edilen A2 çözeltisi içinde çalışma elektrotu üzerine yerleştirilmiş görüntüsü ve CV taraması	77
Şekil 3.20. A2 DES çözeltisi içerisinde $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ karbonatının kronoamperometri deneyi görüntüleri.....	78
Şekil 3.21. $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tozları molar olarak 1:4:1 oranında sırası ile kolin klorür, etilen glikol ve itakonik asit (ChCl:LA:MA) bileşenlerinin karışımı ile elde edilen A3 çözeltisi içinde çalışma elektrotu üzerine yerleştirilmiş görüntüsü ve CV taraması	79
Şekil 3.22. A3 DES çözeltisi içerisinde $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ karbonatının kronoamperometri deneyi görüntüleri	80
Şekil 3.23. $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tozları molar olarak 1:4:1 oranında sırası ile kolin klorür, etilen glikol ve itakonik asit (ChCl:LA:MA) bileşenlerinin karışımı ile elde edilen A3 çözeltisi içinde çalışma elektrotu üzerine yerleştirilmiş görüntüsü ve CV taraması	82
Şekil 3.24. A3 DES çözeltisi içerisinde $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ karbonatının kronoamperometri deneyi görüntüleri.....	83
Şekil 3.25. Karbon bant DES A2 çözeltisinde elektrokatalitik aktivasyon ile "L" şeklindeki elektrot üzerinde elde edilmiş ve daha sonra kurutulmuş Resim3.1'de gösterilen elektrot yüzeyine yapıştırılıp geri çekilmiş ve yüzeyde kalan parçacıkların SEM-EDS çalışması..	86
Şekil 3.26. Saf (%99.99) La_2O_3 ve Ce_2O_3 tamamen çözecek DES geliştirip, DES içine salınan ve iyon formda olan seryum ve lantan sisteme katılan oksalik asit ve 700 °C kalsine ile tekrar La_2O_3 ve Ce_2O_3 dönüştürülmesi	87
Şekil 3.27. XRD cam lameli üzerinde sunulan Resim 3.3 'de gösterilen örneğin analiz sonucu	88
Şekil 3.28. XRD cam lameli üzerinde Resim 3.3 'de gösterilen örneğin SEM-EDS analiz sonucu.....	88

Şekil 3.29. Isıtıcı karıştırıcı paneli üzerinde bulunan dödürülebilir karıştırıcı ayar düğmesine 360° dönebilen servo motor bağlanmasını ve bu motorun Arduino Uno board ile kontrolünü temsilen 3D olarak çizimi.....	91
Şekil 3.30. Derin ötektik sistemler içinde yapılan liç işlemi sonunda $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bileşiği içindeki çözeltiye iyon formda karışan Nd elementinin molaritesinin element için Tablo 3.4 'de verilen tam çözünme durumunda ki derişimine oranının yüzdelik şekli	93
Şekil 3.31. Derin ötektik sistemler içinde yapılan liç işlemi sonunda $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bileşiği içindeki çözeltiye iyon formda karışan Sm elementinin molaritesinin element için Tablo 3.4 'de verilen tam çözünme durumunda ki derişimine oranının yüzdelik şekli	94



TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Molybdenum Corporation of America şirketinden alınmış bastnasit minerali konsantreleri	9
Tablo 1.2. %60 konsantre içeren bastnazit mineralindeki nadir toprak element miktarları	10
Tablo 1.3. SmCo mıknatısın tavlama öncesi ve sonraki kimyasal kompozisyonu.....	12
Tablo 1.4. Farklı liç sürelerinde elde edilen liç kalıntılarının kimyasal bileşimi	14
Tablo 1.5. Numuneler için deney şartları.....	15
Tablo 1.6. NdFeB mıknatısların elementel yüzdece ağırlıkları	16
Tablo 1.7. NdFeB atık mıknatısların liç edilmesi için inorganik asitler ve uygun koşulları	17
Tablo 1.8. Yaygın olarak kullanılan anyonlar ve katyonlar.....	22
Tablo 1.9. İyonik sıvıların proseslerde sağladığı avantajlar	23
Tablo 1.10. Bazı DES çözeltilerinin özellikleri	28
Tablo 2.1. Deneyler sırasında kullanılan kimyasallar.....	38
Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan derin ötektik sıvı bileşenleri	59
Tablo 3.2. Liç deneyi için hazırlanan numuneler ve miktarları	89
Tablo 3.3. Deneye başlamadan önceki hazırlanan numunelerin %100 durumunda elde edilmesi gereken liç ppm değerleri.....	89
Tablo 3.4. Bireysel NTE element karbonatı katılmış DES çözeltileri içinde gerçekleştirilen ICP-MS liç performans sonuçları	93
Tablo 3.5. DES içerisinde liç edilen karbonatların yüzdelik ICP-MS sonuçları	94
Tablo 3.6. NTE karbonatların elektrot ile Resim 3.8’de gösterildiği gibi temas halinde olduğu sistem uygulanan potansiyel akım ve pals ortalama akım yoğunluğu değerleri	96
Tablo 3.7. İki deneyin karşılaştırılması.....	97

RESİMLER LİSTESİ

Resim 2. 1. Hazırlanmış A1, A2, A3 kodlu derin ötektik sıvılar	39
Resim 2. 2. Anton Paar MCR 301 marka reometre cihazı	40
Resim 2. 3. Çalışmada kullanılan iletkenlik ölçüm cihazı	42
Resim 2. 4. Çalışmada kullanılan TGA analiz cihazı	43
Resim 2. 5. Gamry İnterface 1010E Potentiostat Cihazı	47
Resim 2. 6. Keithly DC güç kaynağı	50
Resim 2. 7. Yumuşak çelik üzerinde Nd karbonat hidratın DC ile potansiyel uygulamadan önce ve sonrası	50
Resim 2. 8. Perkin Elmer & Nexion 350X marka ICP-MS Cihazı	55
Resim 2. 9. Hitachi SU3500 marka SEM-EDS cihazı	57
Resim 2. 10. Rigaku MiniFlex-600 XRD Cihazı	58
Resim 3. 1. L şeklindeki yumuşak çelik elektrot ve üzerinde gerçekleştirilen deney	89
Resim 3. 2. Kronoamperometre sonrası dışarı alınan elektrot üzerinde ki sarı sıvı	89
Resim 3. 3. A2 DES çözeltisi içinde elektrokatalitik aktivasyon ile $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tozundan çözelti içine geçirilmiş, çözelti oksalik asit ile karıştırılmış santrifüj edilmiş tüp dibindeki toz süzülerek kurutulup XRD cam lameli üzerine dökülmesi	92
Resim 3. 4. 50 mL'lik her bir beher içerisinde 0,02 gram NTE karbonat tozlarının katılması ...	95
Resim 3. 5. Liç işlemi öncesi ağız kısmı sıkıca mühürlenmiş beher resmi	96
Resim 3. 6. Şekil 3.29'da 3D çizilmiş şematik sistemin hazırlanmış halinin fotoğrafı	97
Resim 3. 7. ICP-MS analizi için numuneler	98
Resim 3. 8. Elektrokatalitik liç deney düzeneği	101
Resim 3. 9. Elektrokatalitik aktivasyon ile karbonat dekompozisyonunu sonrasında süzme işlemi sırasında çekilen fotoğraflar	102
Resim 3. 10. Süzme işlemi sonrasında santrifüj şişesine alınan çözeltiler	103

KISALTMALAR LİSTESİ

NTE	: Nadir Toprak Elementleri
ChCl	: Kolin Klorür
Nd	: Neodimyum
Sm	: Samaryum
NdFeB	: Neodimyum Demir Bor
SmCo	: Samaryum Kobalt
DES	: Derin Ötektik Sıvı
IL	: İyonik Sıvı
SE	: Solvent Ekstraksiyonu
CV	: Dönüşümlü Voltametri
CA	: Kronoamperometre
EG	: Etilen Glikol
LevA	: Levulinik asit
MA	: Maleik asit
IA	: İtakonik asit
MAC	: Malonik asit
SA	: Sitrik asit
U	: Üre
M	: Molar
HD	: Hidrojen İndirgeme
LA	: Laktik asit
PKO	: Pülp Katı Oranı
ARPE	: Mutlak Bağlı Yüzdesi
K	: Kelvin
İHA	: İnsansız Hava Araçları
SİHA	: Silahlı İnsansız Hava Araçları
EMIM	: 1-etil 3-metilimidazolyum
BMIM	: 1-bütıl 3-metilimidazolyum
H₂SO₄	: Sülfirik asit
HNO₃	: Nitrik asit
HCl	: Hidroklorik asit
EMIC	: 1-etil 3-metilimidazolyum klorür
F	: Faraday sabiti

SEMBOLLER LİSTESİ

%	: Yüzde
°C	: Santigrat derece
°F	: Fahrenheit derece
Q	: Yük/Şarj
E	: Potansiyel
V	: Voltaj
A	: Amper
R	: Gaz sabiti
T	: Sıcaklık
±	: Artı Eksi
γ	: Yüzey gerilimi
<	: Küçük
f	: Frekans
γ'	: Görev döngüsü
$\wedge$	: İyonik sıvının molar iletkenliği
z	: Metalin valans elektrodu
t	: Süre
r	: Yarıçap
η	: Viskozite
π	: Pi sayısı
ρ	: Yoğunluk
~	: Yaklaşık

ÖZET

Bu tez çalışmasında, nadir toprak karbonatlarının liç işlemi için uygun derin ötektik çözücüler belirlenmiştir. Viskozite ve iletkenlik ölçümleri gibi fiziksel özellikler gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılacak olan DES'lerin elektrokimyasal davranışı hakkında bilgi elde etmek için Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Kronoamperometri (CA) teknikleri uygulanmıştır. TGA analizi, nadir toprak elementleri karbonatı içinde yaklaşık %10 hidrat gösterdi. Çıplak DES'lerin kararlı potansiyel aralıkları ve karbonatların ayrışmaya başladığı potansiyeller, mikro elektrotta uygulanan CV ve CA teknikleri ile belirlenmiştir. Platin elektrot üzerinde ayrışan Nd ve Sm karbonat hidrat tozunun kimyasal bileşimini belirlemek için SEM-EDS ve XRD analizleri yapıldı. Sonuç olarak, nadir toprak elementi karbonat hidratların nadir toprak elementi oksitlerine dönüştüğü gözlemlendi. Elektrokatalitik aktivasyonun etkisini doğrulamak için, karbonatların liç etkinliği ilk olarak çıplak DES solventlerinde 55 ± 5 °C'de 24 saat boyunca potansiyel uygulanmadan gerçekleştirildi. Daha sonra aynı deneysel liç düzenegi 6 saat boyunca elektrokatalitik aktivasyon ile çalıştırıldı. ICP-MS, çözülmüş nadir toprak elementleri için kullanıldı. Uygulanan pals teknikleri ve elektrokatalitik aktivasyon ile liç verimliliği %100'den fazla arttırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Derin ötektik sıvı, liç, elektrokatalitik aktivasyon, dönüşümlü voltametri, kronoamperometre, karakterizasyon, nadir toprak elementleri, karbonatlar

ABSTRACT

Development of Deep Eutectic Liquids That Can Solve $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$ and $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ and Investigation of the Response of These Carbonates to Electrochemical Activation.

In this thesis, suitable deep eutectic solvents for the leaching process of rare earth carbonates were determined. Physical properties, such as viscosity and conductivity measurements, were performed. Cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA) techniques were applied to get information about the electrochemical behavior of DESs. TGA analysis showed approximately 10% hydrate in the rare earth elements carbonate. The stable potential ranges of bare DESs, and the potentials that carbonate decomposes, were determined via CV and CA techniques applied to the microelectrode. SEM-EDS and XRD analyzes were performed to determine the chemical composition of decomposed Nd and Sm carbonate hydrate powder on the platinum electrode. As a result, it was observed that the rare earth element carbonate hydrates were converted into rare earth element oxides. In order to confirm the effect of electrocatalytic activation, the leaching efficiency of carbonates was first implemented in bare DES solvents at 55 ± 5 °C for 24 hours with no applied potential. Then the same experimental leaching setup was operated with electrocatalytic activation for 6h. ICP-MS was employed for dissolved rare earth elements. The leaching efficiency was increased by over 100% with applied pulse techniques and electrocatalytic activation.

Keywords: Deep eutectic solvent, leaching, electrocatalytic activation, cyclic voltammetry, chronoamperometry, characterization, rare earth elements, carbonates

1. GİRİŞ

Günümüz çağında teknolojinin gelişimi ile ülkeler, stratejik öneme sahip hammadde ihtiyacını karşılamak için birçok girişimde bulunmaktadırlar. Nadir Toprak Elementleri (NTE) gibi stratejik öneme sahip öncelikli alanlarda ki hammaddenin karşılanması ve nihai ürün elde edilmesi ülkeler arasında ki rekabeti daha da arttırmaktadır NTE'ler, hem bireysel olarak (skandiyum gibi) hemde matrisine entegre edildikleri malzemenin korozyona, yüksek sıcaklık dayanımı, aşınma dayanımı, kolay işlenebilirlik ve elektrik optik özelliklerini pozitif yönde etkilediğinden stratejik elementler statüsü altında toplanmaktadırlar (Celep ve ark., 2021).

Günümüzde nadir toprak elementleri mıknatıs üretiminde, güneş enerjisi panellerinde, hibrid araçlarda, katalizörlerde, bilgisayarlarda, rüzgar türbinlerinde ve savunma sanayisinin çoğu alanında kullanılmaktadır. Rüzgar türbinlerinde, hibrid araçlarda, savunma sanayisinde insansız hava araçlarının (İHA) ve silahlı insansız hava araçlarının (SİHA) alternatör rotor flaşlarında kullanılan neodimyum demir bor (NdFeB) ve samaryum kobalt (SmCo) kalıcı mıknatısları en önemli ihtiyaçlarımız arasındadır. Neodimyum (Nd) ve Samaryum (Sm) elementinin havacılık alanında ve diğer teknolojik alanlarda ki önemi bilinmektedir. Kalıcı mıknatıslar gibi nadir toprak elementi katkılı ürünlerin ülkemizde üretilmesi ve teknolojide kullanılması oldukça önem arz etmektedir. Nadir toprak elementleri, mineraller içerisinde bulunmasının yanında nadir toprak elementi bulunan ürünlerin geri kazanımı da önem arz eden konular arasındadır. Dünya nadir toprak elementi rezervlerine bakıldığında Çin Halk Cumhuriyeti bu rezervlerin üçte birini oluşturmakta olup ülkemiz sınırları içerisinde de nadir toprak elementi rezervleri bulunmaktadır. Nadir toprak elementlerinin başlıca kaynakları bastnazit, monazit, ksenotim ve diğer bazı minerallerdir. Bastnazit minerali ülkemizde Eskişehir bölgemizde florokarbonat formunda çıkmaktadır. NTE'ler mineraller içerisinde karbonat, silikat, oksit vb. formlarda bulunduğundan dolayı bu elementlerin kullanılması için mineral yapısından ayrılması, saflaştırılması ve zenginleştirilmesi gerekmektedir. Nadir toprak element minerallerinin saflaştırılması ve zenginleştirilmesi işlemleri uzun, zor, toksik ve maliyetli olduğu için özellikle son on yılda avrupa birliği yeşil mutabakat çerçevesine uyması hedeflenen alternatif yollar aranmaya başlanmıştır. Metallerin oksit, silikat vb. formlarından saf metal elde etmek için inorganik asitler gibi güçlü asit özelliği gösteren sıvılar gerekmektedir. Nadir toprak elementinin saflaştırılması için birçok solvent ekstraksiyonu işlemleri yapılmıştır. Bu işlemler yapılırken gerek işlemleri yapan kişilerin çözelti buharlarını soluması gerekse çevreye atık olarak atılması oldukça ciddi doğa sorunlarına sebep olmaktadır. Son yıllarda asitlere alternatif

olarak yapılan çalışmalarda avrupa birliği yeşil mutabakat sınırları içerisinde çevre dostu iyonik sıvılar ön plana çıkmaya başlamıştır.

Yürütülen tez çalışmasında ülkemizde çıkarılan bastnazit mineralinin temelini oluşturan karbonat formunda bulunan samaryum karbonat ($\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$) ve neodimyum karbonatın ($\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$) iyonik sıvılar grubunda bulunan susuz sıvılar olarak literatürde adlandırılmış derin ötektik sıvılar (DES) içerisinde elektrokatalitik aktivasyon ile liç işlemleri araştırılacaktır. Çevre dostu olan DES'lerin kullanılması, yapılması planlanan ve hali hazırda yapılmakta olan işlemler açısından birçok avantaj sağlayacaktır. Yürütülecek bu işlemlere elektrokatalitik aktivasyon basamağının katılması reaksiyon kinetik dengelerinin pozitif anlamda değişmesi ön görülmektedir. Literatürde mevcut olan çalışmalar açısından değerlendirilecek ve ayrıca gelecekte yürütülecek çalışmalara ışık tutacaktır. Nadir toprak elementlerinin oksit ve klorür formları maliyet açısından oldukça değerli kimyasallar grubunda bulunmaktadır (Şahiner ve ark., 2017). Bu nedenle nadir toprak elementlerinin bastnazit mineralini oluşturan karbonat formlarının arındırılarak oksit ve/veya klorür formunun elde edilmesine olanak sağlayacak şekilde bir diğer deyişle iyonik formda serbest olarak sıvı çözeltiler içerisine alınması oldukça önemlidir.

1.1. Samaryum Elementi ve Kullanım Alanları

Atom numarası 62 olan samaryum elementi yüksek manyetik özelliğiyle bilinen samaryum mıknatıs yapımında kullanılmaktadır (URL-1, 2019). Sm-Co mıknatıslar güçlü mıknatıslardır. Bu mıknatıslar sıcaklığa ve oksidasyona karşı direnç göstermekte olup mekanik özellikleri zayıf fakat yüksek maliyetli ürünlerdir. Sm-Co mıknatısları yüksek basınçlı performans motorlarının turbolarında, yüksek sıcaklık ortamı içinde operasyonel olan merkezkaç pompaları içerisinde ve pervanelerde sıklıkla kullanılmaktadır. Sm-Co esaslı mıknatıslar, yapısında bulunan kobalt ve samaryum elementlerinin birim maliyetlerinden dolayı özellikle hava savunma sistemlerinde daha çok tercih edilmektedir. Sm-Co mıknatısların tedarik maliyeti, aynı manyetik performans parametrelerine sahip seramik ferrit mıknatısların yaklaşık 20 ile 50 katı civarında olup aynı fiziksel boyuttaki Nd mıknatısların maliyetinin ise üç katıdır (Aslan ve Say, 2022). Samaryum elementinin mıknatıs dışında başka alanlarda kullanıldığı bilinmekte olup örneğin; bazı kanser türlerinin tedavisinde samaryum elementi kritik öneme sahiptir. Seramiklerde, aydınlatmalarda, camlarda, nükleer reaktör nötron çubuklarında güçlü soğurucu olarak tercih edilir. Ayrıca

samaryum iyodür tabanlı kimyasal sentezlerde indirgeme maddesi olarak da kullanılmaktadır (URL-2, 2017).

1.2. Neodimyum Elementi ve Kullanım Alanları

Periyodik tabloda atom numarası 60 olan neodimyum elementi nadir toprak elementleri içerisinde yer almaktadır. NdFeB gibi yüksek çekim gücü ile oldukça iyi bilinmekte olan mıknatıs üretiminde kullanılır. NdFeB mıknatısları rüzgar türbinlerinde, insansız hava araçlarının alternatör rotor flanşlarında, cep telefonlarında ve daha birçok alanlarda tercih edilmektedir. Nd elementi mesafe ölçme cihazlarında, kanser tedavisinde kullanılan güçlü lazerlerin üretiminde, göktaşlarıyla kayaçların yaşlarını belirlemede, astronomik filtreler içinde kullanım alanına sahiptir. Bununla beraber örneğin prosediyum elementi gibi diğer elementler ile birleştiğinde koruyucu gözlük üretimi gibi farklı alanlarda uygulama potansiyeli sunmaktadır. Otomotiv sektöründe de kullanılan neodimyum elementi dikiz aynalarında gündüz güneş ışığı sonucu parlamayı azaltma amacı ile gece ise diğer araç ışıklarının sürücü kontrolünde etki etmesini önleme amacı ile kullanılmaktadır (URL-3, 2020). Parlak mor cam ve kızılötesi radyasyonu filtreleyen özel cam üretmek içinde neodimyumdan yararlanılır. Demir kirleticilerin neden olduğu camdaki yeşil rengi azaltmak için camlara eklenir. Çakmak taşı malzemesi olan mish metalinin %18'lik kısmını oluşturmaktadır (URL-4, 2022).

1.3. Liç

Liç, bir çözücü yardımıyla bir katıdan çözünebilir bir bileşeni alma işlemidir (Yaraş, 2019). Ekstraktif metalurji de ise minerallerin veya cevherlerin bir çözücü sıvı yardımı ile metal değerlerinin seçimli olarak çözeltiye alınması işlemlerine çözme veya liçing denir (Cöcen, 2017). Bunun yanında alaşım hurdası, kalsine, anod çamuru, mat vb. metalurjik ürünlerden belirli bileşenlerin çözündürülmesi işlemidir. Kısaca liç, çözünürlük farkından yararlanılarak zenginleştirme işlemidir. Genellikle değerli metallerin kazanımı için uygulanan bir işlemdir. Günümüzde altın, platin, gümüş, bakır gibi değerli metallerin zenginleştirilmesinde uygulanırken, son zamanlarda nadir toprak elementlerinin zenginleştirilmesi için de birçok liç yöntemi üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Liç işlemindeki hedef, ya değerli element yada metallerin çözeltiye geçmesini, diğer elementlerin ise çözeltiye geçmemesini (Yaraş, 2019) yada çözünmesi zor

kayaçların asit vb. toksik çözeltiler içinde çözünerek yapının değerli kısmının ve/veya tamamının çözelti içinde iyonik formda geçmesini sağlamaktır.

1.3.1. Çözündürme

Katı ve çözücü arasındaki tepkime, bir hidratasyon (çözme) veya karşılıklı tepkimeye dayanır (Cöcen, 2017). Çözündürme işleminde metal ve metal bileşiklerin sulu çözelti içerisindeki çözünme kararlılıkları E_h -pH (Pourbaix) diyagramından anlaşılmaktadır. Çözünmeyen metal bileşikleri varsa yeni sistemler denenmelidir. Birden fazla formda çözünme sağlanıyorsa potansiyel aralığı, bileşiklerin derişimi ve hidrojen iyon derişimleri gibi koşullar belirlenmelidir. Bazı durumlarda çözeltinin pH'ını ayarlamak gerekebilmektedir. Çözündürme tepkimeleri kabaca dört ana başlık altında toplanır.

- I. Basit Çözme
- II. Karşılıklı Tepkime ile Çözme
- III. Oksidasyon Yolu ile Çözme
- IV. Kompleks Bileşik Oluşturarak Çözme

Çözündürme işleminde bazı kriterlerin yerine getirilmesi amaçlanır:

- Kimyasal madde sarfiyatını azaltılmalıdır.
- Çözündürme işlemi seçici olmalıdır.
- Liç çözeltilisine sonraki işlemlerde yarar sağlanmalıdır.
- Çözündürme zamanı minimum tutulmalıdır.
- Maddi açıdan ucuz ve avantajlı bir yöntem seçilmelidir.
- Çözelti hacmi sınırlandırılabilir.

4 çeşit çözündürme tekniği vardır. Yığın liç yöntemi geçirimsiz bir tabaka üzerine yığılmış olan bir malzemeye, çözücü kimyasalların verilmesiyle, kıymetli metallerin bir çözeltiye alınmasıdır. Liç yapılmak istenen mineralin veya metalin taban kısmına liç çözeltilisini geçirmeyecek bir yalıtım yapılır (Cöcen, 2017). Yalıtım sayesinde liç çözeltisi kolayca toplanır ve çevre kirliliği önlenir. Toplanan çözelti solvent ekstraksiyon ile ayrıştırılabilir (URL-5, 2016). Yerinde liç, madenlerin işletilmesinden sonra kalan, madencilik ve taşıma maliyetlerini karşılama açısından düşük tenörlü cevherlerin veya yeraltındaki cevher yatağının doğrudan çözücülerle çözündürülmesi işlemidir. Yerinde liçin yağmurlama ve enjeksiyon olarak iki metodu vardır.

Yağmurlama yönteminde yüzeye yakın cevherlere uygulanır. Enjeksiyon yönteminde ise genellikle derin cevherlere uygulanır. Tankta liç yöntemin de kırılarak fıçı veya kazana konulan cevher arasından liç çözeltisinin süzdürülmesi prensibine dayanmaktadır. Cevherin tane boyutu genellikle 5-200 mm'dir. Bu sistemde ince taneler olumsuz etkilediği için uzaklaştırılır. Karıştırılarak liç yönteminde ise ince taneli ve yüksek tenörlü cevherlerin reaksiyon hızını arttırmak için çamur veya pulp halinde sürekli karıştırarak çözündürme işlemidir.

1.3.2. Katı-Sıvı ayrımı

Çözündürme işlemi bittikten sonra katı fazı çözeltiden ayırmak gerekir. Genel olarak değerli mineraller sıvı fazda bulunurken, gang mineralleri katı faz halinde bulunur. Katı sıvı ayrımının amacı çözeltiyi temizlemek ve katı halde kalmış metalik değerleri almak için yapılmaktadır. İki farklı şekilde yapılabilmektedir. Bunlardan ilki kendi kendine çökme (sedimentasyon-dekantasyon) ile diğeri ise mekanik çöktürme (tikiner, siklon ve filtreler) ile yapılmaktadır (Cöcen, 2017). Katı sıvı ayrımından sonra katı faz tamamen sıvı fazdan ayrılmayabilir. Bu yüzden çözündürme işleminde kayıplar meydana gelmektedir. Mineralin tamamen çözünmemesinden ileri gelen kimyasal kayıplar olabilir ve kaybı önlemek için işlem parametreleriyle oynanabilmektedir. Diğer bir kayıp ise çözünen metallerin atık içerisinde kalmasından kaynaklanan mekanik kayıplardır. Bu kayıpları engellemek için artığın yıkanması gerekmektedir.

1.3.3. Çözeltiden metallerin kazanılması

Çözeltiye geçen metal iyonlarını seçici olarak çözeltide zenginleştirerek, metal kazanma safhasına uygun saflıkta ve derişimde çözeltide hazırlamak veya çözeltide istenmeyen metal iyonlarının ayrılması için uygulanan başlıca 3 yöntem vardır. Bunlar;

- i. Çökeltme: Çözeltideki safsızlıkların temizlenmesi veya değerli metalin toz metal veya metal bileşiği olarak kazanılması için uygulanır.
- ii. İyon değıştirme: Bir ara işlem olup, daha sonraki metal kazanma yöntemine uygun temizlik ve derişimde çözelti elde etmek için uygulanır.
- iii. Elektroliz: Belirli derişim ve saflıktaki çözeltiden elektroliz ile metal kazanma işlemidir.

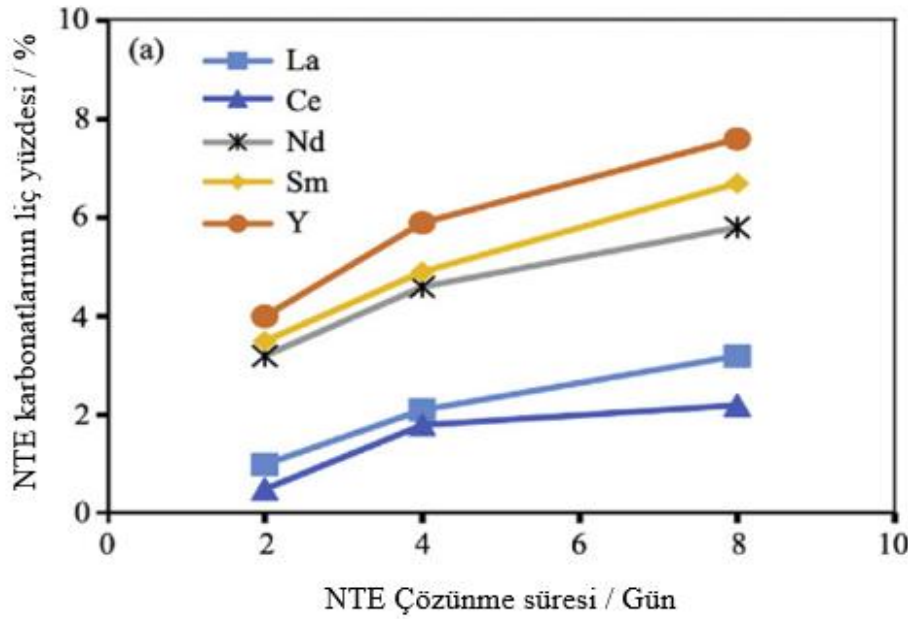
1.4. Samaryum Elementinin Liç Prosesleri

Samaryum elementinin kullanım alanı her geçen gün artmakta olduğundan ihtiyaç duyulan bir element haline gelmiştir. Samaryum elementi bastnazit, monazit, ksenotim ve florit gibi minerallerin içerisinde karbonat, silikat, oksit ve fosfat formunda bulunmaktadır. Florit mineralinin içerisinde nadir toprak elementleri bulunmaktadır. Florit mineralinin içerisindeki nadir toprak element modellerinin nedenleri tam olarak hala bilinmemesine rağmen oldukça değişkenlik göstermektedir. Hatta Chesley 1991’de yaptığı çalışmada İngiltere’de çıkmakta olan florit ve alterasyon minerali içerisinde bulunan Sm ve Nd nadir toprak elementinin izotropik analizlerini yapmışlardır. Yaptıkları çalışma da Sm ve Nd elementinin farklı izotropik modellerini sunmuşlardır (Chesley ve ark., 1978). Bastnazit, ksenotim, monazit ve florit gibi minerallerden samaryum elementinin saflaştırılması veya zenginleştirilmesi gerekmektedir. Samaryum elementinin kaynağı sadece mineraller olmayıp samaryum elementinin kullanıldığı malzemelerden geri dönüşümü de önem arz eden konular arasında yerini korumaktadır. Metal oksitlerin bağları güçlü olduğundan genellikle liç proseslerinde sülfirik ve nitrik asit derişik inorganik asitler kullanılmaktadır. Solvent ekstraksiyonu (SE) değerli metallerin kazanımı için iyi bilinen bir tekniktir (Entezari-Zarandi ve Larachi, 2019). Solvent ekstraksiyonun birçok faydası olmasına rağmen organik sıvılar içerisinde yapılması çevre sorununa teşkil etmektedir. Çevresel sorunlar ile birlikte maliyet kaygısı da önemli bir fizibilite bileşenidir. Bu nedenle endüstri de metallerin kazanımı yapılırken işlemlerin çevreye uygun ve maliyetini minimum yapabilmek için yeni yollara başvurulmuştur. Son on yılda ortam sıcaklığında sıvı halde bulunabilen ve istenilen özelliği ayarlanabilen organik tuzlar veya iyonik sıvılar inorganik asitlerin yerine kullanılmaya başlanmıştır. İyonik sıvıların metallerin ayrıştırılması/çözünmesinde organik ve inorganik çözücülere karşı daha yüksek verimliliğe sahip olduğu bilinmektedir (Zhou ve ark., 2015).

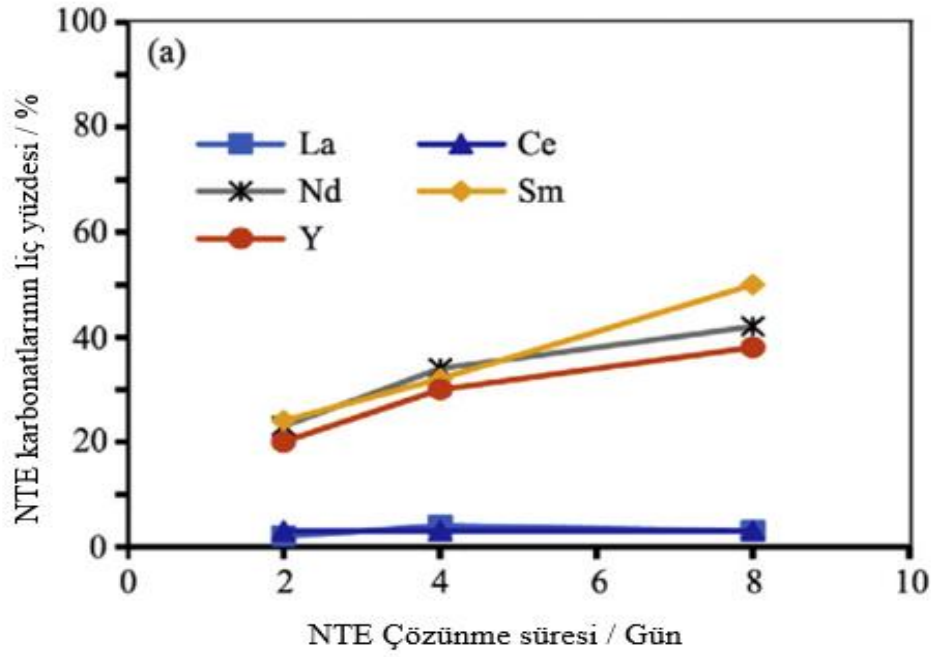
1.4.1. Samaryum elementinin minerallerden kazanımı

Entezari- Zarandi ve Larachi ‘nin 2018 yılında yaptığı bir çalışmada kolin klorür (ChCl) bazlı DES’ler içerisinde nadir toprak elementi karbonat hidratlarının ve bastnazit mineralinin liç verimleri araştırılmıştır. Nadir toprak elementi karbonatları olarak $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. Bu

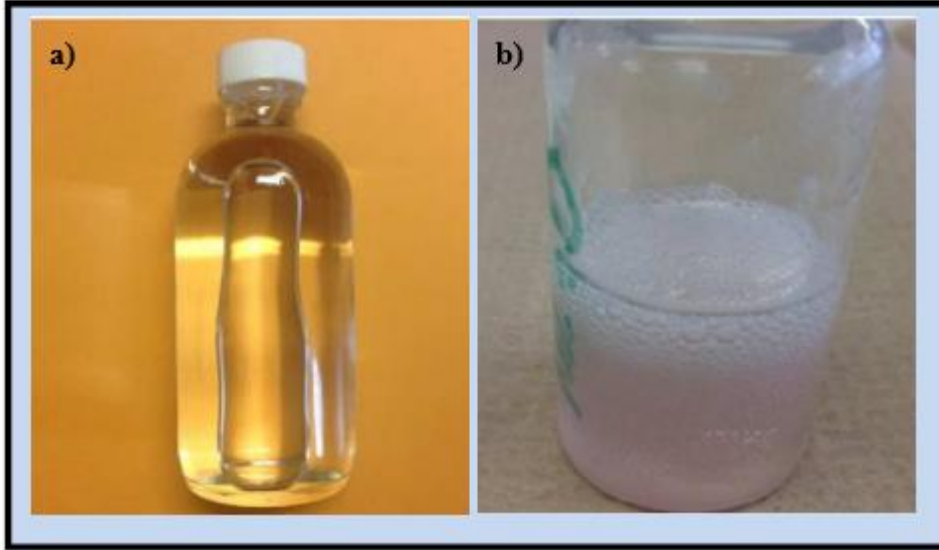
elementlerinin seçilmesinin amacı Amerika'nın Molycorpinc madeninden çıkarılan içerisinde %39.4 Ce, %31.9 La, %10 Nd, %4.1 Sm ve %3.7 Y içeren yüksek tenörlü bastnazit mineralinin liç prosesi üzerine araştırma yürütülmesiydi. Metallerin liç işlemi için gerekli olan sıvılar Şekil 1.3'de örneği verildiği gibi ChCl ile birlikte Üre (U), Malonik Asit (MAC) ve Sitrik Asit (CA) kombinasyonu ile oluşturulmuşlardır. $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ türleri için tekli çözünme işleminin yanında çoklu çözünme işlemi de yapılmıştır. Çözünmüş nadir toprak element miktarları mikrodalga plazma-atomik emisyon spektrometresi (Agilent MP-AES 4200) tekniği kullanılarak tespit edilmiştir. Tekli karbonatların çözünmesi işlemi ChCl:U:MAC DES çözeltisi ile yapılmıştır. Çözümleme işleminde tekli karbonatların çoklu karbonatlara göre çözünme miktarları yaklaşık 10 kat daha düşük çıkmıştır ve bu durumun çoklu sistemde meydana gelen sinerjik etki sonucu olduğu düşünülmektedir. Şekil 1.1 ve Şekil 1.2'de analizin sonuçları verilmiştir (Entezari-Zarandi ve Larachi, 2019).



Şekil 1.1. Tekli karbonat çözünmeleri (Entezari-Zarandi ve Larachi, 2019)



Şekil 1.2. Çoklu karbonat çözümleri (Entezari-Zarandi ve Larachi, 2019)



Şekil 1.3. a) Derin ötektik sıvı b) $\text{CHCl}_3:\text{U}:\text{MAC}$ derin ötektik sıvı (Entezari-Zarandi ve Larachi, 2019)

Bastnazit minerali doğada florokarbonat halinde bulunan seryum, lantan, praseodimyum, neodimyum ve samaryum gibi hafif nadir toprak elementi kaynağıdır (Shaw,

1959). Maden Mühendisleri Odası tarafından bastnasit mineralin ekstraksiyonu için bir yöntem geliştirilmiştir. Flotasyon yöntemi ile sülfirik asitin minerale tepkimeye girmesi nadir toprak elementi bileşiklerini florokarbonatlardan sülfatlara dönüştürmektedir. Asidin etkisi ile flor ve silisyum sülfatlanmış nadir toprak elementi bileşiğinden ayrılır. Bu arada karbonat ayrışmasından kaynaklanan karbondioksitte aynı anda gaz olarak elimine edilir. Bu çalışmada bulunan bir önemli konu ise sülfatlanmış mineral 1200 °F 'de kalsine edilirken, gang bileşenlerini çözelti de çözünmez ve nadir toprak süfatları çözelti de çözünür halde kalmaktadır. Bu sebepten birkaç işlemin yapılmasına gerek kalmamaktadır. Zamandan ve maliyetten kazanç sağlanmaktadır. Shaw 1959'da bastnazit minerali içerisinde ki nadir toprak elementlerini ayırma konulu çalışmasına başlamadan önce belirli sıcaklıklarda bazı kimyasalları karbonat ayrışması için gözlemlemiştir. Liç solüsyonu olarak sülfirik asiti seçmiştir. Ana malzeme olarak kullanılan bastnazit minerali %60, %72, %90 konsantride nadir toprak oksiti içermektedir. Tablo 1.1'de Molybdenum Corporation of America şirketinden alınmış bastnasit minerali konsantrelerinin içeriği verilmiştir.

Tablo 1.1. Molybdenum Corporation of America şirketinden alınmış bastnasit minerali konsantreleri

İçindekiler	%60 konsantre	%72 konsantre	%92 konsantre
Nadir toprak oksiti	%60	%72.4	%92.1
Kalsiyum oksit	%9	%0.3	%0.6
Baryum Sülfat	%1.1	%0.9	%1.2
1800 °F sıcaklıktaki ısıtma sırasında kayıp	%20.6	%20.5	-
Demir oksit	%0.6	%0.3	%0.6
Su	%0.1	-	-
Silisyum dioksit	%1	%0.3	%0.6
Magnezyum oksit	%0.3	%0.1	%0.4

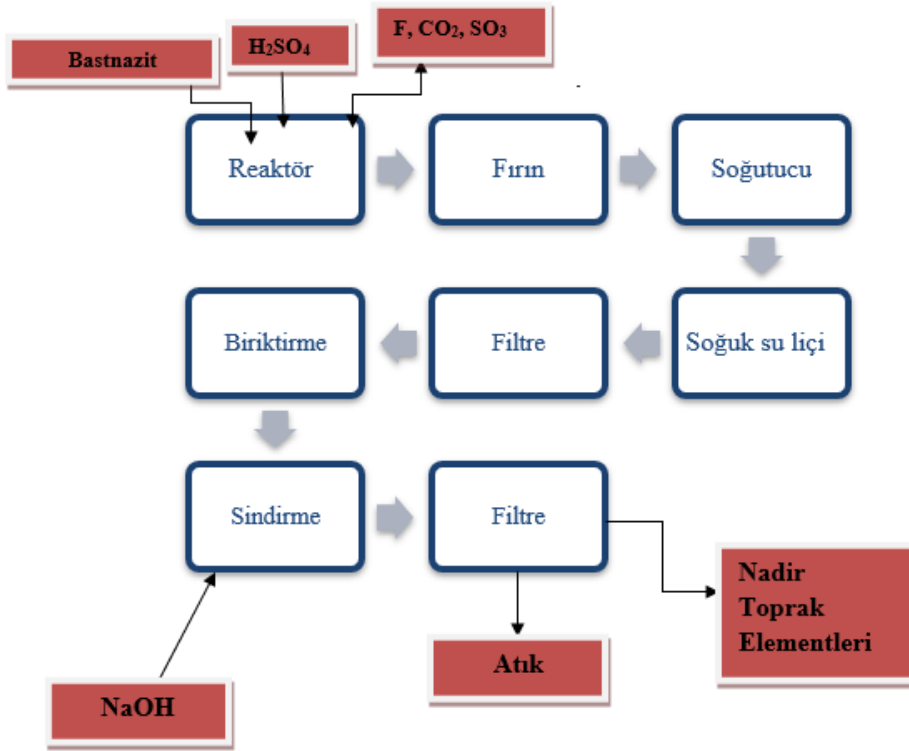
Flor	%6	%5	%4.3
Toryum oksit	Eser miktarda	%0.1	%0.1
Diğer (MnO, SrO, vb.)	%0.9	%0.2	%0.1

%60 nadir toprak oksit konsantresi içeren bastnazit mineralinin içerisindeki nadir toprak element miktarları Tablo 1.2’de verilmiştir.

Tablo 1.2. %60 konsantre içeren bastnazit mineralindeki nadir toprak element miktarları

Nadir Toprak Elementi	Yüzdesi (%)
Seryum	56
Lantanyum	28.4
Praseodyum	4.1
Neodimyum	10.5
Samaryum	0.6
Gadolinyum	0.2
Toplam	100

Bastnazit flotasyon konsantresinden nadir toprak elementlerinin geri kazanımı şeması aşağıda Şekil 1.4’te verilmiştir.



Şekil 1.4. Bastnazit konsantresinden nadir toprak elementi kazanımı

Sonuç olarak Shaw, bastnazit konsantresi üzerinde yapılan çalışma da işlenmesi için basit, verimli ve ekonomik olarak kabul edilebilir bir ticari yöntemin geliştirilebileceği sonucuna varmıştır. Yöntemin avantajları;

- Konsantrenin birleşik çözünmesi ve florun eliminasyonu tek bir sülfasyon adımıyla gerçekleşmektedir (Berber ve ark., 1960).
- Kalsinasyon sıcaklığı düşük sıcaklıklarda yapılır ve sıcaklığın kontrol edilmesi önemli olsa da bu tür bir kontrol teknik bir sorun teşkil etmemektedir (Shaw, 1959).

1.4.2. Samaryum elementinin Sm-Co kalıcı mıknatıslardan kazanımı

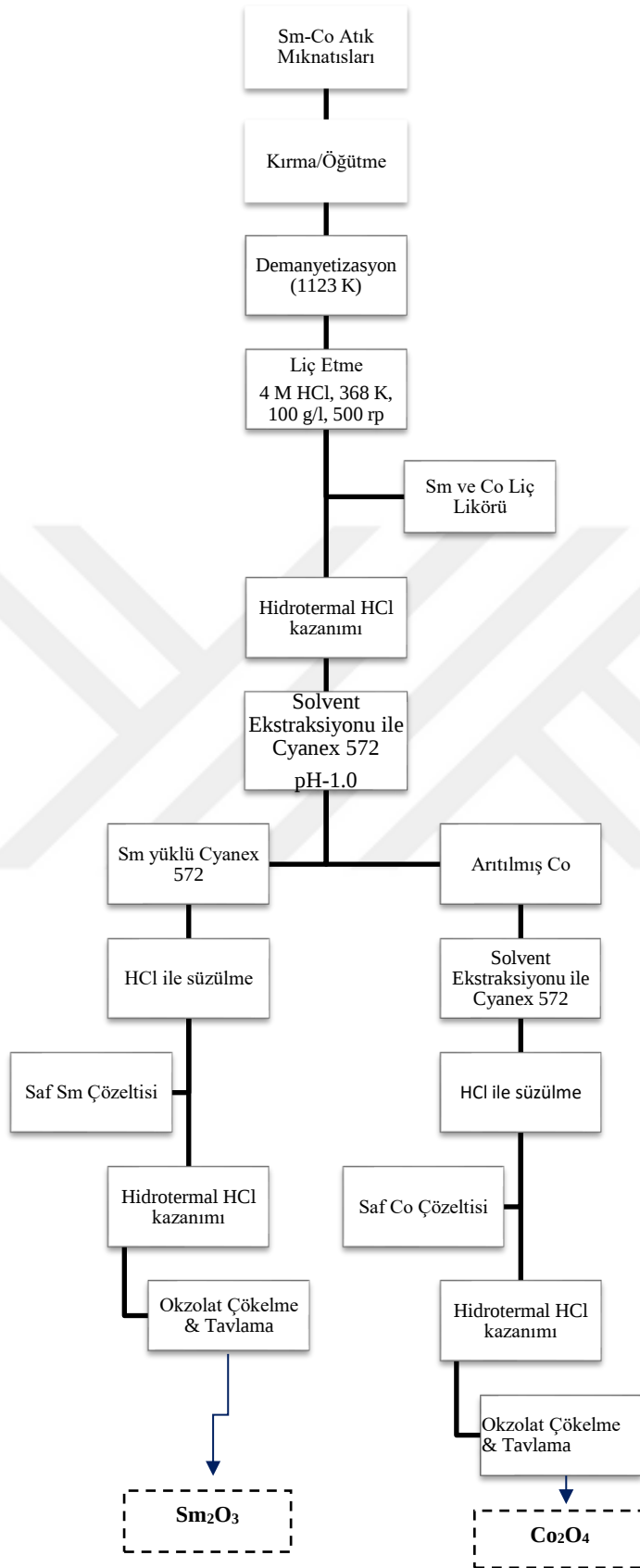
Samaryum elementi minerallerden elde edileceği gibi Sm-Co mıknatıslarından da kazanımı sağlanmaktadır. Sinha ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya göre Sm-Co mıknatısları liç çalışmalarından önce mekanik olarak ezilmiş, öğütülmüş ve elenmiştir. Daha sonra elenmiş toz, malzemeyi daha kolay süzülebilir bir forma dönüştürürken demanyetize etmek için 1123

K'de tavlannmıştır. Tavlama işleminden sonra ki Sm-Co mıknatısın kimyasal yapısı Tablo 1.3'de verilmiştir.

Tablo 1.3. SmCo mıknatısın tavlamadan önce ve sonraki kimyasal kompozisyonu (Sinha ve ark., 2017)

Element	Tavlamadan önce % ađ.	Tavlamadan Sonra % ađ.
Sm	39.2	30.4
Co	60.4	42.6
Fe	0.16	0.05

Saflaştırılmış ve szlmş Sm ve Co çözeltilerinden samaryum ve kobalt oksalatları elde etmek için oksalik asit ile ayrı ayrı muamele edilerek işlemler sonunda ise Sm ve Co oksalatlarından samaryum ve kobalt oksit üretmek için sırasıyla 1073 K ve 673 K de elektrikle çalışan bir kül fırınında kalsinasyon işlemine gerçekleştirilmiş ve nihai sonuç olarak samaryum oksit ve kobalt oksit elde edilmiştir (Sinha ve ark., 2017). Sm ve Co'nun liç verimleri %30-40 arasında bulunmuştur. şekil 1.5'te Sm-Co mıknatısından Sm₂O₃ ve Co₂O₃ elde etme adımları verilmiştir.



Şekil 1.5. Sm-Co mıknatısından Sm_2O_3 ve Co_2O_3 elde etme (Sinha ve ark., 2017)

Tablo 1.4 ‘te farklı liç sürelerine ait Sm ve Co elementinin çözünme miktarlarının yüzde olarak kimyasal analizi verilmiştir.

Tablo 1.4. Farklı liç sürelerinde elde edilen liç kalıntılarının kimyasal bileşimi

Zaman (dk.)	Kimyasal analiz (% ağı.)	
	Sm	Co
30	15.5	75.3
60	1.1	58.6
120	-	73.2

1.5. Neodimyum Elementinin Liç Prosesleri

Neodimyum elementi stratejik alanlarda ve ileri teknoloji ürünlerinde kullanılmaktadır. Neodimyum elementine olan ilgi günden güne artmaktadır. Özellikle NdFeB kalıcı mıknatısların yapında en önemli rol üstlenen Nd elementinin değer kazanmaktadır. Neodimyum elementinin elde edilmesi minerallerden olabileceği gibi NdFeB mıknatıslarından da geri dönüşümü sağlanabilmektedir.

1.5.1. Neodimyum elementinin minerallerden elde edinimi

Kurşun ve arkadaşları 2017 tarihinde yaptığı çalışmada Eskişehir Kızılcaören yöresinden bulunan bastnazit cevherini 3 farklı noktadan alarak sülfirik ve nitrik asit ile liç sonucunda Ce, Nd ve La elementinin çözünme verilerini incelemişlerdir. Numunenin tane boyutu küçüldükçe mineral içerisinde nadir toprak elementi oksitlerinin artma eğiliminin gösterildiği belirtilmiştir (Kurşun ve ark., 2017).

Tekkim firmasından temin edilen %98 saflıkta H₂SO₄ (Sülfirik Asit) ve %55 saflıkta HNO₃ (Nitrik Asit) alınmıştır. Deneyde kullanılan iki asit için de pülp katı oranı (PKO), liç süresi, çözücü miktarı ve pülp sıcaklığını belirleyebilmek için d₈₀ 38 µm tane boyutunda numuneler kullanılmıştır. Her iki asitle yapılan liç deneylerinde; %15-50 PKO; 30-320 dk liç süresi; 25-800 kg/ton asit miktarı ve 25-90 °C liç sıcaklığı koşullarında optimum PKO, liç

süresi, asit miktarı ve liç sıcaklığı belirlenerek NTE çözünme verimleri üzerindeki etkileri gözlemlenmiştir.

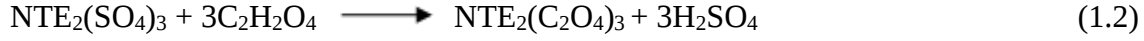
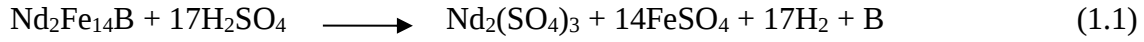
Tablo 1.5. Numuneler için deney şartları (Kurşun ve ark., 2017)

PKO	%15-50
Liç Süresi	30-320 dk
Asit Miktarı	25-800 kg/ton
Liç Sıcaklığı	25-90 °C

Bu parametre deneyleri sonucunda bastnazit mineralinin liçi için en uygun koşullar bulunmuştur. Yapılan deneyler sonucunda HNO₃ çözeltisi içerisinde Ce elementinin en yüksek verimle çözüldüğü gözlemlenmiştir. Ce verimi sülfirik asit çözeltisinde %51,04 iken nitrik asit çözeltisinde %82,35 bulunmuştur. Neodimyum elementinin verimi ise HNO₃ asit çözeltisinde %77,43 bulunurken, H₂SO₄ asit çözeltisinde %43,22 olarak bulunmuştur. Son olarak La çözünmesi HNO₃ çözeltisinde %70,21 verim sağlarken, H₂SO₄ çözeltisinde %40,29 verim ile çalışmıştır (Kurşun ve ark., 2017).

1.5.2. Neodimyum elementinin NdFeB kalıcı mıknatıslardan kazanımı

Neodimyum'un minerallerden elde edilmesi birincil kaynaklardan kazanım olurken, NdFeB gibi Nd elementinin kullanıldığı ürünlerden geri kazanımı ise ikincil kaynaklardan kazanım olarak bilinmektedir. NdFeB mıknatıs atıklarından nadir toprak element geri kazanımında hidrojen dekrepisyon ön işlem yöntemleri kullanılırken bunun yanında hidrometalurjik ve pirometalurjik yöntemlerde kullanılmaktadır. Kalıcı mıknatıslarda en yaygın olarak hidrometalurjik yöntem kullanılır. İnorganik asitler kullanılarak liç yapılmaktadır. Bu asitlerin dışında sitrik asit, asetik asit, malik asit ve okzalik asit gibi organik asitlerin kullanıldığı birçok çalışma vardır (Bandara ve ark., 2016; Reisdörfer ve ark., 2019; Erust ve ark., 2021). Hem işlem maliyetinin düşük olması hem de işlemin kolay olmasından dolayı sülfirik asit liçi yaygın olarak kullanılmaktadır. Sülfirik asit liçinin yanında HCl asit ile de çalışmalar yapılmıştır (Bandara ve ark., 2016; Erust ve ark., 2021). NdFeB kalıcı mıknatısının sülfirik asit ile liç prosesi Denklem 1.1 ve Denklem 1.2 'de verilmiştir.



Dupont ve Binnemans NdFeB kalıcı mıknatıslarından Nd elementinin geri kazanımı konusunda yaptıkları çalışmayla desteklemişlerdir (Dupont ve Binnemans, 2015). Gergoric'de bununla ilgili çalışmalarını yaparak literatüre kazandırmıştır. NdFeB mıknatısın liç adımıyla ki en önemli amaç nadir toprak elementlerini sulu çözeltiye aktarmaktır. Diğer metallerin de çözeltiye aktarılması saflaştırma işleminde zorluklar çıkarmaktadır. Bu yüzden liç yöntemi ve uygulanışı çok önemlidir. Demirin solvent ekstraksiyonu çözeltinin sadece bir parçasıdır, fakat B, Co ve Ni gibi diğer gözle görülür miktarda elementte mevcuttur. Bu elementlerin uzaklaştırılması da önem arz etmektedir (Gergoric ve ark., 2017). HCl, HNO₃ ve H₂SO₄ gibi asitler kullanım ömrü bitmiş NdFeB mıknatısların liç edilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Tablo 1.6'da çeşitli kaynaklardan NdFeB mıknatıslarının yüzde ağırlıkça elementel içeriği gösterilmiştir.

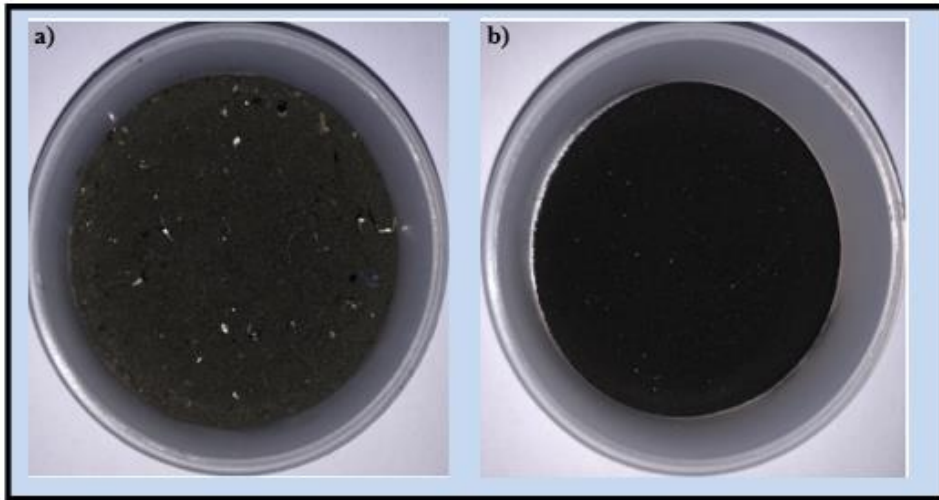
Tablo 1.6. NdFeB mıknatısların elementel yüzdece ağırlıkları (Binnemans ve ark., 2013; Gergoric ve ark., 2017; Gergoric ve ark., 2018)

Element	Elementel Bileşim / % ağı.			
	1. Kaynak	2. Kaynak	3. Kaynak	4. Kaynak
Nd	25.3	25.95	25	21-31 (Nd+Pr)
Pr	2.62	0.34	-	-
Dy	1.08	4.21	4	0-10
Fe	61.1	58.16	69	-
Co	1.42	4.22	-	-
B	1.00	1	1	-
Diğer	-	1	-	-

Tablo 1.7. NdFeB atık mıknatısların liç edilmesi için inorganik asitler ve uygun koşulları

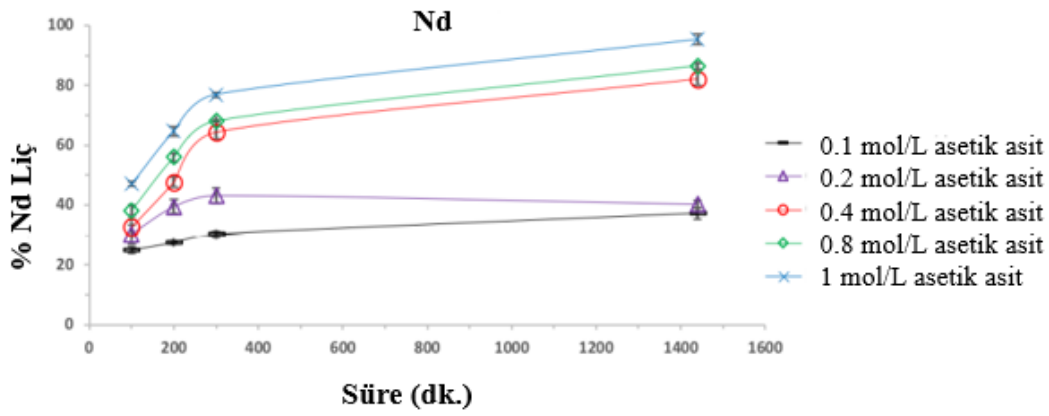
Liç ajanları	En uygun asit konsantrasyonu	Katı/Sıvı oranı	En uygun sıcaklık	Liç süresi	Referans
H ₂ SO ₄	2 mol/L	1/10 kg/L	-	24 saat	(Sci vd., 1993)
H ₂ SO ₄	3 mol/L	110.8 g/L	70 °C	4 saat	(Yoon vd., 2014)
H ₂ SO ₄ , HCl, HNO ₃ , ve NaOH	3 mol/L HCl ve 1.5 mol/L H ₂ SO ₄	20 g/L	27 °C	15 dakika	(Lee vd., 2013)
HCl	0.5 M HCl	100 g/L	368 K	300 dakika	(Kumari vd., 2018)

Gergoric'in yaptığı çalışmada hem orijinal Hidrojen İndirgenme (HD) işlemine tabi tutulmuş NdFeB tozları hemde atık NdFeB tozları kullanılmıştır.

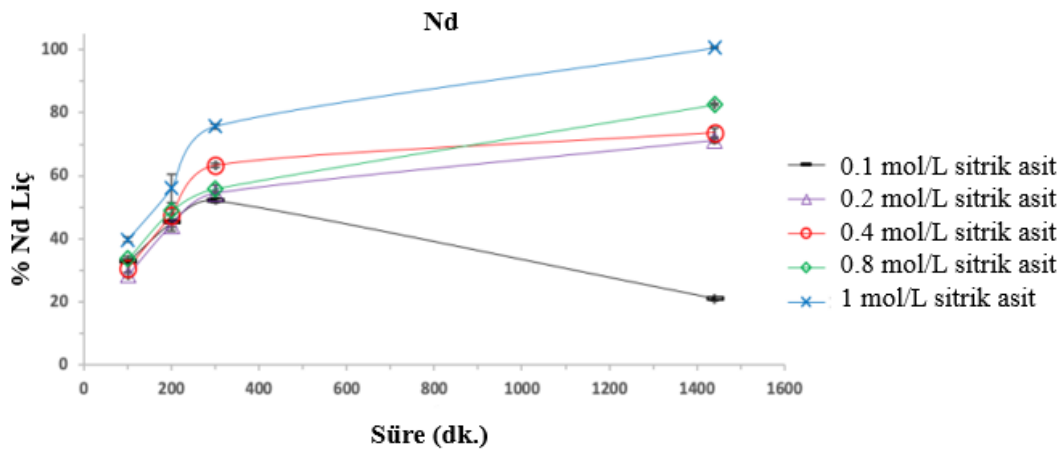


Şekil 1.6. a) HD NdFeB tozlar b) Atık NdFeB tozları

İşlemede mıknatısların kimyasal bileşimi belirlendikten sonra liç deneylerine geçilmiştir. Bu çalışmada HCl, HNO₃, H₂SO₄, asetik asit, sitrik asit, glikolik asit, maleik asit ve askorbik asit içerisinde test edilmiştir. Çalışma organik ve inorganik asitler olarak ikiye ayrılmıştır. Her asit için ayrı ayrı hem hidrojen indirgenme uygunlanmış NdFeB tozları için hemde atık NdFeB mıknatıs tozları için yapılmıştır. Organik asit asetik asit, sitrik asit, glikolik asit, maleik asit, ve askorbik asit kullanılmıştır. Asitler 0.1, 0.2, 0.4, 0.8 ve 1 mol/L konsantrasyonunda hazırlanmıştır (Gergoric, 2018). Tavlanmış Nd tozlarının asetik ve sitrik asit içerisinde liç davranışı Şekil 1.7 ve Şekil 1.8’da verilmiştir.

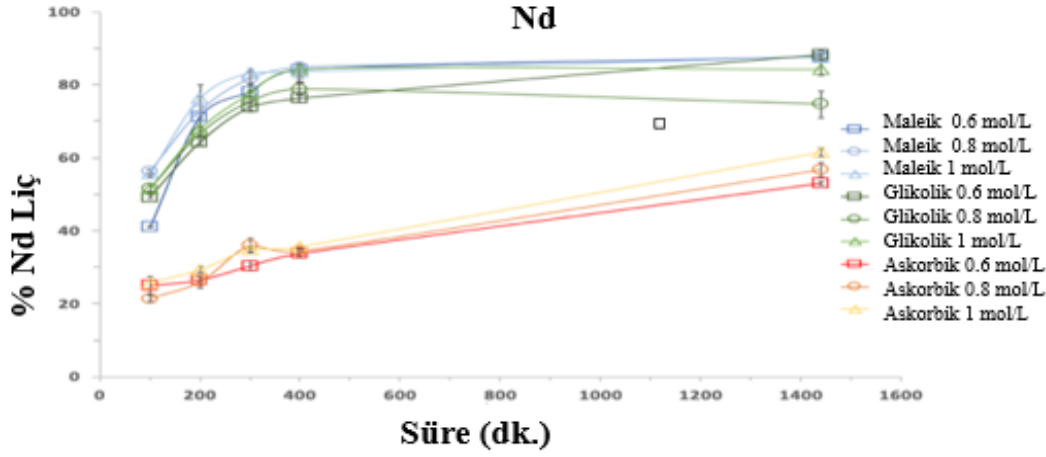


Şekil 1.7. Nd tozlarının asetik asit içerisinde liç davranışı (Gergoric, 2018)



Şekil 1.8. Nd tozlarının sitrik asit içerisinde liç davranışı (Gergoric, 2018)

Aşağıda ki Şekil 1.9’de ise diğer organik asitler içerisinde Nd tozlarının liç davranışı verilmiştir.



Şekil 1.9. Nd tozlarının organik asit içerisinde liç davranışı (Gergoric, 2018)

Deneyler inorganik asitlerin her biri için de ayrı ayrı yapılmıştır (Gergoric ve ark., 2018; Gergoric, 2018). Sonuç olarak bu çalışmada neodimyum kalıcı mıknatıs atıklarının geri kazanımı için uygulanabilir, çevre dostu yöntemler bulunabilmiştir. Bu atıkların organik ve inorganik asitler ile kullanılarak liç edildiği görülmüştür. Her iki mıknatısta da %25’den fazla nadir toprak elementi olduğu için işlem ikincil kaynaktan NTE kazanımı olanağı sunmuştur. HNO_3 , HCl , H_2SO_4 ve $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ gibi inorganik asitler HD NdFeB tozundan nadir toprak elementlerinin %90’ından fazlasını 1 mol/L konsantrasyonunda, 1/50 g/ml katı/sıvı oranında ve 25 ± 1 °C sıcaklıkta liç edilebildiği görülmüştür. Asetik ve sitrik asit gibi organik asitlerde, HD NdFeB mıknatısının liç edilmesi yavaş kinetik sergilediğinden, çözünmesi daha kolay olan oksitler elde etmek için toz tavlannmıştır. Asetik, sitrik, malik ve glikolik asit içerisinde, NTE’nin, Fe’nin ve Co’nun liç edilebilirliği gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmalarda tüm konsantrasyonlardan 1 mol/L sitrik, asetik, glikolik ve maleik asit en iyi liç özellikleri sergilemiştir (Gergoric, 2018).

Ekstraksiyon işleminin seçiciliğini ve verimliliğini artırmak için yeni ve ayarlanabilir işlevler sağlayan yeni organik fazlar, özellikle işyeri güvenliğine fayda sağladıklarından ve çevreye daha az zararlı olduklarından tercih edilmektedir. Bu amaçla, iyonik sıvılar, geçiş metalleri ve nadir toprak elementleri de dahil olmak üzere metal iyonlarının saflaştırılması için

Çözücü ekstraksiyonunda organik bir faz olarak başarıyla kullanılan DES'ler, NdFeB mıknatıslarından değerli metallerin geri kazanımı için sulu çözeltilere umut verici bir alternatif olarak kullanılmaktadır (Riaño ve ark., 2017). DES'ler çeşitli anyonik ve/veya katyonik türler içerebilen Lewis veya Brønsted asitlerin ve bazların ötektik bir karışımından oluşan sistemlerdir (Smith ve ark., 2014). DES'ler Abbott tarafından tanımlanmıştır.

Riano ve arkadaşları hazırladıkları kolin klorür ve laktik asit [ChCl:LA (1:2)] molar eşdeğerinde 1 litrelik DES sıvı grupları ile Nd ve Dy elementlerinin geri kazanımı için çalışma yapmışlardır. BEC Gesellschaft tarafından iki farklı küçük NdFeB mıknatısları alınmıştır. Mıknatısların kimyasal bileşimi ve hidroklorik asit içerisindeki mıknatıs tozunun çözülmesi ve çözelti miktarı belirlenmiştir. Kolin klorür laktik asit çözeltisi diğer DES çözeltilerine göre daha iyi sonuç verdiğiinden bu sıvı ile liç yapılmaya karar verilmiştir. Yapılan bu çalışmada NdFeB mıknatısı içerisinde bulunan Nd ve Dy elementi Nd₂O₃ ve Dy₂O₃ formunda %99.87 ve %99.94 saflıklarda geri kazanımı sağlanmıştır (Riaño ve ark., 2017).

1.6. Sulu Olmayan Sıvılar

Susuz bir çözelti, bir çözünen maddenin su dışındaki herhangi bir çözücü içinde çözülmesiyle elde ettiğimiz bir çözeltidir. Diğer bir ifadeyle geniş anlamda sulu olmayan çözücüler, makul sayıda bileşiğı çözecek ve kimyasal reaksiyonların oluşmasına izin verecek su dışındaki ortamlar olarak tanımlanabilir (Gutmann, 1968). Çözücü organik bir bileşik olabilmektedir. Sulu olmayan çözelti içlerinde olan kimyasal bağların karakteristiklerine göre farklı sınıflandırılabilirler. Aseton, toluen, eter, alkol, benzen, vb. bileşikler organik çözücülere örnek verilebilmektedir. Çözücüler polar ya da polar olmayan şeklinde olabilmektedir. özünen maddeler çözücü içinde çözünürken polariteye bağılı olarak değişebilmektedir. Alkol de iyot çözelti ve karbon tetraklorürde iyot çözelti, susuz çözelti örnektir. Sulu bir çözelti ile susuz çözelti arasındaki temel fark, sulu çözeltinin çözücüsü su iken, susuz çözeltinin çözücüsü su dışında herhangi bir maddedir (URL-6, 2019).

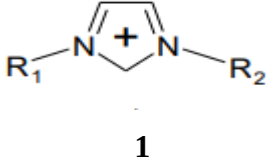
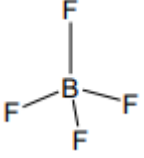
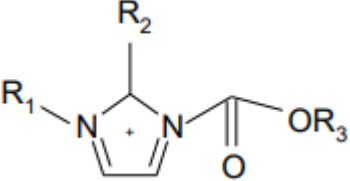
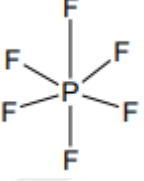
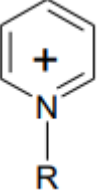
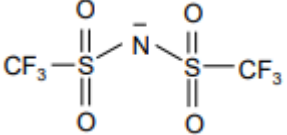
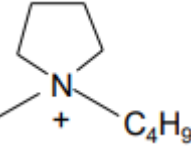
Sulu olmayan birçok çözücü reaktif, aşındırıcı, toksik veya oldukça uçucu olduğundan veya bu istenmeyen özelliklerin kombinasyonuna sahip olduğundan, deneyler esnasında önemli zorluklar önemli çıkarabilmektedir (Gutmann, 1968). Sulu olmayan çözelti iyonik sıvılar ve derin ötektik sıvılar örnek verilebilmektedir.

1.6.1. İyonik sıvılar

Kimyasal reaksiyonlar genel olarak homojen bir ortamda yapılmak istenir. Homojen ortamı sağlamak için çözücü kullanılır. Çözücünün kullanılması istenilen sıcaklığa da ulaşabilme imkanı sunmaktadır. Her sıvı çözücü bu işlemler için aday olabilir fakat sıvılardan istenilen bazı özellikler vardır; başka maddeler ile reaksiyon vermemesi, ucuz olması, zehirli olmaması ve atıklarının çevreyi kirletmemesi gibi özellikleri bulunması gerekir. Bu çözücüler genellikle buharlaşmalarından dolayı ortamda ki kişilere ve çevreye zararlı bir hal almıştır. Teknolojinin gelişimiyle birlikte bu çözücülere olan ilgi artmıştır ve çevre dostu çözücüler aranmaya başlanmıştır. Araştırmalarda erime noktası 100 °C veya bu derecenin altında sıvı olan tuzlar bulunmuştur. Bulunan tuzlar plastik, yağ ve proteini çözmesinin yanında bazı metal katalizörlerini de çözmesi tuzların kullanımı arttırmıştır. Ayrıca bu tuzların çok düşük buhar basıncına sahip olması da çözücü olarak kullanılmasını desteklemiştir (Marsh ve ark., 2002).

Araştırmalar ve çalışmalar sonucunda tamamen anyon ve katyonlardan meydana gelen İyonik Sıvılar (IL) bulunmuştur. Bulunan iyonik sıvılar Yeşil Kimya'nın başlıca konularındandır. İyonik sıvılar içerisinde ki tuzlar yüksek sıcaklıklarda eriyerek sıvı oluştururlar. Bazı tuzlar düşük sıcaklık olarak kabul edilen 100 °C'nin altında ki sıcaklıklarda eriyerek sıvı oluştururlar hatta oda sıcaklığında sıvı halde bulunan iyonik sıvılar da vardır. Oda sıcaklığında sıvı halde bulunan iyonik sıvılara RTIL'ler olarak adlandırılırlar (Shamsuri ve Abdullah, 2010). İyonik sıvılar da büyük organik katyonlar göreceli olarak organik veya inorganik anyonlara zayıfça birbirlerine bağlanırlar (Kolancılar, 2010). Bilinen en eski iyonik sıvı etil amonyum nitrat sıvısıdır. 1914 yılında Walden tarafından öne sürülmüştür (Hasan Fisal, 2017). Etil amonyum nitrat sıvısının erime noktası 12 °C'dir. Basit iyonik sıvı da kullanılan anyonlar; Cl, Br, BF₄, CF₃SO₃, (Otf), N(SO₂CF₃)₂(NTf₂) olarak verilebilir. Yaygın olarak kullanılan anyonlar ve katyonlar Tablo 1.8'de verilmiştir.

Tablo 1.8. Yaygın olarak kullanılan anyonlar ve katyonlar

Azot Tabanlı Katyonlar	Ayrık Anyonlar
 1	
	
	
	(CN)₂N⁻

Bugüne kadar en büyük çalışma grubu, 1-Alkil 3-metilimidazolyum katyonları (Tablo 1.8’de Bileşik 1) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu katyonlar en düşük erime noktasına ve en düşük viskoziteye sahiptir. Çeşitli klorür tuzları karşılaştırılarak katyonik bileşenin etkisi görülebilmektedir. NaCl ve KCl gibi alkali metal klorürleri sırasıyla 801 °C ve 772 °C erime noktasına sahiptir. Katyonun uygun bir organik katyona dönüştürülmesi erime noktasını önemli ölçüde azaltmaktadır. Örneğin 1-etil 3-metilimidazolyum (EMIM)⁺ katyonunun erime noktası değeri 87 °C iken, 1-bütül 3-metilimidazolyum (BMIM)⁺ organik katyonuna dönüşmesi sonucunda erime noktasını 65 °C’ye düşürmektedir. Katyondaki düşük simetri ve zayıf moleküller arası bağlar düşük erime noktasına sahip iyonik sıvıların oluşmasının temel sebeplerindendir. İyonik sıvıların erime noktasını kontrol eden sadece katyonlar değil anyonlarda erime noktasını etkilemektedir. Katyonu sabit tutarak anyonun boyutunun değiştirilmesi erime noktasının değişmesine sebep olacaktır. Cl⁻ anyonunun erime noktası 87 °C iken NO₃⁻ (38 °C), AlCl₄⁻ (7 °C), CF₃CO₂⁻ (14 °C) anyonlarının erime noktası daha düşüktür. Anyon boyutu arttıkça

sistemin erime noktası düşmektedir (Cihangir, 2018). İyonik sıvıların fiziksel ve kimyasal özellikleri, katyon ve anyonlarındaki alkil zincirinin uzunluğuna bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Atalay ve ark., 2015). Başka bir deyişle iyonik sıvılarda ki iyonların birtanesi veya göreceli bir şekilde ikisinin de büyük olması yükün çapa olan oranını küçültmektedir. Bunun sonucunda düşük tabaka enerjine ve buda zayıf elektrostatik bağlanmaya sebep olacaktır. Ayrıca iyonların birtanesinin büyük olması hem düşük erime noktasına hem de yüksek viskoziteye sebep olmaktadır. Yüksek viskoziteden dolayı ortamın iletkenliği düşeceğinden bu sıvılarda istenmeyen özelliktir. İyonik sıvıların bazı özellikleri vardır. Bunlar;

- Belli fiziksel özellikleri
- Düşük erime noktası
- Oda sıcaklığının altında eriyen iyonik sıvı olarak adlandırılır.
- 100°C'nin üzerinde eriyen sıvıların iyonik sıvı olarak adlandırılması için belli fiziksel özelliklere sahip olması gerekir.
- Yoğunluk ve viskozitenin düşük olması
- Termal ve elektriksel iletkenliklerinin yüksek olması
- Elektriksel iletkenliğinin yüksek olması nedeniyle organik elektrokimyasal işlemlerde hem çözücü hemde elektrolit olarak kullanılabilir.
- Yüksek potansiyellere dayanabilme
- 300 °C ve üzeri reaksiyonlarda bozunmayan iyonik sıvılar vardır.
- Düşük buhar basınçları ve yüksek kaynama noktalarından dolayı alev alma özellikleri ve uçucu olma özelliği yok denecek kadar düşüktür.

İyonik sıvıların özelliklerinden dolayı proseslerde sağladığı avantajları Tablo 1.9'da verilmiştir

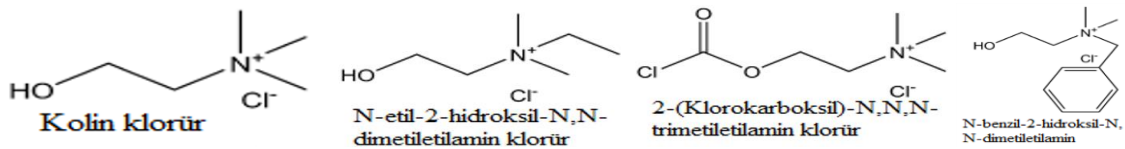
Tablo 1.9. İyonik sıvıların proseslerde sağladığı avantajlar

Avantajlar	
Yüksek termal iletkenlik	Yüksek elektriksel iletkenlik
İyi bir çözücü	İyi destek elektroliti
Düşük buhar basıncı	Asit kuvveti ayarlanabilir
Yanıcı olmama	Kokusuz
Zehirsiz olma	Çevre dostu

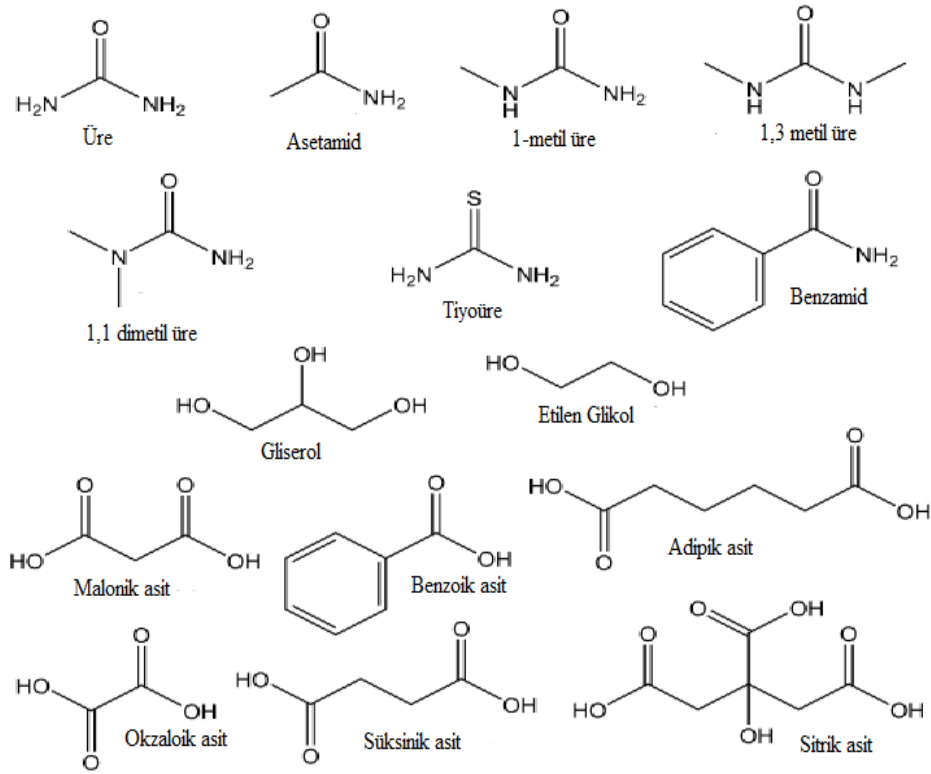
İyonik sıvılarda su ile karışabilme özelliğini genellikle anyonlar kontrol ederken, hidrofobikliği ve hidrojen bağlanması gibi özellikleri katyonlar belirlemektedir. Viskozite ve yoğunluk gibi etmenleri ise farklı anyonlar sağlayabilmektedir (Joan ve ark., 2001). İyonik sıvılar son birkaç yılda kataliz olarak kullanılmasının yanında, organik ve inorganik bileşiklerin temel elektrokimyasal çalışmalarında, metal nanoyapıların oluşumunda, biyoanalitik kimyada ve liç proseslerinde de kullanılmaya başlanmıştır (Shamsuri ve Abdullah, 2010).

1.6.2. Derin ötektik sıvılar

Derin Ötektik Sıvılar (DES), asimetrik iyonlara sahip bileşenlerin belirli bir oranda belirli bir sıcaklıkta reaksiyona girmesi ile oluşan çözeltilerdir. Derin ötektik sıvılar düşük kafes enerjisine, büyük simetrik olmayan iyonlar içerdiği için düşük erime noktasına sahiptir. DES'ler genellikle kuarternler (dörtlü) amonyum tuzunun bir metal tuzu veya hidrojen bağı donörü (HBD) ile kompleksleştirilmesiyle elde edilmektedir. Şekil 1.10 ve Şekil 1.11'da halojenür iyonları ve hidrojen bağı donörlerinin kimyasal yapısı verilmektedir.



Şekil 1.10. DES'lerde yaygın olarak kullanılan halojenür iyonları



Şekil 1.11. DES’lerde yaygın olarak kullanılan hidrojen bağ donörleri

Halojenür iyonu ile hidrojen donörü arasındaki hidrojen bağı yoluyla meydana gelen yük delokalizasyonu, karışımın erime noktasındaki tek tek bileşenlerin erime noktalarının azalmasından sorumludur (Abbott ve ark., 2001). 2001 yılında Abbott ve arkadaşları bir dizi kuarterner amonyum tuzunu $ZnCl_2$ ile ısıtarak ve sıvıların donma noktalarını ölçmüşlerdir. En düşük erime noktasının 23-25 °C olduğu tespit edilmiştir (Abbott ve ark., 2001). Amonyum tuzu olarak kolin klorür kullanılmıştır. Abbott ve arkadaşları yaptıkları çalışmayı ilerletmişler, ötektik tuz karışımından ve hidrojen bağı donörlerinden oluşan bir sıvı geliştirmişlerdir. Bu sıvılara Derin Ötektik Sıvı adını vermişlerdir. DES adını vermelerinin sebebi karışımların ötektik bileşimine yakın sıvıları, yani en düşük erime noktasını veren bileşenlerin molar oranını ifade etmesidir. Derin ötektik sıvıların genel formülü şu şekilde tanımlanabilmektedir:

$$Cat^+ X^- zY \quad (1.3)$$

Bu formülde Cat^+ , herhangi bir amonyum, fosfonyum veya sülfonyum katyonudur. X^- genellikle halojenür anyonu olan bir Lewis bazıdır. z, anyonla etkileşime giren Y moleküllerin sayısını ifade

etmektedir. Y ise kompleks X^- anyonik türler arasında oluşan Lewis yada Brønsted asidini belirtmektedir.

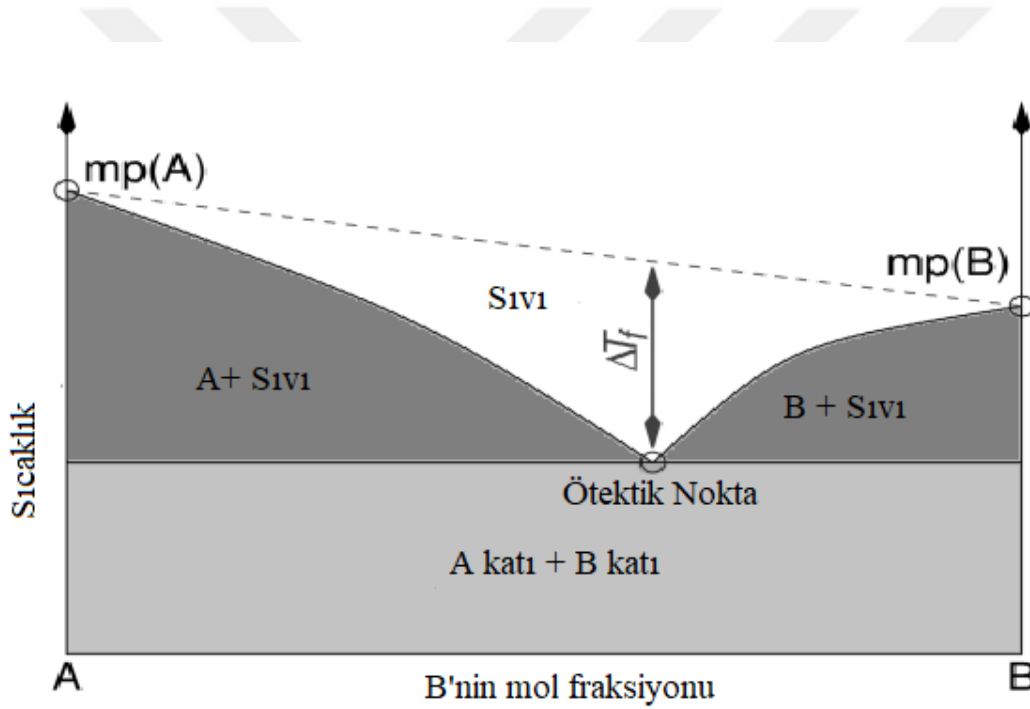
Derin ötektik çözücüler, doğası itibari ile içerisinde su molekülünü barındırmaması veya eser miktarda barındırması nedeniyle ve IL ile birçok özelliği benzerlik gösterdiği için iyonik sıvı grubuna girmektedir. DES ve IL terimleri literatürde birbirinin yerine kullanılmıştır, ancak bunların aslında iki farklı çözücü türü olduğuna dikkat çekmek gerekmektedir (Smith ve ark., 2014). DES'ler çeşitli anyonik ve/veya katyonik türler içerebilen Lewis veya Brønsted asit ve bazlarının ötektik bir karışımından oluşan sistemlerdir. İyonik sıvılar ise ayrık bir anyon ve katyondan oluşmaktadır. DES'lerin ana bileşenin yapısı veya bir kısmı değiştirilebilir. Bu nedenle katalitik, ayırma ve elektrokimyasal işlemler dahil olmak üzere bir çok potansiyel uygulamaları mevcuttur. Bu sıvılar bir çok iyonik sıvının aksine nemden etkilenmezler ve genellikle normal sıcaklıklarda (DES türüne ve amacına göre 15 °C üstünde sıvı formda kalırlar) çalışırlar. DES'lerden 1-etil 3-metilimidazolyum klorür (EMIC) kimyasalı metal geri kazanımı konusunda en iyi sonucu veren iyonik sıvı grubundadır. EMIC kimyasalı oldukça maliyetlidir. Günümüzde hem maliyet de hem de iyi sonuçlar vermesinden dolayı hayvan yemi katkısı, vitamini olarak da bilinen tamamen biyolojik parçalanma özelliği bulunan kolin klorür ($ChCl/C_5H_{14}ClNO$) kimyasalı kullanılmaktadır.

1.6.2.1. Derin Ötektik Sıvıların Özellikleri

DES ve geleneksel iyonik sıvılar farklı kimyasal yapıları olmasına rağmen benzer fiziksel özellikler göstermektedir. DES'ler ve IL'ler kimyasal yapı türü bileşenlerine göre farklı çözücü ve elektrokimyasal özellikler sergilerler. Ayrıca düşük buhar basıncı, nispeten geniş sıvı aralığı ve yanmazlık özelliği sergilemektedirler. Derin ötektik sıvılar iyonik sıvılara göre daha kolay hazırlanabilmekte ve bileşenleri daha kolay bulunabilmekte ve çok büyük bir çoğunluğunun bileşenleri güvenli kimyasallar grubuna girdiğinden tonaj miktarlarda uluslararası taşıma izinleri oldukça kolay alınabilmektedir. DES üretimi iki basit bileşenin orta derece sıcaklıkta karıştırılması ile kolayca hazırlanabilmektedir. Hazırlığının kolay olması gerekse bileşenlerinin kolay bulunabilmesi iyonik sıvılara göre daha düşük üretim maliyetine ve büyük ölçekli uygulamalara imkan tanımaktadır (Smith ve ark., 2014).

a) Faz Davranışı

Derin ötektik sıvıların ikili faz diyagramında A+B katısının donma noktası ile A+Sıvı, B+Sıvı fazının ortak kesişim noktası ötektik noktayı vermektedir. A+Sıvı fazının tamamen sıvı faza geçeceği maksimum sıcaklık $mp(A)$ ile B+Sıvı fazın tamamen sıvı faza geçeceği maksimum sıcaklık $mp(B)$ arasındaki çizilen teğetten ötektik noktaya olan uzaklık ΔT_f vermektedir. $mp(B)$ değerinin artması, $mp(B)$ ile $mp(A)$ arasındaki farkı azaltacaktır. Bunun sonucunda ΔT_f artacak ve erime noktasını yükseltecektir. $mp(B)$ değerinin azalması ise, $mp(B)$ ve $mp(A)$ arasındaki farkı yükseltecektir. Bunun sonucunda ΔT_f azalacaktır ve erime noktası düşecektir. Şekil 1.12’de derin ötektik sıvıların ikili faz diyagramı verilmiştir.



Şekil 1.12. DES’lerin ikili faz diyagramları (Smith ve ark., 2014)

b) Yoğunluk, Viskozite, İletkenlik ve Yüzey Gerilimi

Mjalli ve arkadaşları farklı sıcaklıklarda ki DES’lerin yoğunluklarını ölçmek için bir yöntem önermişlerdir (Shahbaz ve ark., 2011). Ölçülen ve tahmin edilen DES’lerin yoğunluk değerleri karşılaştırılmış ve mutlak bağıl yüzde hatası (ARPE) ortalaması %1.9 olarak bulunmuştur. Öngörülen DES yoğunluklarında tuz/HBD molar oranının ARPE üzerindeki etkisi de

araştırılmıştır. Aynı grup, farklı hidrojen bağı donörlerine sahip fosfonyum bazlı tuzlardan oluşan DES'leri de incelemiştir (Kareem ve ark., 2010). Erime sıcaklığı, yoğunluk, viskozite, pH, iletkenlik ve çözünmüş oksijen içeriği sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Araştırma grubu tuz ve HBD etmenlerinin ve her iki bileşiğin mol oranının incelenen özellikler üzerinde önemli etkisi olduğunu gözlemlemişlerdir. Tablo 1.10'da 298 K'de ötektik bileşene sahip çeşitli DES'lerin fiziksel özellikleri, ayrık anyonlara ve bazı moleküler çözücülere sahip iyonik sıvılarla karşılaştırılmıştır.

Tablo 1.10. Bazı DES çözeltilerinin özellikleri

Tuz (mol eş değer)	HBD (mol eş değer)	Viskozite/cP	İletkenlik/ mS cm ⁻¹	Yoğunluk/ g cm ⁻³	Yüzey Gerilimi/ mN m ⁻¹
ChCl (1)	Üre (2)	632	0.75	1.24	52
ChCl (1)	Etilen Glikol (2)	36	7.61	1.12	49
ChCl (1)	Gliserol (2)	376	1.05	1.18	55.8
ChCl (1)	Malonik Asit (1)	721	0.55	-	65.7
C ₄ mimCl	AlCl ₃	19	9.2	1.33	-
ChCl (1)	CrCl ₃ .6H ₂ O	2346	0.37	-	77.3
C ₄ mimBF ₄	-	115	3.5	1.14	46.6
C ₄ mim(CF ₃ CO ₂) ₂ N	-	69	3.9	1.43	37.5
-	Etanol	1.04	-	0.785	22.39

Tablo 1.10'da görüldüğü üzere DES çözeltileri iyonik sıvılara ve moleküler çözücülere göre viskoziteleri oldukça yüksek ve iletkenlikleri düşüktür. Bunun temel nedeni derin ötektik sıvılardaki iyonların büyük boyutundan ve iyonik sıvılardaki serbest hacimden kaynaklanmaktadır. İyonik sıvıların viskozitesi ise çoğu yaygın kullanılan moleküler sıvıların viskozitesinden daha yüksektir. İyonik sıvının molar iletkenliği (Λ) ile viskozitesi (η) arasında genellikle iyi bir doğrusal korelasyon gözükmemektedir. Aynı korelasyon DES sıvılarında da gözükmemektedir. Bu sonuçlar daha önce yanlışlıkla Walden kuralının ($\Lambda\eta = \text{sabit}$) geçerliliğine atfedilmiştir. Walden kuralı, bir dizi

çözücü içerisinde sonsuz seyreltmede belirli bir elektrolit için geçerlidir. Abbott, Hole Teorisi ile yük taşınımı sınırlayıcıların iyonlar değil, sonsuz seyreltmede oluşan boşluklar olduğunu göstermiştir. Hole Teorisi kullanılarak Nernst-Einstein denkleminin geçerli olduğu gösterilebilmektedir. Kolin klorür bazlı sıvıların hidrojen bağ donörleri gliserol, etilen glikol, 1,4 bütandiol ile kırılma indisleri atomik katkı yöntemi kullanılarak ölçülmüş ve tahmin edilen değerlerle karşılaştırılmıştır. Atomik katkı yöntemi ile bu sıvıların kırılma indekslerinin bulunabileceği mümkün olduğu gösterilmiştir ve kırılma indekslerinin tuz ve HBD arasında olduğu bulunmuştur (Shahbaz ve ark., 2013).

DES'in elektriksel iletkenliğinin ve pH değerinin sıcaklığa bağlı olduğu yapılan çalışmalar ile gösterilmiştir (Bagh ve ark., 2013). Belirli derin ötektik sıvılar üzerinde yapılan çalışmalarda sıcaklığa bağlı olarak pH değerinin 0,01-9,27 değerleri arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Bir diğer çalışma parametresi ise sıcaklığın elektriksel iletkenliğini 423-465 mV değerleri arasında değiştirdiğini göstermiştir (Kutlu, 2022).

c) Hole Teorem

Derin ötektik sıvıların kullanımı bazı durumlarda artan viskoziteyi ve düşük elektriksel iletkenliğe sebep olmaktadır. Geleneksel iyonik sıvıların ve derin ötektik sıvıların viskozitesini anlamak için çok az çalışma yapılmıştır. Bununla birlikte erime ile sıvının hacminin ve serbest hacminin arttığı gözlemine dayanarak iyonik sıvılar içerisinde ki iyonların hareketini hesaplamak için çok sayıda model geliştirilmiştir. DES'deki iyonların hareketi hole teorisindeki fiziksel özellikler kullanılarak rasyonelleştirilmiştir (Abbott, 2004). Hole teorisi erime sırasında iyonik malzemenin, yerel yoğunlukta termal olarak üretilen dalgalanmalardan kaynaklanan boş alanlar içerdiğini varsaymaktadır (Smith ve ark., 2014). Boşluklar rastgele boyut ve konumdadır. Hole Teoremine göre boşluklar sabit akıya uğramaktadır. Ortalama büyüklükteki bir boşluğun yarıçapı r , sıvının yüzey gerilimi γ ile ilişkilidir.

$$4\pi r^2 = 3.5kT/\gamma \quad (1.4)$$

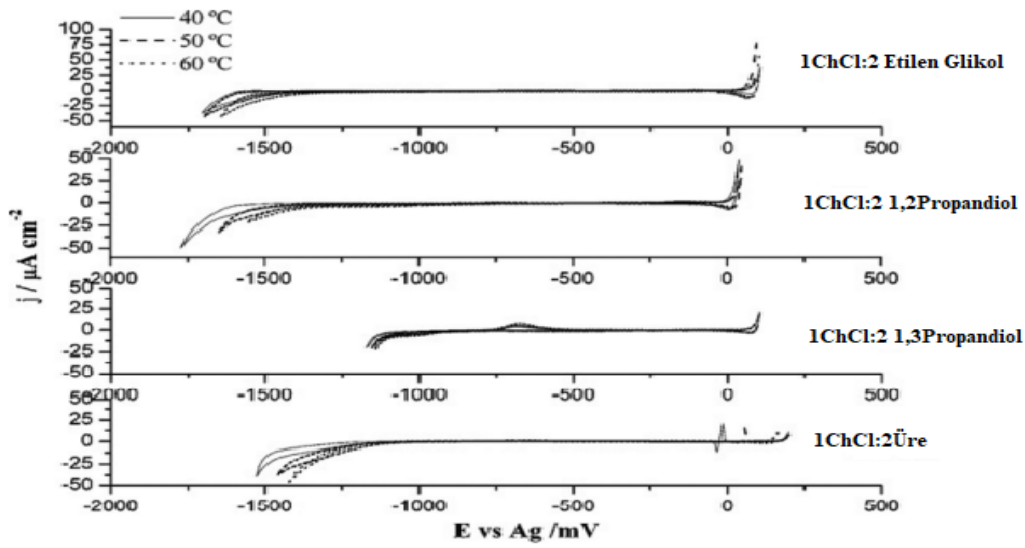
Denklem 1.4'de k boltzman sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. Erimiş tuzlarda ki boşlukların ortalama boyutu, karşılık gelen iyonun boyutuna benzerdir. Bu yüzden küçük bir iyonun boş bir alana taşınması nispeten daha kolaydır ve buna bağlı olarak sıvının viskozitesi düşüktür.

Düşük sıcaklıktaki sistemlerde ortalama boşluk boyutu daha küçüktür, büyük bir iyon boyutuyla birleştiğinde iyon hareketini zorlaştır ve viskozitelerinin 10^1 - 10^3 Pa kadar yükselebilmektedir. DES'lerin viskozitesini ölçmek için boşlukların oluşmadığı sadece var olduğu ve çözücü iyonlarına/moleküllerine ters yönde hareket ettiği varsayılmaktadır. Herhangi bir zamanda, bir sıvı belirli bir boşluk boyutu dağılımına sahip olacaktır ve bir iyon yalnızca uygun boyutta bitişik bir boşluk hacmi varsa hareket edebilecektir. Belli bir zamanda çözücü moleküllerinin sadece bir kısmının hareket edebileceği ve sıvının doğal viskozitesine yol açabileceği varsayılmaktadır. Yüksek sıcaklıkta ki eriyik tuz içerisinde iyon boyutunda bir boşluk bulma olasılığı, düşük sıcaklıktaki eriyik tuz içerisindekinden daha yüksektir. Sıvıların viskozitesindeki sınırlayıcı faktörün boşluk oluşumu termodinamiğinin değil, boşluk konumu olasılığı olduğunu varsayarak viskozitenin modellenmesi önemli ölçüde kolaylaşır. İyonik sıvılarda ve derin ötektik çözücülerde iletkenliğin doğru bir şekilde tahmin elde edilebileceği gösterilmiştir (Abbott, 2004). Muhtemelen bu tür sıvıların içerisindeki serbest hacimlerin olasılık yoğunlukları ve ortalama boyutu, Stokes-Einstein denklemi kullanılarak bulunabilir. Hole Teoremi'nin sıvıların viskozitesini ayarlama kullanılması, düşük viskoziteli DES'lerin hazırlanmasında yardımcı olacaktır. Optimum hareketlilik elde etmek için iyonların nispeten küçük ancak sıvının büyük boşluklar içermesi gerekmektedir. Düşük yüzey gerilimi ve dolayısıyla büyük boşluklara sahip sıvı üretilmesi amaca ulaştıracaktır. Hole Teorisi, ayrık anyonlara sahip iyonik sıvılar için de geçerlidir (Smith ve ark., 2014).

d) Elektrokimyasal Davranış

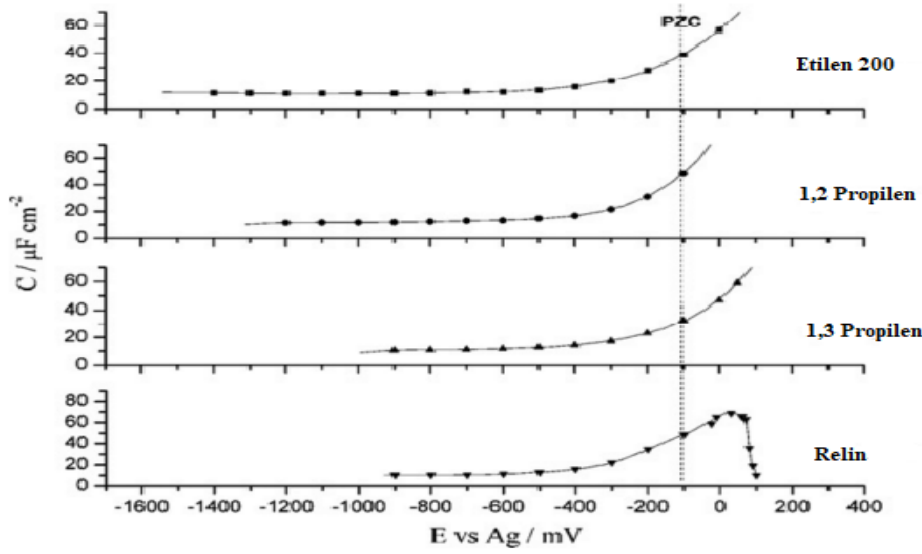
Elektrokimyasal uygulamalarda, elektrolitlerin elektrikli bir arayüzdeki davranışı önemli bir özelliktir. Silva ve arkadaşları ChCl bazlı derin ötektik sıvıların elektrokimyasal özelliklerini araştırmışlardır. ChCl bazlı sıvı platin, altın ve camı karbon elektrotlar ile DES arayüzlerinin özellikleri Cyclic Voltammetry (CV) ve Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri kullanılarak değerlendirmişlerdir (Figueiredo ve ark., 2009). Elektrokimyasal empedanstan elde edilen çift katmanlı diferansiyel kapasitans, ChCl: Gliserol bazlı derin ötektik sıvının kapasitans eğrisinin çalışma elektrodunun malzemesine bağlı olduğunu göstermiştir. Yapılan çalışmada kapasitans eğrilerinde bir geçiş noktasının gözlemlendiği, altın elektrot hariç incelenen tüm elektrotlar için yüksek sıcaklıkta erimiş tuzların aksine sıcaklık ile diferansiyel kapasitansın arttığı ortaya konulmuştur. Kolin klorür

bazlı, 1,2-etandiol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, üre, tiyoüre ve asetilkolin klorür sıvılarının elektriksel arayüzü Hg elektrodu ile incelenmiştir (Costa ve ark., 2010). Şekil 1.21’de sıvılara ait belirli potansiyel aralıklarda CV ölçümleri yapılmış ve yük transferini gösterecek herhangi bir pikin olmadığı görülmüştür. 1 ChCl: 2 Üre sıvısında 0 V’da iki çift keskin pik gözlemlenmiştir. Birçok araştırmadan sonra araştırmacılar 0 V’da belirlenen pikin Hg elektrot yüzeyinde oluşan geçici bir film oluşumu olduğunu belirlemişlerdir.



Şekil 1.13. 4 farklı DES’in Hg çalışma elektrodu ile CV grafikleri (Costa ve ark., 2010)

Negatif polarizasyon sınırının hidrojen bağı donörlerine bağlı olduğu ve sınır 1,3 propandiol < üre < etilen glikol < 1,2 propandiol şeklinde arttığı belirlenmiştir. Derin ötektik sıvıların artan sıcaklığıyla birlikte kapasitif akımının arttığı ve elektrokimyasal pencerenin azaldığı görülmüştür. Bu sıvıların elektrokimyasal pencereleri, bazı geleneksel iyonik sıvılardaki kadar geniş olmasada, bir protik çözücünden beklenenden daha geniştir. Şekil 1.14’de Etilen 200 (1ChCl: 2Etilen Glikol), 1,2 Propilen (1ChCl: 1,2Propandiol), 1,3 Propilen (1ChCl: 1,3 Propandiol) ve relin (1ChCl: 2Üre) sıvılarının differansiyel kapasitans eğrileri verilmiştir.



Şekil 1.14. Çalışmada kullanılan sıvıların differansiyel kapasitans eğrileri

Yapılan deney sonucunda sıvıların kapasitans eğrileri neredeyse aynı bulunmuştur. Kapasitans sıfır yük noktasının (pzc) negatif potansiyellerinde sabit olduğu görülmüştür. Etilen glikol hidrojen bağı donörünün üre ile değiştirilmesi, diferansiyel kapasitans eğrilerinde yalnızca 0 V'a yakın bir potansiyelde bir değişikliğe neden olmuştur (Smith ve ark., 2014).

1.7. Elektrokimyasal Çözündürme

Elektrolitik bir çözelti içine daldırılmış bir metal, elektrik akımının bir elektrokimyasal hücrenin tamamlanmasını takriben geçişyle çözelti içinde metal katyonlara dönüştürülebilir. Bir çubuk bakır elektrot sulu (gazdan arındırılmış) bakır sülfat çözeltisi ($\text{cmolL}^{-1} = \text{cmoldm}^{-3}$) ile temas halindeyse, bakırın elektrokimyasal çözünme hızının belirleneceği bir denge kurulur:



Cu^{+2} biriktirme oranına eşit ve zıttır:



Standart hidrojen elektroduna karşı ölçülen bakır elektrotun potansiyeli (E) Nernst denklemi ile verilir:

$$E = E^{\circ} + (RT)/2F \times \ln c \quad (1.7)$$

Nernst denkleminde;

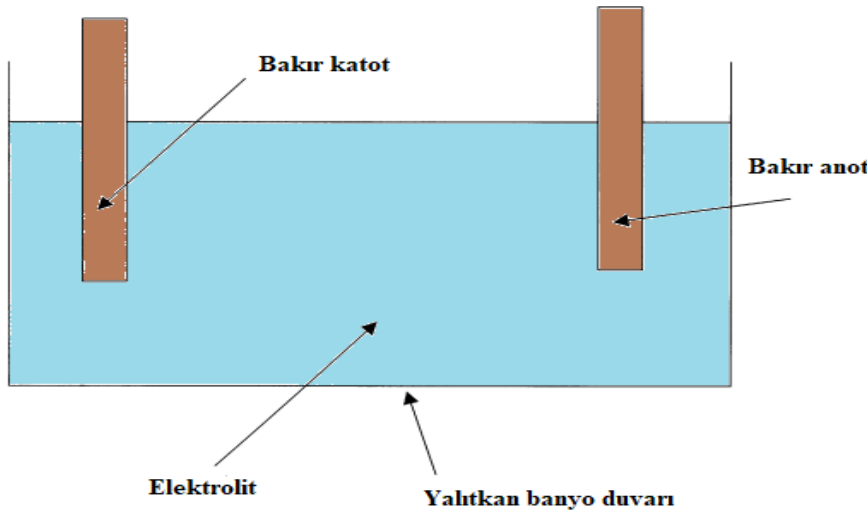
E° , Cu^{+2} 'nin 1molL^{-1} 'deki potansiyeli,

F, faraday sabiti ($9.6485 \times 10^4 \text{Cmol}^{-1}$)

R, gaz sabiti ($8,314 \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

T, mutlak sıcaklık (K)

Nernst eşitliğinde Cu^{+2} 'nin aktivitesi kesinlikle c yerine kullanılmalıdır.



Şekil 1.15. Elektrokimyasal çözümleme için basit banyo (Armstrong, 2001)

Bu banyoda metal kaybı, iki elektrot arasındaki farklı yollar nedeniyle homojen olmayan bir şekilde meydana gelir. İçerisinde bakır çubuk elektrotları olan bir elektrolit varsa, bir bakır elektrotun birinin anot birinin katot olarak davranması için hücreden akım geçirilmelidir. Bu durumda anottaki yükseltgenme reaksiyonu, indirgenmeden reaksiyonundan daha fazla olacaktır. Katotta ise indirgenme reaksiyonu, yükseltgenme reaksiyonundan daha fazla olacaktır. Bakırın elektrokimyasal çözünmesi anotta gerçekleşmektedir. Geçen yük (Q) ile çözülmüş bakırın ağırlığı (w) arasındaki ilişki Faraday yasaları tarafından verilmiştir.

$$Q/2F = w/M \quad (1.8)$$

M bakır elementin atomik kütesidir. 2 faktörü bakır iyonunun (Cu^{+2}) değerliğinden gelmektedir. Şekil 1.23'te bakır metali üzerinde ki bakır elementinin kaybı muazzam bir şekilde görülmeyeceği gibi bakır anodun bakır katoda daha yakın olan kısmında kayıp daha fazla olacaktır. Metal kaybının olduğu bir hücrede metal kaybının oranı (v);

$$v (m s^{-1}) = Mi / \rho z F \quad (1.9)$$

denklemi ile bulunabilir. Bu denklemde z metalin valans elektronu, ρ yoğunluk, ve i akım yoğunluğudur (Armstrong, 2001).

1.8. Elektrokatalitik Aktivasyon Etkisi

Tez çalışmasında uygulanacak olan elektrokatalitik aktivasyonun etkisi reaksiyon hızını koparılacak bağın aktivasyon enerjisine göre değiştirmektedir. Bunun tespiti için karbonat parçalanırken meydana gelen türlerin her bir adımında ki aktivasyon enerjinin tespiti gerekir. Homojen bir sistemde Arrhenius denkleminde k sabiti yaygın olarak bilindiği üzere Denklem 2.7'de verildiği gibi hesaplanabilmektedir.

$$k = A. e^{-Ea/RT} \quad (1.10)$$

Oda sıcaklığında (298 K) 59.2 kJ.mol^{-1} aktivasyon enerjisi gerekerek gerçekleşen bir reaksiyonda ve bu reaksiyonun hız sabiti, k değeri 1 s^{-1} olduğu varsayıldığında ki bir reaksiyonun sıcaklığı 298 K'den 398 K'e çıkarsa reaksiyon hızındaki artış Arrhenius denkleminin Denklem 2.7'de sunulan 2 noktalı formu kullanılarak bulunabilmektedir.

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1.11)$$

$$R=8,315 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Bu denklemde k_1 değeri 1 olarak yerine koyulduğunda k_2 değeri 2 olarak hesaplanır yani reaksiyon hızı 10 °C 'lik artış ile aktivasyon enerjisi 59.2 kJ.mol⁻¹ olan bir sistem için tam 2 kat arttırılmıştır. Eğer bir analogi yapılırsa ve aynı denklem aktivasyon enerjisi ile doğrudan doğrusal ilişkisi olan serbest Gibbs enerjisi ile iliştilirirse Denklem 2.9 'u yazmak doğru olacaktır.

$$k' = Z' e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad (1.12)$$

Bu durumda endotermik ve ekzotermik sistemler için verilen ileri yönlü reaksiyon hız sabiti Denklem 2.10 ve geri yönlü reaksiyon hız sabiti için Denklem 2.11 elde edilir.

$$k'f = k'_0. e^{-anF(E-E^\theta)/RT} \quad (1.13)$$

$$k'b = k'_0. e^{(1-a)nF(E-E^\theta)/RT} \quad (1.14)$$

Denklem 2.10 ve Denklem 2.11 birleştirildiğinde ise Denklem 2.12 elde edilmektedir.

$$\frac{k'f}{k'b} = \exp^{-(aFn(E-E^\theta)/RT)} \quad (1.15)$$

Aynı sistem için elektrokatalitik olarak aktif olduğu varsayıldığında ve sisteme -1 V potansiyel fark uygulandığında sistemin α değeri Gibss geçiş bölgesi özelliği gösterirse 0.5 değeri alınmaktadır. Sistem gümüş (Ag⁺) gibi 1 elektron transferi içeren bir sistem olduğunda n değeri 1 olarak alınır. Sıcaklık 25 °C şartlarında olduğunda k_f'/k_b' değerini Denklem 2.8'de kullanılarak hesaplanırsa k değeri 10⁹ kat fazla bulunmaktadır.

$$\frac{k_f'}{k_b'} = \exp(-0.5 \times 96487(-1)/(8,314 \times 298)) = e^{20} \cong 10^9 \quad (1.16)$$

Elde edilen bu sonuç 10 °C sıcaklık artışı ile 2 kat arttırılabilen reaksiyon hızının sadece -1V potansiyel fark uygulayarak trilyon kat hızlandırılabilceğini göstermektedir. Elektroaktif türlerin redoks reaksiyonları Fermi Enerji veya Fermi Seviye olarak bilinen fizikokimya da

yaygın olarak kullanılan teori ile yakından ilişkilidir. Doğrudan elektronları yönlendirme imkanı sunan elektrokimya elemental türlerin farklı formları için farklı fermi enerji seviyelerine ulaşmayı çok ciddi derecede hızlandırır ve elektrokatalitik aktivasyonun temel çıkış noktasını bu temel oluşturmaktadır.

1.9. Projenin Amacı

Literatür araştırması boyunca metallerin saflaştırılması, zenginleştirilmesi ve kazanımı konusunda birçok çalışma özetle paylaşılmıştır. Stratejik statüde bulunmakta olan nadir toprak elementlerinin gerek minerallerden elde edinimi gerekse nihai ürünlerden geri kazanımı için çalışmalar bulunmaktadır fakat bu çalışmalar maliyetli ve uzun bir proses süreci gerektirmektedir. Ülkemiz sınırları içerisinde çıkmakta olan bastnazit mineralinin içerisindeki değerli elementlerin kazanımı konusunda çalışmalar oldukça sınırlıdır. Asitlerin metallerin ve nadir toprak elementlerinin kazanımı için çok verimli sonuçlar elde edildiği yapılan literatür çalışmasında belirtilmiş olup asitlerin çevreye zararından dolayı Avrupa Birliği (AB) son yıllarda ciddi bir önemle gündemine aldığı bu elementlerin elde edilmesi prosesinde çevreci olmayan asit vb. bileşiklerden kaçınmak adına geliştirdiği ve kurduğu ERECON (Avrupa nadir toprak elementleri yeterlilik ağı) altında desteklediği euRare ve SoSRARE gibi projeler ile kendi bölgelerindeki NTE içeren mineralleri işlemeyi amaçlamaktadır. Bu tarz projelerin ülkemizde yaygınlaşması hedeflerimiz arasındadır. Dünya genelindeki trend incelendiğinde avrupa birliği yeşil mutabakat da belirtildiği gibi nispeten çevre dostu olarak tercih edilen iyonik sıvı türleri üzerindeki çalışmalar hız kazanmıştır. DES'lerin metallerin mineral yapısından ayrılmasında ve ürünler içerisindeki değerli elementlerin geri kazanımında kullanılabileceği yapılan çalışmalar ile kanıtlanmıştır. Yürütülecek olan bu çalışmada bastnazit mineralinin temelini oluşturan nadir toprak elementi karbonatlarının derin ötektik sıvılar içerisinde liç prosesi elektrokatalitik aktivasyon etkisiyle incelenecektir. Literatürde DES içerisinde nadir toprak elementlerinin liç edilmesine yönelik çalışmalar bulunmakta olup bu işlemin elektrokatalitik aktivasyon etkisi ile yapılması üzerine yürütülen çalışmalar oldukça kısıtlıdır. Elektrokatalitik aktivasyonun reaksiyonun hızı kinetiğini arttırdığı bilinmektedir. Tez çalışmasında kolin klorür (ChCl) bazlı derin ötektik sıvıların üstün elektrokimyasal reaksiyon yeteneği, çözündürme verimi, işlem süresince parametrelerin kontrol edilebilirliği, düşük sıcaklık çalışma koşulları, düşük viskozite, yüksek iletkenlik ve ChCl'nin diğer DES

kimyasallarına göre maliyetinin düşük olmasından dolayı birçok avantaj sağlamaktadır. Elektrokatalitik aktivasyon ile nadir toprak elementi karbonatlarının çözündürme işleminin kısa sürede yüksek verim elde edilmesi temel amaçlardandır. Çalışmanın amacı ve konunun önemine hitaben yürütülecek/yürütülmekte olan çalışma detaylandırılacak olup geleceğe ışık tutacaktır.



2. MATERYAL VE METOT

2.1. Çalışmada Kullanılan Malzemeler

Deneyler sırasında kullanılan kimyasallar Tablo 2.1’de verilmiştir.

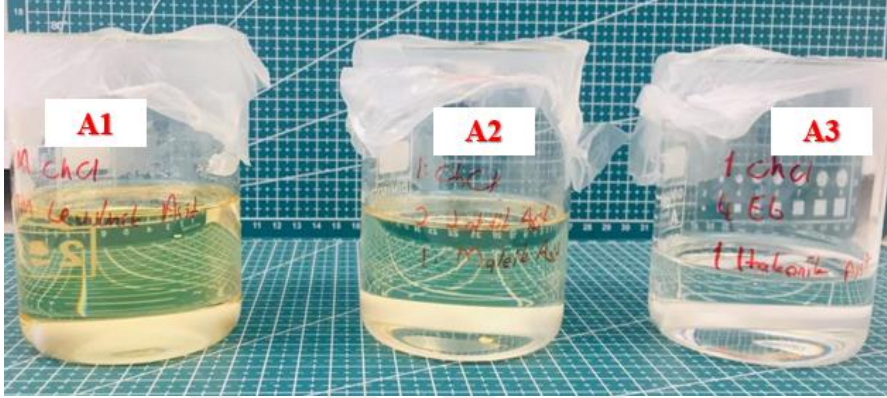
Tablo 2.1. Deneyler sırasında kullanılan kimyasallar

Kimyasal İsmi	Markası	Bileşenleri
Kolin Klorür	Sgorek	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)^+\text{Cl}^-$
Levulinik Asit	Sigma-Aldrich	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$
Etilen Glikol	Tekkim	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$
Laktik Asit	Tekkim	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$
Maleik Asit	Acros Organics	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$
İtakonik Asit	Acros Organics	$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$
Samaryum Karbonat Hidrat	Alfa Aesar	$\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Neodimyum Karbonat Hidrat	Alfa Aesar	$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Teksol	Aromel Kimya Medikal	%96 Etil Alkol + 2-Propanol

2.2. DES Çözeltilerinin Hazırlanması

Uygun çözelti seçimi literatür taraması ve moleküler modelleme programı ile belirlendikten sonra otuz farklı DES çözeltisi planlanmış gerek fiziksel gerek elektrokimyasal olarak kullanılabilir olduğu öngörülen 3 farklı DES sıvısı üzerinde çalışma yapılmasına karar kılınmıştır. A1 kodu ile verilen DES çözeltisi molar olarak 1:3 oranında kolin klorür (ChCl): levulinik asit (LevA) karışımı ile A2 kodu ile verilen DES çözeltisi molar olarak 1:2:1 oranında kolin klorür (ChCl): laktik Asit (LA): maleik Asit (MA) ile A3 kodu ile verilen DES çözeltisi

molar olarak 1:4:1 kolin klorür (ChCl): etilen glikol (EG): itakonik asit (IA) karışımı ile hazırlanmış ve 70 °C’de sıcaklıkta 400 rpm’de manyetik karıştırıcı üzerinde 6 saat homojen oluncaya kadar karıştırılmıştır. Sıvılar homojen bir şekilde karıştırıldıktan sonra deneysel çalışmalar için kullanıma hazır hale gelmiştir.



Resim 2. 1. Hazırlanmış A1, A2, A3 kodlu derin ötektik sıvılar

2.3. DES Çözeltilerinin Fiziksel Özellikleri

Deney sırasında DES’lerin fiziksel özelliklerini, potansiyel aralığını, kimyasal bağ yapılarını ve sıcaklık altındaki davranışını incelemek için birçok ölçüm cihazlarından yararlanılmıştır.

2.3.1. Viskozite ölçümü (Reometre)

Deneyisel çalışmalar için belirlenen sıvıların viskoziteleri önem arz etmektedir. Sıvının viskozitesinin düşük olması elektriksel iletkenliği azaltacağı için deneysel çalışmalarda problemler yaratabilmektedir. Sıvıların viskozitesi 20-70 °C sıcaklıkları arasında tarandı. DES’lerin viskozite ölçümleri Anton Paar MCR 301 marka Modüler Kompakt Reometre Cihazı ile yapılmıştır.



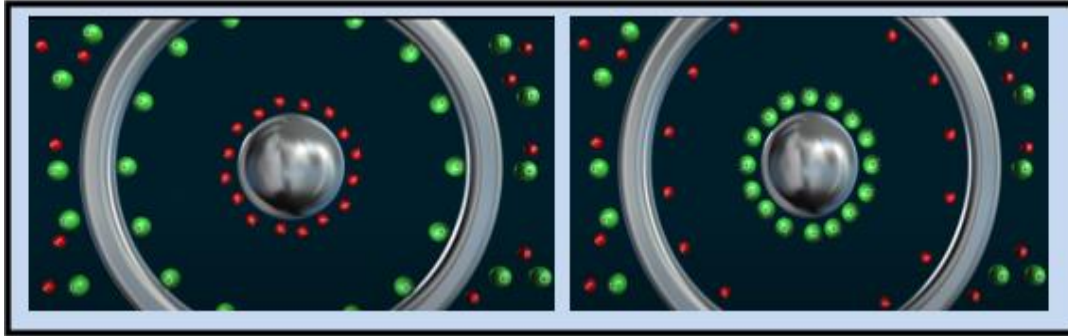
Resim 2. 2. Anton Paar MCR 301 marka reometre cihazı

Reometre cihazındaki temel prensip eriyik halde gelen malzemeye bir piston yardımıyla kuvvet uygulanır ve malzeme uzunluğu ve çapı kapiler kalıptan değişik sabit kayma hızlarında geçirilir. Bu ölçümler sonucunda malzemenin akma eğrileri elde edilir. Reometre cihazında akma eğrilerinin elde edilmesinin dışında dinamik ve stres reaksiyon ölçümleri de yapılabilmektedir. Dinamik reoloji ölçümünde bir malzemeye devamlı bir şekilde artıp azalan gerinim (g) belirli bir frekans değerinde (w) uygulanır ve en yüksek gerilim (t_0) değeri ile gerinim ve gerilim arasındaki faz farklılığı (d) ölçülerek malzemelerin viskoelastik özellikleri belirlenir. Eğer malzeme ideal bir elastik malzeme davranışı gösterirse, oluşan gerilim gerinim ile doğru orantılıdır ve gerilim ve gerinim sinyalleri aynı fazdadır. İdeal bir elastik malzemenin davranışı Hooke Kanunu ile temsil edilir. İdeal viskoz bir malzeme için, gerilim ile gerinim hızı doğru orantılıdır ve gerilim ile gerinim arasında 90 derecelik bir faz farklılığı vardır. İdeal viskoz bir malzemenin davranışı Newton Kanunu ile temsil edilir. Viskoelastik malzemeler için gerilim ve gerinim arasındaki faz farklılığı elastik (0°) ve viskoz (90°) davranışların arasında bir değer alır (URL-7, 2018).

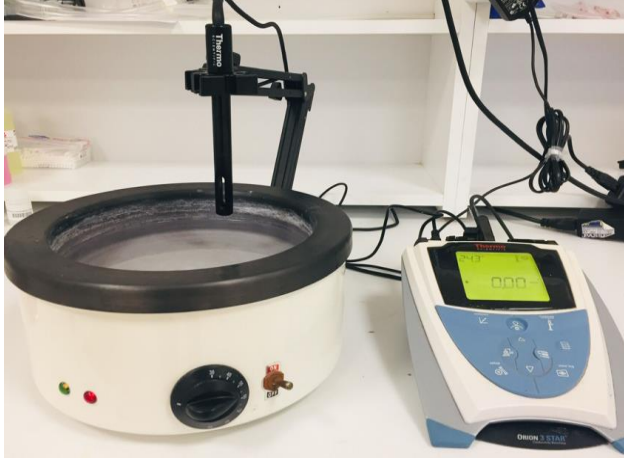
2.3.2 İletkenlik ölçümü

DES çözeltilerinin kullanıldığı çözünürlük çalışmalarında viskozitenin çok ciddi önem taşımasının yanında elektriksel iletkenlikte önemli kriterdir. Yürütülen tez planı çerçevesinde elektrokatalitik etki incelenmesi de planlandığından farklı sıcaklıklarda iletkenlik ölçümlerinin alınarak raporlanması ayrıca önem arz etmektedir. Aslında, moleküler ortamlarda türlerin parçalanması ya da oluşması geneli itibarı ile redoks reaksiyonları ile sonuçlandığından ve

temeli elektron transferine dayandığından bu transfer mekanizmaları sistemlerde bulunan elementlerin orbitallerinin fermi seviyeleri ile doğrudan ilişkilidir (Eugster ve ark, 2003). Elektronların transferleri sulu çözeltiler içinde oluşturulabilecek sıcaklık ve potansiyel fark ile hızlandırılabilir olduğunu hem Arrhenius denkleminde Hemde Nernst denklemlerinden bilinmektedir. Sistemlerimiz de yük transferi gerçekleştirilecek olduğundan kullanılacak çözeltilerin elektriksel direncini görmek adına iletkenlik testleri de uygulanmış olup bu testler 25 °C ile 70 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Sıvıların iletkenliğinin ölçümü Thermo Scientific Orion® 3-Star Masaüstü Tipi İletkenlik Ölçüm Cihazı ile yapılmıştır. İletkenlik ölçüm cihazının kondüktif çalışma prensibinde birbirlerine karşılıklı olarak yerleştirilmiş iki elektrot bulunmaktadır. Alternatif gerilim uygulandığında elektrotlar ortam akım üretmektedirler. Katyonlar negatif yüklü elektrota doğru hareket ederken, anyonlar pozitif yüklü elektrota doğru hareket etmektedirler. İletkenlik birimi olarak $S.m^{-1}$ kullanılmaktadır. Şekil 2.1’de iletkenlik probunun mantığı gösterilmiştir. Şekil 2.2’de ise iyonların hareketleri resmedilmektedir (URL-8, 2017).



Şekil 2.1. Anyonların pozitif elektrota, katyonların negatif elektrota hareketi



Resim 2. 3. Çalışmada kullanılan iletkenlik ölçüm cihazı

2.4. TGA Analiz Ölçümü

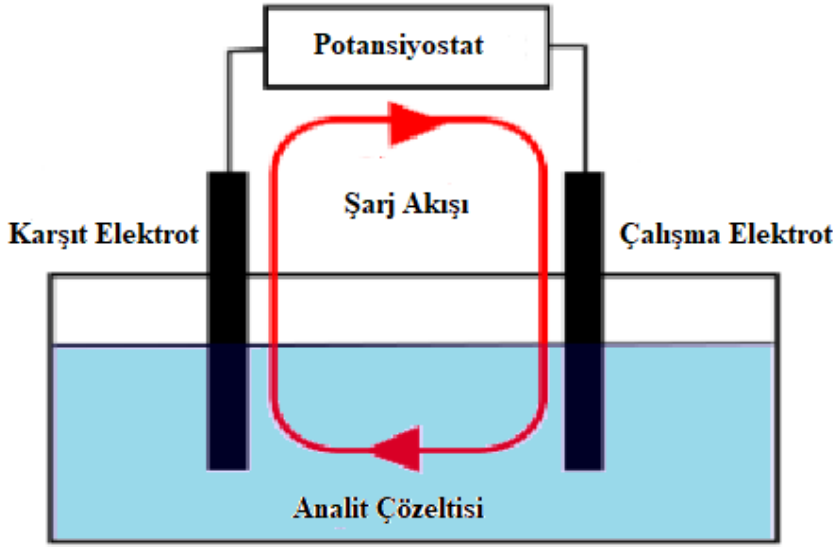
Deneylere başlamadan önce piyasadan temin edilen samaryum karbonat hidrat ve neodimyum karbonat hidrat içerisindeki mevcut su miktarının belirlenmesi için termogravimetrik analiz (TGA) yapılmıştır. TGA analizi, Netzsch STA 449C marka cihaz ile yapılmıştır. Termogravimetri, genel olarak malzemelerde sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybı ve/veya kazanımlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Deney numunesi, sabit ısıtma hızında ısıtılır ve kütle değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülüp kaydedilir. Alternatif olarak, numunenin, uygun bir sabit sıcaklıkta, belli bir zaman aralığında kütle değişimi zamanın bir fonksiyonu şeklinde ölçülüp kaydedilir. Genel olarak, deney numunesinin kütlesinin değişmesine neden olan reaksiyonlar; bozunma veya yükseltgenme reaksiyonları veya bir bileşenin buharlaşmasıdır. Kütlenin zamana veya sıcaklığa karşı çizilen grafiği TG eğrisidir. Sıcaklığın fonksiyonu olarak malzemenin kütlesindeki değişim ve bu değişimin yayıldığı aralık malzemenin termal kararlılığının göstergesidir. TG verileri, aynı deney şartları altında elde edilen ölçümler kullanılmak kaydıyla, aynı monomerden elde edilmiş polimerler ailesinin bağıl termal kararlılıklarının değerlendirilmesinde ve polimer-polimer veya polimer-katkı maddesi etkileşimlerinin irdelenmesinde kullanılabilir. Cihazların teknik özelliklerine bağlı olarak oda sıcaklığı ile 1500 °C aralığında ölçüm yapabilen cihazlar mevcuttur. Çözünürlük genellikle 1 µg'dır. Azot, hava ve oksijen atmosferinde çalışmaktadır. Kroze konulacak olan deney numunesinin katı toz formu istenmektedir. Toz numuneden yaklaşık 15 mg kroze konulmaktadır (URL-9, 2018).



Resim 2. 4. Çalışmada kullanılan TGA analiz cihazı

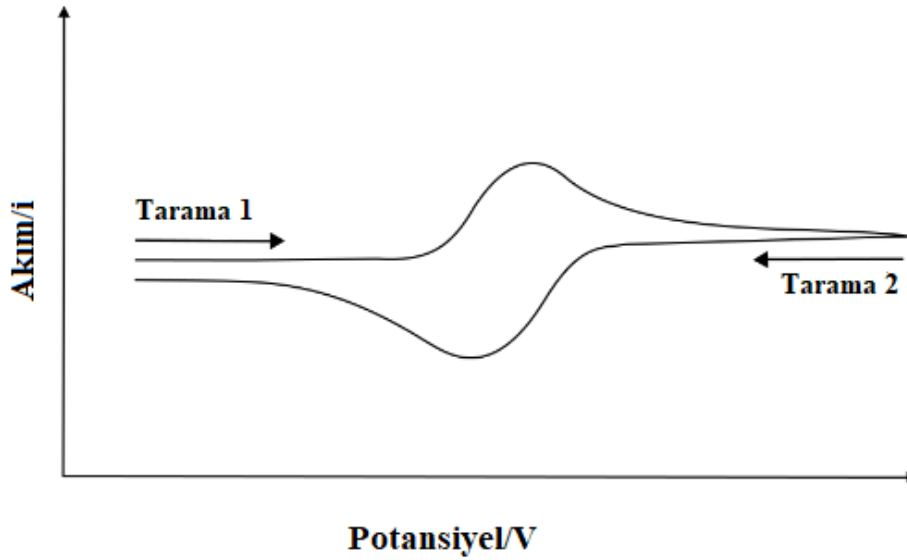
2.5. Dönüşümlü Voltametri (Cyclic Voltametry)

Voltametri, bir analit çözeltisi içerisinde elektrot potansiyelinin değiştiğini ve akan akımın gözlemlendiği bir deneydir. Başka bir ifadeyle, çalışılmak istenen moleküllerden analit çözeltisi oluşturularak devre yapılır. Elektrotlardan birinde potansiyel değiştiğinde, elektronların bir yerden bir yere transfer olması için gerekli olan potansiyel değer belirlenmektedir. İki elektrot, potansiyellerinin kontrol edilmesi için potansiyostat bağlanır. Voltametri, belirli bir analit için elektron transferinin termodinamiği ve kinetiği hakkında bilgilendirilen hassas bir tekniktir.



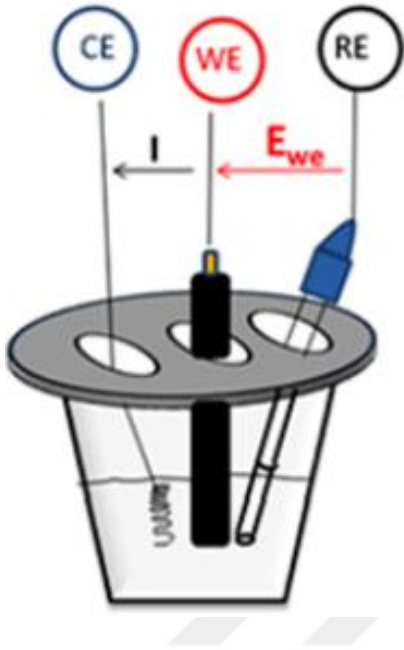
Şekil 2.2. Voltametri anlatımı için şematik gösterim

Tarama sadece tek yönlü olursa ve belirli bir potansiyelde bitirmiş olunursa bu yöntem ‘doğrusal tarama voltametri’ olarak adlandırılırdı. Fakat tarama yapılırken başlangıç noktasına geri dönmek istediğinde ve dönme sırasındaki verilerinin de kaydedilmesi ‘dönüşümlü taramalı voltametri’ olarak adlandırılmaktadır (URL-10, 2015).



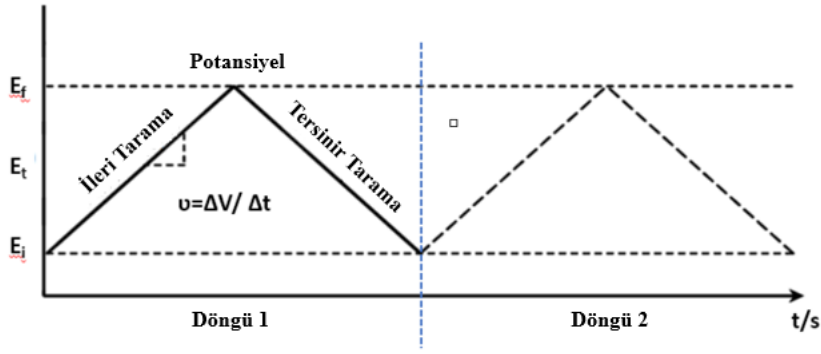
Şekil 2.3. Cyclic Voltametri grafiği

Dönüşümlü Voltametri (CV), potansiyel zamanın fonksiyonu olarak kullanılır ve elektrokimyasal hücrede devreden geçen akım ölçülmektedir (Zanello, 2003). Elektrokimyasal bir teknik olup, yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrokimyasal hücre elektrolit içerisinde referans elektrot (RE), çalışma elektrodu (WE) ve karşıt elektrottan (CE) oluşmaktadır.

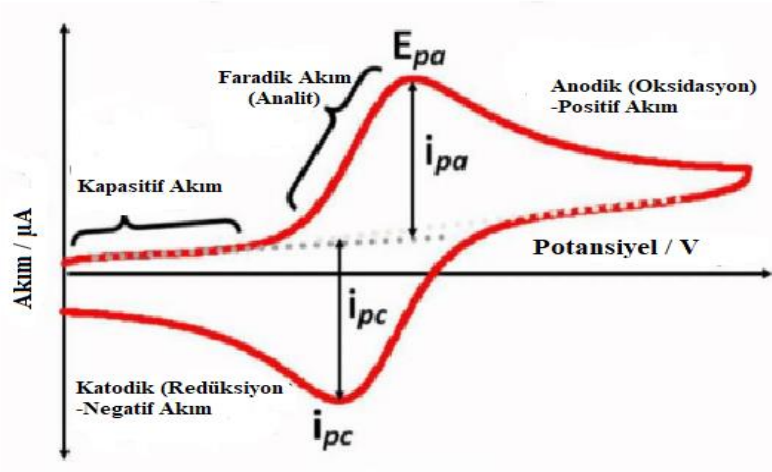


Şekil 2.4. Dönüşümlü voltametre prosesinin uygulandığı üç elektrot sistemi şematik gösterimi

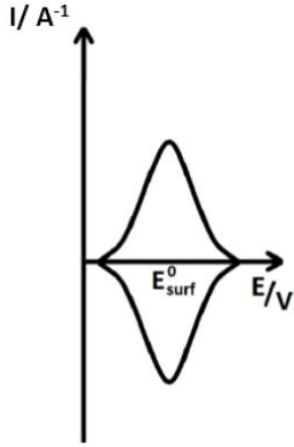
Genel olarak CV tekniğinde ölçüm başlangıç potansiyelinden katodik bölgenin maksimum potansiyeline daha sonra anodik bölgenin maksimum potansiyeline ulaştıktan sonra başlangıç potansiyeline dönmesiyle tamamlanmaktadır. Tarama işlemi sabit bir tarama hızında (scan rate) gerçekleşir ve birimi V/s^{-1} 'dir. Potansiyostat, referans elektrodu referans olarak potansiyeli çalışma elektroduna uygulamaktadır. Uygulanan potansiyel, çalışma elektrodu ve referans elektrot arasında sabit bir tarama hızında taranırken, çalışma elektrodu ve karşıt elektrot arasındaki şarj akışı (akım) değeri ölçülmektedir. Akım değeri, potansiyelin bir fonksiyonudur. CV grafikleri adsorpsiyon süreci, reaksiyon mekanizması ve reaksiyon hızı hakkında bilgi sağlamaktadır (Pletcher, 2009). Dönüşümlü voltametri, iyonların yer değiştirmesini ve difüzyon ana mekanizması olan kütle transferini sağlamak amacıyla güçlü iyonik sıvılar içerisinde gerçekleşmektedir (Cihangir, 2018).



Şekil 2.5. Dönüşümlü voltametri için potansiyel-zaman profili (Cihangir, 2018)



Şekil 2.6. Difüzyon kontrolü altında tersinir bir işlemin CV grafiği



Şekil 2.7. Difüzyon etkisi altında olmayan bir redoks çiftinin CV grafiği

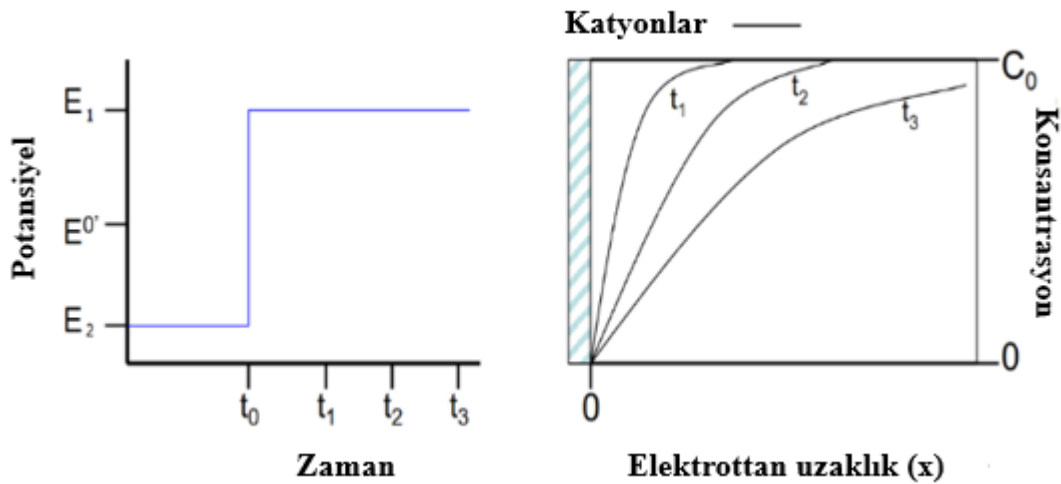
Şekil 2.7’de difüzyonun kontrol altında tutulduğu, çözünür bir türün elektron transfer sürecini gösteren tersinir işlemin CV grafiği verilmiştir. Tersinir CV grafiğinde deney için önceden belirlenmiş potansiyellere tarama işlemi yapılarak başlangıç noktasına geri dönmektedir. Katodik bölgede negatif akım uygulanır ve redüksiyon reaksiyonları gerçekleşmektedir. Anodik bölgede ise pozitif akım uygulanır ve oksidasyon reaksiyonları gerçekleşmektedir. Tez çalışmasında liç işlemi yapılacağı için anodik bölgedeki oksidasyon reaksiyonları önem taşımaktadır. CV deneyleri Gamry İnterface 1010E Potentiostat cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Belirli potansiyel aralıklarda CV grafikleri elde edilirken elektrot yüzeyleri deney esnasında gözlemlenerek kayıt altına alınmıştır. Çözelti ve karbonat için belirli kritik değer (elektrot yüzeyinden çıkan baloncuk veya elektrot üzerindeki karbonatın renk değiştirmesi) bulunduktan sonra, kritik değerde kronoamperometre deneyleri yapılmıştır.



Resim 2. 5. Gamry İnterface 1010E Potenstiostat Cihazı

2.6. Kronoamperometre

Kronoamperometre çeşitli amaçlar için gerçekleştirilen potansiyel adım deneylerinin alt sınıfıdır. Reaksiyon hızını, difüzyon katsayısının yanı sıra mevcut verimin hesaplanmasını sağlamaktadır. Kronoamperometre, çekirdeklenme sürecinin kantitatif analizi için güçlü bir yöntemdir. Bu yöntem kullanılarak çekirdeklenme ve büyüme mekanizması hakkında çeşitli bilgiler elde etmek mümkündür. Bir indirgenme reaksiyonu için, bir elektrot, başlangıç konsantrasyonu C_0 olan redoks çiftinin oksitlenmiş formunu içeren bir çözeltiye daldırıldığında, elektrot potansiyeli E^0 'dan daha pozitif olan E^1 'e, E^0 'den daha negatif olan E^2 'ye çıkarılacaktır. Ayrıca, türlerin elektrota akılarının sadece difüzyon ile kontrol edildiği varsayılmaktadır. Şekil 2.9'da temsil eden metal biriktirme işleminde, başlangıç zamanı t_0 , ilerleme süreleri ise t_1 , t_2 , t_3 vb. olarak gösterilmektedir. Metal biriktirme işleminde, Şekil 2.9'da görüldüğü üzere potansiyel E_2 'ye kaydırıldıktan sonra elektrodun çevresindeki metalik iyonlar hemen elektrot yüzeyine kaplanacaktır. Elektrot üzerinde biriktirme sırasında, metalik iyon konsantrasyonu, başlangıçtaki yığın konsantrasyonundan sıfıra indirilecektir, ve zaman arttıkça elektrottan belirli bir mesafede metalik iyonların konsantrasyon gradyanının bir azalmaya yol açmaktadır. Elektrot E_2 değerinde ne kadar uzun kalırsa, katyonların tükendiği bölge elektrottan o kadar uzaklaşır ve bu katman difüzyon katmanı olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 2.8. Potansiyel bir adım deneyi için zamanın bir fonksiyonu olarak konsantrasyon-mesafe profili (Cihangir, 2018)

Kronoamperometride akım, potansiyel palsın bir sonucu olarak zamana göre ölçülmektedir. Örneğin, kapasitif akımlar $e^{-t/RC}$ ile orantılıdır, bu nedenle kısa zaman uzunluklarında hakimdir ve daha uzun dilimlerinde difüzyon sınırlıdır. Faradik akım $t^{-1/2}$ ile orantılı olduğu için hakimdir. Faradik akım, difüzyon kontrollü bir sistemdeki konsantrasyonu gradyanı $\partial C_i / \partial x$ ile doğrudan ilişkidir. Nernst denkleminde göre, oksitlenmiş türlerin herhangi bir potansiyelde yüzde birini azaltmak için E^0 'dan 118 mV daha fazla negatif potansiyel değerine sahip olması gerekmektedir. Kronoamperometre deneyleri çoğunlukla tek adımda gerçekleştirilmektedir. Denklem 2.1'de verilen Cottrell denklemi, hem reaktifin hemde ürünün çözelti içinde çözünmediği tersinir bir elektron transfer işlemi için genellikle kronoamperometri ile uygulanmaktadır. Akım $t^{-1/2}$ ile orantılı olmalıdır. Bu veriler çözeltideki bir türün difüzyon katsayısını belirlemek için kullanılabilir.

$$i_t = \frac{nFAC_0D_0^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (2.1)$$

Denklem 2.1'de verilmekte olan D_0 sonsuz seyreltmede ki difüzyon sabitidir. Yürütülen tez çalışmasında, kronoamperometri tekniği metal biriktirme reaksiyonu yerine elektrot yüzeyindeki nadir toprak elementi karbonatlarının oksidasyon reaksiyonları için kullanılmıştır. CV grafiğinde gözlemlenen kritik değerde (karbonatın renk değiştirdiği değer) belirli bir süre tutulup üzerindeki akım değişimi, çözünme yorumları, elektrot yüzeyindeki karbonatın tepkisi vb. incelemeler yapılmıştır.

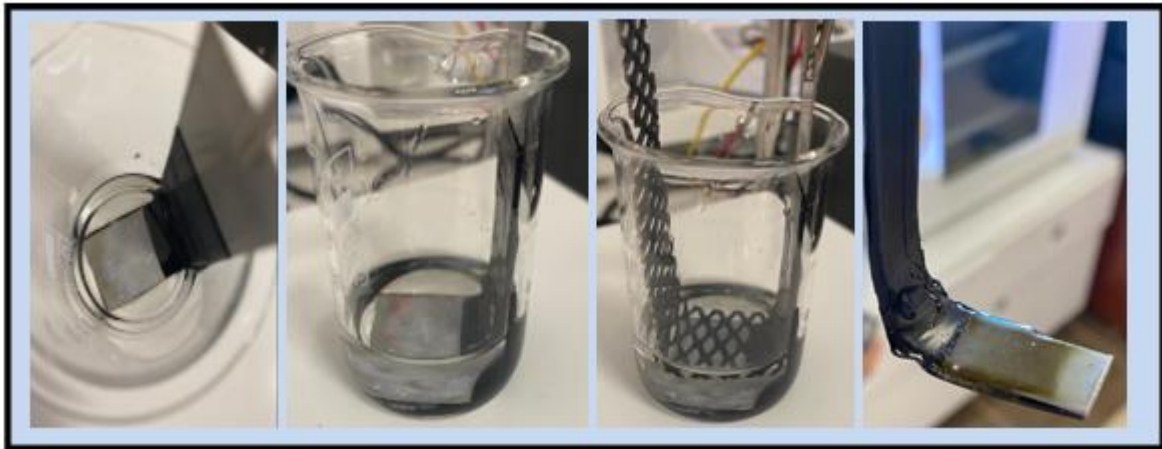
2.7. DC Güç Kaynağı

DC güç kaynağı, bir cihaza güç sağlamak için doğru akım veren güç kaynağı türüdür. DC güç kaynağının birincil işlevi, yüke güç sağlamak için kaynaktan gelen elektriği doğru gerilim ve akıma dönüştürmektedir. Programlanabilir DC güç kaynağı, çıkış gerilimi ve akımının ayarlanabildiği güç kaynağıdır. Yürütülen tez çalışmasında Keithly 2260B-800-2 model DC güç kaynağı kullanılmıştır. Güç kaynağı ile liç olacak nadir toprak element karbonatların çözünme aralığı deney başlatılmadan önce bulunmuştur. Deneyde çalışma elektrodu, piyasada mild steel olarak adlandırılan yumuşak çelik kullanılmıştır. Karşıt elektrot olarak iridyum kaplı titanyum ızgara elektrot kullanılmıştır. Yumuşak çelik üzerindeki toz renginin değiştiği voltaj değeri referans alınarak, deney Pulse Reverse cihazında

gerçekleştirilmiştir. Genel olarak 50-55 °C sıcaklıkta referans gerilim değeri aralığı bulunmuştur. Çözümleme işleminde kullanılacak elektrodun yumuşak çelik seçilmesinin sebebi ise en iyi renk değişimin bu elektrotta gözlemlenmesidir. DC kaynağı yardımıyla yapılan liç işleminde yumuşak çelik bu değerlerde çözelti içerisine iyon salınımı yapmaktadır, fakat esas çalışmada, çalışma elektrodu iridyum kaplı titanyum kullanılacağı için elektrottan salınım olmayacaktır. Bu yüzden bu işlem süresince bu parametre önemli olmadığı bilinmektedir. Çalışma elektrodu olarak titanyum, alüminyum ve platin elektrotlar denenmiş fakat verimli sonuçlar alınamamıştır.



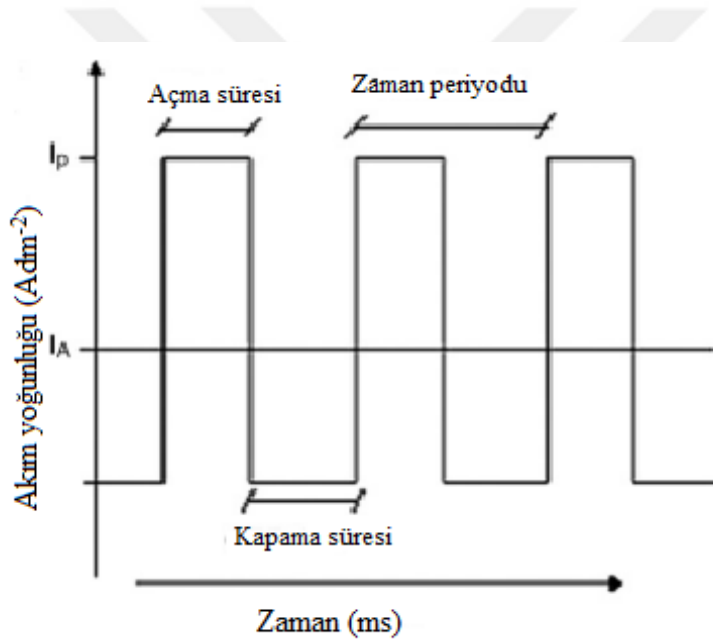
Resim 2. 6. Keithly DC güç kaynağı



Resim 2. 7. Yumuşak çelik üzerinde Nd karbonat hidratın DC ile potansiyel uygulamadan önce ve sonrası

2.5. Pals Akım Güç Kaynağı

Pals akım elektrodpozisyonunda (PED), potansiyel veya akım iki farklı değer arasında hızla değiştirilmektedir (Ghaemi ve Binder, 2002; Yin ve ark., 1996). Bunun sonucunda sıfır akımdan farklı, eşit genlik, süre ve polariteye sahip bir dizi pals ile sonuçlanmaktadır. Her pals, potansiyel veya akımın uygulandığı bir açma süresinden (T_{ON}) ve Şekil 2.10’da gösterildiği gibi sıfır akımın uygulandığı bir kapatma süresinden (T_{OFF}) oluşmaktadır.



Şekil 2.9. Tipik pals akım dalga formu

Pals genliğini ve genişliğini düzenleyerek biriken film bileşimini ve kalınlığını atomik bir düzende kontrol etmek mümkündür.

2.5.1. Pals dalga formu çeşitleri

Modern elektronik ve mikroişlemci, uygulanan akım dalga formunun programlama esnekliği sunmaktadır. Dalga formları iki gruptan oluşmaktadır. Bunlardan birincisi tüm

palsların tek yönde olduğu (polaritesi olmayan), ikinci ise anodik ve katodik palsların karıştırıldığı iki kutuplu olan dalga formlarıdır. Dalga formlarında birçok değişken vardır fakat dalga formunun karışıklığı ile değişken sayısı artmaktadır (Puippe ve Ibl, 1980). Değişkenlerin sayısının artması dalga formunun birikimi (elektrodepozisyon) nasıl etkilediğini anlamayı zorlaştırmaktadır (Chandrasekar ve Pushpavanam, 2008). Tipik dalga formları şunları içermektedir;

- i. Katodik pals ve ardından akımsız bir periyot (veya anodik pals)
- ii. Üst üste bindirilmiş modülasyonlu doğru akım (DC)
- iii. Çift yönlü pals
- iv. Pals üzerinde pals
- v. Katodik palslar ve ardından anodik palslar/ pals ters akım (PRC)
- vi. Yüksek frekanslı darbeye periyodik ters bindirme,
- vii. Değişimli sinüs dalgası palsları
- viii. Kare dalga palsları

Dalga formları arasında, kare dalga palsları geniş bir görev döngüsü aralığı avantajına sahiptir (Puippe ve Ibl, 1980).

2.5.2. Pals kavramları ve pals tersine çevirme teknikleri

Elektro kaplamada, işlem devam ederken katotun etrafında negatif yüklü bir tabaka oluşmaktadır. DC kullanıldığında, bu katman belirli bir kalınlığa kadar yüklenir ve iyonların kaplanacak yüzeye ulaşmasını engellemektedir. PED işleminde bu katmanın bir miktar boşalmasına neden olmak için çıktı periyodik olarak kapatılmaktadır. Bu iyonların katmandan kaplanacak yüzeye daha kolay geçişini sağlamaktadır (Chandrasekar ve Pushpavanam, 2008).

Banyoda ki yüksek akım yoğunluklu alanlar, düşük akım yoğunluklu alanlara göre iyonların daha fazla tükenmesine neden olmaktadır. T_{OFF} sırasında iyonlar banyodaki tükenmiş bölgelere göç eder. Pals T_{ON} olduğunda, yüzeye çökmek için daha eşit dağılmış iyonlar mevcut olacaktır. PC ve PRC tekniklerinin elektrodepozisyon üzerindeki etkileri literatürde özetlenmiştir (Kelly ve ark., 2000).

2.5.3. Pals ve ters pals tekniğinin avantajları

PED, difüzyon katmanındaki metal iyonlarını yalnızca T_{OFF} sırasında yenileyerek sınırlayıcı akım yoğunluğunu önemli ölçüde arttırırken, PRC tekniğinde bu sürekli olmaktadır. PED tekniği ile pals parametreleri değiştirilerek istenen bileşim, yapı, gözeneklilik ve hidrojen içeriğine sahip tortular elde edilebilmektedir (Chandrasekar ve Pushpavanam, 2008; Alfantazi ve ark., 1997). Pals ile kaplama katkı gereksinimlerini %50-60 oranında azaltmaktadır. PRC ile ihmal edilebilir katkı tüketimi ile banyo stabilitesini ve verimliliğini arttırmaktadır (Tang, 2007). PRC, akımın tersine çevrilmesi sırasında yüksek akım yoğunluklu alanlarda oluşan kalınlıkları ortadan kaldırır ve gözenekler alt tabakaya ulaşmadan adım kapsamını iyileştirmektedir.

2.5.4. Pals ve ters pals akımı parametreleri

Geleneksel DC kaplamada, değiştirilebilen tek parametre akım yoğunluğudur (I). PED tekniğinde ise çalışma zamanı (T_{ON}), çalışma dışı (T_{OFF}) ve tepe (pik) akım yoğunluğu (IP) gibi üç bağımsız değişken bulunmaktadır. PC tekniğinde görev döngüsü (γ), bir döngünün toplam süresinin yüzdesine karşılık gelir ve şu şekilde verilmektedir (Beattie ve Dahn, 2003):

$$\gamma = \frac{T_{on}}{T_{on} + T_{off}} = T_{onf} \quad (2.2)$$

Denklem 2.3’de f , döngü süresinin (T) karşılıklılığı olarak tanımlanan frekanstır.

$$f = \frac{1}{T_{on} + T_{off}} = \frac{1}{T} \quad (2.3)$$

Uygulamada, pals kaplama genellikle %5 veya daha fazla bir görev döngüsünü ve saniyeden milisaniyeye T_{ON} ‘u içermektedir. Pals kaplamada akım yoğunluğu (I) şu şekilde tanımlanır (Puipe ve Ibl, 1980) :

$$I_A = \text{Akım piki (I}_p\text{)} \times \text{döngü görevi } (\gamma) \quad (2.4)$$

PRC tekniği durumunda ortalama akım (I_A) aşağıda ki gibidir (Grimmett ve ark., 1993):

$$I_A = \frac{I_C T_C - I_{AA} T_{AA}}{T_{AA} + T_C} \quad (2.5)$$

PRC, görev döngüsü (γ') aşağıdaki gibi verilmiştir:

$$\gamma' = \frac{T_C}{T_{AA} + T_C} \quad ; \quad T_{AA} = T_C \quad (2.6)$$

Yukarıda belirtilen denklemlerde I_C , katodik akım yoğunluğu, I_A , anodik akım yoğunluğu, T_{AA} , anodik (ters) zaman ve T_C katodik ileri zamandır. PRC tekniğinin verimliliği her zaman PC tekniğinin verimliliğinden düşüktür (Yin ve ark., 1996). Yapılan tez çalışmasında PCR tekniği ile elektro kaplama değil, liç işlemi yapılacaktır. Çalışmadaki amaç akım yoğunluğunu önleyerek çözünme işleminin daha verimli hale gelmesidir.

2.6. ICP-MS

İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi (ICP MS), numuneyi iyonize etmek için indüktif olarak eşleştirilmiş bir plazma kullanan bir tür kütle spektrometrisidir. Numuneyi atomize eder ve daha sonra tespit edilen atomik ve küçük atomlu iyonlar oluşturmaktadır. Sıvı numunelerdeki metalleri ve birkaç metal olmayanı çok düşük konsantrasyonlarda tespit etme yeteneği ile bilinir ve kullanılır. Aynı elementin farklı izotoplarını tespit edebilir, bu da onu izotopik etiketlemede çok yönlü bir araç haline getirir. ICP-MS, bu analitik işlemlerin geekleştirildiği sistemlerdir. Çalışma prensibi, Kuadrupol ICP-MS altı kısımdan oluşmaktadır: dedektör, indüktif olarak eşleştirilmiş plazma, iyon optiği, numune yerleştirme sistemi, arayüz ve kütle analizörüdür. Sıvı numuneler önce numune yerleştirme sisteminde nebulize edilir ve ardından argon plazmasına aktarılan ince bir aerosol oluşturulmaktadır. Yüksek sıcaklıktaki plazma, numuneyi atomize eder ve sonrasında iyonize eder. Daha sonra arayüz bölgesinden ekstrakte edilen iyonlar üretilir ve iyon optiği adı verilen bir dizi elektrostatik lense aktarılır. İyon optiği, iyon ışınını dört kutuplu analizörüne odaklar ve yönlendirir. Kütle analizörü iyonları kütle-yük oranlarına (m/z) göre ayırır ve bu iyonlar dedektörde ölçülür (URL-11,

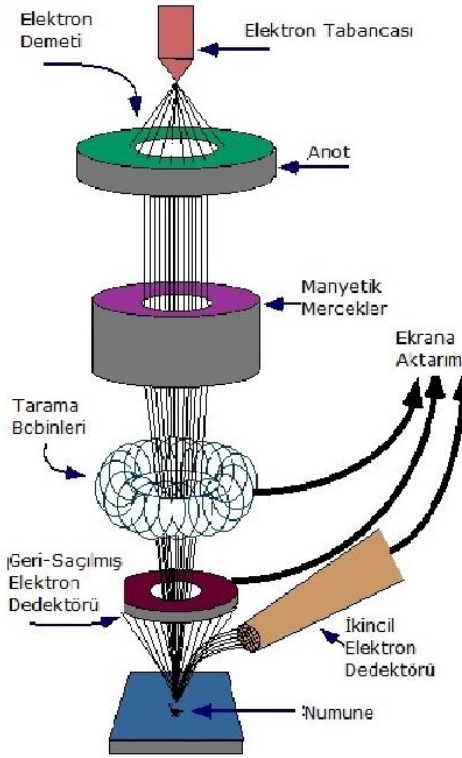
2016). DES sıvıları içerisinde liç edilen nadir toprak elementleri karbonatlarının çözünme oranları Adıyaman Üniversitesi'nde bulunan Perkin Elmer & Nexion 350X marka ICP-MS cihazında ölçülmüştür.



Resim 2. 8. Perkin Elmer & Nexion 350X marka ICP-MS Cihazı

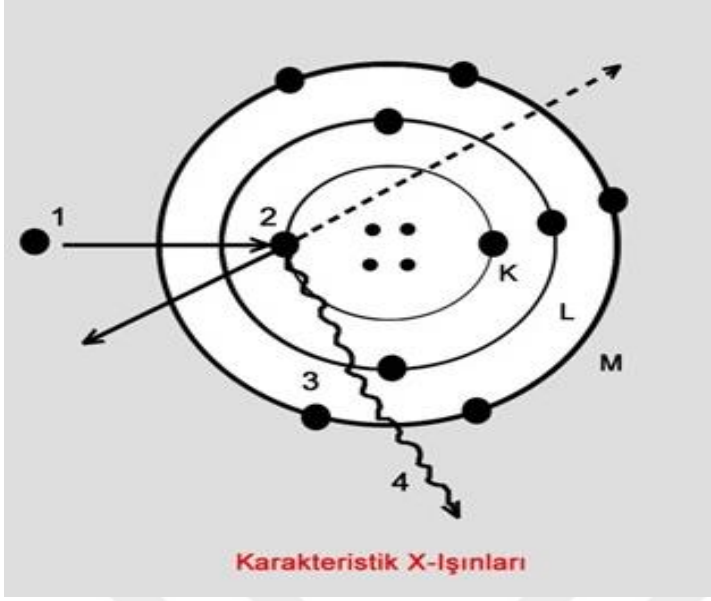
2.7.SEM-EDS Analiz Ölçümü

Taramalı Elektron Mikrosbu (SEM), elektron demetinin malzeme yüzeyine odaklanması ile malzemenin yüzeyini taranması sonucunda görüntü elde edilmesini sağlayan analiz cihazıdır. İncelenecek numune SEM cihazına yerleştirildikten sonra ortam vakuma alınmaktadır ve elektron tabancasından üretilen elektron numune üzerine gönderilmektedir. Vakum altına alınmasının amacı gönderilen elektronların saçılmadan numune yüzeyine gitmesini sağlamaktır. SEM cihazında bulunan manyetik mercekler yardımıyla elektronların odaklanmasına yardımcı olmaktadır. Diyafram açıklığı odak uzunluğunu ayarlama da ki en önemli kısımdır. Numune yüzeyi ile etkileşime girdikten sonra saçılan elektronlar dedektör tarafından toplanır ve görüntü elde edilmektedir (URL-12, 2014).



Şekil 2.10. SEM çalışma prensibi (URL-12, 2014)

EDS analizi genellikle SEM ve TEM cihazları ile birlikte kullanılmaktadır. Numune üzerinde bulunan elementel kompozisyonu tanımlamak için kullanılan bir yöntemdir. Numune üzerine taramalı elektron mikroskobu elektron demeti gönderilerek analiz yapılmaktadır. Cisim üzerine gönderilen yüksek enerjili elektronlar numuneden elektron koparmaktadır. Elektronlar iç yörüngelerinden kopmuş iseler dış yörüngedeki elektronlar iç yörüngelere geçerler. Dış yörüngede bulunan yüksek enerjili elektron fazla olan enerjisini ışıma yaparak kaybeder ve X-ışını olarak çıkmaktadır. Açığa çıkan X-ışınları elektron alıcılar tarafından algılanmaktadırlar. Elde edilen veriler bilgisayar monitöründe pikler oluşturularak elementel analiz yapılmış olur.



Şekil 2.11. Elektron sıçraması ve X-Işını oluşumu

Bu çalışma esnasında kronoamperometre analizinden sonra yumuşak çelik elektrot üzerinde farklılaşan/türleşen Nd karbonat hidrat tozunun karakteristik özelliği Hitachi SU3500 marka SEM-EDS cihazı ile analiz yapılmıştır.



Resim 2. 9. Hitachi SU3500 marka SEM-EDS cihazı

2.8. XRD Analiz Ölçümü

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırma esasına dayanır. Her bir kırınım profilleri bir kristal fazı tanımlamaktadır (URL-13, 2018). X ışınının meydana gelmesi atomik bir olaydır. X-ışınları havası boşaltılmış bir tüp içinde ısıtılan katottan çıkan elektronların anodo çarpmasıyla elde edilirler. Tez çalışmasında kronoamperometre deneyi sonrasında yumuşak elektrot üzerinde farklılaşan/türleşen Sm karbonat hidrat tozlarının karakteristik özelliğinin analizi için Rigaku MiniFlex-600 marka XRD cihazı kullanılmıştır.



Resim 2. 10. Rigaku MiniFlex-600 XRD Cihazı

2.9. Kullanılan Diğer Materyaller

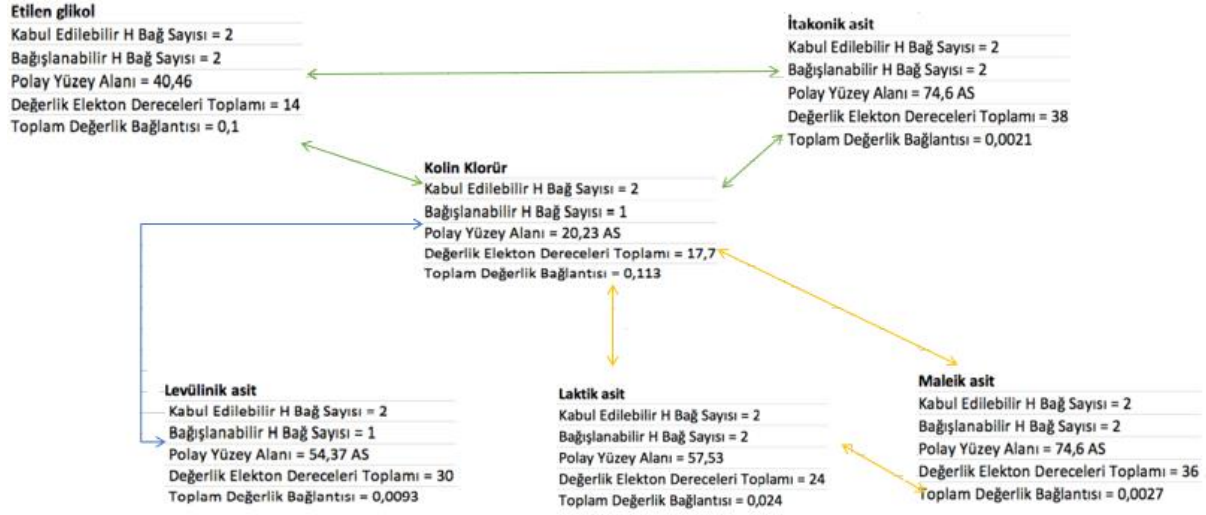
Çalışma esnasında yardımcı materyallerden yararlanılmıştır. Hassas terazi (A&D GH-252) ile kimyasalların tartımı işlemleri için gerçekleştirilmiştir. Manyetik karıştırıcı (STUART US-152) DES çözeltilerine sıcaklık ile karıştırma imkanı sunarak homojen bir yapı elde edilene kadar karıştırılmıştır. Manyetik balık, hem çözeltinin karışmasında hem de karbonatların liç edilmesi deneyinde kullanılmıştır. CV, Kronoamperometre ve DC deneyleri esnasında platin, yumuşak çelik, iridyum kaplı titanyum ve gümüş tel elektrotları kullanılmıştır. Beher, saç kurutma makinesi, tartım kabı, tartım kaşığı, mikropipet ve saf su çalışma sırasında kullanılan diğer yardımcı materyallerdir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

3.1. Derin Ötektik Çözeltilerinin Komponentlerinin Belirlenmesi

DES bileşenlerinin veya DES bileşenlerine katılan NTE karbonatlarını çözme yeteneğini arttıracak bileşenlerin seçim yöntemine önceden değinilmiştir. Yapılan literatür taramasında DES'lerin oksit metal formu veya farklı mineralleri çözdüğünü bilinmektedir (Abbott ve ark., 2006; Abbott ve ark., 2011). Farklı literatür taramaları yaparken farklı grupların üzerinde durarak belirttiği temel noktaların önemi fark edilmiş olunmakla birlikte bunlardan en kritik olanı karbonat yüzeylerinin çözünmesi veya kompleksleşmesi sürecinin hidrojen bağı kabul eden molekül ile bağ yaparak DES'i oluşturan hidrojen bağı donörünün proton mevcudiyetine bağlı olacağı (Entezari-Zarandi ve Larachi, 2019) ve bu nedenle doğru seçilen DES çözeltileri ile bu özelliği kazandırmanın mümkün olabileceğidir. Aslında hiçbir çalışmada yalın olarak değerlendirilip bilimsel olarak ele alınmamıştır. Ancak literatür tarandığında yürütülmüş çalışmaların bir kısmının sonuç ve tartışma bölümlerinde bu bulguya değinilmiştir ve hidrojen bağı yapabilme yeteneği çalışmanın bileşen seçiminde baz alınan kriterlerden biri olmuştur. DES seçiminde ki diğer bir kritik nokta ise bir DES sistemindeki serbest olmayan bağlanmış H bağlarını serbest hale getirmek için belirli eklenti kimyasalları ile supramoleküler kompleksler oluşturmaktır ki bu amaç ile yapılan bir çalışmada kolin klorür ve gliserol ile elde edilen DES sistemine alüminyum klorür karıştırılmış ve sistemin artan serbest H bağ sayısı ile lignin fraksiyonlama verimliliği 30 kat arttırılmıştır. Her ne kadar bu çalışmadaki amaç lignin prosesi olmasa da H bağlarının sistemde ayrılarak bağ yapmaya hazır hale getirilebilmesi NTE'lerin karbonat yapılarından ayrışması sırasında etkin rol oynayacak olduğundan çalışma amacı açısından önem arz etmektedir. NTE karbonatlarını çözmek için hazırlanan DES çözeltilerinin bileşenleri Tablo 3.1'de verilmiş olup DES çözeltisini oluşturan bu bileşenler ChemCad Perkin Elmer programı içinde çizilerek molekül özellikleri hesaplandığında karşımıza Şekil 3.1'deki veriler çıkmaktadır. Bu verilerin kısa bir analizi yapıldığında ve moleküllerin polar yüzey alanları arttığında genel olarak moleküllerin toplam valans elektron bağlanma eğilimleri düşmektedir. Benzer şekilde moleküllerin hidrojen bağ donörlük ve hidrojen bağ kabul oranları arttığında yayınlarda da görüleceği üzere liç performansları artmaktadır. Bu durum ayrıca lignin fraksiyonlama verim artışı amacı ile yürütülen çalışmada da görülmektedir (Zhang ve ark., 2018). Yapılan araştırmalarda toplam valans bağlanabilirlik indisi, moleküler bağlanabilirlik

indisi ile doğrudan ilişkili olduğu L. B. Kier and L. H. Hall tarafından sunulan teori ile belirtilmiş ve bir sistem oluşturmak için karışımı yapılacak olan moleküllerin birbirine nispeten çok uzak olmayan toplam valans bağlanabilirlik indisi değerlerine sahip olmasının önemli olduğu görülmüştür (Kier ve Hall, 1986; Hall ve Kier, 2001; Mozrzymas, 2017).

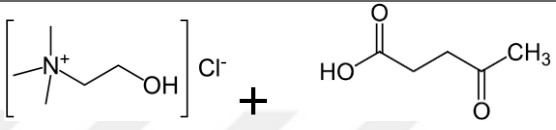
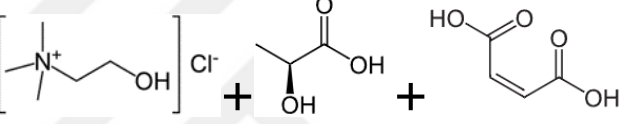
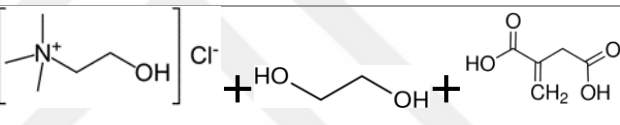


Şekil 3.1. ChemCad Pelkin Elmer programından alınan bileşik bilgileri (120Z483 numaralı TÜBİTAK 1001 Projesi yürütücüsünün izni ile paylaşılmıştır)

Nitekim bu durum sunulan örnek çalışmaların yürütülen tez analizlerinde de ortaya çıkmış, kolin klorür, etilen glikol ve itakonik asit arasından oluşturulan DES çözeltisinin kullanılacak derecede viskoz olarak (40-60 cP) ortaya çıktığı ve bu üç sıvının moleküler toplam valans bağlanabilirlik indisleri sırası ile 0,113, 0,1, 0,0021 değerlerinde olduğu hesaplanmıştır. Yani kolin klorür ile etilen glikol bağlanabilirlik indislerinin yaklaşık aynı olduğu görülmüştür. İtikonik asitin sıvıda bulunan diğer moleküllerin bağlanabilirlik indisi arasında ise 47 kat fark olduğu görülmektedir. Kolin klorür ve etilen glikol DES çözeltisinin 55±5 °C sıcaklıktaki viskozitesi yaklaşık 10-20 mPa.s (1 mPa.s = 1 cP) olarak bilinmektedir (Gajardo-Parra ve ark., 2020). İtikonik asitin bağlanma indisinin çözeltiyi oluşturan diğer moleküllerin bağlanma indisinden uzak olması viskozitesini arttırmıştır. DES çözeltisini oluşturan bireysel moleküllerin toplam valans bağlanabilirlik indisleri arasında ki fark arttıkça oluşturdıkları çözeltilerin viskoziteleri artmaktadır. Bu çalışma boyunca çok viskoz olan çözeltilerden kaçınmaya çalışırken aynı zamanda literatürde hidrojen bağ donör eğilimi yüksek olarak

verilmiş bileşenler ile hazırlanmış farklı DES çözeltileri Tablo 3.1’de gösterildiği bileşimlerde belirlenmiştir. Bu çözelti bileşimlerinin olabildiğince şeffaf olması hem DES çözelti oluşturma amacı için gerekli olup hemde özellikle elektrokimyasal analiz aşamasında yapılacak olan görsel izleme (gaz çıkışı vb.) durumları açısından önem arz etmektedir.

Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan derin ötektik sıvı bileşenleri

ÇÖZELTİ	MOLAR KARIŞIM	BİLEŞENLERİ
Kolin Klorür: Levülinik Asit (A1)	1:3	
Kolin Klorür: Laktik Asit: Maleik Asit (A2)	1:2:1	
Kolin Klorür: Etilen Glykol: İtakonik asit (A3)	1:4:1	

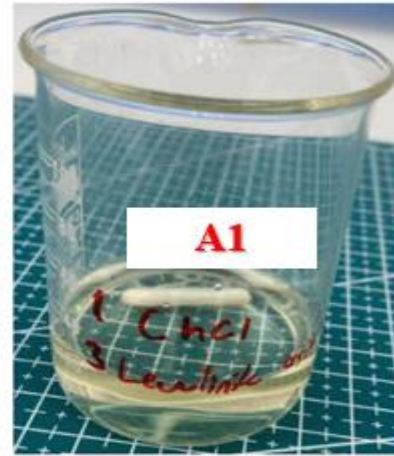
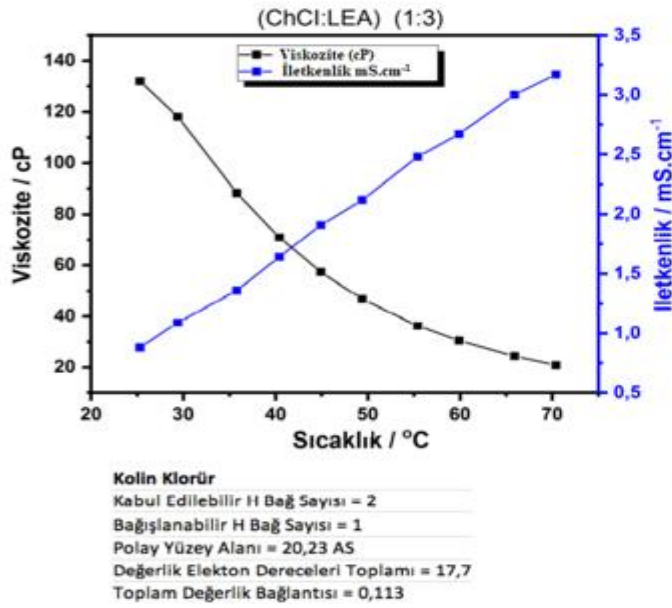
3.2. Derin Ötektik Sıvıların Fiziksel Özellik Analizleri

Tez çalışmasında DES’lerin fiziksel özellikleri belirlemek amacıyla viskozite ve iletkenlik analizleri yapılmıştır.

3.2.1. Viskozite ve iletkenlik analizleri

Her bir DES çözeltisi için viskozite sıcaklık değişimi ve sıcaklık iletkenlik değişimi olmak üzere iki farklı veri set toplanmış daha sonra elde edilen veriler birleştirilerek sıcaklık ile değişen viskozite ve iletkenlik grafikleri hazırlanmıştır. Verilerin analizi kısmında iletkenlik ve viskozite değerinin endüstride de fizibilite ve uygulanabilirlik açısından kabul görmüş makul sıcaklık değeri olan 55±5 °C deki değerleri ile oda sıcaklığındaki değerleri karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada seçilen DES çözeltilerinin bileşimleri belirtildiği üzere gelişi güzel seçilmemiş olduğu görülmektedir. Levulinik asit daha önce floresan lambalarda bulunan Y ve Eu

elementlerinin çözelti içine salınması yani kompleks elemental liç prosesinde kullanılmış olup amaçladığımız çalışmada bastnazit mineralinin temel bileşenleri olan nadir toprak elementi karbonat hidratlarının çözelti içine elemental liç prosesi için de denenmesi uygun görülmüştür. A1 DES çözeltisi için (Pateli ve ark., 2020) katı toz formda kolin klorür, katı toz formda levülinik asit, molar 1:3 oranında beher içine eklendikten sonra 70 °C sıcaklıkta, 6 saat boyunca homojen çözelti oluşturmak için manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak bekletilmiştir. Karışım sonucunda Şekil 3.2’de gösterildiği gibi şeffaf/homojen DES çözeltisi elde edilmiştir.

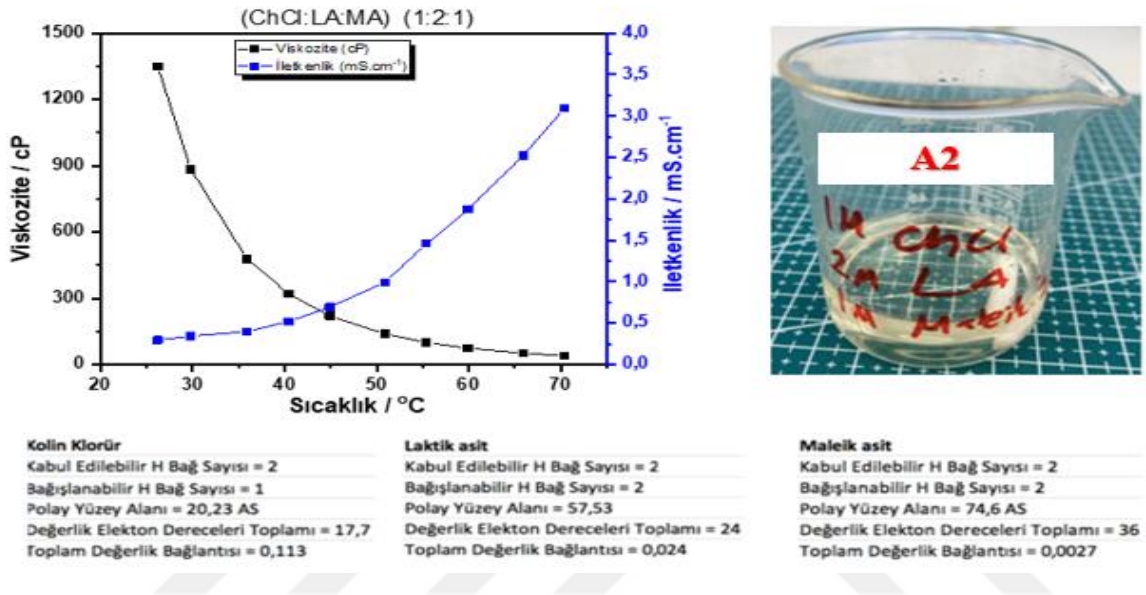


Levülinik asit
Kabul Edilebilir H Bağ Sayısı = 2
Bağışlanabilir H Bağ Sayısı = 1
Polay Yüzey Alanı = 54,37 AS
Değerlik Elekon Dereceleri Toplamı = 30
Toplam Değerlik Bağlantısı = 0,0093

Şekil 3.2. A1 olarak kodlanmış Kolin klorür: Levülinik asit (ChCl:LevA) karışımı ile hazırlanmış derin ötektik sıvısının sıcaklığa bağlı viskozite ve iletkenlik değişim grafiği, moleküllerin ChemCad ile hesaplanmış moleküler özellikleri (120Z483 numaralı TÜBİTAK 1001 Projesi yürütücüsünün izni ile paylaşılmıştır)

Hazırlanan çözeltinin viskozitesi 50 °C sıcaklıkta 48 cP ve iletkenliği 2.25 mS.cm⁻¹ olarak bulunmuş olup 25 °C oda şartları ile kıyaslandığında hem viskozite hemde iletkenlik değerlerinde yaklaşık 3 kat değişim kaydedilmiştir. Çözelti analizi sonucu elde edilen viskozite ve iletkenlik değerlerinin daha da iyileştirmek amacı ile ChCl bazlı DES sistemine etilen glikol eklemesi yapılarak üçlü (ternary) bileşim şekline dönüştürülmesi de ayrıca kullanılan sıvılar arasındadır. DES’lerin çıkış temelinin oluşturan geleneksel kuvarterner molekül üzerinde hidrojen bağ transferine dayanan bir sistemde denemesini yapmak için A2 DES formülasyonun

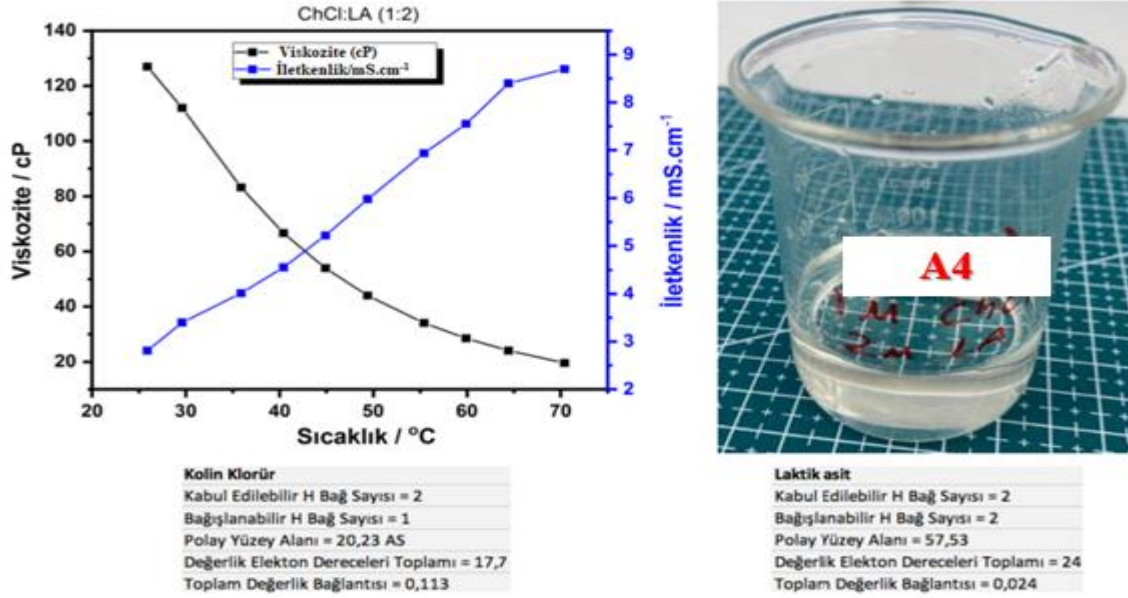
denemesine karar verilmiştir. A2 DES çözeltisi için katı toz formda kolin klorür, katı toz formda laktik asit ve katı toz formda maleik asit, molar 1:2:1 oranında beher içine eklenmiş ve 65 °C sıcaklıkta, 8 saat boyunca homojen çözelti oluşturmak için manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak bekletilmiştir. Karışım sonucunda Şekil 3.3'de gösterildiği gibi şeffaf/homojen DES çözeltisi elde edilmiştir.



Şekil 3.3. A2 olarak kodlanmış Kolin klorür: Laktik asit: Maleik asit (ChCl:LA:MA) karışımı ile hazırlanmış derin ötektik sıvısının sıcaklığa bağlı viskozite ve iletkenlik değişim grafiği, moleküllerin ChemCad ile hesaplanmış moleküler özellikleri (120Z483 numaralı TÜBİTAK 1001 Projesi yürütücüsünün izni ile paylaşılmıştır)

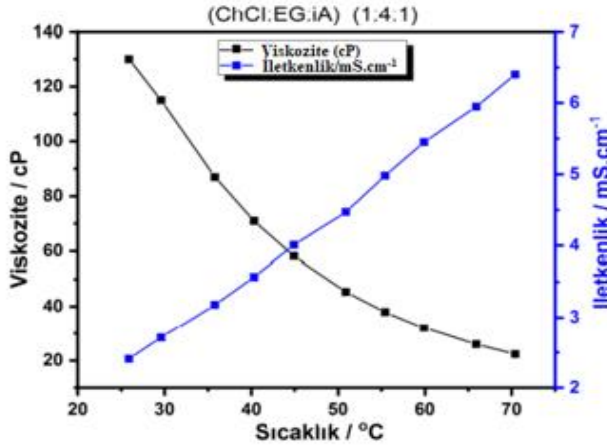
A2 çözeltisi, önceden denenmiş ve analizi yapılmış DES çözeltilerine göre üstün özellikler ortaya çıkarmıştır. Kolin klorür: Laktik asit (ChCl:LA) bileşenli 1:2 molar oranlarındaki çözeltisi incelendiğinde bu çözeltiye sadece ek olarak 1 molar Maleik asit eklenmiş yani çözelti Kolin klorür: Laktik asit: Maleik asit (ChCl:LA:MA) bileşenlerinin molar oranda 1:2:1 oranında karıştırılması ile elde edilmiştir. ChCl:LA çözeltisinin 50 °C sıcaklıkta viskozitesi yaklaşık olarak 45 cP, iletkenliği ise 6 mS.cm⁻¹ olarak ölçülmüş iken A2 çözeltisinin 50 °C sıcaklıkta viskozitesi yaklaşık 150 cP, iletkenliği ise 1 mS.cm⁻¹ olarak ölçülmüştür yani A2 çözeltisi ChCl:LA çözeltisinden yaklaşık 3 kat daha viskoz ve yaklaşık 6 kat daha iletkenliği düşük çıkmıştır. Bu çözeltiyi viskozitenin getirdiği negatif etkilerden kurtarmak için ~60 °C

sıcaklık da kullanmanın daha uygun olacağı tespit edilmiştir. Bunun nedeni 60°C sıcaklıkta viskozite 50 cP değerinde iletkenlik ise 1.9 mS.cm⁻¹ civarlarında ölçülmüştür.



Şekil 3.4. A4 olarak kodlanmış Kolin klorür: Laktik asit (ChCl:LA) karışımı ile hazırlanmış derin ötektik sıvısının sıcaklığa bağlı viskozite ve iletkenlik değişim grafiği, moleküllerin ChemCad ile hesaplanmış moleküler özellikleri (120Z483 numaralı TÜBİTAK 1001 Projesi yürütücüsünün izni ile paylaşılmıştır)

Literatür taranması yapılırken, mantar türlerinin salgıladığı asitler kullanılarak monazit mineralinden biyoliç ile organik çözeltilerden liç çözeltisi içine nadir toprak elementlerinin alınmasının çalışıldığı bir yayında mantarın salgıladığı asitlerden olan itakonik asitin liç prosesinde efektif olarak rol aldığı belirtilmiştir (Brisson ve ark., 2016). Bu nedenle itakonik içeren derin ötektik sistemi hazırlanmasına karar verilmiştir. A3 DES çözeltisi için katı formda kolin klorür, sıvı formda etilen glikol ve katı toz formda itakonik asit, molar 1:4:1 oranında beher içine eklenmiş ve 65 °C sıcaklıkta, 7 saat boyunca homojen çözelti oluşturmak için manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak bekletilmiştir ve Şekil 3.5’ de gösterildiği gibi şeffaf/homojen DES çözeltisi elde edilmiştir.



Kolin Klorür

Kabul Edilebilir H Bağ Sayısı = 2
 Bağışlanabilir H Bağ Sayısı = 1
 Polay Yüzey Alanı = 20,23 AS
 Değerlik Elektron Dereceleri Toplamı = 17,7
 Toplam Değerlik Bağlantısı = 0,113

Etilen glikol

Kabul Edilebilir H Bağ Sayısı = 2
 Bağışlanabilir H Bağ Sayısı = 2
 Polay Yüzey Alanı = 40,46
 Değerlik Elektron Dereceleri Toplamı = 14
 Toplam Değerlik Bağlantısı = 0,1

İtikonik asit

Kabul Edilebilir H Bağ Sayısı = 2
 Bağışlanabilir H Bağ Sayısı = 2
 Polay Yüzey Alanı = 74,6 AS
 Değerlik Elektron Dereceleri Toplamı = 38
 Toplam Değerlik Bağlantısı = 0,0021

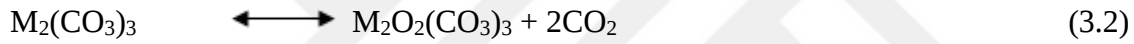
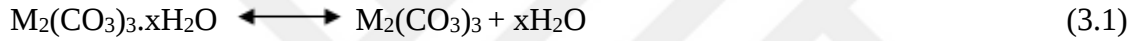
Şekil 3.5. A3 olarak kodlanmış Kolin klorür: Etilen glikol: İtikonik asit (ChCl:EG:IA) karışımı ile hazırlanmış derin ötektik sıvısının sıcaklığa bağlı viskozite ve iletkenlik değişim grafiği, moleküllerin ChemCad ile hesaplanmış moleküler özellikleri (120Z483 numaralı TÜBİTAK 1001 Projesi yürütücüsünün izni ile paylaşılmıştır)

Bu DES çözeltisinin yapılan analizlerinde 50 °C’ de viskozite değeri 50 cP, iletkenlik değerinin ise 4.5 mS.cm⁻¹ olarak ölçülmüş olup viskozite ve iletkenlik açısından ileriki basamaklarda elektrokimyasal testlerin olumlu olması halinde yürütülen tez çalışmasında kullanılıp kullanılmayacağı analiz edilecektir.

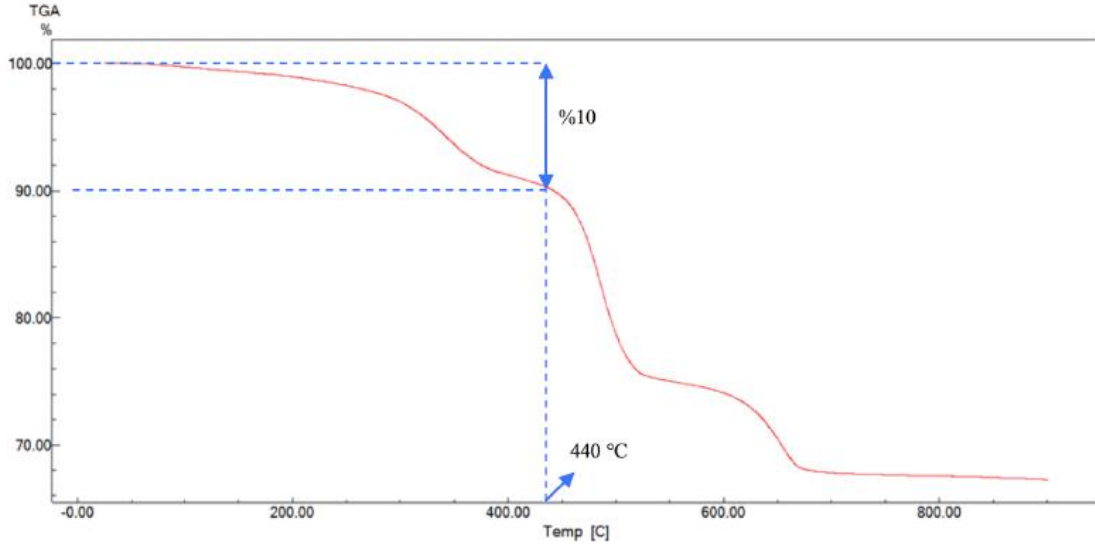
3.3. TGA Analizleri

Derin ötektik çözelti ile bireysel liç prosesine başlamadan önce her bir elemente ait deneysel verilerin derişim (ppm/ppb) düzeyinde değerlendirilebilmesi için temin edilen nadir toprak elementi karbonatları olan neodimyum (III) karbonat hidrat ve samaryum (III) karbonat hidrat içerisindeki mevcut su miktarlarının belirlenmesi için termogravimetrik analizler (TGA) analizleri yapıldı. TGA analizi 10 °C.dk⁻¹ ısıtma hızında 25 °C sıcaklığından 900 °C sıcaklığa kadar yüksek saflıkta azot gazı altında gerçekleştirildi. Elde edilen termal bozunma eğrilerine göre üç aşamalı ayrışma olduğu literatürde verildiği gibi teyit edilmiş olup ilk aşama olan ~400

°C sıcaklık değerlerinde sistem içinde ki su tamamen kaybolmaktadır. Sıcaklığın bu kadar yüksek olmasının temel sebebi bileşim içine verilen $x.H_2O$ değerinin kristal yapıdaki su miktarında kapsamasıdır. Kaybolan miktar standart içerisindeki % hidrat miktar kaybını vermektedir. Yapılan çalışmalar da nadir toprak elementi karbonatlarının birincil/ana dehidrasyon sıcaklığının 100 °C sıcaklıklarda olduğu ancak yapıdaki kristal suyun ve/veya yapıda bulunan ek su moleküllerinin 200 °C ile 500 °C arasında ortadan kaybolarak karbonat ayrışmalarının bu sıcaklıklardan sonra başladığı rapor edilmiştir (Foger ve ark., 1992; Lin ve ark., 2015). NTE karbonatlarının parçalanması genel olarak Denklem 3.1 ile Denklem 3.3 arasında verilen reaksiyonlar ile gerçekleşmektedir ve NTE hidrat karbonatları NTE karbonatların su ile birleşmiş formu olup genellikle $M_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$ şeklinde formülize edilirken buradaki "M" Ce, La, Sm, vb. nadir toprak elementlerini simgelemektedir (Kim ve ark., 2018).

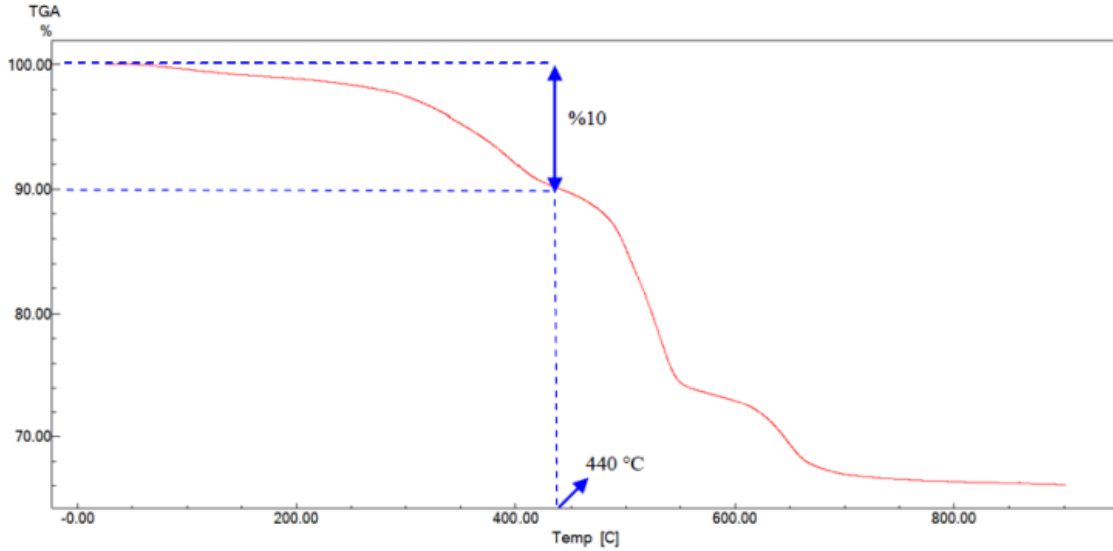


Bu bilgiler ışığında Sigma Aldrich ürünü olan (Alfa Easer) neodimyum (III) karbonat hidrat ve samaryum (III) karbonat hidrat bileşimlerinin TGA analizleri yapılmıştır.



Şekil 3.6. $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ nadir toprak elementine ait TGA analizi grafiği (120Z483 numaralı TÜBİTAK 1001 Projesi yürütücüsünün izni ile paylaşılmıştır)

Şekil 3.6’da gösterildiği gibi $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ait TGA verisinde 25 °C sıcaklığından ~425°C sıcaklığına kadar ~%10 civarında hidrat kaybı ortaya çıkmıştır. ~425 °C ‘den sonra karbonat ayrışması olan Denklem 3.2 adımı gerçekleşmektedir.



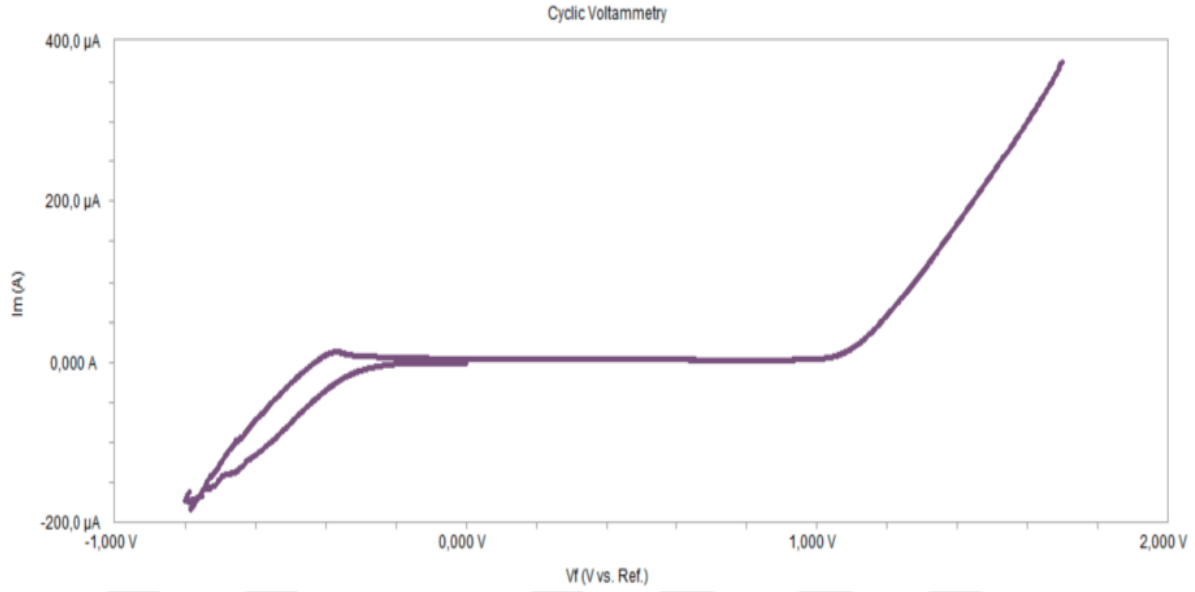
Şekil 3.7. $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ nadir toprak elementine ait TGA analizi grafiği (120Z483 numaralı TÜBİTAK 1001 Projesi yürütücüsünün izni ile paylaşılmıştır)

Şekil 3.7’de gösterildiği gibi $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ait TGA verisinde 25 °C sıcaklığından ~440 °C sıcaklığına kadar ~%10 civarında hidrat kaybı ortaya çıkmıştır. ~440 °C ‘den sonra karbonat ayrışması olan Denklem 3.2 adımı gerçekleşmektedir.

3.4. Dönüşümlü Voltametri ile Derin Ötektik Sıvıların Limit Belirlenme Analizleri

Hazırlanmış derin ötektik sıvıların yalın hallerinin bir başka deyişle içerilerine herhangi bir NTE karbonatı karıştırılmamış sıvıların potansiyostat ile voltametrik pencere taraması yapıldı. DES’lerin geniş bir toplam tarama penceresi (~2,5 V) aralıklarında verdiği tepkiler ve çözelti dayanımı (oldukça elektronegatif veya pozitif potansiyellerde dekompozisyona uğramaması) gözlemlendi. CV analizinden elde edilen sonuçlar hazırlanan her bir DES çözeltisinin negatif ve pozitif potansiyellerde ulaştığı minimum negatif ve maksimum pozitif değerleri gözlemlenmiş ayrıca faradik akımın gözlemlendiği potansiyeller tespit edilmiştir. 55±5 °C sıcaklıkta ki CV deneylerinde 0,0176 cm² yüzey alanına sahip platin (Pt) disk çalışma elektrodu, 8 cm² yüzey alanına sahip kare Pt kare karşıt elektrot ve referans elektrot olarak da gümüş tel kullanılmıştır. Deneyler 20 mV.s⁻¹ tarama hızında gerçekleşmiştir.

A1 DES sisteminde kullanılan elektrolit katı kristalize toz formda 1 molar kolin klorür (ChCl) ve sıvı formda 3 molar levülinik asit (LevA) bileşenlerinin beher içerisine katılarak ve karışımın 70 °C sıcaklıkta 7 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılması ile oluşan endotermik reaksiyon zincirleri sonucunda saf şeffaf sıvı formda elde edilmiştir. Şekil 3.8’de dönüşümlü voltametre ile elektrokimyasal pencere genişliği taraması yapılan işlemde potansiyel tarama 0 V dan önce -0.8 V değerine daha sonra 1.8 V değerine giderek gerçekleştirildi.

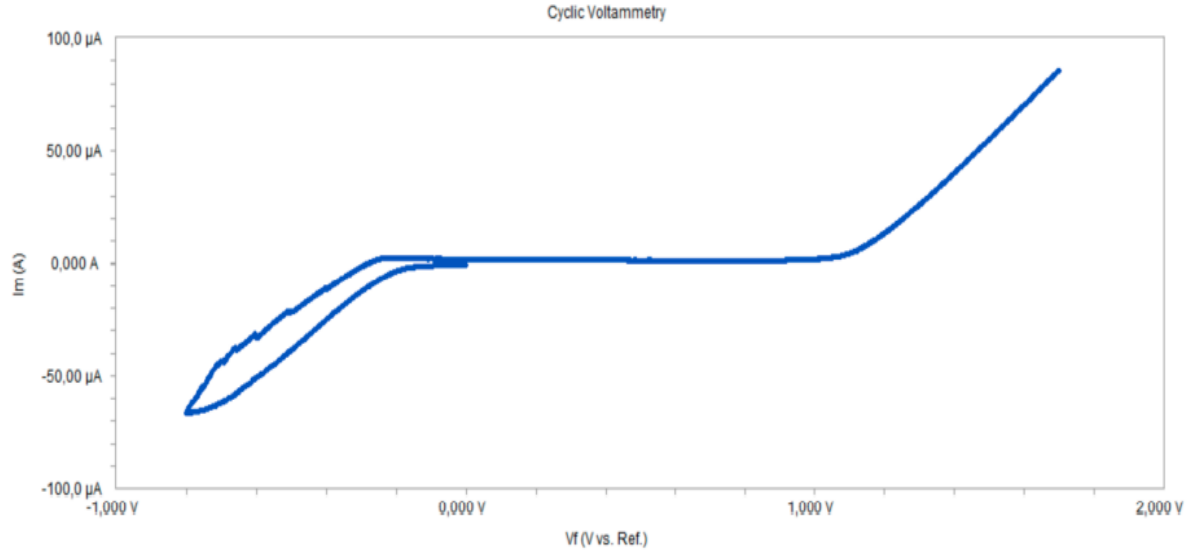


Şekil 3.8. 1 molar kolin klorür (ChCl) ve sıvı formda 3 molar levülinik asit (LevA) ile oluşturulan DES çözeltisinin voltametrik pencere genişliği tepki taraması (120Z483 numaralı TÜBİTAK 1001 Projesi yürütücüsünün izni ile paylaşılmıştır)

Elektrokimyasal voltammogram grafiği incelendiğinde A1 DES çözeltisini oluşturan katyonik bileşenlerin ~ -0.2 V değerinde indirgenme reaksiyonlarına başlattığı ve ~ -0.65 V değerinden sonra akım atlamaları/bozulmalarından görüldüğü gibi moleküler sistem içindeki muhtemel katyonik türlerin bozunmasının bir diğer değiş ile dekompozisyon sürecine girildiği anlaşılmaktadır. Voltammogramın pozitif bölgesi incelendiğinde elektrolitin yaklaşık 1.05 V değerlerine kadar kararlı olduğu ve herhangi bir yükseltgenme reaksiyonu göstermediği ancak bu değerden daha pozitif potansiyellerde elektrolit sistemi içindeki anyonik ya da moleküler yükü negatif olan türlerin yükseltgenmesinin başladığı görülmektedir. Yalın çözeltinin taranan potansiyel aralıktaki ulaştığı maksimum akım yoğunlukları (elektrot yüzey alanı $0,0176 \text{ cm}^2$) indirgenme ve yükseltgenme noktaları için değerler $\sim -11.36 \text{ mA.cm}^{-2}$ ve $\sim 21.59 \text{ mA.cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır.

A2 DES sisteminde kullanılan elektrolit katı kristalize toz formda 1 molar kolin klorür (ChCl), katı kristalize toz formda 2 molar laktik asit (LA) ve katı kristal toz formda 1 molar maleik asit (MA) bileşenlerinin beher içerisine katılarak ve karışımın 65°C sıcaklıkta 8 saat manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılması ile oluşan endotermik reaksiyon zincirleri sonucunda saf şeffaf sıvı formda elde edilmiştir. Şekil 3.9 'da ise dönüşümlü voltametre ile

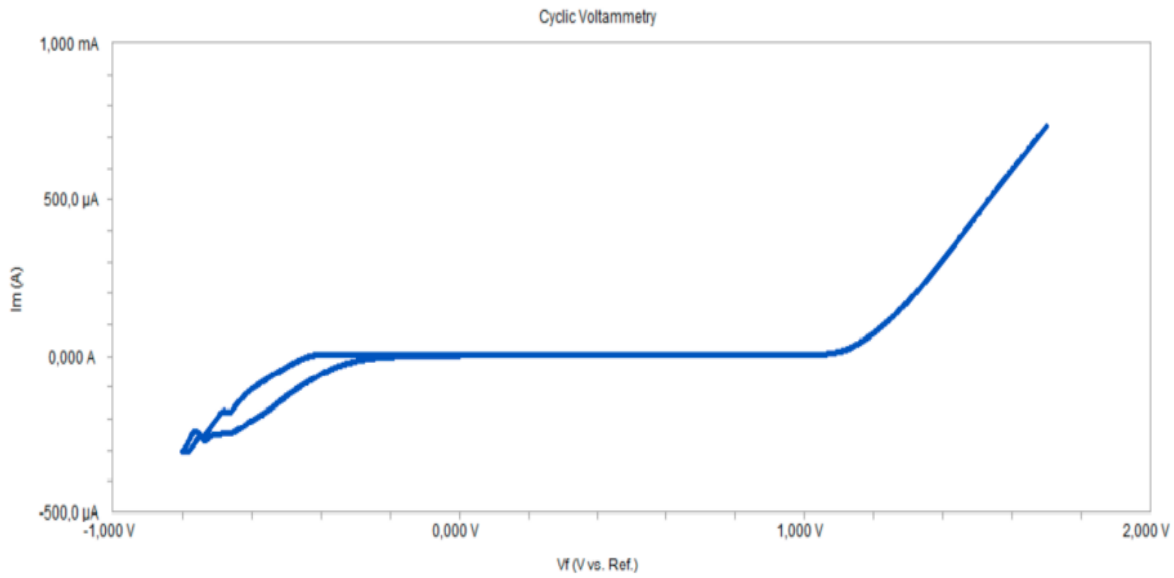
elektrokimyasal pencere genişliği taraması yapılan işlemde, potansiyel tarama 0 V dan önce -0.8 V değerine daha sonra 1.8 V değerine giderek gerçekleştirildi.



Şekil 3.9. 1 molar kolin klorür (ChCl), katı kristalize toz formda 2 molar laktik asit (LA) ve katı kristal toz formda 1 molar maleik asit (MA) ile oluşturulan DES çözeltisinin voltametrik pencere genişliği tepki taraması (120Z483 numaralı TÜBİTAK 1001 Projesi yürütücüsünün izni ile paylaşılmıştır)

Elektrokimyasal voltammogram grafiği incelendiğinde A2 DES çözeltisini oluşturan katyonik bileşenlerin ~ -0.1 V değerinde indirgenme reaksiyonlarına başlattığı ve ~ -0.2 V değerinden sonra katyonik türlerin indirgenme sürecinin hızlandığı görülmektedir. Elde edilen 380 mS.cm^{-1} ciddi iletkenlik oranına rağmen indirgenme reaksiyonları sonucu ortaya çıkan akım pik değerleri aslında oldukça küçüktür. Voltammogramın pozitif bölgesi incelendiğinde elektrolitin ~ 1.1 V değerlerine kadar kararlı olduğu ve herhangi bir yükseltgenme reaksiyonu göstermediği ancak bu değerden daha pozitif potansiyellerde elektrolit sistemi içindeki anyonik ya da moleküler yükü negatif olan türlerin yükseltgenmesinin başladığı görülmektedir. Aynı şekilde 0.1 mA gibi yükseltgenme pik değerleri bu kadar elektroaktif bir çözelti için oldukça küçüktür. Yalın çözeltinin taranan potansiyel aralıktaki ulaştığı maksimum akım yoğunlukları (elektrot yüzey alanı 0.0176 cm^2) indirgenme ve yükseltgenme noktaları için $\sim -3.97 \text{ mA.cm}^{-2}$ ve $\sim 5.11 \text{ mA.cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır.

A3 DES sisteminde kullanılan elektrolit katı kristalize toz formda 1 molar kolin klorür (ChCl), sıvı formda 4 molar etilen glikol (EG) ve katı kristalize toz formda 1 molar itakonik asit (IA) bileşenlerinin beher içerisine katılarak ve karışımın 65 °C sıcaklıkta 7 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılması sonucu oluşan endotermik reaksiyon zincirleri neticesinde saf şeffaf sıvı formda elde edilmiştir. Şekil 3.10 'da ise dönüşümlü voltametre ile elektrokimyasal pencere genişliği taraması yapıldı. Yapılan işlemde potansiyel tarama 0 V değerinden önce -0.8 V değerine daha sonra 1.8 V değerine giderek gerçekleştirildi.



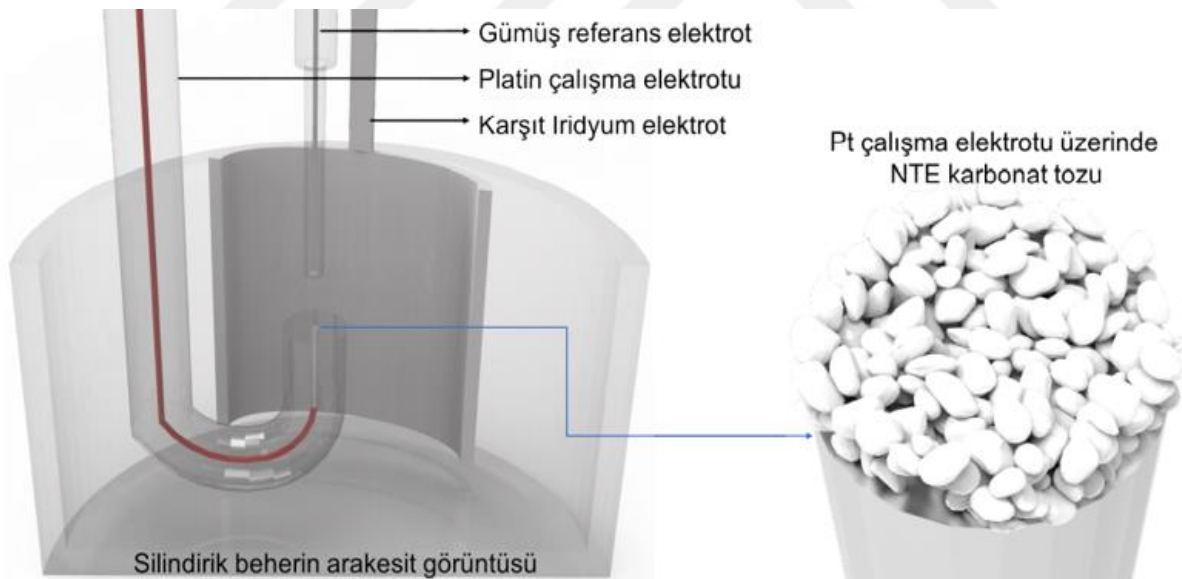
Şekil 3.10. Katı kristalize toz formda 1 molar kolin klorür (ChCl), sıvı formda 4 molar etilen glikol (EG) ve katı kristalize toz formda 1 molar itakonik asit (IA) ile oluşturulan DES çözeltisinin voltametrik pencere genişliği tepki taraması (120Z483 numaralı TÜBİTAK 1001 Projesi yürütücüsünün izni ile paylaşılmıştır)

Elektrokimyasal voltammogram grafiği incelendiğinde A3 DES çözeltisini oluşturan katyonik bileşenlerin ~ -0.15 V değerinde indirgenme reaksiyonlarına başlattığı ve ~ -0.7 V değerinden sonra akım atlamaları/bozulmalarından görüldüğü gibi moleküler sistem içindeki muhtemel katyonik türlerin bozunmasının sürecine girildiği anlaşılmaktadır. Voltammogramın pozitif bölgesi incelendiğinde elektrolitin ~ 1.1 V değerlerine kadar kararlı olduğu ve herhangi bir yükseltgenme reaksiyonu göstermediği ancak bu değerden daha pozitif potansiyellerde elektrolit sistemi içindeki anyonik ya da moleküler yükü negatif olan türlerin

yükseltgenmesinin başladığı görülmektedir. Yalın çözeltinin taranan potansiyel aralıktaki ulaştığı maksimum akım yoğunlukları (elektrot yüzey alanı 0,0176 cm²) indirgenme ve yükseltgenme noktaları için $\sim -22.76 \text{ mA.cm}^{-2}$ ve yaklaşık 44.89 mA.cm^{-2} olarak hesaplanmıştır.

3.5. Dönüşümlü Voltametri ve Kronoamperometre ile Mikro Toz Çözündürme Analizleri

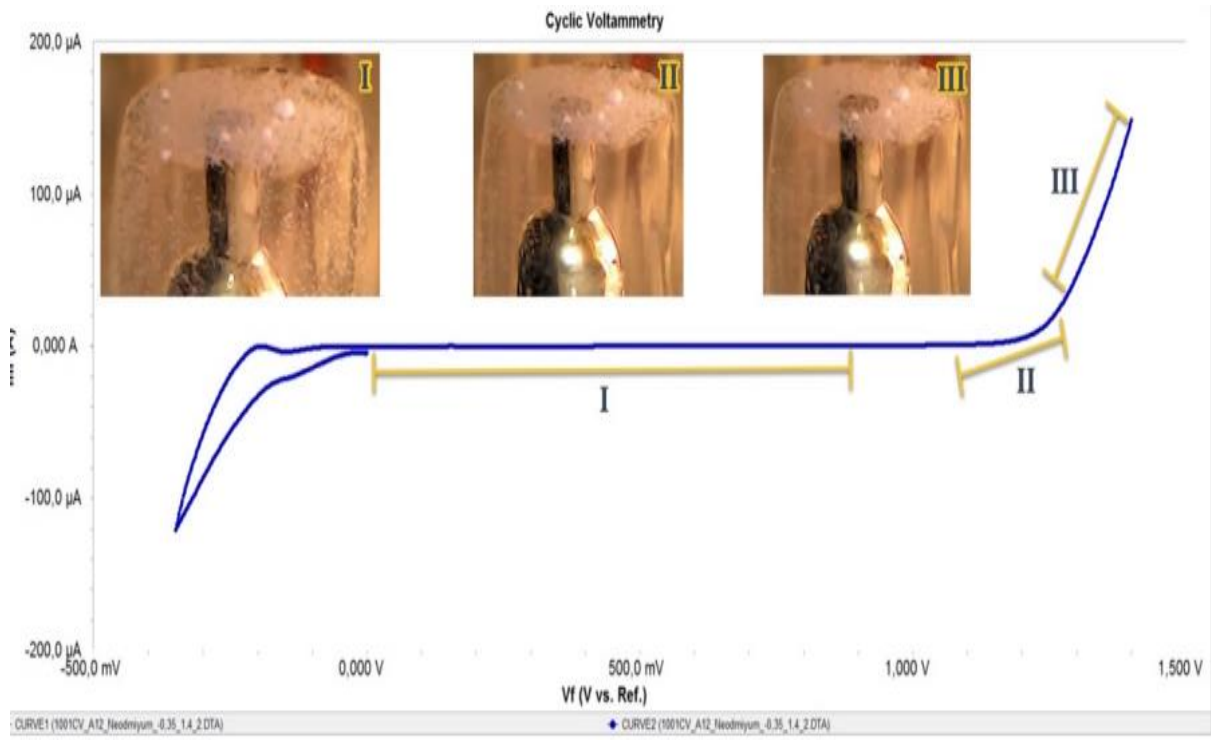
Yürütülen tez çalışmasının bu aşamasında DES içerisindeki mikro boyutta ki tozların elektrot üzerinde elektrokatalitik aktivasyona karşı tepkisi incelenmiştir. Deney ilk aşamasında her bir toz ve DES çözeltisi için CV taraması yapılmış daha sonra işlem sırasında belirlenen potansiyelde CA ile sabit potansiyelde ki tepkisi gözlemlenmiştir. Çalışma elektrotu, 0.0176 cm² yüzey alanına sahip U şeklindeki Pt disk elektrot, karşıt 20 cm² yüzey alanına sahip iridyum kaplı titanyum elektrot ve referans olarak gümüş (Ag) tel elektrot kullanılmıştır. Analizler 55 ± 5 °C sıcaklıklarında yapılmıştır. Ayrıca deney sırasında elektrot yüzeyinde ki tepkilerin kayıt altına alınması ve gözlemlenmesi için yüksek büyütme kamera kullanılmıştır.



Şekil 3.11. Mikro toz deneme deney düzeneğinin üç boyutlu görüntüsü (120Z483 numaralı TÜBİTAK 1001 Projesi yürütücüsünün izni ile paylaşılmıştır)

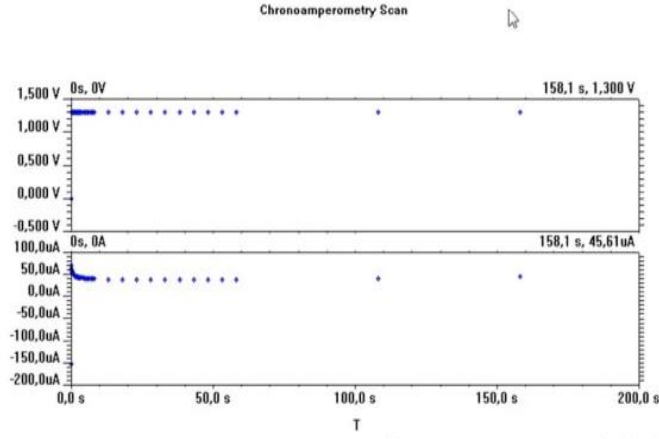
A1 çözeltisi için $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ karbonat elementinin Şekil 3.11'de şematize edilen sistem ile elektrokatalitik aktivitenin test edilmesi için dönüşümlü voltametre deneyi

gerçekleştirilmiştir. Bu kısımda uygulanan deneyde üzerine $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ yerleştirilmiş 1.5 mm çaplı Pt çalışma elektrotu -0.35 V ile 1.4 V arasında potansiyel tarama aralığında herhangi bir dekompozisyon belirtisi (akım atlaması) göstermeden taranmıştır. Tarama hızı diğer deneylere benzer şekilde olası reaksiyon varlığının daha kolay tespiti için 10 mV.s^{-1} olarak belirlenmiştir. Şekil 3.12'de neodimyum karbonat tozu yerleştirilmiş 1.5 mm çaplı Pt çalışma elektrotunun dönüşümlü voltametre çalışması sonucu elde edilen grafik gösterilmektedir.

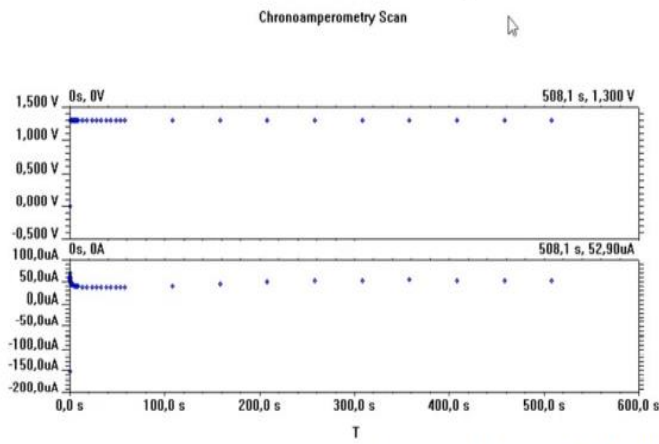


Şekil 3.12. $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tozları molar olarak 1:3 oranında sırası ile kolin klorür ve levulinik asit ($\text{ChCl}:\text{LevA}$) bileşenlerinin karışımı ile elde edilen A1 çözeltisi içinde çalışma elektrotu üzerine yerleştirilmiş görüntüsü ve CV taraması (120Z483 numaralı TÜBİTAK 1001 Projesi yürütücüsünün izni ile paylaşılmıştır)

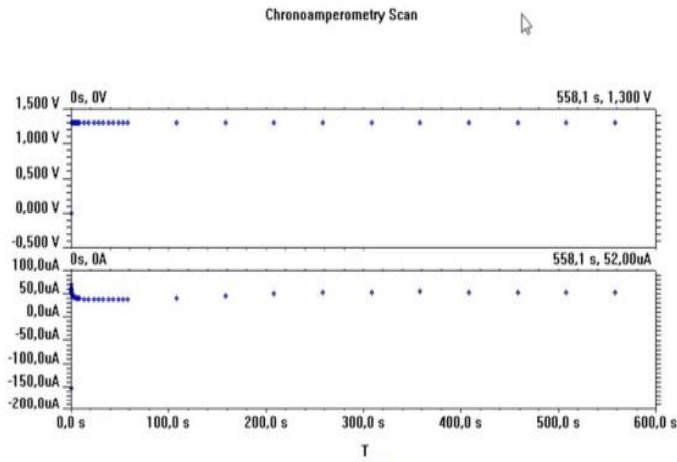
Yalın çözelti içinde oldukça düşük dekompozisyon aktivitesi gösteren neodimyum karbonat tozunun elektroaktif davranış sergilediği tespit edilmiş olup dönüşümlü voltametre değerinin 1 V dolaylarına kadar herhangi bir dekompozisyon gözlemlenmemiş ancak 1.1 V değeri ile 1.2 V aralığında renk değişimi başlamış ve 1.2 V ile 1.4 V arasında karbonat tozu parçalanarak sarı-kahverengi renk ile yeni oluşum elektrot üzerinde gözlemlenmiştir. Karbonat dekompozisyonun



Kronoamperometre testi 10-150 sn.



Kronoamperometre testi 150-500 sn.



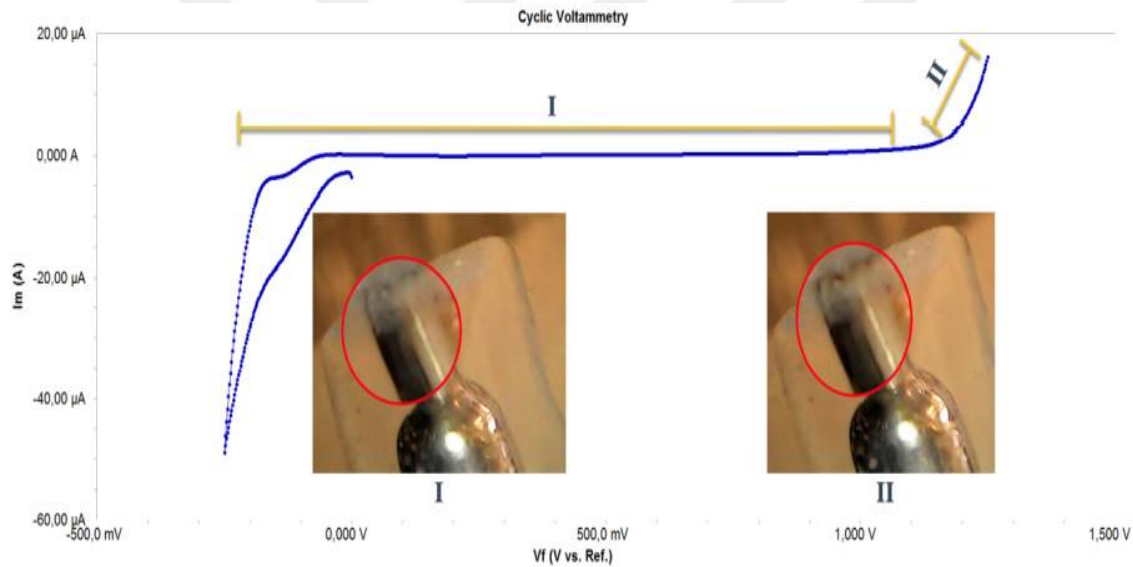
Kronoamperometre testi 500-600 sn.



Şekil 3.13. A1 DES çözeltisi içerisinde $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ karbonatının kronoamperometri deneyi görüntüleri (120Z483 numaralı TÜBİTAK 1001 Projesi yürütücüsünün izni ile paylaşılmıştır)

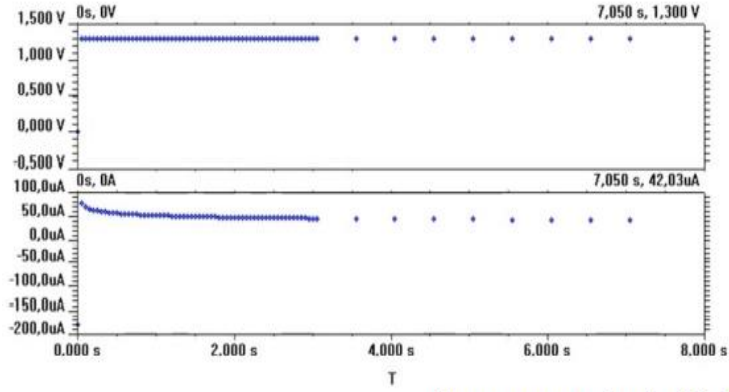
Kronoamperometre deney periyodunda ilk 150. saniye süresine kadar karbonat tozları herhangi bir dekompozisyon belirtisi göstermemiş ancak 150-500 sn arasında tür değişimi/dekompozisyon görülmeye başlanmış ve 600. saniye süresine doğru oldukça belirgin hale gelmiştir. Neodimyum karbonat elektroaktif olarak davrandığı görülmüştür.

A1 DES çözeltisi içinde gerçekleştirilen deneyde samaryum karbonat elementinin elektrokatalitik aktivitesinin test edilmesi için dönüşümlü voltametre deneyi gerçekleştirilmiştir. $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ yerleştirilmiş 1.5 mm çaplı Pt çalışma elektrotunun voltametri taramasında -0.25 V ile 1.3V arasında potansiyel tarama aralığında herhangi bir dekompozisyon belirtisi (akım atlama) göstermeden taranmıştır. Tarama hızı diğer deneylere benzer şekilde olası reaksiyon varlığının daha kolay tespiti için 10 mV.s^{-1} olarak belirlenmiştir. Gerçekleştirilen dönüşümlü voltametre çalışmasının grafiği Şekil 3.14 'de gösterilmektedir.

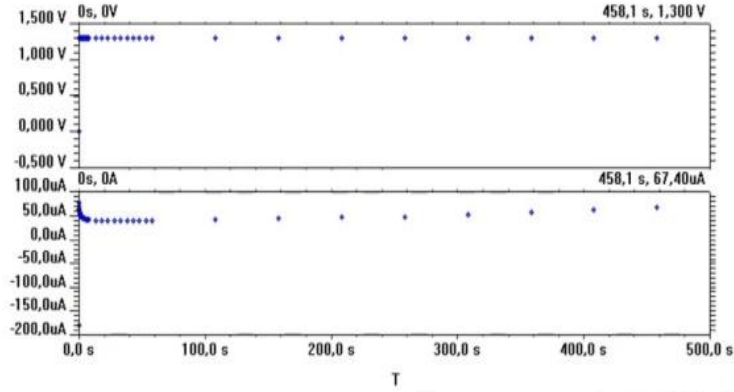


Şekil 3.14. $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tozları molar olarak 1:3 oranında sırası ile kolin klorür ve levulinik asit (ChCl:LevA) bileşenlerinin karışımı ile elde edilen A1 çözeltisi içinde çalışma elektrotu üzerine yerleştirilmiş görüntüsü ve CV taraması

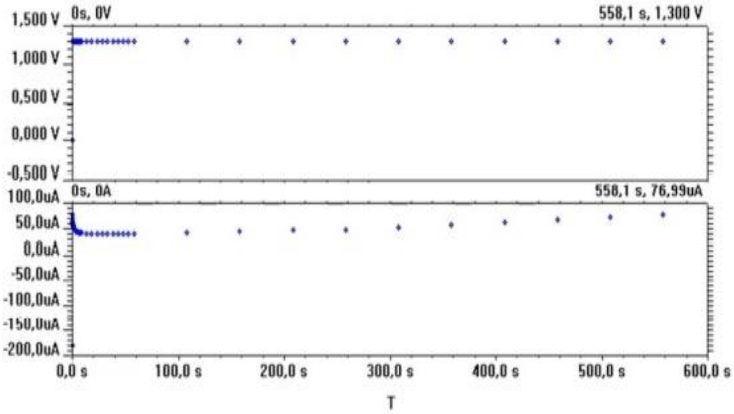
A1 içinde elektrot üzerine temas halinde olan samaryum karbonat tozlarının 1.1 V-1.3 V arasında elektrokatalitik aktivite dolayısıyla dekompozisyon/reaksiyon sonucu dönüşüme uğradığı açıkça görülmektedir. Dönüşümlü voltametre deneyinde elektrokatalitik aktivitenin meydana geldiği 1.3 V potansiyel değeri için 600 sn süresince kronoamperometre prosedürü gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçların özeti Şekil 3.15 'de sunulmaktadır.



Kronoamperometre testi 0-10 sn.



Kronoamperometre testi 10-450 sn.



Kronoamperometre testi 450-600 sn.

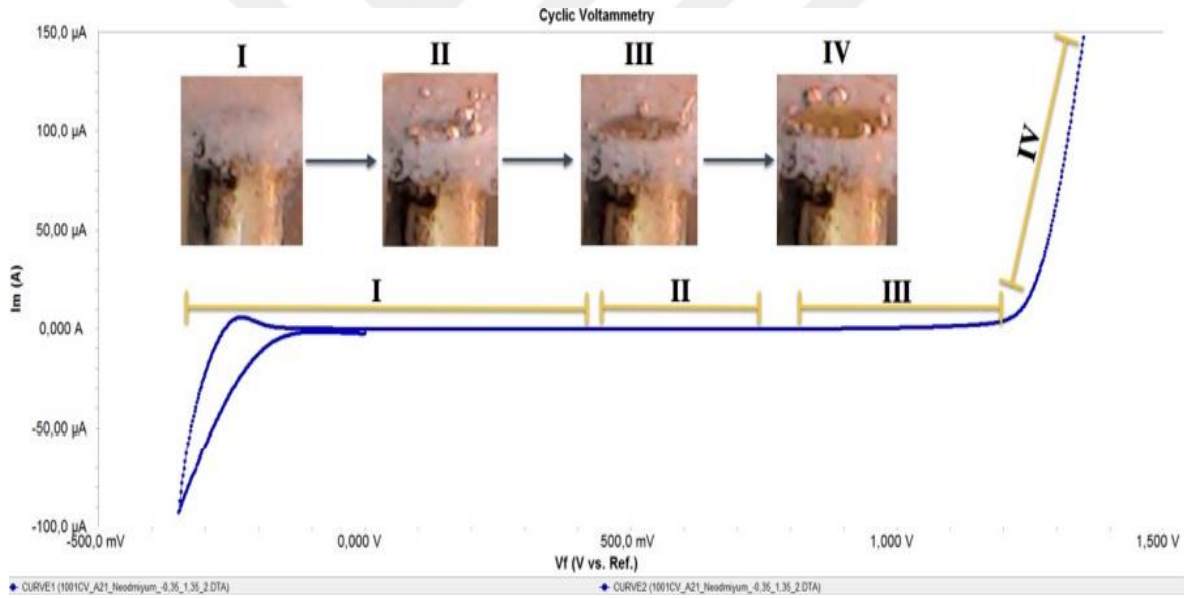


Şekil 3.15. Al DES çözeltisi içerisinde $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ karbonatının kronoamperometri deneyi görüntüleri

Samaryum karbonat için gerçekleştirilen kronoamperometre prosedüründen elde edilen grafik incelendiğinde neredeyse 400. sn dolaylarına kadar elektrotta bir renk değişimi

gözlemlenmez iken 400. saniyeden sonra elektrot üzerinde hızlı bir renk değişimi gözlemlenmiştir. Devam eden 450-600 sn aralığında elektrot üzerinde saniye süresine kadar elektrot üzerine yerleştirilen $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ türünün elektrokimyasal aktivite sonucu indüklenmiş redoks reaksiyonları sonucu parçalanmaya başladığı görülmektedir.

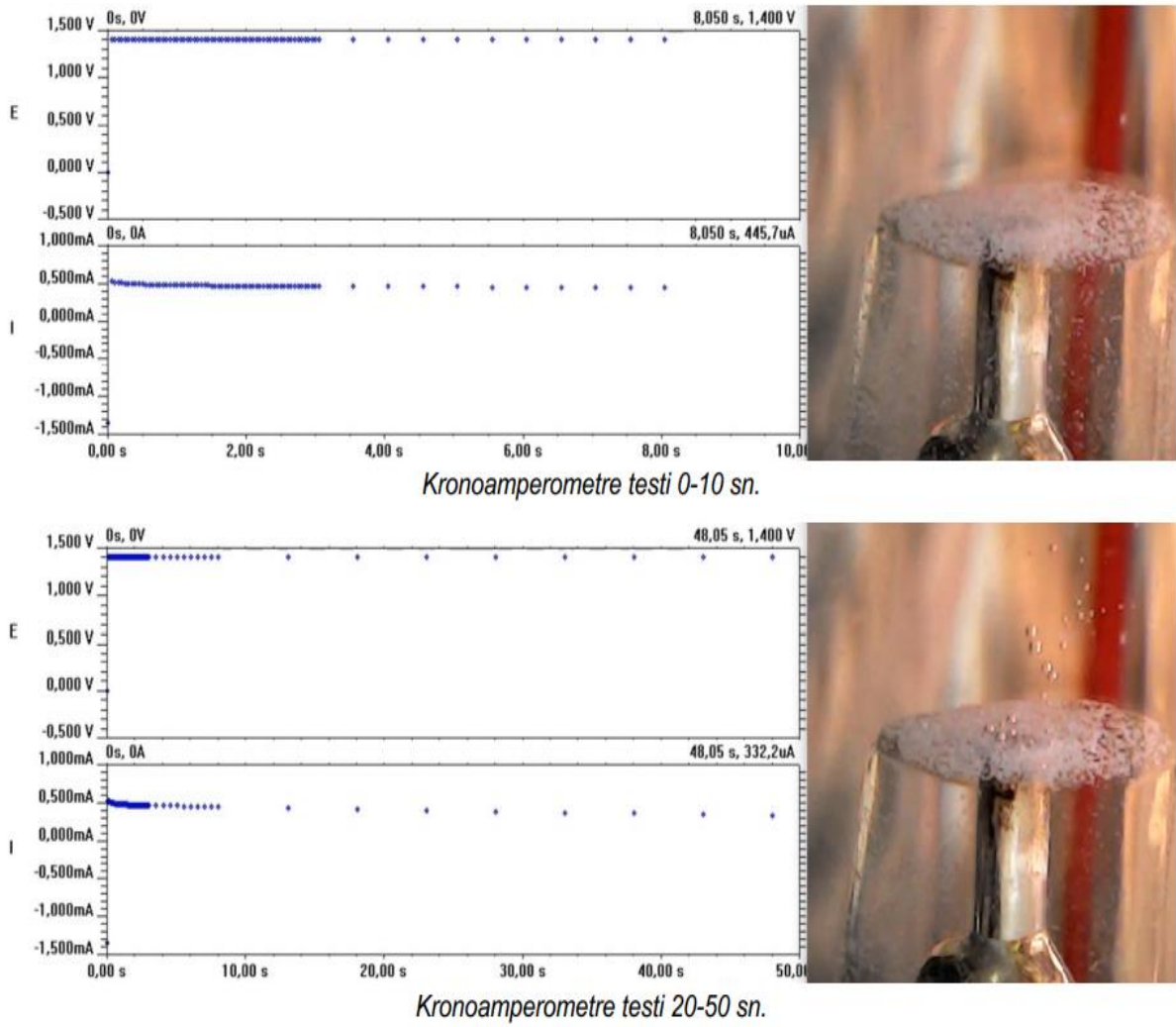
A2 çözeltisi için $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ karbonat elementinin Şekil 3.11'de şematize edilen sistem ile elektrokatalitik aktivitenin test edilmesi için dönüşümlü voltametre deneyi gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen deneyde üzerine $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ yerleştirilmiş ve çapı 1.5 mm olan Pt çalışma elektrotu -0.35 V ile 1.4 V arasında potansiyel tarama aralığında herhangi bir dekompozisyon belirtisi (akım atlama) göstermeden taranmıştır. Tarama hızı diğer deneylere benzer şekilde olası reaksiyon varlığının daha kolay tespiti için 10 mV.s^{-1} olarak belirlenmiştir. Şekil 3.16 'da neodimyum karbonat tozu yerleştirilmiş 1.5 mm çaplı Pt çalışma elektrotunun dönüşümlü voltametre ile çalışılması sonucu elde edilen grafik gösterilmektedir.



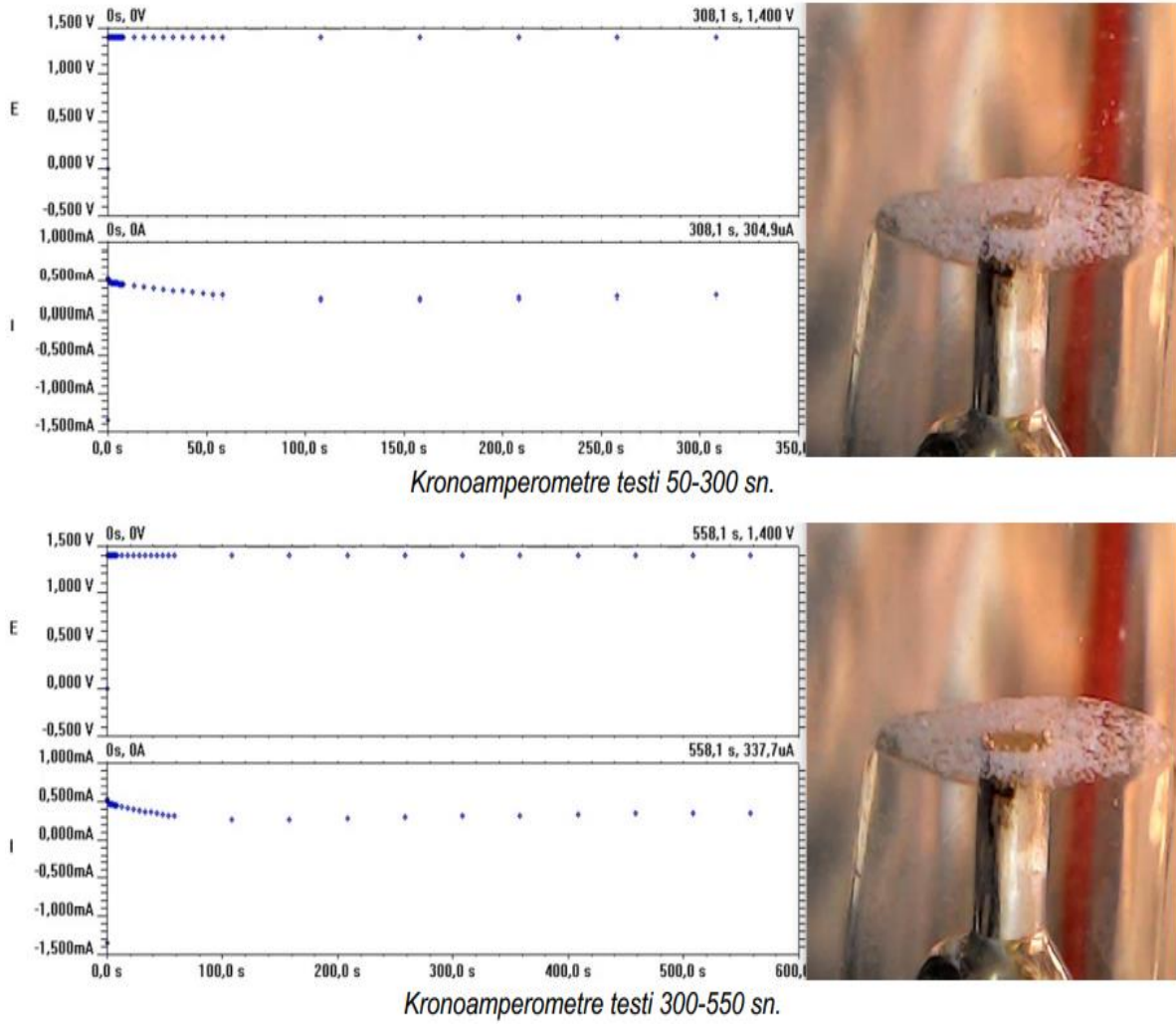
Şekil 3.16. $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tozları molar olarak 1:2:1 oranında sırası ile kolin klorür, laktik asit ve maleik asit ($\text{ChCl}:\text{LA}:\text{MA}$) bileşenlerinin karışımı ile elde edilen A2 çözeltisi içinde çalışma elektrotu üzerine yerleştirilmiş görüntüsü ve CV taraması

Dönüşümlü voltametrenin I bölgesi olarak işaretlenmiş negatif potansiyel ve düşük pozitif potansiyel değerlerini kapsayan kısımda neodimyum karbonat tozunda herhangi bir değişim gözlemlenmez iken II bölgesi olarak işaretlenmiş 500 mV değerlerinde elektrot üzerinde gaz çıkışı başlamıştır. III bölgesi olarak işaretlenen 800 mV -1100 mV dolaylarında

neodimyum karbonat tuzunun dekompozisyonu ve neodimyum tabanlı türlerin oluşumu belirginleşmiş ve sarı/kahverengi renk değişimi gözlemlenmiştir. IV bölgesi olarak belirtilen 1150mV-1350 mV arasında elektrot renk değişimi tamamen sarı renge dönmüştür. Dönüşümlü voltametre deneyini takriben elektroaktif bölgede 1.4 V potansiyel değerinde kronoamperometre deneyi uygulanmış deneyin kesitleri Şekil 3.17 ve 3.18’de dört parça halinde belirlenmiş zaman periyodlarını yorumlamak için sunulmuştur.



Şekil 3.17. A2 DES çözeltisi içerisinde $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ karbonatının ilk 50 sn kronoamperometri deneyi görüntüleri

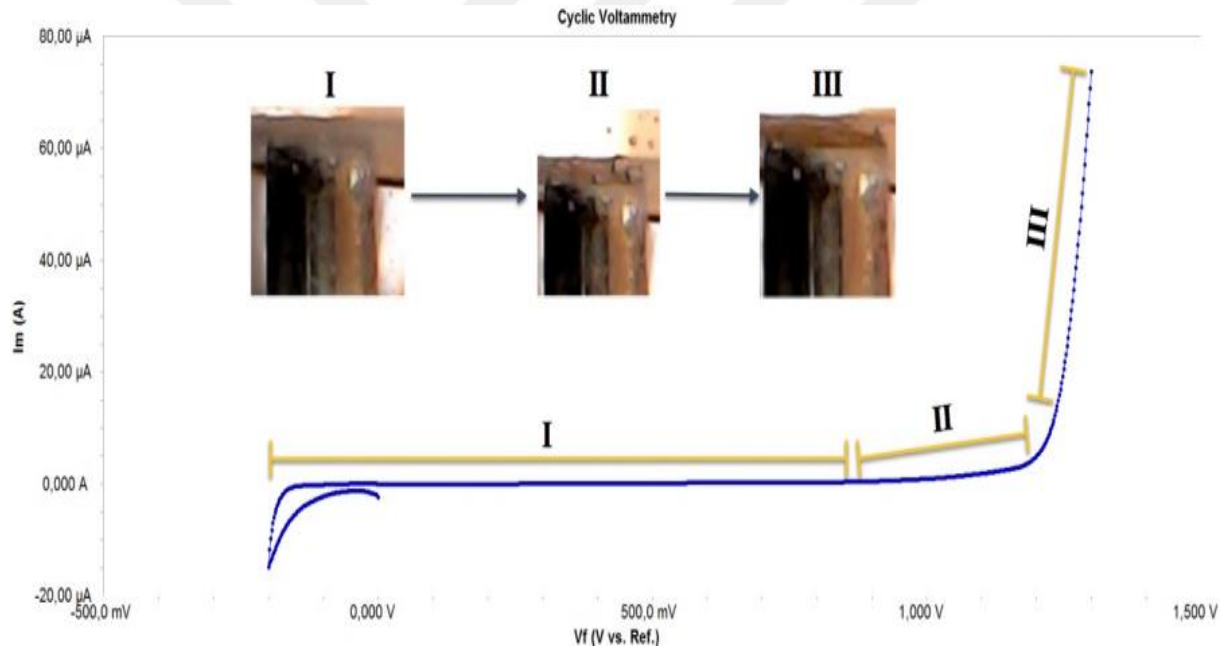


Şekil 3.18. A2 DES çözeltisi içerisinde $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ karbonatının 50 ile 500 sn arasındaki kronoamperometri deneyi görüntüleri

Gerçekleştirilen kronoamperometre deneyi incelendiğinde ilk 10 sn süresince herhangi bir değişiklik gözlemlenmemiş ancak elektrot yoğunluğu 18.8 mA.cm^{-2} olarak hesaplanmıştır ve bunun en kuvvetli nedeni neodimyum karbonatı dekompozisyona uğraması reaksiyonlarını başlatacak anyonik türlerin elektrot çevresinde yoğunlaşması olarak tahmin edilmektedir. Kronoamperometre deneyinin 20. saniyelerinden başlamak üzere 50. saniye dolaylarına kadar hafif gaz çıkışı gözlemlenmeye başlamış elektrot akım yoğunluğu 17.2 mA.cm^{-2} olarak ölçülmüştür. Bu süreçte gaz çıkışı varlığı bize dekompozisyon sürecinin başladığını göstermektedir. Kronoamperometre deneyinin 50. saniye dolaylarında 300. saniye dolaylarına kadar renk değişimi başlamış koyu kahverengi renk oluşumu gözlemlenmiş bir diğer değişle

yapılarındaki karbondioksit gazı kaybı ile beraber ortaya çıkan neodimyum karbonat türünden karbonat iyonu da ayrılarak neodimyumun daha az kompleks türlerini kuvvetle muhtemel neodimyum oksit oluşumunu ortaya çıkarmıştır. Sonuç olarak neodimyum karbonatın elektrokatalitik aktivite ile dekompozisyona uğramaya oldukça eğilimli olduğu tespit edilmiştir.

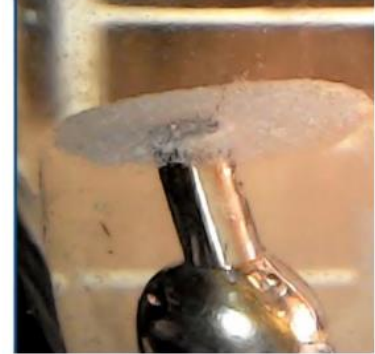
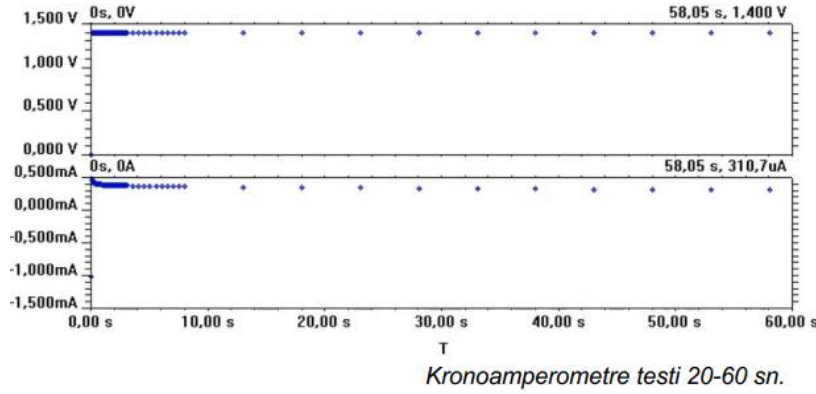
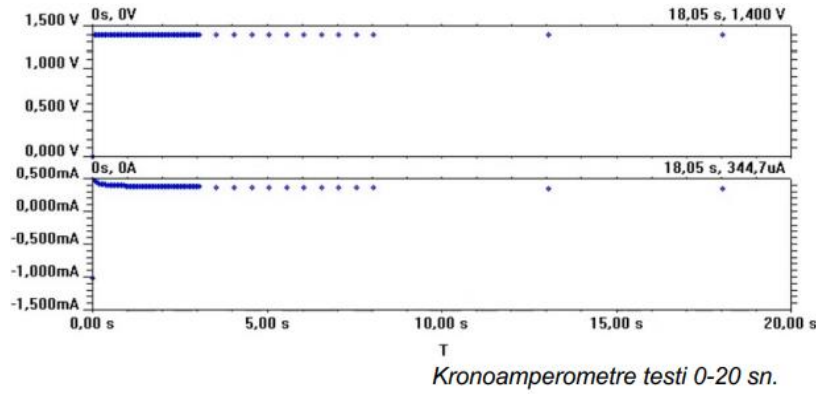
A2 DES çözeltisi içinde gerçekleştirilen deneyde samaryum karbonat elementinin elektrokatalitik aktivitesinin test edilmesi için dönüşümlü voltametre deneyi gerçekleştirilmiştir. $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ yerleştirilmiş Pt çalışma elektrotu -0.25 V ile 1.3 V arasında potansiyel tarama aralığında herhangi bir dekompozisyon belirtisi (akım atlaması) göstermeden taranmıştır. Tarama hızı diğer deneylere benzer şekilde olası reaksiyon varlığının daha kolay tespiti için $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Gerçekleştirilen dönüşümlü voltametre çalışmasının grafiği olan Şekil 3.19 'da gösterilmektedir.

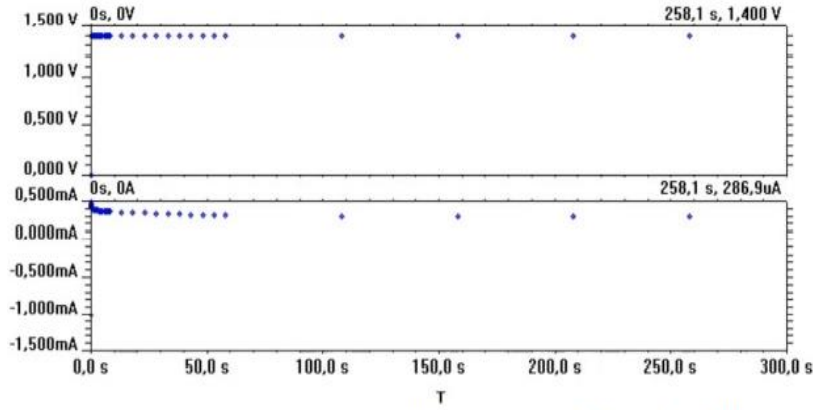


Şekil 3.19. $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tozları molar olarak 1:2:1 oranında sırası ile kolin klorür, laktik asit ve maleik asit (ChCl:LA:MA) bileşenlerinin karışımı ile elde edilen A2 çözeltisi içinde çalışma elektrotu üzerine yerleştirilmiş görüntüsü ve CV taraması

Dönüşümlü voltametrenin I bölgesi olarak işaretlenmiş -200 mV ile 800 mV arasındaki potansiyel değerleri kapsayan kısımda neodimyum karbonat tozunda herhangi bir değişim gözlemlenmez iken II bölgesi olarak işaretlenmiş 850 mV ile 1200 mV potansiyel değerleri

arasında elektrot üzerinden karbonat yapısının ilk dekompozisyonu sonucu gaz çıkışı başlamıştır. III bölgesi olarak işaretlenen 1100 mV ile 1300 mV dolaylarında karbonat iyonu ayrılmaya başlamış ve samaryum bileşikler oluşmuş ve elektrot rengi sarı/kahverengi olarak gözlemlenmiştir. Dönüşümlü voltametre deneyini takriben elektroaktif bölgede 1.4 V potansiyel değerinde kronoamperometre deneyi uygulanmış deneyin kesitleri Şekil 3.20'de üç parça halinde belirlenmiş zaman periyodlarını yorumlamak için sunulmuştur.



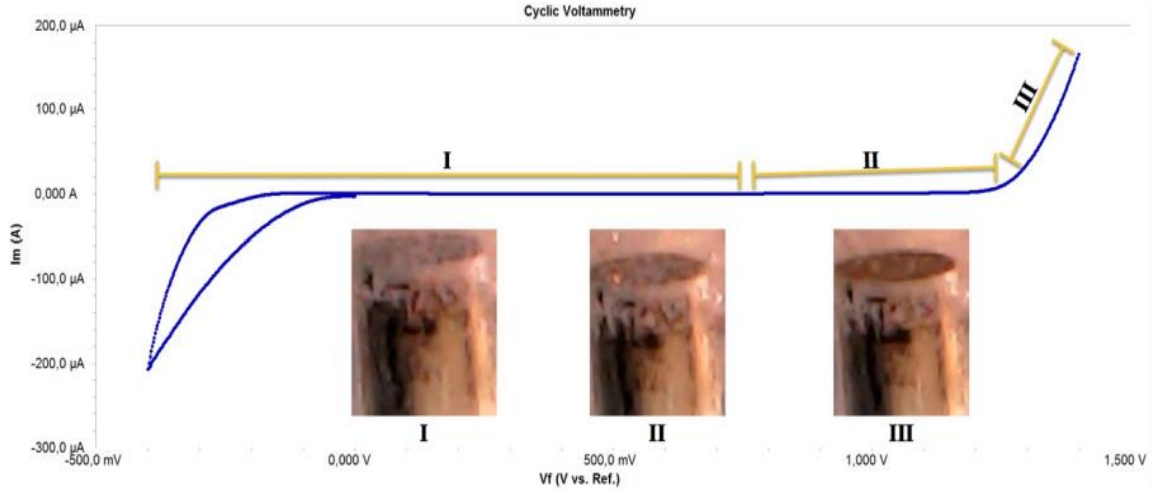


Kronoamperometre testi 60-300 sn.

Şekil 3.20. A2 DES çözeltilisi içerisinde $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ karbonatının kronoamperometri deneyi görüntüleri

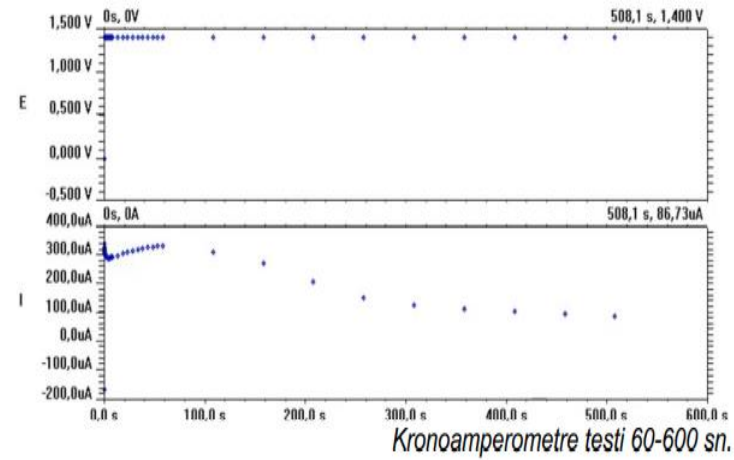
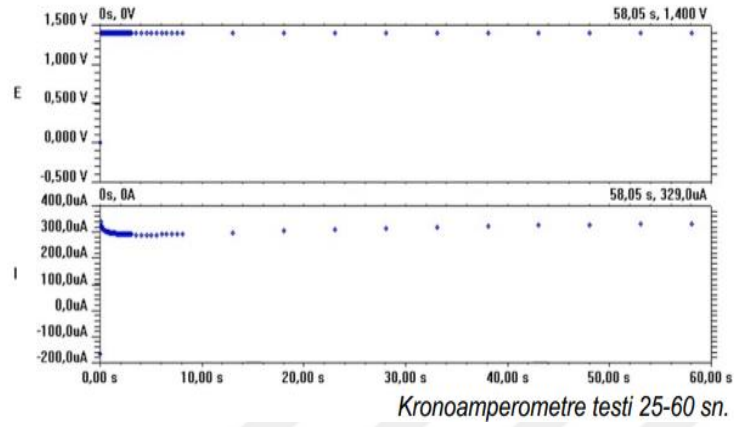
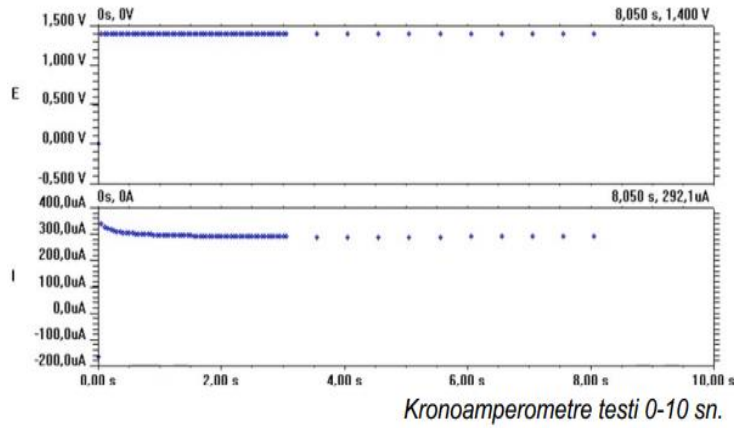
Kronoamperometre deneyinin ilk 20 sn süresince herhangi bir değişiklik gözlemlenmemiş ancak elektrot yoğunluğu $19.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ olarak hesaplanmış olup daha önce de değinildiği gibi bu durum samaryum karbonatı dekompozisyona uğraması reaksiyonlarını başlatacak anyonik türlerin elektrot çevresinde yoğunlaşma süreci olarak tahmin edilmektedir. Kronoamperometre deneyinin 20. saniyelerinden başlamak üzere 60. saniye dolaylarına kadar hafif gaz çıkışı gözlemlenmeye başlamış elektrot akım yoğunluğu $17.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ olarak ölçülmüştür. Bu süreçte gaz çıkışı varlığı açıkça dekompozisyon sürecinin başladığını göstermektedir. Kronoamperometre deneyinin 60. saniye dolaylarında 300. saniye dolaylarına kadar renk değişimi belirginleşmiş samaryum karbonat türünden karbonat iyonu da ayrılarak samaryumun daha az kompleks türlerini ortaya çıkarmıştır. Sonuç olarak samaryum karbonatın elektrokatalitik aktivite ile dekompozisyona uğrayabildiği gösterilmiştir.

A3 çözeltisi için $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ karbonat elementinin Şekil 3.11'de şematize edilen sistem ile elektrokatalitik aktivitenin test edilmesi için dönüşümlü voltametre deneyi gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen deneyde üzerine $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tozu yerleştirilmiş 1.5 mm çaplı Pt çalışma elektrotu -0.4 V ile 1.4 V arasında potansiyel tarama aralığında herhangi bir dekompozisyon belirtisi (akım atlama) göstermeden taranmıştır. Tarama hızı diğer deneylere benzer şekilde olası reaksiyon varlığının daha kolay tespiti için $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Şekil 3.21 de neodimyum karbonat tozu yerleştirilmiş 1.5 mm çaplı Pt çalışma elektrotunun dönüşümlü voltametre ile çalışılması sonucu elde edilen grafik gösterilmektedir.



Şekil 3.21. $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tozları molar olarak 1:4:1 oranında sırası ile kolin klorür, etilen glikol ve itakonik asit ($\text{ChCl}:\text{LA}:\text{MA}$) bileşenlerinin karışımı ile elde edilen A3 çözeltisi içinde çalışma elektrotu üzerine yerleştirilmiş görüntüsü ve CV taraması

Gerçekleştirilen dönüşümlü voltametre deneyinde I bölgesinde elektrot üzerinde herhangi bir değişim gözlemlenmez iken II bölgesinde gaz oluşumu ile birlikte elektrot da renk değişimi başlamıştır. III bölgesine ulaşıldığında ise elektrotta meydana gelen renk değişimi çok daha açık bir şekilde ortaya çıkmıştır. Dönüşümlü voltametre deneyini takriben oksidasyon potansiyeli olan 1.4V değeri için Şekil 3.22'de kesitleri sunulmuş olan kronoamperometre prosedürü 600 saniye süresince Şekil 3.11'de şematize edilen sistem kullanılarak uygulanmıştır.

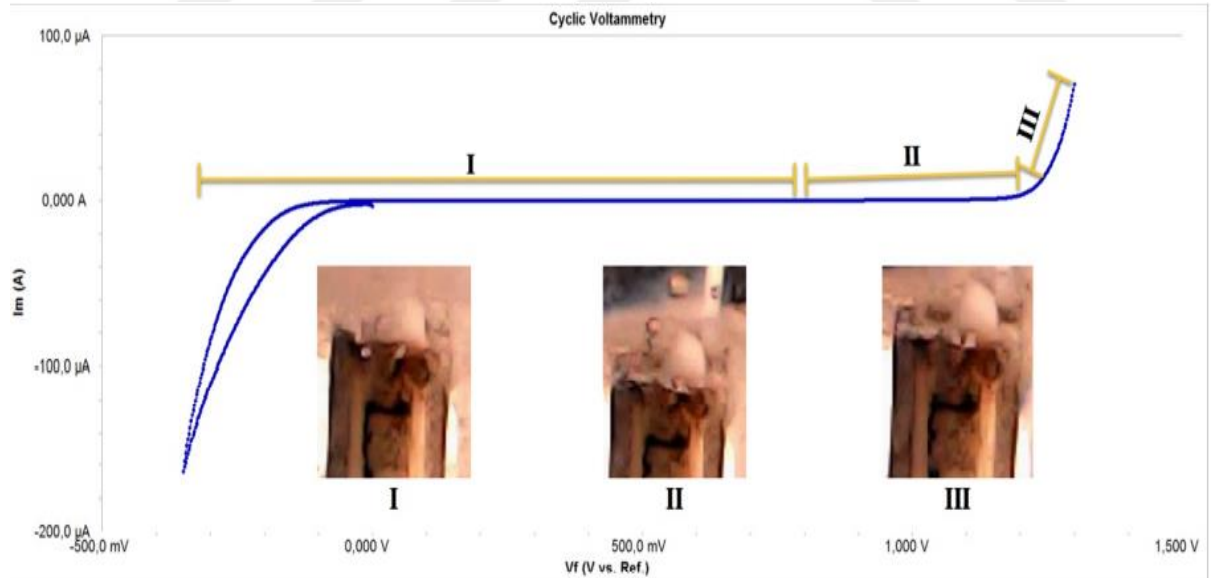


Şekil 3.22. A3 DES çözeltisi içerisinde $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ karbonatının kronoamperometri deneyi görüntüleri

Uygulanan kronoamperometre görüldüğü üzere ilk 10 saniye elektrot çift katman tabakası karbonat yapısını oksitleyecek katyonik türler ile yüklenmiş elektrot üzerinde herhangi bir renk değişimi gözlemlenmemiştir ve elektrot akım yoğunluğu 16.53 mA.cm^{-2} değerlerine çıkmıştır. Kronoamperometre deneyinin 25. saniyesinden sonra az miktarda gaz çıkışı ile

birlikte 50. saniye renk değişimi başlamış ve renk değişimi başlarken akım elektroaktif alanın akım yoğunluğu 18.61 mA.cm^{-2} değerlerine ulaşmıştır. Devam eden 60. saniyeden 600. saniye değerlerine doğru akım yoğunluğu kademeli olarak düşüş göstermiş 4.86 mA.cm^{-2} değerlerine düşmüş ve renk değişimi iyice belirlenmiştir. Akımın bu denli sert düşüşün sebebi kuvvetle muhtemel elektrot üzerinde daha fazla dekompozisyona uğrayacak elektroaktif madde bulunmamasıdır. Elektrot üzerine yerleştirilen neodimyum karbonat tozunun büyük miktarının parçalanması sonucu akım yoğunluğu 600. saniye dolaylarında 4.92 mA.cm^{-2} değerlerine düşmüştür. Sonuç olarak gerçekleştirilen elektrokimyasal aktivasyon ile neodimyum karbonat tozunun yükseltgenerek dekompozisyona uğradığı gösterilmiştir.

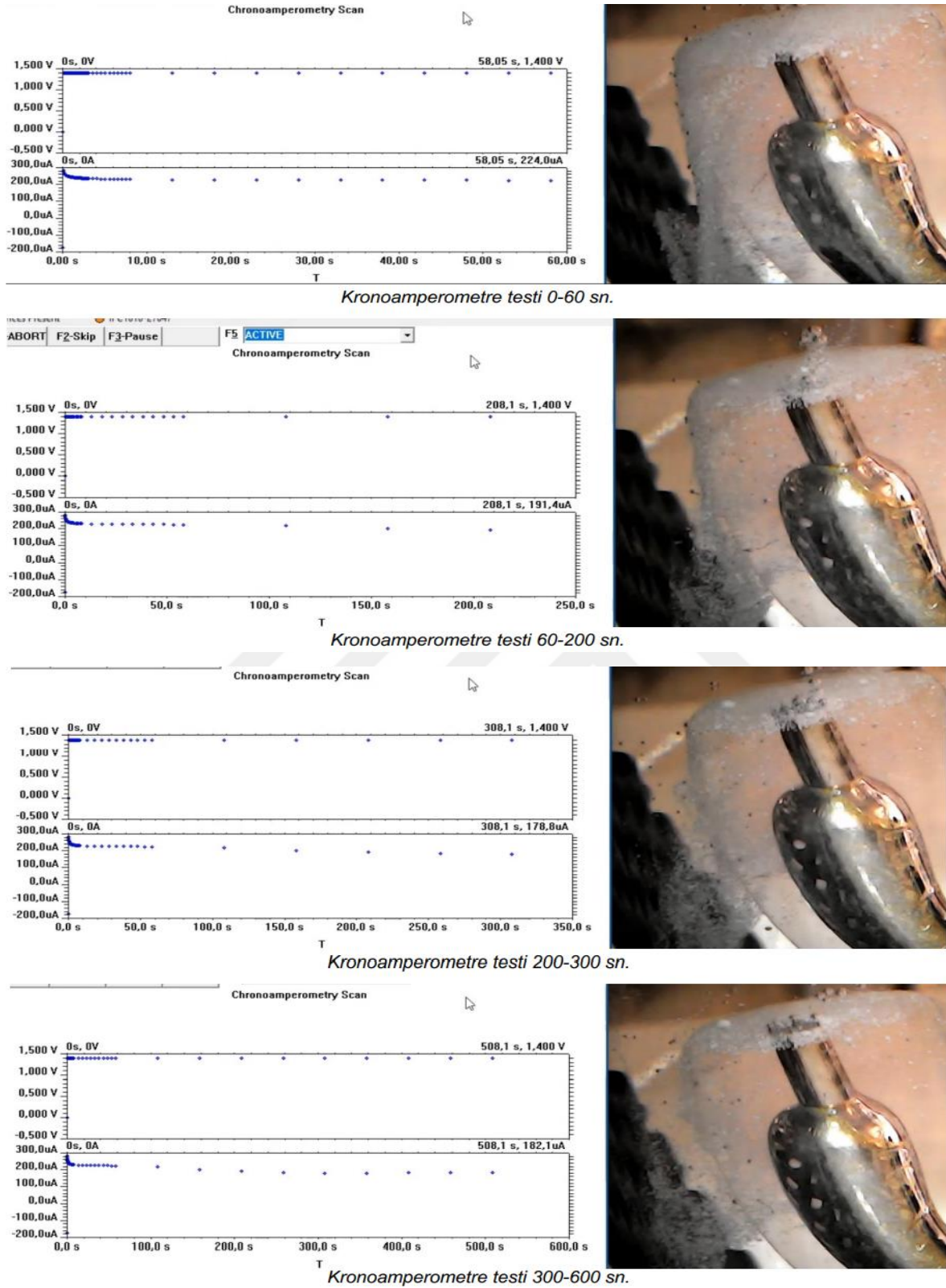
A3 çözeltisi için $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ karbonat elementinin Şekil 3.11'de şematize edilen sistem ile elektrokatalitik aktivitenin test edilmesi için dönüşümlü voltametre deneyi gerçekleştirilmiştir. $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ yerleştirilmiş Pt çalışma elektrotu -0.35 V ile 1.3 V arasında potansiyel tarama aralığında herhangi bir dekompozisyon belirtisi (akım atlama) göstermeden taranmıştır. Tarama hızı diğer deneylere benzer şekilde olası reaksiyon varlığının daha kolay tespiti için 10 mV.s^{-1} olarak belirlenmiştir. Gerçekleştirilen dönüşümlü voltametre çalışmasının grafiği olan Şekil 3.23'de gösterilmektedir.



Şekil 3.23. $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tozları molar olarak 1:4:1 oranında sırası ile kolin klorür, etilen glikol ve itakonik asit (ChCl:LA:MA) bileşenlerinin karışımı ile elde edilen A3 çözeltisi içinde çalışma elektrotu üzerine yerleştirilmiş görüntüsü ve CV taraması

Dönüşümlü voltametrenin I bölgesi olarak işaretlenmiş -350 mV ile 800 mV arasındaki potansiyel değerleri kapsayan kısımda samaryum karbonat tozunda herhangi bir değişim gözlemlenmez iken II bölgesi olarak işaretlenmiş 850 mV ile 1150 mV potansiyel değerleri arasında elektrot üzerinden karbonat yapısının ilk dekompozisyonu sonucu gaz çıkışı ile beraber kısmen renk değişimi gözlemlenmiştir. III bölgesi olarak işaretlenen kısımda 1150 mV ile 1300 mV dolaylarında karbonat iyonu ayrılmaya başlamış ve samaryum bileşikleri oluşmuş ve elektrot rengi sarı/kahverengi olarak gözlemlenmiştir. Dönüşümlü voltametre deneyini takriben elektroaktif bölge dolaylarında 1.4 V potansiyel değeri seçilerek bu değerde kronoamperometre deneyi uygulanmış deneyin kesitleri Şekil 3.24'de dört belirlenmiş zaman periyotlarını yorumlamak için sunulmuştur.





Şekil 3.24. A3 DES çözeltisi içerisinde $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ karbonatının kronoamperometri deneyi görüntüleri

Gerçekleştirilen kronoamperometre deneyinde yoğun ve kalın şekilde çalışma elektrotu üzerine serilmiş samaryum karbonatın ilk 60 saniye süresine kadar herhangi bir değişiklik sergilemediği çalışma elektrotu akım yoğunluğunun 12.67 mA.cm^{-2} olarak ölçüldüğü görülmüştür. Çalışma elektrotunda 100. saniye dolaylarında gaz oluşumu gözlemlenmiş ve 200. saniye dolaylarında gaz çıkışı devam ederken elektrot renk değişimi gözlemlenmeye başlamış elektrot akım yoğunluğu 10.83 mA.cm^{-2} olarak ölçülmüştür. Kronoamperometre deneyinin 300. saniye dolaylarında yoğun gaz çıkışı yani muhtemel karbonat parçalanması sonucu CO_2 gaz çıkışı gözlemlenmeye devam edilmiş ve renk değişimi nispeten daha da belirginleşmiştir. Deneyin 600. saniye dolaylarında renk değişimi iyice belirginleşmiş muhtemel CO_3^{2-} şeklinde yapıdan ayrılan karbonat iyonu sonucu samaryum daha küçük kompleksler oluşturmuştur. Sonuç olarak gerçekleştirilen elektrokimyasal aktivasyon ile samaryum karbonat tozunun yükseltgenerek dekompozisyona uğradığı gösterilmiştir.

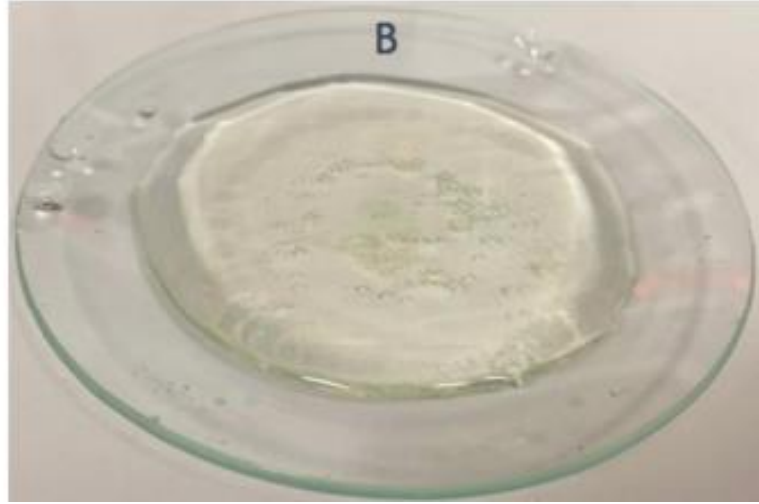
3.6. SEM ve XRD Analizleri

Yapılan kronoamperometri görüldüğü üzere elektrot üzerindeki karbonatların rengi değişmektedir. Bu karbonatların hangi türe dönüştüğünü öğrenmek için farklı deneysel bir metot geliştirilmiştir. Kronoamperometri deneyinde çalışma elektrodu olarak kullanılan U şeklinde ki Pt elektrot yerine, 1 cm^2 yüzey alanına sahip parlatılmış L şeklindeki yumuşak çelik (mild steel) elektrot kullanılmıştır. Karşıt elektrot 20 cm^2 yüzey alanına sahip iridyum kaplı titanyum ve referans elektrot Ag tel tercih edilmiştir. Resim 3.1’de deney düzeneği verilmiştir.



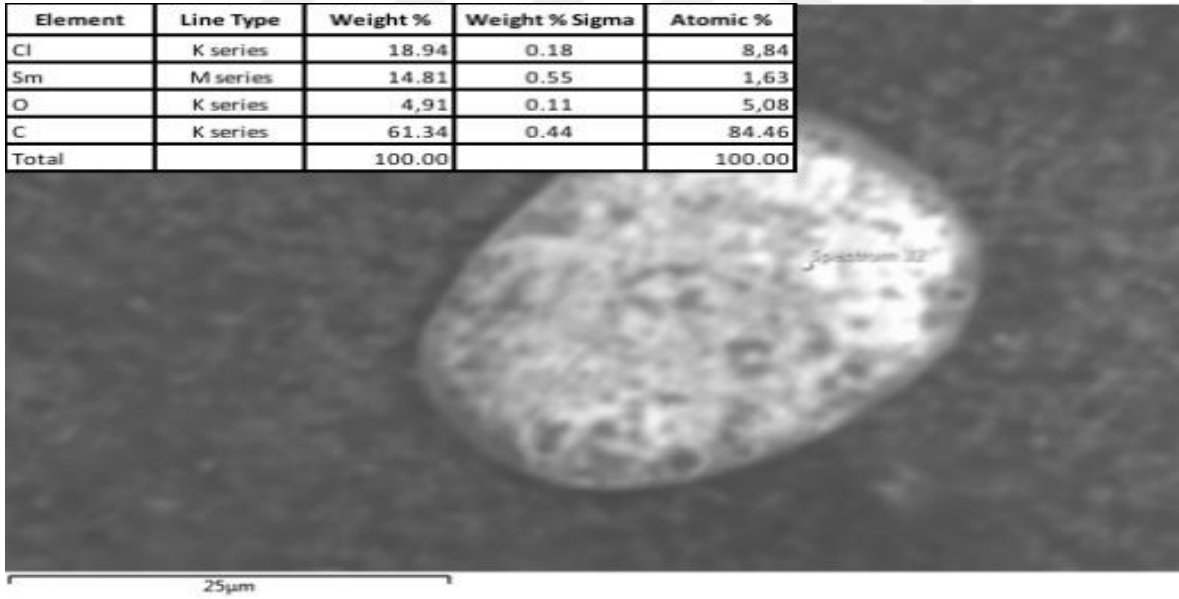
Resim 3. 1. L şeklindeki yumuşak çelik elektrot ve üzerinde gerçekleştirilen deney

A2 DES çözelti içerisinde gerçekleşen analizde yumuşak çelik üzerine yerleştirilmiş samaryum karbonat hidrat tozunun 600 sn boyunca 1.4 V potansiyel değerinde uygulanan kronoamperometre sonucu sarıya dönmüştür. Beyaz renkli karbonat tozlarının bir kısmı bilinçli şekilde bant üzerine bırakılmış ve elektrotla temas halinde olan kısmın sarıya döndüğü daha net bir şekilde ortaya çıkmıştır. Her kronoamperometre uygulamasından sonra Resim 3.1’de gösterildiği gibi elektrot üzerinde toplanan elde edilen sarı samaryum içeren A2 DES sıvısı cam üzerine Resim 3.2B’de gösterildiği gibi mikro pipet ile toplanmıştır. (10 kronoamperometre deneyi gerçekleştirilmiştir.)



Resim 3. 2. Kronoamperometre sonrası dışarı alınan elektrot üzerinde ki sarı sıvı

Elde edilen sıvı karbon bant üzerinde 150 °C sıcaklıkta fırında kurutulan Resim 32'deki L elektrot üzerine yapıştırılarak çekilmiş SEM-EDS çalışması yapılmıştır ve sonuçları Şekil 3.25'de sunulmuştur.



Şekil 3.25. Karbon bant DES A2 çözeltisinde elektrokatalitik aktivasyon ile "L" şeklindeki elektrot üzerinde elde edilmiş ve daha sonra kurutulmuş Resim 3.1'de gösterilen elektrot yüzeyine yapıştırılıp geri çekilmiş ve yüzeyde kalan parçacıkların SEM-EDS çalışması

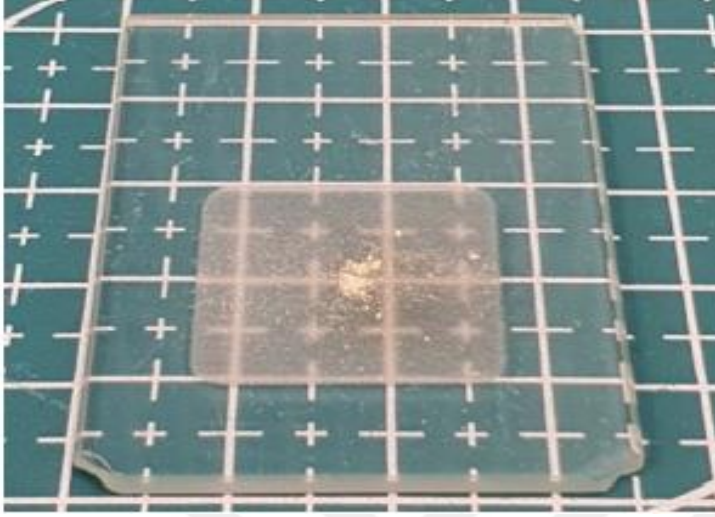
Kurutulan örneğin içinde samaryum ile birlikte çözeltiden gelen (kolin klorür) klorür gözlemlenmiş ama yüzeyde kuvvetle muhtemel beyaz parlama oksit formdan gelmekte olup kurutulmuş örnekte samaryum oksit oluşmuştur. Elde edilen aglomere olmuş samaryum oksit taneleri noktasal EDS analizinde görüldüğü gibi nano ölçekte boyutlanmıştır. Neodimyum için de geri kazanım ve türleşme çalışması da ayrıca yapılmıştır. Bu kısımda önce samaryum şimdi neodimyum için yürütülen çalışma geri kazanım saflaştırma sınıfına girip her ne kadar tez ile paralel olmasa da uzun vadede ticarileşme potansiyeli ve ön gözlemlene amacı için gerçekleştirilmiştir. Samaryum için yürütülen deneyi takriben benzer deney A2 DES çözeltisi içinde "L" şeklindeki 1 cm² Ti elektrot üzerine Nd₂(CO₃)₃.xH₂O yerleştirilmiş ve Resim 3.1'de uygulanan oksidasyon potansiyeli dekompozisyon için uygulanmış ve içinde yoğun miktarda Nd³⁺ içeren sarı renkli DES çözeltisinden 15 ml santrifüj tüpüne doldurulmuştur. Daha sonra santrifüj tüpü içerisine 3 gram oksalik asit katılmıştır. Oksalik asit katılması 2020 yılında yayınlanan bir çalışmada kullanılmış ve oldukça saf olarak Şekil 3.26 'da gösterilen yöntem ile La ve Ce oksitleri elde edilmiştir (Chen ve ark., 2019).



Şekil 3.26. Saf (%99.99) La₂O₃ ve Ce₂O₃ tamamen çözecek DES geliştirip, DES içine salınan ve iyon formda olan seryum ve lantan sisteme katılan oksalik asit ve 700 °C kalsine ile tekrar La₂O₃ ve Ce₂O₃ dönüştürülmesi

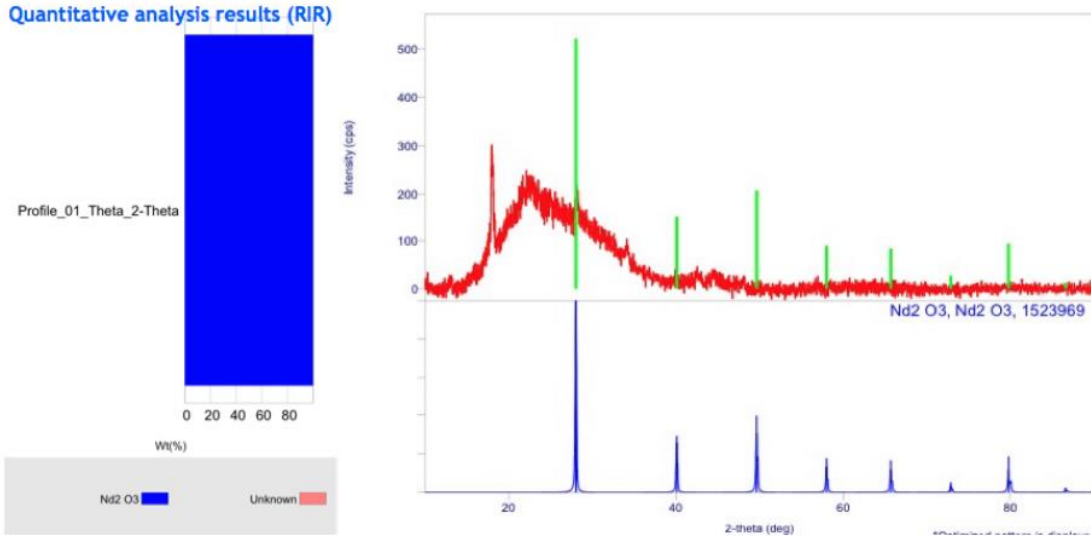
Çalışmaya benzer şekilde santrifüj tüpüne 1 gram oksalik asit tozu eklenerek 30 dk oksidasyon reaksiyonlarının oluşması için beklemeye alınmıştır. Ardından 6000 rpm de tutularak 10 dk santrifüj işlemi uygulanmış santrifüj tüpünde az miktarda kalan toz filtre kağıdı ile süzülüş, filtre kağıdı 150 °C sıcaklıkta vakumlu etüvde kurutulmuş ve Resim 3.3'de

gösterildiği gibi beyaz toz numune elde edilmiştir. Elde edilen toz numune miktarı nispeten kütlece az olsa da XRD ve SEM-EDS analizleri gerçekleştirilmiştir.



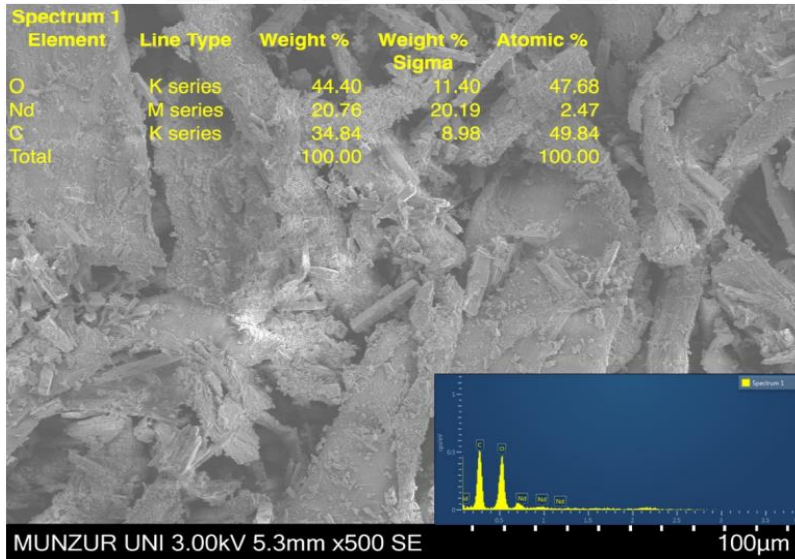
Resim 3. 3. A2 DES çözeltisi içinde elektrokatalitik aktivasyon ile Nd₂(CO₃)₃.xH₂O tozundan çözelti içine geçirilmiş, çözelti oksalik asit ile karıştırılmış santrifüj edilmiş tüp dibindeki toz süzülerek kurutulup XRD cam lameli üzerine dökülmesi

Gerçekleştirilen XRD analizi sonucu elde edilen veri Şekil 3.27'de sunulmuştur. XRD ye sunulan toz miktarı az olduğundan pikler çok keskin olmasa da cihaz RIR (sayısal veri analiz) özelliğine de sahip olduğundan kütüphanesinde yapılan taramada örnek tozun %99.99 oranda Nd₂O₃ olduğu bulunmuştur ki bu sonuç zaten literatürde sunulan çalışmaya benzer şekilde beklendiği gibi elde edildi.



Şekil 3.27. XRD cam lameli üzerinde sunulan Resim 3.3 'de gösterilen örneğin analiz sonucu

Elde edilen toz numune XRD deneyini takriben SEM-EDS analizine alınmış ve sonuçlar Şekil 3.28 'de sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar Neodimyumun oksit türünün eldesini teyit etmektedir.



Şekil 3.28. XRD cam lameli üzerinde Resim 3.3 'de gösterilen örneğin SEM-EDS analiz sonucu

Özetle neodimyum karbonatın DES çözeltisi içinde elektrokatalitik aktivasyon ile dekompozisyonu sonucu çözelti içinde Liç olan Nd^{3+} iyonu daha sonra kuvvetli oksitleyici oksalik asit ile çöktürülerek ticari değeri daha yüksek olan Nd_2O_3 elementine dönüştürülmüştür.

3.7. Elektrokatalitik Aktivasyonsuz Yığın Nd ve Sm Karbonat Liç Analizleri

Bu analiz çalışmasında DES'ler içerisinde ki nadir toprak elementi olan Nd ve Sm karbonatlarının elektrokatalitik aktivasyon olmadan liç verimleri araştırılmıştır. Deney ısıtıcı karıştırıcılar üzerinde gerçekleştirilmiştir. 50 mL'lik beherler içerisine 20 mL DES çözeltisi ve 0,02 g karbonat tozlarından koyarak (Tablo 3.1) 24 saat 50 ± 5 °C sıcaklıkta liç edilmiştir.

Tablo 3.2. Liç deneyi için hazırlanan numuneler ve miktarları

Numune Kod	DES çözeltileri	Karbonat Hidrat Türü	Miktar/g	Hacim/ mL
N1	A1	Neodimyum (III) karbonat hidrat	0,02	20
N2	A2	Neodimyum (III) karbonat hidrat	0,02	20
N3	A3	Neodimyum (III) karbonat hidrat	0,02	20
N4	A1	Samaryum (III) karbonat hidrat	0,02	20
N5	A2	Samaryum (III) karbonat hidrat	0,02	20
N6	A3	Samaryum (III) karbonat hidrat	0,02	20

Nadir toprak karbonat hidrat çözeltilerinin 20 ml çözelti içinde her bir elemenin tam olarak çözelti içine salındığı/ liç edildiği (%100 liç) durum için her bir elementin ppm cinsine

karşılık gelen derişim değeri hesaplanmıştır (M: Nd, Sm). Bu hesaplama sırasında TGA verilerinden elde edilen su miktarları düşülmüştür.

Tablo 3.3. Deneye başlamadan önceki hazırlanan numunelerin %100 durumunda elde edilmesi gereken liç ppm değeri

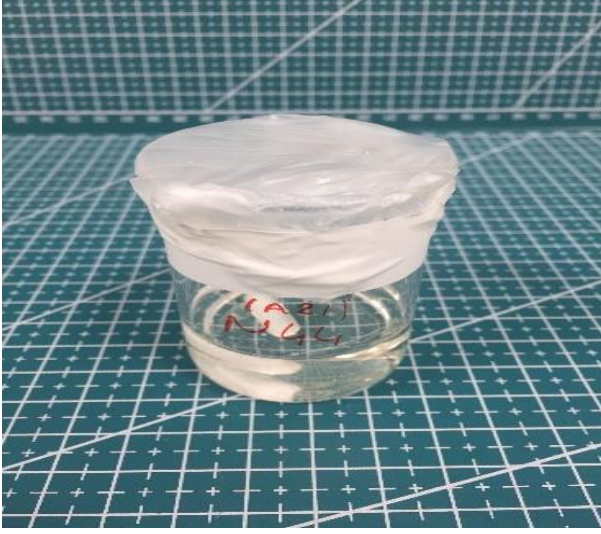
$M_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$	Katılan miktar/ g	Çözelti hacmi/ ml	Toplam M/ ppm
Neodimyum (III) karbonat hidrat	0,02	20	554,17
Samaryum (III) karbonat hidrat	0,02	20	562,97

Bu hesaplamayı takriben Tablo 3.1’de verilen derin ötektik çözeltileri için 0,02 gram NTE karbonat hidrat tozları tartılmıştır.



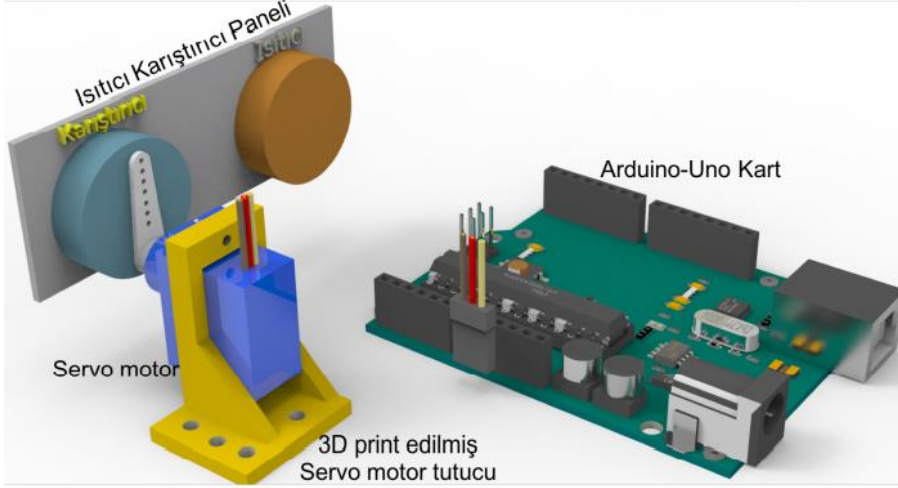
Resim 3. 4. 50 mL’lik her bir beher içerisinde 0,02 gram NTE karbonat tozlarının katılması

Tozlar beher içine konulduktan sonra üzerlerine 20 mL DES çözeltilerinden eklenerek beherlerin ağız kısımları 3 kat parafilm ile kapatıldıktan sonra bantlama yapılmıştır.

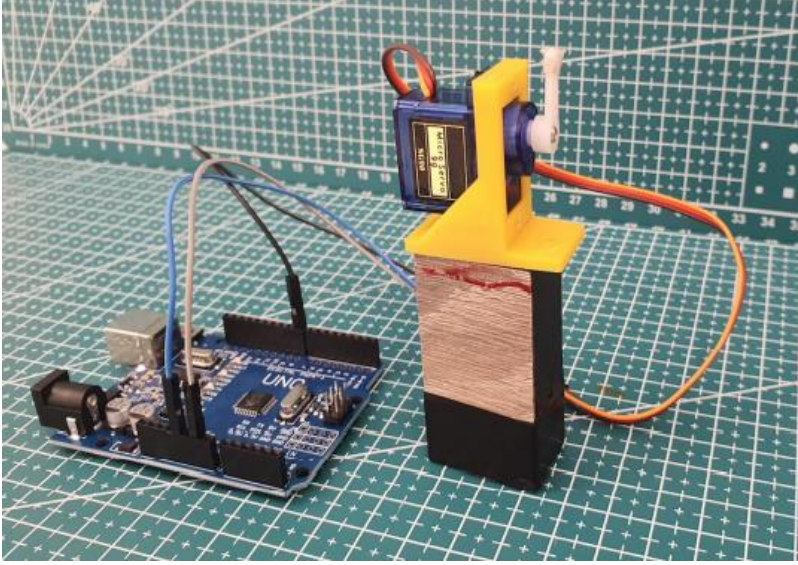


Resim 3. 5. Liç işlemi öncesi ağız kısmı sıkıca mühürlenmiş beher resmi

Mekanik karıştırma endüstri için ciddi maliyet getiren proseslerden biridir, özellikle viskoz sistemler de karıştırma motorları küçük 500 kg reaktörler için 8 kW.h⁻¹ değerlerine çıkmaktadır. Bu neden ile karıştırma özellikle viskoz çözeltilerde önem arz etmektedir. Özetle yürütülecek olan çalışmada 24 saat lik liç prosesinde her 10 dk da 10 sn karıştırma yapılmasına karar verilmiştir (1 saat de 60 sn ye karıştırma, 24 saat de toplam 24 dk karıştırma süresi uygulanmıştır). Bu şekilde viskoz sistemlerimizde konveksiyon ile iyon taşınımına yardım ederken karıştırma süresini kısa tutarak maliyet anlamında tasarruf sağlanacaktır. Karıştırma sistemi için laboratuvarlarımız da kullandığımız ısıtıcı karıştırıcıların sıcaklıkları 55 °C 'ye ayarlanmış karıştırma butonları ise Şekil 3.29'de tasarımı gösterildiği gibi mini Servo Motor ve arduino board ile her 10 dakikada bir 10 sn karıştırma şeklinde programlanmıştır.



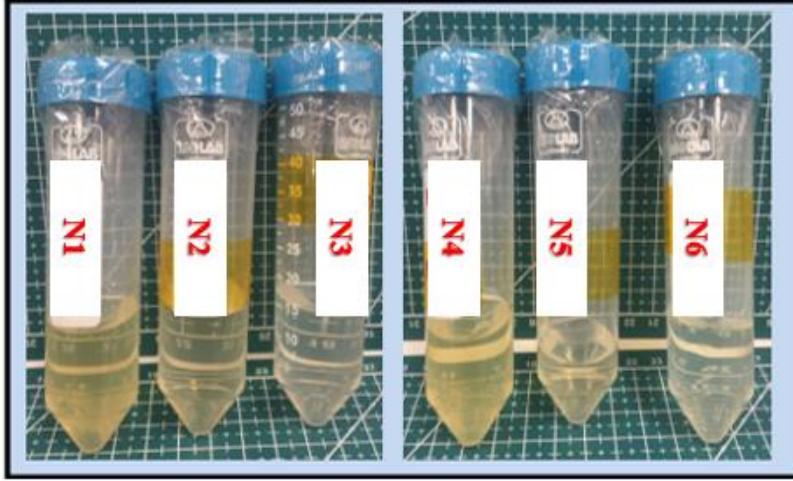
Şekil 3.29. Isıtıcı karıştırıcı paneli üzerinde bulunan dödürülebilir karıştırıcı ayar düğmesine 360° dönebilen servo motor bağlanmasını ve bu motorun Arduino Uno board ile kontrolünü temsilen 3D olarak çizimi (120Z483 numaralı TÜBİTAK 1001 Projesi yürütücüsünün izni ile paylaşılmıştır)



Resim 3. 6. Şekil 3.29’da 3D çizilmiş şematik sistemin hazırlanmış halinin fotoğrafı

$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tozları A1, A2 ve A3 çözeltileri içerisinde bireysel olarak liç edilmiştir. Liç işlemi olan 24 saat sonun da her bir çözelti 55 °C sıcaklığa ayarlanmış vakumlu etüv içinde sırası ile kantitatif tür filtre kağıtlarının hızlı, orta ve yavaş türlerinden geçirilerek varsa çözünmeyen kısım uzaklaştırılmıştır. Uygulanan süzme

işleminde sonra Resim 3.7'de gösterildiği gibi şeffaf çözeltiler elde edilmiştir. Bu çözeltiler sonrasında ICP-MS cihazı ile bireysel nadir toprak elementi konsantrasyon analiz miktarı testine alınmıştır.

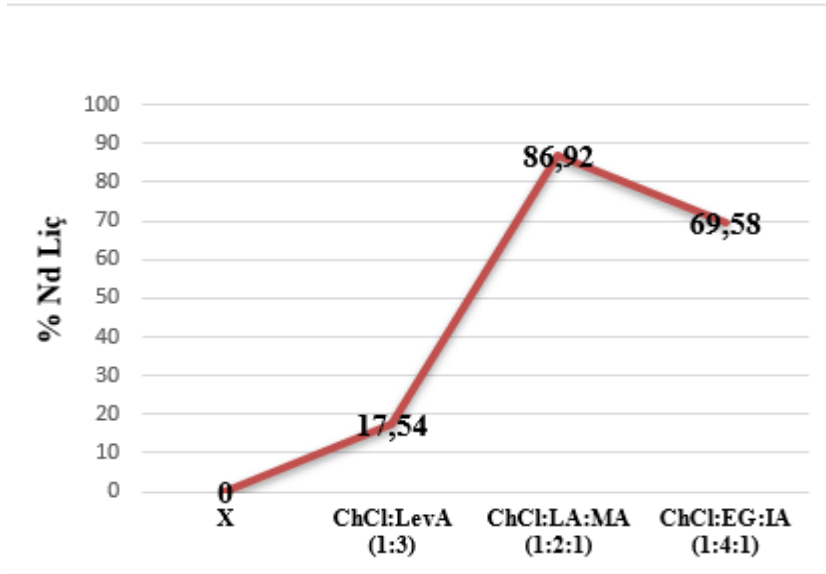


Resim 3. 7. ICP-MS analizi için numuneler

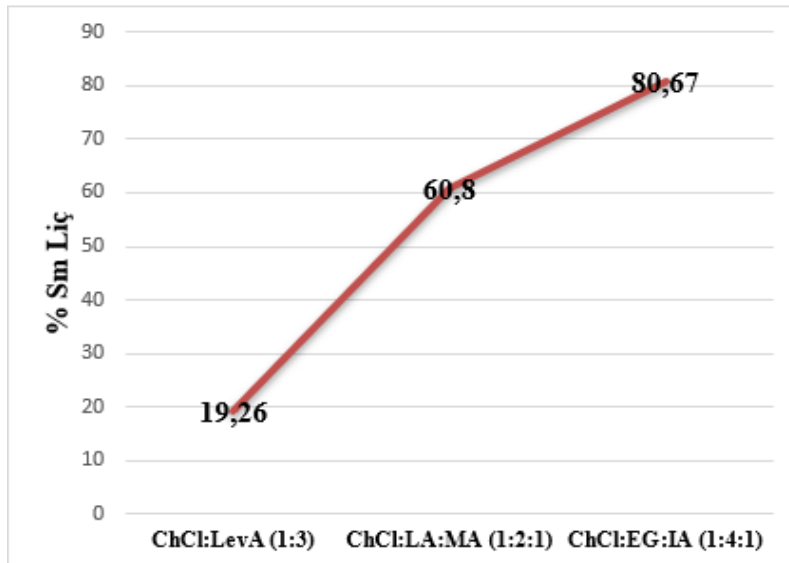
Bireysel element liç performansları için ICP-MS sonuçları Tablo 3.4'de sunulmuş ve bireysel liç performansları Şekil 3.30 ve 3.31 'de verilmiştir.

Tablo 3.4. Bireysel NTE element karbonatı katılmış DES çözeltileri içinde gerçekleştirilen ICP-MS liç performans sonuçları

NTE	A1/ppm	A2/ppm	A3/ppm
Nd	97,15	481,54	385,46
Sm	118,827	244,081	441,362



Şekil 3.30. Derin ötektik sistemler içinde yapılan liç işlemi sonunda $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bileşiği içindeki çözeltiye iyon formda karışan Nd elementinin molaritesinin element için Tablo 3.4 'de verilen tam çözünme durumunda ki derişimine oranının yüzdelik şekli



Şekil 3.31. Derin ötektik sistemler içinde yapılan liç işlemi sonunda $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bileşiği içindeki çözeltiye iyon formda karışan Sm elementinin molaritesinin element için Tablo 3.4 'de verilen tam çözünme durumunda ki derişimine oranının yüzdelik şekli

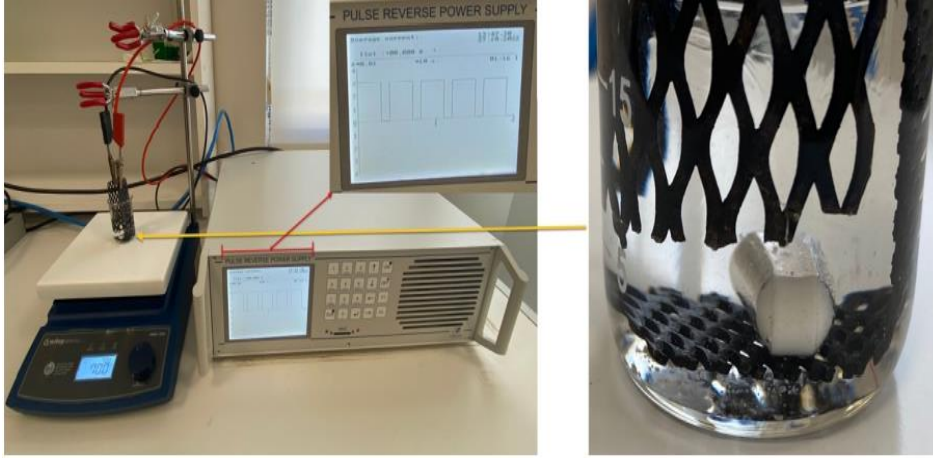
Tablo 3.5. DES içerisinde liç edilen karbonatların yüzdelik ICP-MS sonuçları

DES ÇÖZELTİSİ	% Nd	% Sm
A1 /ChCl:LevA (1:3)	17,54	19,26
A2 /ChCl:LA:MA (1:2:1)	86,92	60,80
A3 /ChCl:EG:IA (1:4:1)	69,58	80,67

Şekil 3.30, Şekil 3.31 ve Tablo 3.5’den de görüleceği üzere A1 çözeltisi Nd elementini %17,54 çözerken, Sm elementini %19,56 oranında çözmüştür. A1 çözeltisi diğer çözeltilere oranla en düşük liç potansiyeline sahip çözeltilerdir. A2 çözeltisi Nd elementini %86,92 çözme oranı ile Nd elementi için en yüksek çözme potansiyeline sahip sıvıdır. A2 DES çözeltisi Sm elementini %60,80 oranında çözmüştür. A3 sıvısı Nd elementini %69,58 oranında çözmüştür. A3 DES çözeltisi Sm elementini %80,67 çözme oranı ile Sm elementi için en yüksek potansiyeye sahiptir.

3.8. Elektrokatalitik Aktivasyon ile Yığın Nd ve Sm Karbonat Liç Analizleri

Tablo 3.5’de düşük sonuçlar veren A1 DES çözeltisi için elektrokatalitik aktivasyon liç deneyleri 50 mL’lik beher kullanılarak 20 mL A1 DES çözeltisi içerisine 0,02 gram Nd ve Sm karbonat hidrat tozu yerleştirilmiştir. Analiz için anot ve katot elektrot olarak iridyum kaplı titanyum kullanılmıştır. Potansiyel etki Pulse Reserve cihazından sağlanmıştır. Manyetik ısıtıcı/karıştırıcı ve manyetik bar kullanımı tozlar etrafında oluşan akım yoğunluğunu azaltıp reaksiyonun kinetik enerji hızı arttırılmıştır. Deney 6 saat 55 ± 5 °C sıcaklıkta her 15 dakika da bir karar verilmiştir çünkü doğru akımda (DC) anot üzerinde çok fazla gaz çıkışı meydana gelip (muhtemel H₂ gazı çıkışı) sistemin stabilizasyonunun bozulduğu gözlemlenmiştir.



Resim 3. 8. Elektrokatalitik liç deney düzeneği

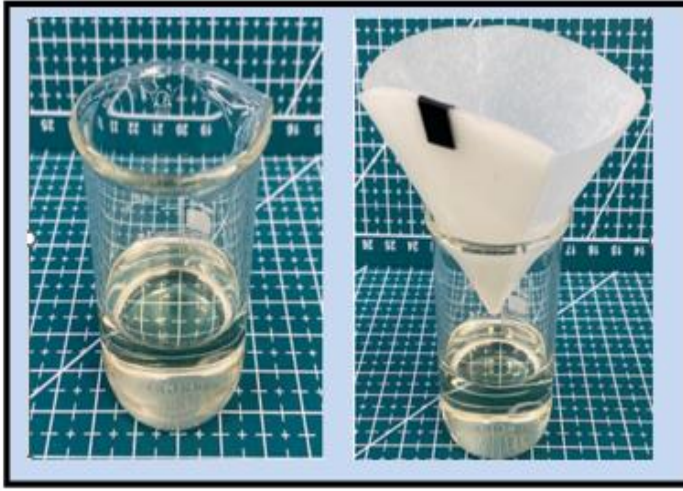
Normal pals akımın DC akımdan temel farkı akımın kesikli olarak verilip kesilmesi olup ters pals akım ise akımın ayrıca yönünde değiştirilmesine imkan tanımaktadır. Yapılan testlerde anodik bölgede dekompozisyon gerçekleştiğinden pals akımın uygulanması makul görünmüştür. Pals sisteminde 0.25 Hz frekans değerinde elektrokatalitik dekompozisyon süreci gerçekleştirilmiştir. 3 saniye kadar dekompozisyon potansiyeli ~ 3.4 V uygulanmış 1 sn süresince akım kesilmiştir. Elektrokimyasal proseslerde anyonik ve katyonik türlerin kontrolü proses verimi açısından önemlidir. Elektrot potansiyelinin pals forma dönüştürülmesi elektrot etrafındaki iyonik türlerin yoğunluğunu kontrol etmek için önem arz etmektedir. A1 DES çözeltisi içerisindeki pals liç deneyi şartları Tablo 3.6’da verilmiştir.

Tablo 3.6. NTE karbonatların elektrot ile Resim 3.8’de gösterildiği gibi temas halinde olduğu sistem uygulanan potansiyel akım ve pals ortalama akım yoğunluğu değerleri

DES Çözeltisi	Karbonat	Potansiyel/V	Akım/ mA	J _{AV} /mA
A1	Nd	3,6	8	6,00
A1	Sm	3,6	8	6,00

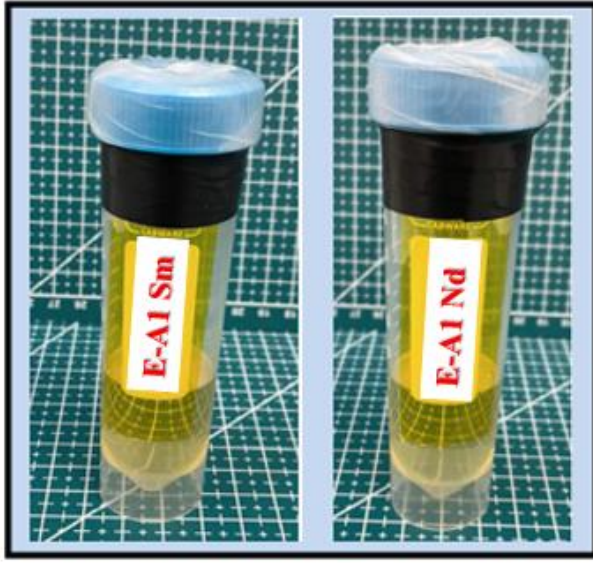
Deney sırasında tozların elektrot temas noktalarının düzenli olarak değişmesi, tek noktada topaklanmanın engellenmesi, tozların elektro temas etme oranının artması amacı ile her 15 dakika da 1 dk süresince karıştırılmıştır. Otomasyon sistemi elektrokatalitik aktivasyonsuz

karbonat liç deneyinde kullanılan Arduino mikro işlemcili kart tekrar programlanarak gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık 55 ± 5 °C 'de tutulmuştur. Elektrokatalitik aktivasyonun başarısını kanıtlamak amaç edinildiğinden ve daha kısa sürede daha iyi sonuçlar alınıp alınmayacağının test edilmesi önem arz ettiğinden toplam çözündürme süresi elektrokatalitik aktivasyonsuz karbonat dekompozisyon deneyinin %25 yani 6 saat olarak seçilmiştir. Her bir elektrokatalitik aktivasyon ile çözündürme deneyinden sonra çözelti alınarak Şekil 3.9'da gösterildiği gibi hızlı, orta ve yavaş süzgeç kağıdından geçirilmiştir.



Resim 3. 9. Elektrokatalitik aktivasyon ile karbonat dekompozisyonunu sonrasında süzme işlemi sırasında çekilen fotoğraflar

Süzülen numuneler çözünme analizlerini test etmek için etekli santrifüj şişesine doldurularak ICP-MS analizine gönderilmiştir.



Resim 3. 10. Süzme işlemi sonrasında santrifüj şişesine alınan çözeltiler

Yapılan ICP-MS analiz sonuçlarını karşılaştırma yöntemi ile göstermek elektrokatalitik aktivasyonun ne kadar efektif bir araç olduğunu göstermek için daha uygun olacağından Tablo 3.7 hazırlanmıştır.

Tablo 3.7. İki deneyin karşılaştırılması

DES Çözeltisi	Elektrokatalitik Aktivasyonsuz Liç Deneyi (24 saat)	Elektrokatalitik Aktivasyon ile Liç Deneyi (6 saat)	%Verim Artışı
A1	%Nd 17,54	%Nd 37,05	111,23
A1	%Sm 19,26	%Sm 44,35	130,27

Deney sonuçlarından da görüleceği üzere elektrokatalitik aktivasyon ile liçin kısa sürede %100'ün üzerinde verim artışı sağladığı görülmektedir. Yüksek verim elde edilemeyen A1 sıvısının elektrokatalitik aktivasyon etkisiyle sıvının çözme verimliliğinin arttığı da aşıkardır. Kısa sürede yüksek verimin elde edilmesi tezin amacına ulaştığını göstermektedir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Nadir toprak elementlerinin günümüzde katma değer kazandıran malzemelerin üretiminde kullanılması stratejik bir konuma gelmesine yardımcı olmuştur. NTE'lerin saflaştırılması, türleştirilmesi veya zenginleştirilmesi uzun, tehlikeli ve çoğunlukla çevresel zararlar sonuçlanan bir süreç olduğu bu nedenle gerek avrupa birliği programları gerek OSHA/USA gibi dünya marketlerini kontrol eden kuruluşlar tarafından yeşil yöntemlerin yine yeşil mutabakat çerçevesinde çalışmalara özellikle son on yılda ciddi önem verildiği belirtildi. Bu çalışmada son on yıl içerisinde yürütölen yeşil çevre çalışmalarını desteklemek amacı ile hala asitlerin baskın olarak kullanıldığı liç proseslerinde asitler yerini alabilecek ekonomik çevreci DES sıvıları geliştirilmesi hedeflendi. DES sıvıların fiziksel özelliklerinden viskozitesi ve iletkenliği ölçölerek temel kriterler olan aşırı viskoz olmama ve elektrokatalitik sisteme uyumluluğu açısından iletkenlikleri analiz edildi. Daha sonra DES'lerin elektriksel potansiyel davranışlarını incelemek için CV ve CA teknikleri hem yalın türetilmiş DES çözeltilerine hemde mikro elektrot üzerine toz karbonat hidratları yerleştirilmiş DES'lere uygulandı. Deney esnasında oluşın tepkiler (baloncuk, karbonat rengi farklılaşması, karbonat özölünmeleri) gözlemlendi. Deney sırasında Pt elektrot üzerinde türleşen farklılaşın karbonat tozları hakkında bilgi edinmek amacıyla SEM-EDS ve XRD analizleri yapıldı. Piyasadan ticari olarak temin edilen nadir toprak elementi karbonat hidratların doğru liç performanslarının belirlenebilmesi için TGA analizi yapılarak karbonat hidrat içerisindeki hidrat miktarları belirlendi. Uygun şartlar belirlendiğinde nadir toprak element karbonat hidratları DES çözeltileri içerisinde karıştırılarak liç yapıldı. DES özeltilerinin metallerinin özölünmesi üzerindeki etkileri gözlemlendi. Liç verimi düşük çıkan sıvıların liç veriminin elektrokatalitik aktivasyonun ile liç performansı üzerindeki etkisini gözlemleyebilmek için pals yöntemi ile liç işlemine elektrokatalitik aktivasyon uygulandı. Bu tez çalışmasında şu sonuçlar elde edildi:

- 1) DES özeltilerinin bileşenlerini belirlenmesinde moleköler özellikler taranarak çalışma içinde A1 olarak kolin klorür: levulinik asit (1:3 M), A2 olarak kodlanmış kolin klorür: laktik asit: maleik asit (1:2:1 M) ve A3 olarak kodlanmış kolin klorür: etilen gliköl: itakonik asit (1:4:1 M) olarak 3 farklı sıvıya karar kılınmıştır.
- 2) DES sıvılarının viskoziteleri ve iletkenlik değeri 50 °C sıcaklık baz alınarak bakıldığında A1 özeltilisi için viskozite 48 cP ve iletkenliği 2.25 mS.cm⁻¹, A2

çözeltisi için yaklaşık 900 cP vizkozite değeri, iletkenliği ise 380 mS.cm⁻¹, A3 çözeltisi için viskozite 50 cP, iletkenlik değerinin ise 4,5 mS.cm⁻¹ olarak ölçülmüştür. A2 çözeltisi diğer çözeltilere göre viskoz ve iletkenidir. A2 çözeltisi 60 °C sıcaklıklarda kullanıldığında iletkenlik değerinde ciddi bir artış olduğu gözlemlenmiştir.

- 3) Nd₂(CO₃)₃·xH₂O ve Sm₂(CO₃)₃·xH₂O bileşenlerinin içlerindeki hidrat seviyeleri TGA analizine göre oda sıcaklığından ~450 °C sıcaklığına kadar %10 civarında hidrat kaybı olduğu bulunmuştur.
- 4) Yalın DES çözeltilerinin CV grafiklerine ve gözlemlere dayanarak A1 DES çözeltisinin -0.2 V ile 1.05 V, A2 DES çözeltisinin -0.1 V ile 1.1 V, A3 DES çözeltisinin 0.15 V ile 1.1 V arasında elektrokatalitik aktivasyon etkisini gözlemlemek üzere karbonat çözündürme deneylerinde kullanılması öngörülmüştür.
- 5) DES içerisindeki CA tekniğiyle mikro toz çözündürme deneylerinden önce tekrar CV analizi yapılarak, A1 sıvısı 1.3 V, A2 sıvısı 1.4 V, A3 sıvısı 1.4 V değerlerinde 600 sn boyunca kronoamperometre deneylerine tabi tutulmuştur.
- 6) CA deneyinden sonra farklılaşan toz türlerinin biriktirilmesiyle SEM-EDS ve XRD analizi sonuçlarında nadir toprak elementi karbonatlarının nadir toprak elementi oksitlerine dönüştüğü bulunmuştur.
- 7) Literatüre bakıldığında HNO₃ ve H₂SO₄ gibi inorganik asitler içerisinde uzun sürelerde ve yaklaşık %50 liç verimi sağlanırken, bu çalışmada doğa dostu DES çözeltilerinden A2 ve A3 sıvılarında Nd ve Sm karbonatlarının 24 saatteki liç verimleri %60-80 civarındadır.
- 8) A1 sıvısının Nd ve Sm karbonatlarının liç verimlerinin düşük çıkmasının yanında elektrokatalitik aktivasyonun etkisiyle Nd karbonatı için liç verimi %37,05, Sm karbonatı için liç verimi %44,35 olarak sırasıyla verimde %111,23, %130,27 artış sağlanmıştır. Bununla beraber 24 saatte yapılan liç işlemi, 6 saatte yapılarak zamandan kazanım elde edilmiştir.

Yapılan çalışma nihayetinde derin ötektik sıvıların nadir toprak elementleri karbonatlarının çözümlenmesinde etkili olacağı kanaatine varılmış ve özellikle elektrokatalitik aktivasyonun etkisi ile reaksiyon kinetiğini arttırarak liç veriminde artış sağlamıştır.



5. KAYNAKLAR

- Abbott, A. P.**, 2004. Application of hole theory to the viscosity of ionic and molecular liquids. *ChemPhysChem*, 5(8), 1242-1246.
- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Munro, H. L., Rasheed, R. K., Tambyrajah, V.**, 2001. Preparation of novel, moisture-stable, lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains. *Chemical Communications*, 1(19), 2010-2011
- Abbott, A. P., Frisch, G., Hartley, J., Ryder, K. S.**, 2011. Processing of metals and metal oxides using ionic liquids. *Green Chemistry*, 13, 471.
- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Munro, H. L., Rasheed, R. K., Tambyrajah, V.**, 2006. Solubility of Metal Oxides in Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 51, 4, 1280-1282.
- Alfantazi, A. M., Brehaut, G., Erb, U.**, 1997. The effects of substrate material on the microstructure of pulse-plated Zn-Ni alloys. *Surface and Coatings Technology*, 89, 239-244.
- Armstrong, R. D.**, 2001. Electrochemical Dissolution. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2521-2525.
- Aslan, N., Say, Y.**, 2022. Nadir Toprak Elementlerinin Uygulama Alanları. *Kırklareli University Journal of Engineering and Science*, 8-1, 148-178.
- Atalay, S. T., Kılıçarslan, A., Sarıdede, M. N.**, 2015. İyonik Sıvıların Hidrometalurjik Uygulamaları. *Yıldız Teknik Üniversitesi, Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Metalurji ve Malzeme Mühendisliği*, 177.
- Bagh, F. S. G., Shahbaz, K., Mjalli, F. S., AlNashef, I. M., Hashim, M. A.**, 2013. Electrical conductivity of ammonium and phosphonium based deep eutectic solvents: Measurements and artificial intelligence-based prediction. *Fluid Phase Equilibria*, 356, 30-37.
- Bandara, H. M. D., Field, K. D., Emmert, M. H.**, 2016. Rare earth recovery from end-of-life motors employing green chemistry design principles. *Green Chemistry*, 18(3), 753-759.
- Beattie, S. D., Dahn, J. R.**, 2003. Single Bath, Pulsed Electrodeposition of Copper-Tin Alloy Negative Electrodes for Lithium-ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(7), A894.
- Berber, J. S., Shaw, V. E., Rice, A. C., Lindstrom, R. E., Bauer, D. J., Ogy, G.**, 1960. Technology of Bastnasite. *United States Department of the Interior*, 5599, 3-10.

- Binnemans, K., Jones, P. T., Blanpain, B., Van Gerven, T., Yang, Y., Walton, A., Buchert, M.,** 2013. Recycling of rare earths: a critical review. *Journal of Cleaner Production*, 51, 1-22.
- Brisson, V. L., Zhuang, W.-Q., Alvarez-Cohen, L.,** 2016. Bioleaching of rare earth elements from monazite sand; Bioleaching of rare earth elements from monazite sand. *Biotechnol. Bioeng*, 113, 339-348.
- Celep, O., Yazici, Y., Deveci, H.,** 2021. Nadir toprak elementlerinin birincil ve ikincil kaynaklardan üretimi. *Gümüşhane Fen Bilim Dergisi*, 11(1), 264-280.
- Chandrasekar, M. S., Pushpavanam, M.,** 2008. Pulse and pulse reverse plating-Conceptual, advantages and applications. *Electrochimica Acta*, C. 53, Issue 8, ss. 3313-3322.
- Chen, W., Jiang, J., Lan, X., Zhao, X., Mou, H., Mu, T.,** 2019. A strategy for the dissolution and separation of rare earth oxides by novel Brønsted acidic deep eutectic solvents. *Green Chemistry*, 21(17), 4748-4756.
- Chesley, J.T., Halliday, A.N., Scrivener, C.R.,** 1991. Samarium-Neodymium Direct Dating Fluorite Mineralization. *Science*, Vol.252.
- Cihangir, S.,** 2018. Powder Pulse Plating. PhD Thesis, Leicester of University, England, 14s.
- Costa, R., Figueiredo, M., Pereira, C. M., Silva, F.,** 2010. Electrochemical double layer at the interfaces of Hg/choline chloride based solvents. *Electrochimica Acta*, 55(28), 8916-8920.
- Cöcen, Ü.,** 2017. Hidrometalurji. Kimyasal Metalurji Ders Notları, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Dupont, D., Binnemans, K.,** 2015. Rare-earth recycling using a functionalized ionic liquid for the selective dissolution and revalorization of Y_2O_3 : Eu^{3+} from lamp phosphor waste. *Green Chemistry*, 17, 856.
- Dupont, D., Binnemans, K.,** 2015. Recycling of rare earths from NdFeB magnets using a combined leaching/extraction system based on the acidity and thermomorphism of the ionic liquid [Hbet][Tf₂N]. *Green Chemistry*, 17, 2150.
- Entezari-Zarandi, A., Larachi, F.,** 2019. Selective dissolution of rare-earth element carbonates in deep eutectic solvents. *Journal of Rare Earths*, 37(5), 528-533.
- Erust, C., Akcil, A., Tuncuk, A., Deveci, H., Yazici, E. Y.,** 2021. A Multi-stage Process for Recovery of Neodymium (Nd) and Dysprosium (Dy) from Spent Hard Disc Drives (HDDs). *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 42(2), 90-101.
- Eugster, N., Fermín, D. J., Girault, H. H.,** 2003. Photoinduced electron transfer at liquid/liquid interfaces: Dynamics of the heterogeneous photoreduction of quinones by self-assembled porphyrin ion pairs. *Journal of the American Chemical Society*, 125(16), 4862-4869.

- Figueiredo, M., Gomes, C., Costa, R., Martins, A., Pereira, C. M., Silva, F.,** 2009. Differential capacity of a deep eutectic solvent based on choline chloride and glycerol on solid electrodes. *Electrochimica Acta*, 54(9), 2630-2634.
- Foger, K., Hoang, M., Turney, T. W.,** 1992. Formation and thermal decomposition of rare-earth carbonates. *Journal Of Materials Science*, C. 27, 77-82.
- Gajardo-Parra, N. F., Cotroneo-Figueroa, V. P., Aravena, P., Vesovic, V., Canales, R. I.,** 2020. Viscosity of Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents: Experiments and Modeling. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 65(11), 5581-5592.
- Gergoric, M.,** 2018. Hydrometallurgical treatment of neodymium magnet waste. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Chalmers University of Technology, 30-73.
- Gergoric, M., Ekberg, C., Foreman, M. R. S. J., Steenari, B. M., Retegan, T.,** 2017. Characterization and Leaching of Neodymium Magnet Waste and Solvent Extraction of the Rare-Earth Elements Using TODGA. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 3(3), 638-645.
- Gergoric, M., Ravaux, C., Steenari, B. M., Espegren, F., Retegan, T.** 2018. Leaching and recovery of rare-earth elements from neodymium magnet waste using organic acids. *Metals*, 8(9), 721.
- Ghaemi, M., Binder, L.,** 2002. Effects of direct and pulse current on electrodeposition of manganese dioxide. *Journal of Power Sources*, 111, 248-254.
- Grimmett, D. L., Schwartz, M., Nobe, K.,** 1993. A Comparison of DC and Pulsed Fe-Ni Alloys. *Journal Electrochemistry Society*, C. 140, Issue 4, 90024-1592.
- Gutmann, V.,** 1968. *Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*. Springer-Verlag Wien, New York, 1-10s.
- Hall, L. H., Kier, L. B.,** 2001. Issues in representation of molecular structure The development of molecular connectivity. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, C. 20, 4-18.
- Hasan Fisal A.,** 2017. Influence of Additives on Electrodeposition of Metals from Deep Eutectic Solvents. PhD Thesis, Leicester of University, England, 12s.
- Joan F., B. and E. J., M.,** 2001. Ionic Liquids: Innovative Fluids For Chemical Processing. *AIChE Journal*, 47(11), 2384.
- Kareem, M. A., Mjalli, F. S., Hashim, M. A., Alnashef, I. M.,** 2010. Phosphonium-based ionic liquids analogues and their physical properties. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55(11), 4632-4637.

- Kelly, J. J., Bradley, P. E., Landolt, D.,** 2000. Additive Effects during Pulsed Deposition of Cu-Co Nanostructures. *Journal of The Electrochemical Society*, C. 147, Issue 8, 2975-2980.
- Kier, B. L., Hall, H. L.,** 1986. Molecular connectivity and total response surface optimization. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 134, 3-4, 309-316.
- Kim, P., Anderko, A., Navrotsky, A., Riman, E. R.,** 2018. Trends in Structure and Thermodynamic Properties of Normal Rare Earth Carbonates and Rare Earth Hydroxycarbonates. *Minerals*, 8, 106.
- Kolancılar, H.,** 2010. Klasik Çözücü Bir Alternatif; İyonik Sıvılar. *Trakya Univ.J Sci*, 11(2), 90-100.
- Kumari, A., Sinha, M. K., Pramanik, S., Sahu, S. K.,** 2018. Recovery of rare earths from spent NdFeB magnets of wind turbine: Leaching and kinetic aspects. *Waste Management*, 75, 486-498.
- Kurşun, İ., Özdemir, O., Deniz Tombal, T., Terzi, M., Hacifazlıoğlu H.,** 2017. Bastnazit Kompleks Cevherinden (Eskişehir, Türkiye) Bazı Nadir Toprak Elementlerinin (Ce, Nd, La) Asit Liçi ile Çözünürlüklerinin Araştırılması *Çukurova University Journal of the Faculty of Engineering and Architecture*, 32(1), 207-214.
- Kutlu, N.,** 2022. Farklı Derin Ötektik Çözücülerin pH ve Elektriksel İletkenlik Değerlerinin Sıcaklık ile Değişimi. *European Journal of Science and Technology*, 38, 240-246.
- Lee, C. H., Chen, Y. J., Liao, C. H., Popuri, S. R., Tsai, S. L., Hung, C. E.,** 2013. Selective leaching process for neodymium recovery from scrap Nd-Fe-B magnet. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 44(13), 5825-5833.
- Lin, J. R., Fallahi-Sichani, M., Sorger, P. K.,** 2015. Highly multiplexed imaging of single cells using a high-throughput cyclic immunofluorescence method. *Nature Communications*, 6.
- Lyman, J. W., Palmer, G. R.,** 1993. Recycling of Neodymium Iron Boron Magnet Scrap. *Bureau of Mines*, 19s.
- Marsh, K. N., Deer, A., Wu, A. C.-T., Tran, E., Klamt, A.,** 2002. Room Temperature Ionic Liquids as Replacements for Conventional Solvents-A Review. *Chem. Eng.*, 19(3), 357-362.
- Mozrzymas, A.,** 2017. Molecular connectivity indices for modeling the critical micelle concentration of cationic (chloride) Gemini surfactants. *Colloid and Polymer Science*, 295(1), 75-87.
- Nockemann, P., Thijs, B., Pittois, S., Thoen, J., Glorieux, C., Van Hecke, K., Meervelt, L.V., Babara, K., Binnemans, K.,** 2006. Task-Specific Ionic Liquid for Solubilizing Metal Oxides. *J.Phys.Chem. B.*, Vol. 110, No:42, 20978-20992.

- Pateli, I. M., Abbott, A. P., Binnemans, K., Rodriguez Rodriguez, N.,** 2020. Recovery of yttrium and europium from spent fluorescent lamps using pure levulinic acid and the deep eutectic solvent levulinic acid-choline chloride. *Royal Society of Chemistry*, 10, 28879.
- Pletcher, D.,** 2009. *An Introduction to Electrode Reactions*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 187s.
- Puippe, J. C., Ibl, N.,** 1980. Influence of charge and discharge of electric double layer in pulse plating. *Journal Of Applied Electrochemistry*, 10, 775-784.
- Reisdörfer, G., Bertuol, D., Tanabe, E. H.,** 2019. Recovery of neodymium from the magnets of hard disk drives using organic acids. *Minerals Engineering*, 143, 105938.
- Riaño, S., Petranikova, M., Onghena, B., Vander Hoogerstraete, T., Banerjee, D., Foreman, M. R. S., Ekberg, C., Binnemans, K.,** 2017. Separation of rare earths and other valuable metals from deep-eutectic solvents: a new alternative for the recycling of used NdFeB magnets. *RSC Advances*, 7(51), 32100-32113.
- Shahbaz, K., Ghareh Bagh, F. S., Mjalli, F. S., Alnashef, I. M., Hashim, M. A.,** 2013. Prediction of refractive index and density of deep eutectic solvents using atomic contributions. *Fluid Phase Equilibria*, 354, 304-311.
- Shahbaz, K., Mjalli, F. S., Hashim, M. A., Alnashef, I. M.,** 2011. Prediction of deep eutectic solvents densities at different temperatures. *Thermochimica Acta*, 515, 67-72.
- Shamsuri, A. A., Abdullah, K. D.,** 2010. *Ionic Liquids: Preparations And Limitations*. Makara, Sains, Vol. 14, Issue 2, 101-106.
- Shaw, V. E.,** 1959. *Extraction of Rare-Earth Elements from Bastnaesite Concentrate*. Bureau of Mines, United States.
- Sinha, M. K., Pramanik, S., Kumari, A., Sahu, S. K., Prasad, L. B., Jha, M. K., Yoo, K., Pandey, B. D.,** 2017. Recovery of value added products of Sm and Co from waste SmCo magnet by hydrometallurgical route. *Separation and Purification Technology*, 179, 1-12.
- Smith, E. L., Abbott, A. P., Ryder, K. S.,** 2014. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*, C. 114, Issue 21, ss. 11060-11082.
- Şahiner, M., Akgök, Y.Z., Arslan, M.,** 2017. Dünyada ve Türkiye’de Nadir Toprak Elementleri. *Maden Tetkik ve Araştırma Genel Müdürlüğü*, Ankara, Türkiye.
- Tang, P. T.,** 2007. Pulse reversal plating of nickel alloys. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 85(1), 51-56.
- URL-1,** 2019. <https://naten.tenmak.gov.tr/tr/kullanim-alanlari/17-samaryum-sm.html>. Samaryum.
- URL-2,** 2017. <https://www.makaleler.com/samaryum-nedir-nerelerde-kullanilir>. Samaryum Nedir Nerelerde Kullanılır?. 24 Ağustos 2017.

- URL-3**, 2020. <https://bilimgenc.tubitak.gov.tr/periodik-tablo/neodim>. Neodim.
- URL-4**, 2022. <https://www.lafsozluk.com/2010/06/neodim-elementi.html>. Neodimyum (neodim) elementinin özellikleri nedir? Kısaca kullanım alanları. 27 Eylül 2022.
- URL-5**, 2016. <https://www.nedir.com/li%C3%A7>. Liç nedir?.
- URL-6**, 2019. <https://www.differencebetween.com/difference-between-aqueous-and-nonaqueous-solution/>. Difference Between Aqueous and Nonaqueous Solution. 16 Ağustos 2019.
- URL-7**, 2018. <https://merlab.metu.edu.tr/tr/system/files/Belgeler/TanitimBrosurleri/RKL.pdf>. Reolojik Karakterizasyon Laboratuvarı (RKL).
- URL-8**, 2017. <https://www.youtube.com/watch?v=yVLMJGzNm5A>. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Prensi. 26 Temmuz 2017.
- URL-9**, 2018. <https://merlab.metu.edu.tr/tr/termogravimetrik-analiz-cihazı>. Termogravimetrik Analiz Cihazı.
- URL-10**, 2015. <https://sop4cv.com/chapters/WhatIsCyclicVoltammetry.html>. What Is Cyclic Voltammetry?
- URL-11**, 2016. <https://www.antteknik.com/tr/urun-kategori/?c=icp-oes-icp-ms>. ICP Spektrometreler (ICP-OES / ICP-MS).
- URL-12**, 2014. <http://www.acikbilim.com/2014/02/dosyalar/daha-yakin-olmak-icin-elektron-mikroskoplari-2.html>. Daha yakın olmak için: Elektron Mikroskopları.
- URL-13**, 2018. <https://merlab.metu.edu.tr/tr/x-isini-difraktometresi>. X-Işını Difraktometresi.
- Yaraş, A.**, 2019. Hidrometalurji Uygulamaları. Bartın Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kimyasal Metalurji Ders Notları, Bartın. 13- 60s.
- Yin, K. M., Jan, S. L.** (1996). Experimental study of pulse with reverse platings on nickel-iron alloys from sulphate solutions. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 74(2), 51-54.
- Yin, K.-M., Jan, S.-L., Lee, C.-C.**, 1996. Current pulse with reverse plating of nickel-iron alloys in a sulphate bath. Surface and Coatings Technology, C. 88,219-225.
- Yoon, H. S., Kim, C. J., Chung, K. W., Lee, S. J., Joe, A. R., Shin, Y. H., Lee, S. il, Yoo, S. J., Kim, J. G.**, 2014. Leaching kinetics of neodymium in sulfuric acid from E-scrap of NdFeB permanent magnet. Korean Journal of Chemical Engineering, 31(4), 706-711.
- Zanillo, P.**, 2003. Inorganic electrochemistry: theory, practice and applications. Royal Society of Chemistry.

Zhang, S., Liu, X., Liu, C., Luo, S., Wang, L., Cai, T., Zeng, Y., Yuan, J., Dong, W., Pei, Y., Liu, Y., 2018. MoS₂ Quantum Dot Growth Induced by S Vacancies in a ZnIn₂S₄ Monolayer: Atomic-Level Heterostructure for Photocatalytic Hydrogen Production. ACS Nano, 12(1), 751-758.

