



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

*Ηλεκτρανάκτηση Δραστικών Μετάλλων από Διαλύματα Ιοντικών
Υγρών.*

Μπούρμπος Ευάγγελος
Χημικός Μηχανικός

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Πάνιας Δημήτριος - Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2022



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

***Ηλεκτρανάκτηση Δραστικών Μετάλλων από Διαλύματα Ιοντικών
Υγρών.***

Μπούρμπος Ευάγγελος

Χημικός Μηχανικός

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΕΠΙΒΛΕΨΗΣ ΚΑΙ ΥΠΟΣΤΗΡΙΞΗΣ:

Καθ. Ε.Μ.Π. Σχ. Μ.Μ.Μ. Πάνιας Δημήτριος

Καθ. Ε.Μ.Π. Σχ. Μ.Μ.Μ. Πασπαλιάρης Ιωάννης

Αν. Καθ. Ε.Μ.Π. Σχ. Χ.Μ. Καραντώνης Αντώνης

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΕΞΕΤΑΣΗΣ:

Καθ. Ε.Μ.Π. Σχ. Μ.Μ.Μ. Δ. Πάνιας

Καθ. Ε.Μ.Π. Σχ. Μ.Μ.Μ. Ι. Πασπαλιάρης

Αν. Καθ. Ε.Μ.Π. Σχ. Χ.Μ. Α. Καραντώνης

Αν. Καθ. Ε.Μ.Π. Σχ. Μ.Μ.Μ. Μ. Ταξιάρχου

Καθ. Ε.Μ.Π. Σχ. Μ.Μ.Μ. Α. Ξενίδης

Καθ. Ε.Μ.Π. Σχ. Χ.Μ. Α. Δέτση

Καθ. ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥ ΚΡΗΤΗΣ Κ. Κομνίτσας

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλουργίας του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π. υπό την επιστημονική επίβλεψη και καθοδήγηση του Καθηγητή του Ε.Μ.Π. κ. Δ. Πάνια. Θα ήθελα να τον ευχαριστήσω θερμά τόσο για την ανάθεση του θέματος, αλλά κυρίως για την αδιάκοπη καθοδήγησή του, καθώς και για τη συνολική του εποπτεία και υποστήριξη σε όλες τις φάσεις της διατριβής. Η εκπόνηση της παρούσας εργασίας εντάσσεται σε μεγάλο βαθμό κι αποτελεί τμήμα Ευρωπαϊκών ερευνητικών προγραμμάτων με σκοπό την ανάπτυξη νέων μεθοδολογιών παραγωγής κι ανάκτησης κρίσιμων μετάλλων μέσω καινοτόμων τεχνολογιών με μειωμένο περιβαλλοντικό αποτύπωμα.

Η εργασία ολοκληρώθηκε χάρις την ενεργό συμμετοχή και την καθοδήγηση σε όλα τα στάδια της εξέλιξής της, του κ. Πασπαλιάρη, τον οποίο θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα.

Θα ήθελα ακόμη να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον κ. Καραντώνη, για την πολύτιμη συμβολή του κατά την πειραματική διαδικασία όσο και κατά την συγγραφή, καθώς και για την αδιάλειπτη υποστήριξή του από την εποχή της διπλωματικής μου εργασίας έως σήμερα.

Πολύ σημαντική για την εκπόνηση της εργασίας ήταν η άψογη συνεργασία με το σύνολο του προσωπικού του εργαστηρίου, για τη χρήση του εργαστηριακού εξοπλισμού καθώς και για την υλοποίηση των αναγκαίων μετρήσεων κι αναλύσεων για την απρόσκοπτη εξέλιξη της ερευνητικής διαδικασίας. Θα ήθελα να εκφράσω σε όλους τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες για την πολύτιμη κι ουσιαστική βοήθειά τους.

Βαγγέλης Μπούρμπος

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας διερευνήθηκε η παραγωγή μεταλλικών σπανίων γαιών με τη χρήση καινοτόμων ηλεκτρολυτών, όπως είναι τα ιοντικά υγρά. Ο κύριος στόχος ήταν η κατάληξη σε μια μεταλλουργική διαδικασία που να βασίζεται στη χρήση μη υδατικών συστημάτων για την αναγωγή και παραγωγή σπάνιων γαιών αποφεύγοντας τις τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται σήμερα (ηλεκτρόλυση τετηγμένων αλάτων υψηλής θερμοκρασίας). Στην πρώτη φάση του ερευνητικού έργου δοκιμάστηκαν διάφορα είδη ιοντικών υγρών, προκειμένου να βρεθούν τα πλέον κατάλληλα μεταξύ τους που θα επιτρέψουν την αναγωγή σπάνιων γαιών πριν από την καταστροφή και αποσύνθεσή των ηλεκτρολυτών, δηλαδή των ίδιων των ιοντικών υγρών. Σε επόμενη φάση ερευνήθηκαν τα πιο υποσχόμενα ιοντικά υγρά. Πιο συγκεκριμένα, η αναγωγή των κατιόντων σπάνιων γαιών La^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} στη μεταλλική κατάσταση και η επακόλουθη ηλεκτραπόθεση τους στα ιοντικά υγρά δις-βουτυλο-N μεθυλοπυρρολιдино-δισ-τριφθορο-μεθυλο-σουλφονιμίδιο (BMPTFSI) και τριμεθυλο βουτυλαμμώνιο δισ-τριφθορο-μεθυλο-σουλφονιμίδιο ($\text{Me}_3\text{NBU-TFSI}$) μελετήθηκε. Αυτά τα υδρόφοβα ιοντικά υγρά παρουσιάζουν ένα ευρύ ηλεκτροχημικό παράθυρο και μια ικανοποιητική ιοντική αγωγιμότητα καθιστώντας τα υποσχόμενους ηλεκτρολύτες για την αναγωγή έντονα ηλεκτροθετικών στοιχείων όπως είναι οι σπάνιες γαίες. Η κυκλική βολταμετρία (CV) πραγματοποιήθηκε σε ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου (Pt) σε ηλεκτρολυτικό κελί τριών ηλεκτροδίων κι αποκάλυψε ότι τα κατιόντα σπανίων γαιών μπορούν να αναχθούν στη μεταλλική κατάσταση στα παραπάνω ιοντικά υγρά. Η ηλεκτροαπόθεση σπανίων γαιών πραγματοποιήθηκε σε υπόστρωμα χαλκού υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες για 5 ώρες στους $-3,1\text{ V}$ στους 25°C και οι ηλεκτροαποθέσεις εξετάστηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (ανάλυση SEM και EDS), αποκαλύπτοντας ότι η ηλεκτροαπόθεση σπανίων γαιών είναι εφικτή με τη χρήση ιοντικών υγρών ως ηλεκτρολυτικών μέσων. Μεταξύ των δύο ιοντικών υγρών που δοκιμάστηκαν αποφασίστηκε η μελέτη αναγωγής νεοδυμίου να προχωρήσει με το BMPTFSI που ήταν ευκολότερο στη χρήση και το χειρισμό, ενώ έδωσε κι ικανοποιητικά αποτελέσματα. Επιπλέον, με απώτερο στόχο τη κατάληξη σε μια βιώσιμη μεταλλουργική διαδικασία για παραγωγή σπανίων γαιών, πραγματοποιήθηκε μελέτη διαφορετικών συστημάτων για την αντιμετώπιση του προβλήματος της διάλυσης αλάτων σπάνιων γαιών σε ιοντικά υγρά και την επίδραση των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο



κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Το πιο αποδοτικό σύστημα, ένα ηλεκτρολυτικό κελί 2 διαμερισμάτων επιλέχθηκε για να βελτιστοποιηθεί. Προσδιορίστηκαν η προσθήκη παραγόντων συμπλοκοποίησης καθώς και η επίδρασή τους στις φυσικοχημικές ιδιότητες του συστήματος. Το σύστημα δοκιμάστηκε υπό γαλβανοστατικές συνθήκες σε διάταξη μεγαλύτερης κλίμακας.

Η χρήση οργανικών διαλυτών εξετάστηκε επίσης, καθώς υπάρχουν αρκετοί οργανικοί διαλύτες που παρουσιάζουν ικανοποιητική αγωγιμότητα, ευρύ ηλεκτροχημικό παράθυρο κι είναι χαμηλού κόστους. Μεταξύ αυτών το διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO) μελετήθηκε ως πιθανός ηλεκτρολύτης. Η ηλεκτροχημική σταθερότητα του DMSO με κυκλική βολταμετρία καθώς κι η δυνατότητα αναγωγής Nd μέσω διαλυμάτων του εν λόγω ηλεκτρολύτη μελετήθηκαν διεξοδικά. Επιπλέον διερευνήθηκαν οι παράγοντες ηλεκτρόλυσης με σκοπό την κατάληξη στις βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας του συστήματος, όπου και πραγματοποιήθηκαν δοκιμές ηλεκτρόλυσης σε μεγαλύτερη κλίμακα.

Τέλος μελετήθηκε η αναγωγή σκανδίου από το ιοντικό υγρό BMPTFSI, με εισαγωγή σκανδίου μέσω απευθείας διάλυσης χλωριούχου σκανδίου στο ιοντικό υγρό. Σε πρώτη φάση διερευνήθηκαν οι ιδιότητες του ηλεκτρολύτη κι επιβεβαιώθηκε η αναγωγή σκανδίου από το υπό μελέτη σύστημα. Ακολούθησε μελέτη παραμέτρων ηλεκτρόλυσης με σκοπό την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών στις οποίες κι έγιναν δοκιμές μεγαλύτερης κλίμακας.

ABSTRACT

In the context of the present work, the production of rare earth metals using innovative electrolytes, such as ionic liquids, was investigated. The main goal was to reach a metallurgical process based on the use of non-aqueous systems for the reduction and production of rare earths, avoiding the technologies used today (electrolysis of high temperature molten salts). In the first phase of the research project, different types of ionic liquids were tested, in order to find the most suitable ones that will permit the reduction of rare earths before the destruction and decomposition of the electrolyte, ie the ionic liquids themselves. In the next phase, the most promising ionic liquids were investigated. More specifically, the reduction of the rare earth cations La^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} to the metallic state and their subsequent electrodeposition in the ionic liquids bis-butyl-N-methylpyrrolidinium-bis-trifluoro-methyl-sulfonimide (BMPTFSI) butylammonium bis-trifluoro-methyl-sulfonimide ($\text{Me}_3\text{NBuTFSI}$) was studied. These hydrophobic ionic liquids exhibit a wide electrochemical window and satisfactory ionic conductivity making them promising electrolytes for the reduction of highly electropositive elements such as rare earths. Cyclic voltammetry (CV) performed on a platinum electrode (Pt) in a three-electrode electrolytic cell revealed that the rare earth cations can be reduced to the metallic state in the above mentioned ionic liquids. Rare earth electrodeposition was performed on a copper substrate under potentiostatic conditions for 5 hours at -3.1 V at 25 ° C and electrodeposition was evaluated by scanning electron microscopy (SEM and EDS analysis), revealing that rare earth electrodeposition is possible using ionic liquids as electrolytic media. Between the two ionic liquids tested, it was decided that the neodymium reduction study would proceed with BMPTFSI, which was easier to use and handle, and gave satisfactory results. In addition, with the ultimate goal of achieving a sustainable metallurgical process for rare earth production, different systems have been studied to address the problem of

dissolving rare earth salts in ionic liquids and the effect of reactions that occur on the anode during electrolysis. The most efficient system, a 2-compartment electrolytic cell was selected to be optimized. The addition of complexing agents as well as their effect on the physicochemical properties of the system were determined. The system was tested under galvanostatic conditions in a larger scale set up.

The use of organic solvents has also been considered, as there are several organic solvents that present good conductivity, a wide electrochemical window and are of low cost. Among them, dimethyl sulfoxide (DMSO) was studied as a potential electrolyte. The electrochemical stability of DMSO was investigated by cyclic voltammetry as well as the possibility of reduction of Nd through solutions of said electrolyte were studied in detail. In addition, the electrolysis media were investigated in order to arrive at the optimal operating conditions of the system, where electrolysis tests were performed on a larger scale.

Finally, the reduction of scandium from the ionic liquid BMPTFSI was studied, by introducing the scandium by direct dissolution of scandium chloride in the ionic liquid. In the first phase, the properties of the electrolyte were investigated and the reduction of scandium by the system under study was confirmed. A study of electrolysis parameters followed in order to find the optimal conditions and larger scale tests.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.2 ΑΝΑΚΑΛΥΨΗ	1
1.2.1 Εξαγωγική μεταλλουργία σπανίων γαιών	2
1.3 ΙΔΙΑΙΤΕΡΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ	4
1.3.1 Ηλεκτρονιακή κατανομή	4
1.3.2 Συστολή λανθανίδης	5
1.3.3 Βασικότητα	6
1.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	6
1.4.1 Σημείο τήξεως	6
1.4.2 Σημείο βρασμού	7
1.4.3 Αλλοτροπία	8
1.4.4 Μηχανικές ιδιοτητες	9
1.5 ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ	9
1.5.1 Αερας/ Οξυγόνο	9
1.5.2 Πυρίμαχα	10
1.5.3 Αζωτο N	10
1.5.4 Υδρογόνο H	10
1.5.5 Ανθρακας C	10
1.5.6 Πυρίτιο Si	11
1.5.7 Θείο S, Σελήνιο Se, Φωσφόρος P	11
1.5.8 Πυράντοχα Μέταλλα	11
1.5.9 Οξέα και Βάσεις	11
1.5.10 Νερό	12
1.6 ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ	12
1.6.1 Τρισθενής κατασταση	12
1.6.2 Σύμπλοκες ενώσεις	13
1.6.3 Τετρασθενής κατάσταση	13
1.6.4 Δισθενής κατάσταση	14
1.7 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	14
1.7.1 Μεταλλουργία	16
1.7.1.2 Χάλυβες	16
1.7.1.3 Υπερκράματα	17

1.7.1.4 Κράματα μαγνησίου.....	18
1.7.1.5 Κράματα αλουμινίου.....	18
1.7.2 Μαγνητες.....	18
1.7.5 Κεραμικά.....	19
1.7.6 Ηλεκτρονικά.....	20
1.7.6 Χημικά.....	21
1.7.7 Οπτικά.....	21
1.7.8 Φωσφόροι.....	21
1.7.9 Υπεραγωγοί.....	22
1.8 ΖΗΤΗΣΗ-ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ.....	22
2.ΑΝΑΓΩΓΗ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ	
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	24
2.2 ΑΝΑΓΩΓΗ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ - ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ.....	24
2.3 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ.....	25
2.3.1 Ηλεκτρανάκτηση μεσω χλωριδίων.....	26
2.3.1.1 Αντιδράσεις.....	27
2.3.1.2 Ηλεκτρανάκτηση κράματος.....	27
2.3.2 Τροφοδοσία οξειδίου – ηλεκτρόλυση σε φθοριούχο τήγμα άλατος.....	28
2.3.2.1 Ηλεκτρολυτικό κελί.....	29
2.3.2.2 Ηλεκτρολύτης.....	29
2.3.2.3 Αντιδράσεις.....	30
2.4 ΜΕΤΑΛΛΟΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ.....	31
2.4.1 Αναγωγή σαμαρίου.....	31
2.4.2 Μεταλλοθερμική αναγωγή φθοριδίων σπανίων γαιών με ασβέστιο.....	33
2.4.2.1 Λειτουργία.....	34
3. ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ	
3.1 ΛΙΣΤΑ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ.....	36
3.2 ΟΡΙΣΜΟΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ.....	39
3.3 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ.....	40
3.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ.....	41
3.5 ΤΥΠΟΙ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ.....	42
3.6 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ.....	44
3.7 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ.....	47
4. ΜΗ ΥΔΑΤΙΚΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ	
4.1 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΑΠΟ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ.....	50

4.1.1 Ομάδα 3.....	50
4.1.2 Ομάδα 4.....	50
4.1.3 Ομάδα 5.....	51
4.1.5 Ομάδα 8.....	51
4.1.6 Ομάδα 10.....	51
4.1.7 Ομάδα 12.....	52
4.1.8 Ομάδα 13.....	52
4.1.9 Ομάδα 15.....	53
4.2 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΑΠΟ ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ.....	53
4.2.1 Ομάδα 2.....	53
4.2.2 Ομάδα 3.....	53
4.2.3 Ομάδα 4.....	53
4.2.5 Ομάδα 5.....	54
4.2.6 Ομάδα 7.....	54
4.2.7 Ομάδα 8.....	54
4.2.8 Ομάδα 9.....	54
4.2.9 Ομάδα 10.....	55
4.2.10 Ομάδα 11.....	56
4.2.11 Ομάδα 12.....	57
4.2.12 Ομάδα 13.....	57
4.2.13 Ομάδα 14.....	59
4.2.14 Ομάδα 15.....	59
5. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	61
6. ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΑΓΩΓΗΣ REEs	
6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	64
6.2 ΜΕΛΕΤΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΩΣ ΥΠΟΨΗΦΙΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ.....	65
6.2.1 Ο ρόλος του ανιόντος.....	65
6.2.2 Ο ρόλος του κατιόντος.....	67
6.2.2.1 Ιοντικά υγρά αμμωνίου.....	68
6.2.2.2 Ιοντικά υγρά φωσφονίου.....	69
6.2.2.3 Ιοντικά υγρά πυρολιδινίου.....	70
6.3 ΕΠΙΛΟΓΗ ΥΠΟΨΗΦΙΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ.....	71
6.4 ΔΟΚΙΜΕΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΑΠΟΘΕΣΗΣ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ.....	73
6.4.1 Κυκλική βολταμετρία σε διαλύματα ιοντικών υγρών περιέχοντα κατιόντα σπάνιων γαιών.....	73

6.4.2 Ηλεκτρόποθεση σπάνιων γαιών από ιοντικά υγρά.....	75
7. ΑΝΑΓΩΓΗ Nd ΑΠΟ ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ	
7.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	80
7.2 ΣΤΟΧΟΣ.....	81
7.3 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΙΑΛΥΣΗΣ ΤΩΝ ΑΛΑΤΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΚΑΙ ΤΗΣ ΑΝΟΔΙΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ.....	81
7.4 ΔΟΚΙΜΕΣ ΔΙΑΛΥΣΗΣ ΑΛΑΤΩΝ ΝΕΟΔΥΜΙΟΥ.....	83
7.4.1 1η Δοκιμή: Κοινό ανιόν.....	83
7.4.2 2η Δοκιμή: Μίγμα ιοντικών υγρών.....	84
7.4.3 3η Δοκιμή: Κελί ηλεκτρόλυσης 2 διαμερισμάτων.....	86
7.5 ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΠΟΘΕΣΗΣ ΝΕΟΔΥΜΙΟΥ ΑΠΟ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ.....	87
7.5.1 Καθοδικό διαμέρισμα.....	90
7.5.1.2 Ιδιότητες ηλεκτρολύτη: ιξώδες-αγωγιμότητα.....	90
7.5.2 Ανοδικό διαμέρισμα.....	91
7.5.2.1 Ηλεκτροχημική μελέτη συστήματος.....	91
7.6 ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ.....	96
7.6.1 Διαλύματα 0.05M [Nd] με BMPTFSI και TETRAGLYME σε ογκομετρική αναλογία 1: 7.....	97
7.6.1.2 Χαρακτηρισμός απόθεσης.....	99
7.6.2 Διαλύματα 0.1M [Nd] με BMPTFSI και φωσφορικό τριβουτύλιο (TBP) σε ογκομετρική αναλογία 1:4.....	100
7.6.2.1 Χαρακτηρισμός απόθεσης.....	103
7.7 ΠΙΛΟΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ.....	104
7.7.1 1η δοκιμή:.....	106
7.7.2 2η δοκιμή.....	107
7.7.3 Συμπεράσματα δοκιμών μεγαλύτερης κλίμακας.....	109
8. ΑΝΑΓΩΓΗ Nd ΑΠΟ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ	
8.1 Εισαγωγή.....	110
8.2 Μελέτη του ηλεκτρολύτη.....	110
8.2.1. Δοκιμές διάλυσης του NdCl ₃ σε DMSO σε διαφορετικές θερμοκρασίες.....	110
8.2.2. Μελέτη ιξώδους και αγωγιμότητας των διαλυμάτων NdCl ₃ σε DMSO.....	111
8.2.3. Μελέτη FT-IR των διαλυμάτων NdCl ₃ σε DMSO.....	112
8.2.4. Κυκλική βολταμετρία των διαλυμάτων NdCl ₃ σε DMSO.....	113
8.3 ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ.....	114
8.3.1 Λειτουργία ηλεκτρολύσεως.....	114

8.3.2 Προσθήκη φέροντος ηλεκτρολύτη	116
8.3.3 Συγκέντρωση.....	117
8.3.4 Θερμοκρασία	118
8.3.5 Ανάδευση	119
8.4 ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ.....	120
8.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	121
8.6 ΜΕΓΑΛΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ.....	121
8.7 ΣΥΝΟΨΗ.....	124
9. ΑΝΑΓΩΓΗ Sc ΑΠΟ ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ	
9.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	125
9.2 ΣΤΟΧΟΣ	126
9.3 ΔΟΚΙΜΕΣ ΔΙΑΛΥΣΗΣ ΤΟΥ $ScCl_3$ ΣΤΟ ΒΜΡΤΦΣΙ.....	128
9.4 ΜΕΛΕΤΗ ΙΞΩΔΟΥΣ – ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ.....	129
9.5 ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΒΜΡΤΦΣΙ/ $ScCl_3$ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΑΠΟΘΕΣΗΣ	130
9.6 ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ.....	135
9.6.1 Επίδραση της ανάδευσης	136
9.6.2 Επίδραση της μεθόδου ηλεκτρόλυσης	137
9.6.3 Επίδραση της συγκέντρωσης Sc	138
9.6.4 Επίδραση της θερμοκρασίας	139
9.6.5 Επίδραση υποστρώματος.....	140
9.7 ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ.....	141
9.8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	142
9.9 ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ.....	142
10. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	
10.1 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ.....	145
10.2 ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΑΓΩΓΗΣ Nd ΑΠΟ ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ	146
10.3 ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΑΓΩΓΗΣ Nd ΑΠΟ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ	147
10.4 ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΑΓΩΓΗΣ Sc ΑΠΟ ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ.....	148
11. ΠΡΟΟΠΤΙΚΗ	
11.1 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ.....	151
11.2 ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΑΓΩΓΗΣ Nd ΑΠΟ ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ	151
11.3 ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΑΓΩΓΗΣ Nd ΑΠΟ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ	152
11.4 ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΑΓΩΓΗΣ Sc ΑΠΟ ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ.....	152

12. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	153
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	155
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	156
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	157
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.....	159
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7.....	160
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8.....	161
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9.....	162

1. ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο όρος σπάνιες γαίες υποδηλώνει την ομάδα 17 χημικά παρόμοιων μεταλλικών στοιχείων που περιλαμβάνει το σκάνδιο, το ύτριο και τις λανθανίδες [1], [2]. Οι λανθανίδες είναι η σειρά στοιχείων με ατομικούς αριθμούς 57 έως 71 εκ των οποίων, εκτός από το προμήθειο, όλες απαντώνται στη φύση. Τα στοιχεία των σπάνιων γαιών, παρουσιάζουν μεγάλη χημική συγγένεια, ενώ στη



φύση ευρίσκονται σχεδόν πάντοτε μαζί και συμπεριφέρονται ως μία χημική οντότητα. Έτσι, έγινε κι η ανακάλυψη των ίδιων των σπάνιων γαιών και για μία περίοδο σχεδόν 160 ετών, από το 1787 έως το 1941 [3], [4] συνιστούσαν ένα σύνολο. Το πρόβλημα του μεταξύ τους διαχωρισμού για επιστημονική μελέτη ή βιομηχανική χρήση αποτέλεσε αντικείμενο μακράς κι επίπονης προσπάθειας που ακολούθησε τα χρόνια μετά την ανακάλυψή τους. Αυτό ήταν κι ένα από τα πιο δύσκολα καθήκοντα της τεχνολογίας σπάνιων γαιών. Ενώ οι προσπάθειες διαχωρισμού των σπάνιων γαιών ξεκίνησαν με το έργο του Mosander κατά τη διάρκεια του 1839–1841, μεγάλο μέρος της προσπάθειας που στόχευε στο διαχωρισμό των διαφόρων σπάνιων γαιών έλαβε χώρα μεταξύ του 1891 και του 1940. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, από τα διαθέσιμα μικτά αλλά και διαχωρισμένα σύνθετα ενδιάμεσα, πολλά κράματα και μέταλλα σπάνιων γαιών παρασκευάστηκαν, ενώ πλειάδα εμπορικών εφαρμογών αναπτύχθηκαν για μικτές ή σχεδόν πλήρως διαχωρισμένες σπάνιες γαίες. Οι επόμενες δύο δεκαετίες, 1940-1960, ήταν οι πιο παραγωγικές από άποψη αποτελεσματικής ανάπτυξης διεργασιών. Το πιο σημαντικό ήταν η ανάπτυξη σύγχρονων μεθόδων διαχωρισμού, που οδήγησαν στη διαθεσιμότητα επαρκών ποσοτήτων καθαρών και μεμονωμένων ενώσεων σπάνιων γαιών [5] για την έρευνα διεργασιών αναγωγής και για την παραγωγή καθαρών μετάλλων και κραμάτων [6] και αξιολόγηση των ιδιοτήτων τους. Ξεκινώντας τη δεκαετία του 1960, σημειώθηκε μεγάλη πρόοδος στην παραγωγή μεγάλης κλίμακας υψηλότερης καθαρότητας μετάλλων σπάνιων γαιών, λόγω του προσδιορισμού νέων ιδιοτήτων τους και της χρήσης τους σε μια ποικιλία σημαντικών εμπορικών εφαρμογών.

Οι χρησιμοποιήσιμες μορφές σπάνιων γαιών περιλαμβάνουν μείγματα και προϊόντα οξειδίων που απαντώνται στη φύση, μεμονωμένα μέταλλα υψηλής καθαρότητας, κράματα και ενώσεις. Η τρέχουσα ετήσια ζήτηση για σπάνιες γαίες κυμαίνεται από 125.000 τόνους υπολογιζόμενη ως οξειδία σπάνιων γαιών. Τα παγκόσμια αποθέματα σπάνιων γαιών είναι σημαντικά και επαρκή για την υποστήριξη του σημερινού επιπέδου κατανάλωσης για πολλές δεκαετίες [7]. Αυτό το κεφάλαιο συνιστά μια εισαγωγή στην ιστορία, τις ιδιότητες και τις εφαρμογές των σπάνιων γαιών και επισημαίνει το ιστορικό της τρέχουσας κατάστασής τους ως υλικά υψηλού ερευνητικού ενδιαφέροντος στο εργαστήριο και ως προϊόντα χρήσης σε πληθώρα τεχνολογικών και βιομηχανικών εφαρμογών.

1.2 ΑΝΑΚΑΛΥΨΗ

Η ανακάλυψη των στοιχείων των σπάνιων γαιών ξεκίνησε το 1787 και συνεχίστηκε για περίπου 160 χρόνια έως ότου να ολοκληρωθεί τη δεκαετία του 1940 [3],[4]. Όλες οι

φυσικά απαντούμενες σπάνιες γαίες και όλα πλην ενός των στοιχείων σπάνιων γαιών είχαν ανακαλυφθεί από το πρώτο δεκαετία του εικοστού αιώνα, ενώ η ανακάλυψη των υπόλοιπων σπάνιων γαιών έπρεπε να περιμένει μέχρι την ανακάλυψη των πυρηνικών αντιδράσεων.

1.2.1 ΕΞΑΓΩΓΙΚΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ

Η δραστηριότητα της εξαγωγικής μεταλλουργίας των σπανίων γαιών ξεκίνησε στο Ytterby, ένα χωριό κοντά στη Στοκχόλμη της Σουηδίας. Στο Ytterby ήταν η τοποθεσία ενός λατομείου που ήταν η πηγή πολλών ασυνήθιστων ορυκτών που περιείχαν σπάνιες γαίες. Το 1787, ο Carl Axel Arrhenius, υπολοχαγός στο σουηδικό βασιλικό στρατό κι επίσης ένας ερασιτέχνης ορυκτολόγος, βρήκε ένα μαύρο ορυκτό, που μέχρι τότε δεν είχε αναφερθεί από κανέναν. Το ορυκτό αναλύθηκε από τον Φινλανδό χημικό Johan Gadolin το 1794 [7]. Ο Gadolin ανίχνευσε σίδηρο και πυρίτιο ως συστατικά του ορυκτού και επίσης μια «νέα γη» που αντιπροσώπευε το 30% του ορυκτού. Η ανακάλυψη της νέας γης από τον Gadolin επιβεβαιώθηκε



από τον Σουηδό χημικό Anders Gustaf Ekeberg τον επόμενο χρόνο. Ο Ekeberg διαπίστωσε ότι το ορυκτό περιείχε επίσης βηρύλλιο, ένα μέταλλο που είχε ανακαλυφθεί πρόσφατα από τον Γάλλο χημικό Nicolas Louis Vanquelin. Το ορυκτό που ανακαλύφθηκε από τον Arrhenius αποδείχθηκε ότι ήταν ένα σίδηρο-βηρυλλιούχο πυριτικό υλικό. Ο Ekeberg έδωσε την ονομασία Ύττρια στη «νέα γη» που ανακαλύφθηκε από τον Gadolin από τον οποίο και ονομάστηκε επίσης το ορυκτό γαδολινίτης. Μέχρι την πρώτη δεκαετία του δέκατου ένατου αιώνα, οι «γαίες» θεωρούνταν καθολικά πως είναι στοιχεία. Το γεγονός ότι οι γαίες δεν ήταν στοιχεία αλλά ενώσεις διατυπώθηκε για πρώτη φορά από τον Ούγγρο χημικό Antal Ruprecht, αλλά αποδείχθηκε οριστικά από τον Sir Humphrey Davy, ο οποίος ηλεκτρόλυσε τήγματα σπανίων γαιών και πέτυχε την παραγωγή μετάλλων από αυτά. Στην πρώτη δεκαετία του δέκατου ένατου αιώνα, ο Davy διαχώρισε πολλά μέταλλα όπως ασβέστιο, στρόντιο και βάριο από αλκαλικές γαίες, και από τότε, τα μέταλλα διακρίθηκαν από τις γαίες. Για παράδειγμα, οι χημικοί άρχισαν να χρησιμοποιούν το όνομα ύττρια για το μέταλλο αντί για ύττρια, παρόλο που το ίδιο το μέταλλο δεν είχε παραχθεί σε καθαρή κατάσταση[3],[8].

Ενδιαφέρον παρουσιάζει, ένα άλλο νέο ορυκτό, το οποίο αργότερα αποδείχθηκε ότι περιείχε μία άγνωστη ακόμη τότε σπάνια γη. Το ορυκτό είχε ανακαλυφθεί από τον A.F. Cronstedt στο ορυχείο Bastnäsgrube κοντά στο Rydderhyatten στη Σουηδία το 1751, πριν ανακαλυφθεί ο γαδολινίτης στο Ytterby. Αυτό το ορυκτό διερευνήθηκε από τους Jöns Jakob Berzelius και Wilhelm Hisinger στη Σουηδία και ανεξάρτητα από τον Martin Heinrich Klaproth στη Γερμανία. Ανεξάρτητα, το 1804, την ανακάλυψη ενός νέου στοιχείου στο ορυκτό. Ο Klaproth θεωρούσε ακόμα τις γαίες ως στοιχεία και ονόμασε το νέο ορυκτό ochroite earth, ενώ ο Berzelius και ο Hisinger δήλωσαν ότι η γη ήταν το οξειδίο ενός νέου στοιχείου. Ονόμασαν το στοιχείο δημήτριο από τον αστεροειδή Ceres που είχε ανακαλυφθεί μόλις 3 χρόνια νωρίτερα, το 1801. Το ορυκτό που περιείχε δημήτριο ονομάστηκε δημητρίτης (cerite).

Ο Carl Gustaf Mosander, συνεργάτης του Berzelius, μέσω επίπονων ερευνών, διαπίστωσε ότι τόσο η ύττρια όσο και η δημητρία είχαν σύνθετο χαρακτήρα και περιείχαν νέα στοιχεία. Το 1839, ο Mosander διαχώρισε ένα νέο στοιχείο από τη δημητρία. Ο Berzelius πρότεινε στον Mosander το όνομα lanthanum - λανθάνιο για το νέο στοιχείο (από το

ελληνικό ρήμα, «λανθάνω» που σημαίνει «διαφεύγω της προσοχής»). Ο Mosander πίστευε ότι το λανθάνιο που διαχωρίστηκε δεν ήταν καθαρό στοιχείο, αλλά μπορεί να περιείχε ένα ακόμη νέο στοιχείο. Συνεχίζοντας τα πειράματά του, κατάφερε το 1842 να ανιχνεύσει αυτό το νέο στοιχείο, το οποίο ονομάστηκε διδύμιο. Το στοιχείο διδύμιο, το οποίο ήταν παρόν στο ορυκτό δημητρίτης (cerite), ακολουθούσε το λανθάνιο σε ορισμένες πειραματικές δοκιμές, ενώ σε άλλες ακολουθούσε το δημήτριο. Πήρε λοιπόν το όνομά του από την ελληνική λέξη διδυμος, για να δηλώσει ότι συνόδευε είτε το δημήτριο είτε το λανθάνιο ως διδύμο στοιχείο στο ορυκτό δημητρία.

Το ενδεχόμενο το ορυκτό Γαδολινίτης να περιέχει νέα στοιχεία εκτός από το ύτριο ήταν ήδη υποδηλωμένο από τα έργα του Heinrich Rose και του Berzelius πριν ακόμη στρέψει ο Mosander την προσοχή του σε αυτό το ορυκτό. Αναφέροντας τα αποτελέσματά του το 1843, ο Mosander ανέφερε όχι ένα αλλά δύο ακόμη νέα στοιχεία στον γαδολινίτη. Τα νέα στοιχεία τα ονόμασε έρβιο και τέρβιο [3], [4].

Αρχίζοντας τη δεκαετία του 1850, χρησιμοποιήθηκε ένα νέο αναλυτικό εργαλείο, η φασματοσκοπία και επιβεβαίωσε την ύπαρξη των νέων στοιχείων. Το 1864, ο Marc Delafontaine, ένας Ελβετο-αμερικανός χημικός, χρησιμοποίησε φασματοσκοπική ταυτοποίηση για να επιβεβαιώσει κατηγορηματικά την ύπαρξη υτρίου, τερβίου και ερβίου. Αντήλλαξε, πιθανώς ακούσια, τα ονόματα που δόθηκαν από τον Mosander για το τέρβιο και το έρβιο, και η ανταλλαγή των ονομάτων έχει μείνει έκτοτε. Αυτό που ονομάστηκε erbium από τον Mosander έγινε γνωστό ως terbium, και αυτό που ονομάστηκε terbium από τον Mosander έγινε γνωστό ως erbium. Υπήρχε σημαντική σύγχυση γύρω από το τέρβιο και το έρβιο στο 1860. Ο ίδιος ο Delafontaine δεχόταν αμφισβητήσεις, ενώ ο O. Popp, Johan Fridrik Bahr, και ο Robert Wilhelm Bunsen αρνήθηκαν την ύπαρξη τερβίου ενώ αποδέχτηκαν πως υπήρχε έρβιο. Ο Charles Augustus Young, ένας Αμερικανός επιστήμονας, απέδειξε το 1872 την ύπαρξη του έρβιου στο ηλιακό φάσμα και η ύπαρξη του έρβιου δεν αμφισβητούνταν πλέον. Το θέμα του τερβίου επιλύθηκε τελικά από τους Delafontaine και τον Ελβετό χημικό Jean Charles Marignac το 1877-1878. Ο Delafontaine διαχώρισε το οξειδίο του τερβίου από το ορυκτό Σαμαρσκήτης (samarskite), το οποίο ανακαλύφθηκε το 1838 από τον Γερμανό ορυκτολόγο Gustav Rose. Το 1878, ο J. Lawrence Smith, ένας Αμερικανός χημικός και ορυκτολόγος, ανέφερε επίσης την ύπαρξη τερβίου στον σαμαρσκήτη. Την ίδια χρονιά, ο Marignac επιβεβαίωσε την παρουσία τερβίου στον γαδολινίτη, το ορυκτό στο οποίο ο Mosander ανιχνεύσε αρχικά το στοιχείο. Περαιτέρω επιβεβαιώσεις της ύπαρξη τερβίου παρέχονται από τις αναφορές φασματικής ανάλυσης του J.L. Soret το 1880, καθώς και από τους Sir Henry Enfield Roscoe και A.J. Schuster το 1882. Ο Delafontaine ανέφερε το 1878 ότι το φάσμα απορρόφησης του διδυμίου διαχωρίστηκε από του Σαμαρσκήτη και δεν ήταν πλήρως πανομοιότυπο με το φάσμα απορρόφησης του διδύμιου διαχωρισμένο από εκείνο του δημητρίτη (cerite). Υποψιάστηκε ότι το διδύμιο δεν ήταν ένα μόνο στοιχείο. Το 1879 όμως, ο Γάλλος χημικός Paul Emile Lecoq de Boisbaudran το διαψεύδει. Η έκθεση του Delafontaine για τα φάσματα, βρήκε ένα νέο στοιχείο στο σαμαρσκήτη. Το στοιχείο αυτό το ονόμασε Σαμάριο από το ορυκτό Σαμαρσκήτη στο οποίο και εντοπίστηκε. Ερευνώντας τον Γαδολινίτη, ο Marignac όχι μόνο επιβεβαίωσε την ύπαρξη του τερβίου σε αυτό, αλλά επίσης αναζητούσε περισσότερα νέα στοιχεία στο ορυκτό. Δούλεψε το κλάσμα του ερβίου που λαμβάνεται από το ορυκτό και διαχώρισε ένα οξειδίο και άλατα που ήταν διαφορετικά από το έρβιο τόσο σε χημικά όσο και σε φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά. Το 1878, Ο Marignac ονόμασε το νέο στοιχείο υττέρβιο επειδή βρισκόταν μεταξύ υτρίου και ερβίου όσον αφορά στις ιδιότητές του. Την ίδια χρονιά, το υττέρβιο του Marignac αναγνωρίστηκε επίσης από τον Delafontaine σε ένα ορυκτό που περιείχε νιόβιο και ύτριο κι ονομάζεται sipylite, το οποίο είχε ανακαλυφθεί στην Βιρτζίνια (ΗΠΑ) από τον John William Mallet το 1877 [8]. Τα πειράματα στο έρβιο που περιγράφηκαν από τον Marignac επαναλήφθηκαν στη Σουηδία από τον Lars Frederick Nilson, και επιβεβαίωσε επίσης την ύπαρξη του υττέρβιου.

1.3 ΙΔΙΑΙΤΕΡΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ

1.3.1 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ

Το σκάνδιο, το ύτριο και το λανθάνιο είναι τα στοιχεία με τα οποία ξεκινούν διαδοχικά τρεις σειρές στοιχείων μετάπτωσης. Οι ηλεκτρονιακές κατανομές τους είναι $ns^2 (n - 1) d^1$, με $n = 4, 5$ και 6 , αντίστοιχα. Δεν παρουσιάζουν ηλεκτρόνια σε τροχιακά f . Τα 14 στοιχεία που ακολουθούν το λανθάνιο, δηλαδή το δημήτριο έως το λουτέσιο, είναι οι λεγόμενες Λανθανίδες (δηλαδή στοιχεία παρόμοια με το λανθάνιο) και έχουν διαμορφώσεις ηλεκτρονίων σθένους που αντιπροσωπεύονται από $6s^2 5d^1 4f^{n-1}$ ή $6s^2 4f^n$. Το $5d$ και $4f$ ηλεκτρόνια έχουν παρόμοιες ενέργειες στα ουδέτερα άτομα σπάνιων γαιών, και αυτό είναι ο λόγος για τις δύο τυπικές ηλεκτρονιακές κατανομές. Τα 14 στοιχεία από το δημήτριο έως το λουτέσιο αποτελούν τη σειρά που είναι γνωστή ως στοιχεία εσωτερικής μετάπτωσης ή στοιχεία f . Πρέπει, ωστόσο, να αναφερθεί ότι οι ηλεκτρονιακές κατανομές που δίνονται δεν είναι γνωστές με απόλυτη βεβαιότητα, λόγω της μεγάλης πολυπλοκότητας των ηλεκτρονιακών φασμάτων αυτών των ατόμων και την επακόλουθη δυσκολία στην ανάλυση [11].

Rare Earth Elements

Scandium (Sc)
Yttrium (Y)
Lanthanum (La)
Cerium (Ce)
Praseodymium (Pr)
Neodymium (Nd)
Promethium (Pm)
Samarium (Sm)
Europium (Eu)
Gadolinium (Gd)
Terbium (Tb)
Dysprosium (Dy)
Holmium (Ho)
Erbium (Er)
Thulium (Tm)
Ytterbium (Yb)
Lutetium (Lu)

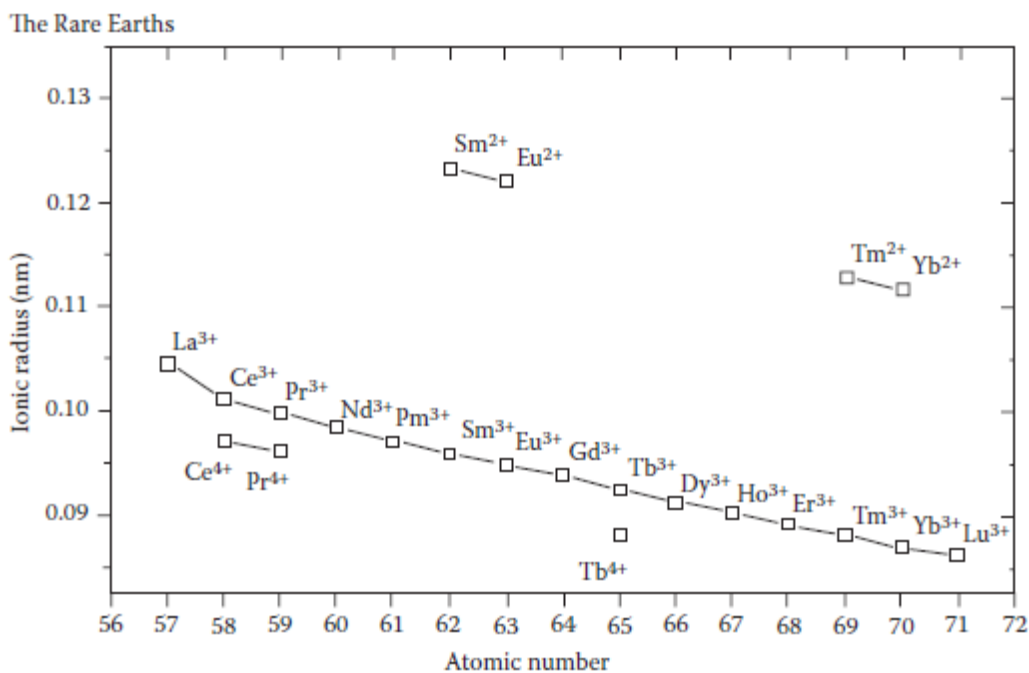


Τα δυναμικά ιοντισμού των στοιχείων των σπάνιων γαιών είναι συγκριτικά καθοδικά. Τα στοιχεία είναι επομένως εξαιρετικά ηλεκτροθετικά και σχηματίζουν ενώσεις στη φύση που είναι ουσιαστικά ιοντικές. Ενώ όλες οι σπάνιες γαίες σχηματίζουν M^{3+} , μερικές από αυτές εμφανίζονται επίσης σε $+2$ και $+4$ καταστάσεις. Αυτές οι καταστάσεις είναι πάντα λιγότερο σταθερές από την κατάσταση $+3$. Η παρουσία των καταστάσεων $+2$ και $+4$ σε ορισμένες σπάνιες γαίες, η οποία έχει μεγάλη σημασία στην εξορυκτική μεταλλουργία σπάνιων γαιών, σχετίζεται με τις ηλεκτρονιακές δομές και τα δυναμικά ιοντισμού τους. Η ειδική σταθερότητα σχετίζεται προφανώς με τις μη πληρωμένες, ημιπληρωμένες και εντελώς πληρωμένες f τροχιακού κατανομές.

Οι σπάνιες γαίες σκάνδιο, ύτριο και λανθάνιο σχηματίζουν μόνο ιόντα M^{3+} επειδή αυτό έχει ως αποτέλεσμα την κατανομή ευγενούς αερίου. Το λουτέσιο και το γαδολίνιο σχηματίζουν μόνο ιόντα M^{3+} επειδή επιτυγχάνουν τις σταθερές διαμορφώσεις $4f^{14}$ και $4f^7$, αντίστοιχα. Τα πιο σταθερά ιόντα M^{2+} και M^{4+} σχηματίζονται από εκείνες τις σπάνιες γαίες που μπορούν να επιτύχουν διαμόρφωση f^0 , f^7 ή f^{14} . Έτσι, οι Ce^{4+} και Tb^{4+} επιτυγχάνουν ηλεκτρονιακές κατανομές f^0 και f^7 , αντίστοιχα, και οι Eu^{2+} και Yb^{2+} επιτυγχάνουν τις διαμορφώσεις f^7 και f^{14} , αντίστοιχα. Με άλλα λόγια, η ειδική σταθερότητα των διαμορφώσεων f^0 , f^7 και f^{14} είναι ένας σημαντικός παράγοντας για τον προσδιορισμό της ύπαρξης οξειδωτικών καταστάσεων εκτός από $+3$ στις σπάνιες γαίες. Ωστόσο, θα μπορούσαν να υπάρχουν κι άλλοι θερμοδυναμικοί και κινητικοί παράγοντες που έχουν την ίδια ή μεγαλύτερη σημασία για τον καθορισμό της σταθερότητας του σθένους οξείδωσης [8],[11].

1.3.2 ΣΥΣΤΟΛΗ ΛΑΝΘΑΝΙΔΗΣ

Ο όρος συστολή της λανθανίδης χρησιμοποιείται για να υποδηλώσει τη σημαντική και σταθερή μείωση στο μέγεθος των ατόμων και των ιόντων με την αύξηση του ατομικού αριθμού των Λανθανιδών με τη σειρά να ξεκινά από το λανθάνιο και να καταλήγει στο λουτέσιο. Έτσι, όπως δίδεται στο Σχ.1.1, το λανθάνιο έχει τη μεγαλύτερη και το λουτέσιο τη μικρότερη ατομική ακτίνα. Η αιτία της συστολής αναφέρεται ότι είναι η ατελής θωράκιση του ενός ηλεκτρονίου από το άλλο στο ίδιο τροχιακό. Καθώς προχωρά κανείς από το Λανθάνιο στο Λουτέσιο, τόσο το φορτίο του πυρήνα όσο και το ο αριθμός των ηλεκτρονίων $4f$ αυξάνεται κατά ένα, με κάθε επόμενο στοιχείο. Λόγω του σχήματος των τροχιακών f , η θωράκιση ενός $4f$ ηλεκτρονίου από ένα άλλο είναι ιδιαίτερος ατελής. Ο ατομικός πυρήνας θωρακίζεται ανεπαρκώς από τα πολύ απομακρυσμένα ηλεκτρόνια $4f$, και ως αποτέλεσμα, σε κάθε αύξηση του ατομικού αριθμού, το πραγματικό φορτίο του πυρήνα που προκύπτει από την αύξηση των ηλεκτρονίων $4f$, οδηγεί στη μείωση του μεγέθους ή τη συστολή ολόκληρου του τροχιακού $4f$.



Σχ. 1.1: Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου της συστολής των Λανθανιδών.

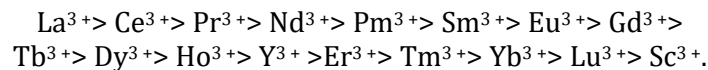
Με τη διαδοχική αύξηση του ατομικού αριθμού, οι συστολές συσσωρεύονται και έχουν ως αποτέλεσμα τη σταθερή μείωση του μεγέθους της ατομικής ακτίνας. Αυτό είναι το περίφημο φαινόμενο συστολής των Λανθανιδών. Η συστολή Λανθανιδών είναι βασική αιτία πολλών χαρακτηριστικών των σπανίων γαιών. Η χημεία των λανθανιδών είναι κυρίως ιοντική και προσδιορίζεται ως επί το πλείστον από το μέγεθος του ιόντος M^{3+} . Ακόμα κι αν το άτομο του λανθανίου και το τρισθενές κατιόν του είναι σημαντικά μεγαλύτερα σε μέγεθος από τα αντίστοιχα του υτρίου, η επίδραση του φαινομένου της συστολής των Λανθανιδών είναι τόσο μεγάλη που οι ακτίνες των Λανθανιδών μειώνονται σε μεγέθη αντίστοιχα με αυτά του υτρίου στην περιοχή όλμιου-έρβιου. Η ομοιότητα στην εξωτερική ηλεκτρονιακή δομή και η ομοιότητα στο μέγεθος εξαιτίας της συστολής των Λανθανιδών εξηγεί την εμφάνιση υτρίου απο κοινού με τις βαρύτερες λανθανίδες [6], [12]. Για τον ίδιο ουσιαστικά λόγο, οι ενώσεις του υτρίου συγκεντρώνονται πάντα με εκείνες των βαρύτερων Λανθανιδών σχεδόν σε όλες τις διαδικασίες για το διαχωρισμό των σπάνιων γαιών. Ιδιαίτερη δυσκολία παρουσιάζει ο διαχωρισμός του υτρίου από τις βαρύτερες λανθανίδες. Ακόμη το ύτριο παρουσιάζει γενικά ομοιότητες στη διαλυτότητα, την κρυσταλλική δομή, και στις γενικές χημικές

ιδιότητες με τα βαρύτερα μέταλλα Λανθανιδών. Αυτοί οι παράγοντες, σε συνδυασμό με τη μεγαλύτερη φυσική αφθονία του υτρίου σε σύγκριση με τις βαρύτερες Λανθανίδες, είχε ως αποτέλεσμα αυτές οι σπάνιες γαίες να αποκαλούνται συχνά και γαίες υτρίου. Η χημεία των βαρύτερων σπανίων γαιών είναι ουσιαστικά η χημεία του υτρίου.

Η συστολή της λανθανίδης ήταν επαρκής για τη μείωση των ατομικών και ιοντικών μεγεθών των βαρύτερων σπανίων γαιών σε εκείνα του υτρίου αλλά όχι σε εκείνα του σκανδίου. Η ατομική κι η ιοντική ακτίνα του σκανδίου είναι πολύ μικρές. Έτσι, το σκάνδιο δεν απαντάται σε ορυκτά σπανίων γαιών και η χημεία του διαφέρει σημαντικά από εκείνη των άλλων στοιχείων σπανίων γαιών [8].

1.3.3 ΒΑΣΙΚΟΤΗΤΑ

Μία από τις σημαντικές ιδιότητες των στοιχείων σπανίων γαιών, που σχετίζονται με το ιοντικό τους μέγεθος, που με τη σειρά του σχετίζεται με τη συστολή της λανθανίδης, είναι η βασικότητα. Η βασικότητα καθορίζει, με τον ένα ή τον άλλο τρόπο, ορισμένα σημαντικά χημικά χαρακτηριστικά των σπανίων γαιών που σχετίζονται με την εξαγωγική μεταλλουργία τους. Η βασικότητα καθορίζει την έκταση στην οποία τα κατιόντα υδρολύονται σε υδατικό διάλυμα, η σχετική διαλυτότητα των αλάτων όλων των τύπων, η ευκολία με την οποία άλατα που περιέχουν οξυανιόντα αποσυντίθενται όταν θερμαίνονται, και τη σταθερότητα των σύμπλοκων ιόντων (Moeller 1961). Μια βάση τείνει να χάσει ανιόντα ή ηλεκτρόνια. Αντιστοίχως, εκείνα τα κατιόντα με τη λιγότερη έλξη για ανιόντα ή ηλεκτρόνια θεωρούνται τα περισσότερα βασικά, και εκείνα με την ισχυρότερη έλξη, τα λιγότερο βασικά. Λαμβάνοντας υπόψη μόνο τη σχέση μέγεθους, τα ιόντα σπανίων γαιών διατάσσονται ως εξής κατά φθίνουσα σειρά βασικότητας:



Το δημήτριο (IV) είναι το λιγότερο βασικό από οποιοδήποτε από τα τρισθενή κατιόντα είδη και όλα τα δισθενή κατιόντα είναι πιο βασικά από τα τρισθενή. Η διάκριση της βασικότητας είναι η βάση των περισσότερων από τις διαδικασίες διαχωρισμού των στοιχείων των σπανίων γαιών [13]. Οι τεχνικές ανταλλαγής ιόντων και εξαγωγής με οργανικό διαλύτη, οι οποίες και πάλι τελικά λειτουργούν εκμεταλλευόμενες τις διαφορές βασικότητας, έχουν ευρέως χρησιμοποιηθεί. Οι διαχωρισμοί που συνεπάγονται επιλεκτική οξείδωση και αναγωγή σχετίζονται επίσης με τη βασικότητα, επειδή η τελική απομάκρυνση από το τρισθενές κατιόν συνήθως υλοποιείται από την αξιοποίηση της διαφορετικής βασικότητας μεταξύ των διαφορετικών καταστάσεων οξείδωσης του στοιχείου, ενώ έχει διατυπωθεί η άποψη ότι αν δεν υπήρχαν οι διαφοροποιήσεις στη βασικότητα που οφείλονται στο μέγεθος, ο διαχωρισμός των μετάλλων σπανίων γαιών θα ήταν ένα σχεδόν άλυτο πρόβλημα [6], [8].

1.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Στη στοιχειακή κατάσταση, οι σπάνιες γαίες είναι μέταλλα λαμπερά, μεταλλικού γκρίζου έως αργυροειδούς χρωματισμού. Πρόκειται για μέταλλα κατά κύριο λόγο μαλακά, όλκιμα και συνήθως εντόνως δραστικά κι η δραστηριότητα τους είναι ιδιαίτερα έντονη σε υψηλή θερμοκρασία. [14],[15], [16], [17].

1.4.1 ΣΗΜΕΙΟ ΘΗΣΕΩΣ

Το σημείο τήξης αυξάνεται με συστηματικό τρόπο σε όλη τη σειρά από το λανθάνιο έως το λουτέσιο με εξαίρεση το δημήτριο, το ευρώπιο και το υττέρβιο. Το σημείο τήξης του λουτεσίου είναι σχεδόν διπλάσιο από αυτό του λανθανίου. Μελετώντας την αύξηση του σημείου τήξεως έως και τους 750 °C, εξετάζοντας τη σειρά των σπάνιων γαιών από το λανθάνιο προς το λουτέσιο, ως ασυνήθιστο για μια ομάδα σχεδόν πανομοιότυπων στοιχείων, οι Gschneidner και Daane το 1988 [15] αποδίδουν την αλλαγή στο σημείο τήξης, στην έκταση του υβριδισμού των τροχιακών $4f$, $5d$, και $6s$. Ο υβριδισμός είναι μεγαλύτερος για το δημήτριο (που παρουσιάζει το χαμηλότερο σημείο τήξης μεταξύ των μετάλλων σπανίων γαιών) και μειώνεται κατά μήκος της σειράς από τις ελαφρές λανθανίδες έως τις βαριές λανθανίδες. Ένα χαμηλότερο σημείο τήξεως σχετίζεται με μεγαλύτερα φαινόμενα υβριδισμού.



Έχουν αναφερθεί διάφορες τιμές για τα σημεία τήξης των μετάλλων σπάνιων γαιών, και αυτή η ποικιλία οφείλεται στην καθαρότητα του μετάλλου και στη μέθοδο που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του σημείου τήξεως. Η θερμοκρασία στην οποία οι σπάνιες γαίες μετατρέπονται σε τήγματα εξαρτάται από την καθαρότητα που παρουσιάζουν. Εάν υπάρχουν σημαντικές ποσότητες οξυγόνου, άνθρακα και άζωτου στο δείγμα, το μετρούμενο σημείο τήξης είναι πιθανό να είναι υψηλό. Σε μικρές ποσότητες, αυτές οι επιμολύνσεις μπορούν να οδηγήσουν σε μείωση του σημείου τήξεως [15]. Για παράδειγμα, οι αρχικές αναφορές σχετικά με το σημείο τήξης του λανθανίου το προσδιόριζαν στους 806 °C, αλλά σήμερα γνωρίζουμε πως η αποδεκτή τιμή του σημείου τήξεως του είναι 918 °C. Ο προσδιορισμός του διαγράμματος φάσης La – C [1] αποκάλυψε ότι το ευτηκτικό La – C είναι εκείνο που τήκεται στους 806 °C. Δείγματα μεταλλικού λανθανίου παράγονταν με ηλεκτρόλυση τηγμένου άλατος χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια γραφίτη και ο προσδιορισμός του σημείου τήξης με χρήση αυτών των δειγμάτων, συνήθως επιμολυσμένα με άνθρακα, οδήγησε στην αναφορά του σημείου τήξης του ευτηκτικού ως σημείο τήξης του καθαρού μετάλλου. Η διαθεσιμότητα σε σχετικά μεγάλες ποσότητες των θερμικά παρασκευασμένων καθαρών μετάλλων σπάνιων γαιών τη δεκαετία του 1950 οδήγησε σε ακριβέστερο προσδιορισμό των σημείων τήξεως τους. Το σημείο τήξης προσδιορίζεται με θερμική ανάλυση χρησιμοποιώντας πυρίμαχο μεταλλικό χωνευτήριο που πρέπει επίσης να είναι ελεγμένο για την πιθανότητα να αναφερθεί το ευτηκτικό ως το σημείο τήξης. Στην περίπτωση του τανταλίου, ωστόσο, το ευτηκτικό σημείο και το πραγματικό σημείο τήξης είναι πολύ κοντά το ένα το άλλο, διαφέρει λιγότερο από 1° C, σε σπάνιες γαίες χαμηλού σημείου τήξης, αλλά η διαφορά μπορεί να είναι αισθητή σε σπάνιες γαίες με υψηλό σημείο τήξης [18].

Το σημείο τήξης των μετάλλων σπανίων γαιών είναι μια σημαντική παράμετρος στην επιλογή της διαδικασίας αναγωγής για την παραγωγή μετάλλων, τόσο από μεταλλοθερμική όσο και από ηλεκτρολυτική σκοπιά. Σχετικά χαμηλού κόστους διαδικασίες αναγωγής χλωριδίων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ορισμένων μετάλλων σπανίων γαιών χαμηλού σημείου τήξης (La, Ce, misch metal), ενώ απαιτούνται περισσότερο δαπανηρές μέθοδοι αναγωγής φθοριδίων για υψηλού σημείου τήξης μέταλλα σπανίων γαιών (Gd, Y).

1.4.2 ΣΗΜΕΙΟ ΒΡΑΣΜΟΥ

Οι τάσεις ατμών όλων των μετάλλων σπάνιων γαιών προσδιορίστηκαν συστηματικά στο Ames Laboratory στη δεκαετία του 1950 χρησιμοποιώντας την τεχνική Knudsen για τα

μετάλλα σπανίων γαιών εκτός από το προμήθειο. Τα σημεία βρασμού των μετάλλων σπάνιων γαιών δεν παρουσιάζουν κάποια τάση, για όλη τη σειρά των λανθανιδών. Το λανθάνιο είναι το μέταλλο, που είναι μεταξύ των τεσσάρων σπανίων γαιών με το χαμηλότερο σημείο τήξης, έχει το υψηλότερο σημείο βρασμού. Με άλλα λόγια, έχει τη χαμηλότερη τάση ατμών στο σημείο τήξης από οποιοδήποτε άλλο μέταλλο σπανίων γαιών [19]. Το πιο πτητικό μέταλλο σπάνιων γαιών είναι το υττέρβιο. Στους 1000 °C, για παράδειγμα, η τάση ατμών του λανθανίου είναι το ένα δισεκατομμυριοστό της τάσης ατμών του υττέρβιου [15]. Οι Habermann και Daane [20] σημείωσαν ορισμένους συσχετισμούς μεταξύ της τάσης ατμών (σημείο βρασμού), της θερμότητας εξάτμισης και της ηλεκτρονιακής δομής των μετάλλων σπανίων γαιών. Για παράδειγμα, το δισθενές ευρώπιο και υττέρβιο στη μεταλλική κατάσταση δεν έχουν *d* ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα ασθενέστερη σύνδεση. Κατά συνέπεια, η τάση ατμών είναι υψηλότερη και η θερμότητα εξάτμισης είναι χαμηλότερη. Μεταγενέστερα, εξετάστηκαν [15] οι ηλεκτρονιακές δομές τόσο της συμπυκνωμένης φάσης όσο και του τελικού αερίου ατόμου συσχετίζοντας την ηλεκτρονιακή δομή με το σημείο βρασμού και τη θερμότητα εξάτμισης. Όπως και το σημείο τήξης, το σημείο βρασμού ενός μετάλλου σπανίων γαιών επηρεάζει επίσης έντονα τη μέθοδο που χρησιμοποιείται για την παρασκευή και τον εξευγενισμό του. Επί παραδείγματι, τα περισσότερο πτητικά μέταλλα - ευρώπιο, σαμάριο και υττέρβιο - παρασκευάζονται από διεργασία αναγωγής - απόσταξης, η οποία είναι παρόμοια με τη διαδικασία Ridgeon που χρησιμοποιείται για το μαγνήσιο [21]. Σε αυτά και άλλα μέταλλα, οι υψηλές τάσεις ατμών αξιοποιούνται επίσης για τον εξευγενισμό του μετάλλου με εξάχνωση ή απόσταξη [6]. Από την άλλη πλευρά, η σχετικά υψηλή πτητικότητα πολλών από τα μέταλλα σπανίων γαιών υπήρξε σημαντικός περιορισμός στην εφαρμογή τεχνικών παραγωγής υπερκάθαρων ουσιών όπως ηλεκτρομεταφορά στερεάς κατάστασης.

1.4.3 ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΑ

Οι κρυσταλλικές δομές και οι παράμετροι πλέγματος όλων των μετάλλων σπανίων γαιών, εκτός των σαμαρίου, προμηθείου και ολμίου, προσδιορίστηκαν αρκετά νωρίς από τους Klemm και Bommer (1937). Το έργο τους επιβεβαίωσε την ύπαρξη της συστολής της λανθανίδης. Ανακάλυψε τα πολλαπλά σθένη του δημητρίου, του ευρώπιου και το υττέρβιου. και επιβεβαίωσε ότι οι σπάνιες γαίες κρυσταλλώνονται σε τουλάχιστον τρεις διαφορετικές δομές: *fcc*, *bcc* και *hcp*. Τελικές και ιδιαίτερες λεπτομέρειες των κρυσταλλικών δομών σε θερμοκρασία δωματίου των μετάλλων σπανίων γαιών προσδιορίστηκαν στο Ames Laboratory από διάφορους ερευνητές μεταξύ 1958 και 1971.

Τα περισσότερα από τα μέταλλα σπάνιων γαιών κρυσταλλώνονται στην εξαγωνική δομή. Ωστόσο, η ακολουθία τοποθέτησης κατά μήκος του άξονα *c* δεν είναι πανομοιότυπη για όλα. Λανθάνιο, δημήτριο, πρασεοδύμιο και νεοδυμίο κρυσταλλώνονται με την ίδια αλληλουχία τοποθέτησης. Από το γαδολίνιο έως το λουτέσιο κρυσταλλώνονται με διαφορετική αλληλουχία, ενώ και το σαμάριο ακολουθεί διαφορετική ακολουθία. Τα περισσότερα από τα μέταλλα σπάνιων γαιών που υφίστανται αλλοτροπικούς μετασχηματισμούς ακριβώς κάτω από το σημείο τήξης είναι σχεδόν πάντα *bcc*. Το ευρώπιο, το οποίο είναι *bcc* ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου, δεν υφίσταται μετασχηματισμό. Όλμιο, έρβιο, θούλιο και το λουτέσιο είναι επίσης μονομορφικά (*hcp*) και δεν υφίστανται αλλοτροπικό μετασχηματισμό στη φάση *bcc* πριν από την τήξη σε ατμοσφαιρική πίεση. Ωστόσο, υπό εφαρμογή πίεσης (~ 1 GPa), η φάση *bcc* μπορεί να

σηματιστεί σε όλμιο και έρβιο. Όσον αφορά τις θερμοκρασίες αλλοτροπικού μετασχηματισμού, προφανώς δεν υπάρχει συστηματική τάση σε όλη τη σειρά των Λανθανιδών [15].

Ο αλλοτροπικός μετασχηματισμός είναι σημαντικός στην παραγωγή υπερκάθαρων μετάλλων σπάνιων γαιών. Η κινητική της ηλεκτρομεταφοράς ενδιάμεσων επιμολύνσεων σε μέταλλα σπάνιων γαιών εξαρτάται από την κρυσταλλική δομή του μετάλλου. Η κινητικότητα είναι υψηλότερη στη φάση bcc. Έτσι, όταν δεν υπάρχει άλλη επιπλοκή, ο καθαρισμός με ηλεκτρομεταφορά πραγματοποιείται καλύτερα στη φάση bcc. Οι ελαφριές σπάνιες γαίες σχηματίζουν στερεά διαλύματα, και το ίδιο και οι βαριές σπάνιες γαίες. Στην περίπτωση που μία ελαφριά σπάνια γη σχηματίσει κράμα με μια βαριά σπάνια γη, είναι πιθανό να σχηματιστούν δύο φάσεις [19].

1.4.4 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι τιμές για τις ελαστικές και μηχανικές ιδιότητες των μετάλλων σπάνιων γαιών που αναφέρονται στη βιβλιογραφία ποικίλλει πολύ. Αυτό οφείλεται στη διακύμανση των επιπέδων επιμολύνσεως των μετάλλων. Γενικά, οι τιμές των ελαστικών ιδιοτήτων αυξάνονται με αύξηση της καθαρότητας [15]. Δημήτριο, ευρώπιο, και υτέρβιο έχουν εξαιρετικά χαμηλές τιμές. Οι ελαστικές σταθερές σπάνιων γαιών έχουν παρόμοια τιμή με αυτές του αργιλίου, του ψευδαργύρου, του καδμίου και του μολύβδου.

Οι τιμές σκληρότητας και αντοχής των σπάνιων γαιών [15], [22] ακολουθούν την ίδια περιοδική τάση που παρουσιάζουν οι ελαστικές σταθερές. Για ακόμη μία φορά δημήτριο, ευρώπιο, και υτέρβιο έχουν εξαιρετικά χαμηλές τιμές. Οι μηχανικές ιδιότητες βελτιώνονται πηγαίνοντας από τις ελαφρές σπάνιες γαίες στις βαριές σπάνιες γαίες. Στο χαμηλότερο εύρος, οι αντοχές των μετάλλων σπάνιων γαιών είναι παρόμοιες με εκείνες του αλουμινίου, και στο υψηλότερο εύρος, οι τιμές αντιστοιχούν σε επίπεδα μεταξύ αλουμινίου και τιτανίου.

1.5 ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ

1.5.1 ΑΕΡΑΣ/ ΟΞΥΓΟΝΟ

Σε θερμοκρασία δωματίου, τα μέταλλα σπάνιων γαιών δεν επηρεάζονται όλα από τον αέρα με τον ίδιο τρόπο. Μερικά διαβρώνονται πολύ γρήγορα, ενώ μερικά παραμένουν φωτεινά και λαμπερά για χρόνια. Ένα στερεό μπλοκ ευρωπαϊού εμφανίζει σημάδια διάβρωσης σχεδόν αμέσως μετά την έκθεση του στον αέρα σε θερμοκρασία δωματίου, ιδιαίτερα όταν ο αέρας είναι υγρός. Εάν παραμείνει σε αυτήν την κατάσταση, θα μετατραπεί σε οξειδίο του ευρωπαϊού σε λίγες ημέρες ή εβδομάδες. Ογκώδη τεμάχια λανθανίου, κάτω από παρόμοιες συνθήκες, θα υποστούν επιφανειακή διάβρωση σε λίγες ημέρες και θα αναπτυχθεί ένα παχύ στρώμα οξειδίου σε λίγους μήνες. Το νεοδύμιο συμπεριφέρεται με τον ίδιο τρόπο όπως το λανθάνιο. Ωστόσο, τα περισσότερα από τα βαρέα μέταλλα σπάνιων γαιών θα παραμείνουν φωτεινά και λαμπερά για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η αύξηση της θερμοκρασίας και της υγρασίας επιταχύνει την οξείδωση των μετάλλων σπάνιων γαιών [15]. Ο ρυθμός οξειδώσεως του λανθανίου αυξάνεται με έναν συντελεστή περισσότερο από 10 όταν η σχετική υγρασία αυξάνεται από 1% σε 75%. Η οξείδωση του λανθανίου σε συνθήκες υγρασία 1%, που είναι 0,8 mg/cm² την ημέρα στους 35 °C, αυξάνεται σε 5,1 mg/cm² την ημέρα στους 95 °C, κι αυξάνεται περαιτέρω σε 32 mg/cm² ημέρα στους 400 °C και σε 130 mg/cm² την ημέρα στους 600 °C (Love and Kleber 1960). Η τιμή σε 75% σχετική υγρασία είναι 210 mg/cm² την ημέρα στους 95 °C. Υπό τις τελευταίες συνθήκες, το πρασεοδύμιο οξειδώνεται με ρυθμό 55 mg/cm² την ημέρα, το νεοδύμιο στα 20 mg/cm² την ημέρα και το σαμάριο σε 1

mg/cm² ημέρα. Οι αντίστοιχες τιμές για το γαδολίνιο, το λουτέσιου, το σκανδίου και το υττρίο είναι 0–0,35 mg/cm² την ημέρα [19].

Ο ρυθμός οξειδωσης αυξάνεται σημαντικά εάν το μέταλλο περιέχει επιμολύνσεις ή ακαθαρσίες όπως φθόριο, ασβέστιο, μαγνήσιο, άνθρακας, σίδηρος και οποιαδήποτε από τα πολλά στοιχεία ομάδας p όπως γάλλιο και γερμάνιο, και τα συγγενή τους στοιχεία. Τα καθαρά μέταλλα αρχικά προσβάλλονται αργά από οξυγόνο και υγρασία. Ωστόσο, όταν η οξείδωση ξεκινά, το οξείδιο προφανώς καταλύει την αντίδραση και η οξείδωση είναι ταχύτερη.

1.5.2 ΠΥΡΙΜΑΧΑ

Η δραστικότητα των μετάλλων σπανίων γαιών προς το οξυγόνο οφείλεται στην πολύ έντονη αρνητική ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού των οξειδίων. Η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού των οξειδίων των σπανίων γαιών είναι μεταξύ των πιο αρνητικών από όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα. Με άλλα λόγια, τα οξείδια σπανίων γαιών είναι από τα πιο σταθερά οξείδια όλων των στοιχείων στον περιοδικό πίνακα. Σε θερμοκρασία δωματίου, μόνο η ασβεστία είναι πιο σταθερή από τα οξείδια σπανίων γαιών. Κατά συνέπεια, τα μέταλλα σπανίων γαιών θα προσβάλουν και θα αναγάγουν τα περισσότερα από τα πυρίμαχα χωνευτήρια, συμπεριλαμβανομένων εκείνων της ζirkονίας, αλουμίνιας και μαγνησίας και αντίστοιχες πυρίμαχες επενδύσεις [23].

1.5.3 ΑΖΩΤΟ N

Τα μέταλλα σπανίων γαιών δείχνουν ισχυρή συγγένεια για το άζωτο. Τα μονονιτρίδια των σπανίων γαιών είναι συγκρίσιμα σε σταθερότητα με εκείνα που σχηματίζονται από μέταλλα όπως τιτάνιο ή ζirkόνιο [19]. Έχουν υψηλά σημεία τήξης και πολύ χαμηλή τάση διάσπασης. Τα μέταλλα σχηματίζουν επίσης στερεά διαλύματα με άζωτο. Για παράδειγμα, το δημήτριο διαλύει έως και 0,3% κ.β. άζωτο στους 750 °C. Η αντίδραση μεταξύ μετάλλων σπανίων γαιών και αζώτου είναι, ωστόσο, αργή. Υψηλές θερμοκρασίες απαιτούνται για να παρατηρηθεί οποιαδήποτε αξιόλογη αντίδραση. Εκτός αυτού, ο σχηματισμός ένα στρώματος νιτρίδιου στην επιφάνεια καθυστερεί σημαντικά την περαιτέρω αντίδραση.

1.5.4 ΥΔΡΟΓΟΝΟ H

Τα σπάνια μέταλλα αντιδρούν με υδρογόνο και σχηματίζουν εύκολα υδρίδια σε θερμοκρασίες 400–600 °C. Εάν επιτραπεί η συνέχιση της αντίδρασης, όταν το μέταλλο υδριδοποιείται έως και πέρα από το REH₂, τα στερεά υλικά ξεκινούν να αποσυντίθενται. Όταν η περιεκτικότητα σε υδρογόνο είναι χαμηλότερη από REH₂, το υλικό συμπεριφέρεται ακόμη σαν μέταλλο και, σε ορισμένες συγκεντρώσεις υδρογόνου, άγει την ηλεκτρική ενέργεια αποτελεσματικότερα από το ίδιο το καθαρό μέταλλο [24].

1.5.5 ΑΝΘΡΑΚΑΣ C

Όλες οι σπάνιες γαίες είναι γνωστό ότι σχηματίζουν δικαρβίδια REC₂ και τα περισσότερα από αυτά (La – Sm, Gd– Ho, Y) σχηματίζουν υποκαρβίδια, RE₂C₃. Μονοκαρβίδια (π.χ. ScC, LaC) και υποκαρβίδια (π.χ. RE₃C₄, Sm, Gd – Lu) είναι επίσης γνωστά [25]. Τα καρβίδια σπανίων γαιών είναι δύσπηκτα και σχηματίζουν εκτεταμένα στερεά διαλύματα με οξυγόνο και άζωτο. Η διαλυτότητα του άνθρακα σε μέταλλα σπανίων γαιών είναι επίσης σημαντική [19]. Για παράδειγμα, στο ύττριο διαλύεται έως 1,3% κ.β. C στους 1520 °C, και στο λανθάνιο διαλύεται έως και 0,3 wt.% C στους 775 °C. Η υψηλή σταθερότητα των κατώτερων καρβιδίων των σπανίων γαιών και επίσης τα στερεά διαλύματα άνθρακα – RE καθιστούν τη χημική προσβολή από τηγμένα μέταλλα σπανίων γαιών στα χωνευτήρια γραφίτη ένα σημαντικό παράγοντα που οδηγεί στην επιμόλυνση των μετάλλων σπανίων γαιών με άνθρακα. Εκτός αυτού, αυτά τα χαρακτηριστικά έχουν

καταστήσει την ανθρακοθερμική αναγωγή μια ανεπιτυχή μέθοδο για την προετοιμασία μετάλλων σπανίων γαιών.

1.5.6 ΠΥΡΙΤΙΟ Si

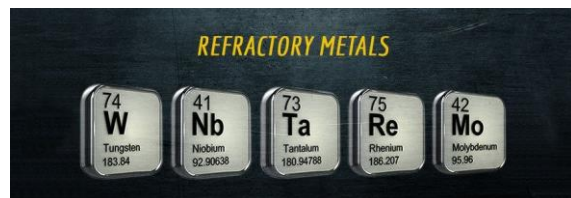
Το πυρίτιο, όπως και ο άνθρακας, σχηματίζει πυριτίδια και στερεά διαλύματα σπάνιων γαιών. Πυριτίδια σπάνιων γαιών γενικά αντιπροσωπεύονται από τον τύπο $RESi_2$, αλλά έχουν επίσης αναφερθεί και άλλες στοιχειομετρίες [25].

1.5.7 ΘΕΙΟ S, ΣΕΛΗΝΙΟ Se, ΦΩΣΦΟΡΟΣ P

Οι σπάνιες γαίες αντιδρούν εξώθερμα με θείο, σελήνιο και φώσφορο. Κατά τη θέρμανση ενός μείγματος σπάνιων γαιών με αυτά τα στοιχεία, η αντίδραση ξεκινά και αν δεν ληφθούν προφυλάξεις, θα μπορούσαν να προκληθούν σοβαρές ζημιές στο χωνευτήριο, το φούρνο, τα περιβλήματα κενού, κ.λπ. Από την άλλη πλευρά, σε χαμηλές θερμοκρασίες, ορισμένες από τις σπάνιες γαίες, ιδιαίτερα οι βαριές σπάνιες γαίες, δύσκολα αντιδρούν έπι παραδείγματι με το θείο [19].

1.5.8 ΠΥΡΑΝΤΟΧΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Μεταξύ των πυρίμαχων μετάλλων, το νιόβιο, το μολυβδαίνιο, το ταντάλιο και το βολφράμιο είναι ανθεκτικά στην προσβολή από τηγμένα μέταλλα σπανίων γαιών. Τα μέταλλα που αναφέρονται παραπάνω είναι κατά σειρά φθίνουσας διαλυτότητας στα τήγματα μετάλλων σπάνιων γαιών σε υψηλές θερμοκρασίες, με το βολφράμιο να αποτελεί το λιγότερο διαλυτό [26], [27]. Περίπου 1,5% ταντάλιο διαλύεται σε λουτέσιο στην ευτηκτική θερμοκρασία και η αντίστοιχη διαλυτότητα του τανταλίου στο σκάνδιο είναι περίπου 3%. Όταν το βολφράμιο χρησιμοποιείται στη θέση του τανταλίου, η διαλυτότητα του βολφραμίου σε υγρά μέταλλα σπάνιων γαιών είναι περίπου το ένα τρίτο της διαλυτότητας του τανταλίου. Αυτό καθιστά το βολφράμιο το πιο αδρανές περιβάλλον συγκράτησης υγρών μετάλλων σπανίων γαιών. Ωστόσο, το βολφράμιο έχει πενιχρές μηχανικές ιδιότητες σε σύγκριση με το ταντάλιο. Έτσι, το ταντάλιο είναι ένα πιο χρήσιμο υλικό για χωνευτήρια τηγμένων σπανίων γαιών παρά τη διαλυτότητά του στις σπάνιες γαίες. Η διαλυτότητα του τανταλίου είναι μια συνάρτηση της θερμοκρασίας και για πολλά μέταλλα σπανίων γαιών, μειώνεται από υψηλή τιμή σε υψηλές θερμοκρασίες έως πολύ χαμηλή τιμή σε θερμοκρασίες ακριβώς πάνω από το σημείο τήξης του μετάλλου της σπάνιας γαίας. Σχολιάζοντας την αλληλεπίδραση του τανταλίου με υγρά μέταλλα σπάνιων γαιών, είχε αναφερθεί [15] πως η χρήση κεραμικών χωνευτηρίων για την προετοιμασία και τον καθαρισμό ενός μετάλλου θέτει ένα ανώτατο όριο 95-98 σε % καθαρότητα των μετάλλων σπανίων γαιών. Η χρήση του τανταλίου επέτρεψε το επίπεδο καθαρότητας να ανέλθει σε 99% και σε επιμέρους περιπτώσεις κι ακόμα υψηλότερα.



1.5.9 ΟΞΕΑ ΚΑΙ ΒΑΣΕΙΣ

Όλα τα μέταλλα σπανίων γαιών διαλύονται εύκολα σε αραιά ανόργανα οξέα με ταυτόχρονη έκλυση υδρογόνου. Σε ένα ορισμένο εύρος, ο ρυθμός διάλυσης είναι ανάλογος με τη συγκέντρωση του οξέος [15]. Στην περίπτωση της χημικής προσβολής με πυκνό θεικό οξύ είναι ελαφρώς χαμηλότερος [23]. Τα μέταλλα σπανίων γαιών αντιστέκονται στη χημική προσβολή από υδροφθορικό οξύ επειδή REF_3 σχηματίζεται και επικαλύπτει το μέταλλο. Αυτή η επίστρωση αποτρέπει περαιτέρω επίθεση από το οξύ. Ένα μείγμα ίσων μερών συμπυκνωμένου νιτρικού οξέος και 48% υδροφθορικού οξέος προσβάλλει τις περισσότερες σπάνιες γαίες μόνο επιφανειακά και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για καθαρισμό μετάλλων σπανίων γαιών. Αυτό το μείγμα οξέος μπορεί

να χρησιμοποιηθεί για τον διαχωρισμό του τανταλίου από τις σπάνιες γαίες επειδή μόνο το ταντάλιο διαλύεται στα μίγματα, ενώ οι σπάνιες γαίες παραμένουν σχεδόν άθικτες [15]. Επιπλέον οι σπάνιες γαίες αντιδρούν με τα κοινά οργανικά οξέα αλλά με χαμηλότερους ρυθμούς από ό,τι με τα ανόργανα οξέα της αντίστοιχης συγκέντρωσης. Τα μέταλλα σπάνιων γαιών αντιδρούν, αλλά αργά, με ισχυρές βάσεις όπως το υδροξείδιο του νατρίου. Με ασθενή βάση όπως το υδροξείδιο του αμμωνίου, δεν παρουσιάζεται αντίδραση. Η έλλειψη αντίδρασης μπορεί να οφείλεται στο σχηματισμό μιας αδιάλυτης επικάλυψης υδροξειδίου σπάνιων γαιών στο μεταλλική επιφάνεια.

1.5.10 ΝΕΡΟ

Η αντίδραση σπάνιων γαιών με νερό ποικίλλει ανάλογα με το μέταλλο. Γενικά, οι ελαφριές σπάνιες γαίες αντιδρούν με νερό αργά σε θερμοκρασία δωματίου και έντονα σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Οι βαριές σπάνιες γαίες αντιδρούν πολύ αργά. Ωστόσο, ακόμη και με νερό σε χαμηλή θερμοκρασία, το ευρώπιο αντιδρά προς σχηματισμό $\text{Eu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, απελευθερώνοντας υδρογόνο [24].

1.6 ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Τα τυπικά δεδομένα δυναμικών οξειδωσης αποδεικνύουν πως κάθε ένα από τα στοιχεία σπανίων γαιών αποτελεί έναν ισχυρό αναγωγικό παράγοντα σε όξινο υδατικό διάλυμα και σχηματίζει εύκολα το τρισθενές ιόν. Η ειδική σταθερότητα του μη πληρωμένου, ημιπληρωμένου και πληρωμένου $4f$ τροχιακού αντανάκλαται [13] στο ότι το $4f^0$ τετρασθενές δημήτριο (IV) είναι πολύ λιγότερο εύκολο να αναχθεί στην τρισθενή κατάσταση από το $4f^1$ τετρασθενές πρασεοδύμιο (IV). Για παρόμοιους λόγους, το $4f^7$ δισθενές ευρώπιο (II) και το $4f^{14}$ δισθενές υτέρβιο (II) είναι ασθενέστεροι αναγωγικοί παράγοντες από το δισθενές σαμάριο (II).

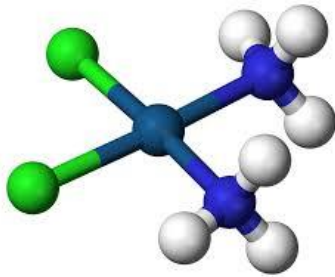
1.6.1 ΤΡΙΣΘΕΝΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

Οι σπάνιες γαίες σηματοδοτούν χαρακτηριστικά τρισθενή ιόντα. Σε ένα υδατικό διάλυμα, το τρισθενές κατιόν σπανίων γαιών έχει ισχυρό ιοντικό χαρακτήρα και σχηματίζει άλατα με πληθώρα ανιόντων. Οι διαλυτότητες τέτοιων αλάτων ποικίλλουν ευρέως. Υδροξείδια σπάνιων γαιών λαμβάνονται ως ζελατινώδη ιζήματα από υδατικά διαλύματα με την προσθήκη αμμωνίας ή αραιών αλκαλίων. Τα υδροξείδια των σπάνιων γαιών αποτελούν ενώσεις κι όχι απλώς ένυδρα οξείδια. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το $\text{La}(\text{OH})_3$ είναι το πιο βασικό από τα υδροξείδια των σπάνιων γαιών, και η βασικότητα μειώνεται κατά μήκος της σειράς με αντίστοιχη αύξηση του ατομικού αριθμού. Άλατα σπάνιων γαιών που περιέχουν θερμικά ασταθή ανιόντα όπως OH^- , CO_3^{2-} και $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, όταν θερμανθούν, σχηματίζουν αρχικά τα βασικά παράγωγα και τέλος τα οξείδια. Τα ενυδατωμένα άλατα, ανεξάρτητα από τη φύση του ανιόντος, υφίστανται θερμική υδρόλυση σε υψηλές θερμοκρασίες. Άνυδρες ενώσεις σπανίων γαιών που περιέχουν θερμικώς σταθερά ανιόντα όπως O_2^- , F^- , Cl^- και Br^- τήκονται χωρίς αποσύνθεση σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Αυτά τα στερεά είναι επίσης εξόχως ιοντικά.

Τα χλωριούχα, βρωμιούχα, νιτρικά και υπερχλωρικά άλατα σπάνιων γαιών είναι όλα διαλυτά στο νερό. Όταν τα υδατικά διαλύματά τους εξατμίζονται, καθιζάνουν ως ενυδατωμένα κρυσταλλικά άλατα. Για παράδειγμα, τα χλωρίδια σπάνιων γαιών κρυσταλλώνονται ως εξαϋδρικά άλατα [19]. Οι ελαφριές σπάνιες γαίες (La έως Nd) μπορούν να σχηματίσουν επταένυδρα άλατα. Κατά τη θέρμανση, τα ενυδατωμένα χλωρίδια χάνουν HCl πιο εύκολα από το H_2O . Το προϊόν είναι οξυχλωρίδιο. Τα βρωμιούχα και τα ιωδιούχα είναι παρόμοια με τα χλωριούχα. Τα ιωδιούχα, καθώς και τα ιωδικά και τα οξικά είναι ελαφρώς λιγότερο διαλυτά στο νερό. Τα θειικά άλατα είναι ελάχιστα διαλυτά, και η διαλυτότητά τους μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Τα οξείδια, τα

σουλφίδια, τα φθοριούχα, τα ανθρακικά, τα οξαλικά και τα φωσφορικά άλατα είναι πρακτικά αδιάλυτα στο νερό. Μεταξύ των αλογονιδίων, μόνο τα φθορίδια είναι αδιάλυτα. Η προσθήκη υδροφθορικού οξέος ή ιόντων φθορίου σε διαλύματα RE^{3+} ακόμη και με χρήση 3M νιτρικού οξέος οδηγεί στην καταβύθιση του RE^{3+} . Αυτή είναι μια χαρακτηριστική δοκιμή για ιόντα σπάνιων γαιών. Οι σπάνιες γαίες μπορούν επίσης να καταβυθιστούν ως οξαλικά άλατα, μια άλλη αδιάλυτη ένωση σπάνιων γαιών, από αραιό διάλυμα νιτρικού οξέος. Η καταβύθιση δεν είναι μόνο ποσοτική αλλά και στοχευμένη στις σπάνιες γαίες και χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των σπάνιων γαιών βαρυτομετρικά. Η καταβύθιση οξαλικού είναι επίσης μια χρήσιμη διαδικασία για καθαρισμό σπάνιων γαιών. Το οξαλικό πυρώνεται στο οξείδιο. Τα διπλά άλατα σπάνιων γαιών είναι κοινά και χρησιμοποιούνται ευρέως. Το πιο σημαντικό είναι τα διπλά νιτρικά άλατα $2RE(NO_3)_3 \cdot 3MgNO_3 \cdot 24H_2O$ και $RE(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$, και τα διπλά θειικά άλατα $RE_2(SO_4)_3 \cdot 3Na_2SO_4 \cdot 12H_2O$ και $RE_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$. Τα διπλά θειικά άλατα των ελαφριών σπανίων γαιών είναι ελάχιστα διαλυτά στο θειικό νάτριο, ενώ εκείνα των βαριών σπανίων γαιών του είναι δεόντως διαλυτά [12], [19]. Αυτό το χαρακτηριστικό καθιστά δυνατό να επιτευχθεί ένας αρκετά γρήγορος διαχωρισμός ολόκληρης της ομάδας σπανίων γαιών σε δύο υποομάδες.

1.6.2 ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ



Ο σχηματισμός συμπλοκών ειδών είναι ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των τρισθενών ιόντων σπανίων γαιών. Είναι απίθανο, ωστόσο, οιοδήποτε υβριδικό τροχιακό 4f των ιόντων να λάβει μέρος σε ομοιοπολικό δεσμό, ενώ και το μεγάλο μέγεθος των ιόντων RE^{3+} ευνοεί το σχηματισμό μόνο ορισμένων τύπων συμπλόκων [13]. Κατ' επέκταση, ο αριθμός των συμπλόκων σπανίων γαιών είναι περιορισμένος, μόνο είδη που έλκουν τα κατιόντα RE^{3+} , ως απότοκο του μικρού τους μεγέθους, του ισχυρού φορτίου

και της ικανότητας συμπλοκοποίησης θα επιτύχουν να σχηματίσουν σύμπλοκα. Η σταθερότητα τέτοιων συμπλόκων αναφορικά με τη διάσταση θα είναι μικρότερη από εκείνη των τρισθενών ιόντων των μετάλλων μετάπτωσης· και οι δεσμοί σε όλα τα σύμπλοκα είδη θα είναι κυρίως ετεροπολικό. Ο αριθμός συναρμογής είναι συνήθως 7, 8, 9 ή 10 και μόνο σε μεμονωμένες περιπτώσεις, είναι 6. Οι ιδιότητες που εξαρτώνται άμεσα από τα ηλεκτρόνια 4f δεν επηρεάζονται από την συμπλοκοποίηση. Τα σύμπλοκα που σχηματίζονται από τρισθενή κατιόντα σπανίων γαιών περιλαμβάνουν σύμπλοκα με κιτρικό οξύ, αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA) και υδροξυ-αιθυλενο-διαμινο-τριοξικό οξύ (HEDTA). Σημαντικός αριθμός συμπλοκών ενώσεων προέρχονται από τα διάφορα πολυαμίνο- πολυκαρβοξυλικά οξέα. Πολλά από αυτά έχουν απομονωθεί και χαρακτηριστεί. Αυτά τα σύμπλοκα είναι υδατοδιαλυτά. Ωστόσο, η σταθερότητα των ειδών εν διαλύσει είναι πολύ σημαντική γιατί οι διαφορές στις σταθερότητες των συμπλόκων έχουν χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με τεχνικές ανταλλαγής ιόντων για την πραγματοποίηση του διαχωρισμού σπανίων γαιών [19]. Ο σχηματισμός συμπλόκου εξαρτάται από το pH και η σταθερότητα των συμπλόκων σχετίζεται με την ιοντική ακτίνα του ιόντος σπανίων γαιών. Η σταθερότητα των συμπλόκων ειδών αυξάνεται από La^{3+} σε Eu^{3+} ή Gd^{3+} , αλλά για κατιόντα βαρύτερα από το γαδολίνιο, η σταθερότητα μπορεί να συνεχίσει να αυξάνεται, να παραμένει σχεδόν σταθερή ή να παρουσιάσει μέγιστο [28].

1.6.3 ΤΕΤΡΑΣΘΕΝΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

Το δημήτριο σχηματίζει το μόνο τετρασθενές ιόν σπανίων γαιών που είναι σταθερό σε υδατικό διάλυμα καθώς και σε στερεές ενώσεις [13]. Το οξείδιο του τετρασθενούς δημητρίου, CeO_2 , το ένυδρο οξείδιο, το $CeO_2 \cdot nH_2O$ και το φθοριούχο δημήτριο, το CeF_4 , είναι οι μόνες διμερείς στερεές ενώσεις του Ce^{4+} . Το οξείδιο λαμβάνεται με θέρμανση μεταλλικού δημητρίου, $Ce(OH)_3$, ή κάποιου από τα άλατα του Ce^{3+} , όπως το οξαλικό, το

νιτρικό άλας ή το ανθρακικό άλας σε αέρα ή οξυγόνο. Το CeO_2 , είναι λευκό όταν είναι καθαρό, είναι αρκετά αδρανές και δεν προσβάλλεται ακόμη και από ισχυρά οξέα ή βάσεις. Μπορεί, ωστόσο, να διαλυθεί σε οξέα παρουσία αναγωγικών παραγόντων για το σχηματισμό διαλυμάτων Ce^{3+} . Το ένυδρο $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ μπορεί να ληφθεί ως κίτρινο ζελατινώδες ίζημα, από διαλύματα Ce^{4+} κατά την επεξεργασία με βάσεις. Το υδροξείδιο καταβυθίζεται σε $\text{pH}=1$. Το φθοριούχο δημητήριο, CeF_4 , παρασκευάζεται με αντίδραση άνυδρου CeCl_3 ή CeF_3 με φθόριο σε θερμοκρασία δωματίου [28].

1.6.4 ΔΙΣΘΕΝΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

Η δισθενής κατάσταση των Sm, Eu και Yb είναι ευρέως διαδεδομένη τόσο σε διάλυμα όσο και σε στερεές ενώσεις. Αυτά τα είδη λαμβάνονται [28] με θερμική αναγωγή άνυδρων αλογονιδίων ή χαλκογονιδίων με μέταλλα ή υδρογόνο. Τα δισθενή κατιόντα σπάνιων γαιών είναι ισχυροί αναγωγικοί παράγοντες σε όξινα υδατικά διαλύματα και η αναγωγική τους ικανότητα μειώνεται με τη σειρά $\text{Sm}^{2+} \gg \text{Yb}^{2+} \gg \text{Eu}^{2+}$. Και τα δυο Sm^{2+} και Yb^{2+} υφίστανται άμεση οξειδωση στα τρισθενή κατιόντα από το υδροξόνιο κι επίσης από τον αέρα. Σε ένα όξινο διάλυμα, και τα τρία ιόντα οξειδώνονται ταχύτατα από το στοιχειακό οξυγόνο. Τα ιόντα RE^{2+} μοιάζουν ιδιαίτερα με τα ιόντα της ομάδας II, όπως το Ba^{2+} . Έτσι, τα υδροξείδια είναι διαλυτά και τα θειικά είναι αδιάλυτα. Το Eu^{3+} μπορεί εύκολα να διαχωριστεί από τις άλλες σπάνιες γαίες με αναγωγή στη δισθενή κατάσταση με ψευδάργυρο, ακολουθούμενη από την καταβύθιση των υπόλοιπων τρισθενών σπανίων γαιών ως υδροξείδιων με χρήση αμμωνίας απουσία ανθρακικών. Οι αδιάλυτες στο νερό ενώσεις, θειικά, ανθρακικά άλατα, ή φθορίδια των δισθενών ιόντων είναι σχετικά πιο ανθεκτικές στην οξειδωση. Αυτά τα ιόντα έχουν μικρή τάση, σε σύγκριση με το Ba^{2+} ή το Sr^{2+} , να σχηματίζουν σύμπλοκες ενώσεις.

1.7 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Οι σπάνιες γαίες έχουν μια συνεχώς αυξανόμενη ποικιλία εφαρμογών στη σύγχρονη τεχνολογία. Η πρώτη εφαρμογή των σπάνιων γαιών στη βιομηχανία χρονολογείται από το 1891 και σχετίζεται με τις εφευρέσεις του Αυστριακού επιχειρηματία και επιστήμονα Carl Auer von Welsbach. Χρησιμοποίησε τις σπάνιες γαίες για να λύσει αυτό που ήταν, τότε, ένα σημαντικό τεχνικό πρόβλημα - η παραγωγή λαμπερού φωτός. Ήταν ήδη γνωστό ότι ένα στερεό κατάλληλης σύνθεσης και μεγάλης επιφάνειας, όταν φέρεται στη θερμή ζώνη μιας φλόγας αερίου, λάμπει, εκπέμποντας το απαιτούμενο λαμπερό φως. Ο ανασταλτικός παράγοντας ήταν να βρεθεί το κατάλληλο στερεό που θα ήταν ο πυρακτωμένος μανδύας. Ο Auer έλυσε το πρόβλημα. Πρώτον, ανακοίνωσε το 1866 την ανακάλυψη ενός μανδύα αερίου αποτελούμενου από ζirkονία ενισχυμένη με οξείδιο του λανθανίου. Αυτός ο μανδύας ήταν πολύ εύθραυστος και παρήγαγε ένα ψυχρό μπλε φως. Αργότερα κι έπειτα από επίμονο πειραματισμό, το 1891 ο Auer κατέληξε σε ένα μανδύα αερίου αποτελούμενο από 99% οξείδιο του θορίου και 1% οξείδιο του δημητρίου. Το φως από αυτόν τον μανδύα ήταν όχι μόνο λευκό και φωτεινό αλλά κι ανώτερο από το ηλεκτρικό φως, ενώ ήταν επίσης φθηνότερο. Αυτή η κατάσταση παρέμεινε για αρκετές

δεκαετίες έως περίπου το 1935, ενώ εκτιμάται ότι 5 δισεκατομμύρια μανδύες αερίου είχαν παραχθεί και καταναλωθεί στον κόσμο [29]. Ακόμη και σήμερα, η παραγωγή φωτός από μανδύες αερίου παραμένει σε χρήση σε απομακρυσμένες περιοχές όπου η ηλεκτρική ενέργεια δεν είναι διαθέσιμη ή η παροχή είναι ακανόνιστη. Η επόμενη σημαντική εφαρμογή των σπάνιων γαιών προήλθε επίσης από τις εφευρέσεις του Auer. Η αναζήτηση ενός απλού συστήματος ανάφλεξης για τους λαμπτήρες αερίου του τον οδήγησε να ανακαλύψει (το 1903) και να αναπτύξει ένα πυροφόρο κράμα που ονομάζεται flintstone (πυρόλιθος). Ξεκινώντας από το 1903, η παραγωγή του παραπάνω κράματος ήταν η πρώτη χρήση ευρείας κλίμακας για μέταλλα σπάνιων γαιών. Το flintstone, το οποίο αποτελείται από 70% misch metal και 30% σίδηρο, χρησιμοποιήθηκε στους αναπτύχτες για το μανδύα αερίου. Το όνομα misch metal επινοήθηκε από τον Auer για το κράμα που περιείχε λανθάνιο, δημήτριο και διδύμιο στην ίδια αναλογία στην οποία εμφανίζονται στο μονοζίτη. Για την παραγωγή misch metal, ο Auer ίδρυσε μια εταιρεία στην Καρίνθια της Αυστρίας το 1907. Η εταιρεία έγινε γνωστή ως Treibacher Chemische Werke και ήταν η πρώτη εταιρεία που συμμετείχε στην εμπορική παραγωγή σπάνιων γαιών. Η Auer χρησιμοποίησε τη μέθοδο ηλεκτρόλυσης τηγμένου άλατος για την παραγωγή misch metal, και το 1908, πάνω από 800 κιλά misch metal-σιδήρου εισήλθαν στην αγορά.



Ο Greinacher [29] σημείωσε ότι στα 22 χρόνια μεταξύ 1908 και 1930, περίπου 1100–1400 τόνοι πυρόλιθων παρήχθησαν από περίπου 1300-1800 τόνους οξειδίων σπάνιων γαιών με τη μορφή χλωριδίων σπάνιων γαιών. Κατά την ίδια περίοδο, περίπου 7500 τόνοι νιτρικού θορίου χρησιμοποιήθηκαν για μανδύες πυρακτώσεως Auer. Οι ελαφρύτεροι πυρόλιθοι εξακολουθούν να είναι πολύ συνηθισμένοι και ευθύνονται για την κατανάλωση ενός σημαντικού κλάσματος του misch metal που παράγεται.

Η παραγωγή έντονου φωτός από ηλεκτρικό τόξο αναπτύχθηκε από τη Beck στη Γερμανία το 1910. Αυτοί οι λαμπτήρες ηλεκτρικού τόξου έχουν χρησιμοποιηθεί για ένα ευρύ φάσμα σκοπών φωτισμού, συμπεριλαμβανομένων προβολέων και προβολέων κινηματογράφου. Ιστορικά, η τρίτη σημαντική χρήση σπάνιων γαιών ήταν η προσθήκη φθοριούχων σπάνιων γαιών ως φυτίλι σε λαμπτήρες τόξου άνθρακα [29]. Παρότι το ηλεκτρικό τόξο αναπτύσσεται και διατηρείται μεταξύ των ηλεκτροδίων άνθρακα τα ηλεκτρόδια εκπέμπουν φως, το οποίο όμως είναι χαμηλής έντασης. Η φωτεινότητα αυξάνεται πολύ εάν ένας πυρήνας άνθρακα, που αποτελείται από ένα εξωτερικό κέλυφος άνθρακα και έναν εσωτερικό πυρήνα κατασκευασμένο από παιπάλη άνθρακα αναμεμιγμένο με οξείδια και φθορίδια σπάνιων γαιών. Η βελτιωμένη φωτεινότητα και το χρώμα εμφανίζονται λόγω των χαρακτηριστικών φασμάτων εκπομπών του υλικού του πυρήνα. Από τις απαρχές χρήσης των σπάνιων γαιών, και εδώ και πολλά χρόνια, αναπτύσσονται εφαρμογές σπάνιων γαιών ουσιαστικά σε βιομηχανικούς και τεχνολογικούς τομείς κι είναι ευρέως διαδεδομένες σε τομείς όπως οι μαγνήτες, καταλύτες, ηλεκτρονικά, γυαλί, κεραμικά, κράματα μετάλλων, φωσφόρους και άλλα.

1.7.1 ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ

Οι σπάνιες γαίες έχουν σημαντικές εφαρμογές ως μεταλλουργικά κράματα. Το παλαιότερο από αυτά κράματα είναι το μέταλλο *misch*, το οποίο είναι, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ένα κράμα που αποτελείται μόνο από μέταλλα σπάνιων γαιών, με τα μεμονωμένα στοιχεία σπάνιων γαιών να βρίσκονται στην ίδια αναλογία στην οποία απαντώνται φυσικά σε μπασναζίτη ή μοναζίτη. Το *Misch metal* είναι η μορφή με την οποία οι σπάνιες γαίες εισήχθησαν ως συστατικά σε πολλά κράματα για μια ποικιλία εφαρμογών[19]. Μια επιλογή κραμάτων που επωφελούνται από την προσθήκη σπανίων γαιών περιγράφονται παρακάτω.



1.7.1.2 ΧΑΛΥΒΕΣ

Η επιβλαβής επίδραση του θείου στις μηχανικές ιδιότητες του φρέσκου χάλυβα είναι φαινόμενο πολύ γνωστό. Τα σουλφίδια σιδήρου σχηματίζονται και συμπυκνώνονται στα περατωτικά όρια των κόκκων χάλυβα που σχηματίζεται κατά τη στερεοποίηση. Τέτοιοι χάλυβες είναι πολύ ψαθυροί, εύθραυστοι και αστοχούν κατά τη χρήση. Η προσθήκη σπάνιων γαιών στο χάλυβα προκαλεί τη δέσμευση της περιεκτικότητας σε θείο στη μορφή πολύ σταθερών ενώσεων όπως RE_2S_3 ή RE_2S_2O . Αυτές οι ενώσεις τείνουν να σχηματίζουν σφαιρίδια ή σφαιρικά εγκλείσματα που δεν συγκεντρώνονται στα όρια των κόκκων, ενισχύοντας έτσι σημαντικά την ολκιμότητα [30]. Τα σουλφίδια και τα οξυσουλφίδια είναι πολύ σταθερά σε θερμοκρασίες παραγωγής χάλυβα και σε αντίθεση με άλλα σουλφίδια όπως αυτά του μαγγανίου, ούτε παραμορφώνονται ούτε επιμηκύνονται υπό συνθήκες επεξεργασίας. Καθώς η συγκέντρωση σπανίων γαιών αυξάνεται, τα εγκλείσματα MnS αντικαθίστανται από οξυσουλφίδια ή σουλφίδια σπανίων γαιών. Η σταθερότητα των κοκκωδών σουλφιδίων σπανίων γαιών ανακουφίζει τις επιβλαβείς επιπτώσεις των επιμήκων εγκλεισμάτων MnS σ'ότι αφορά στην σκληρότητα. Εκτός από τις βελτιώσεις στα χαρακτηριστικά της σκληρότητας χάλυβα υψηλής αντοχής χαμηλής κραμάτωσης (HSLA), προσθήκη σπανίων γαιών βελτιώνει επίσης την αντοχή σε κόπωση, ερπυσμό και πολλές άλλες μηχανικές ιδιότητες [31] που παρουσιάζουν οι χάλυβες. Οι σπάνιες γαίες αντιδρούν αρκετά αποτελεσματικά με το υδρογόνο στο χάλυβα και επίσης μειώνουν σημαντικά το συντελεστή διάχυσης υδρογόνου.

Οι σπάνιες γαίες προστίθενται στο χάλυβα ως *misch* μέταλλο, (περιεχόμενο RE, 30%), και κράματα όπως $Fe - Si - 10RE$, $Mg - FeSi - 0,1$ έως $0,2 RE$. Η επίδραση των μετάλλων σπανίων γαιών σε χάλυβες, με οποιαδήποτε μορφή εισάγονται, είναι ίδια και η ποσότητα του *misch* μετάλλου που προστίθεται συνήθως σε σιδηρούχα κράματα είναι περίπου 0,1-0,2%. Σε τόσο μικρά επίπεδα οι προσθήκες οδηγούν σε σημαντικά ευεργετικά αποτελέσματα στους χάλυβες. Ξεκινώντας στα τέλη της δεκαετίας του 1960, η προσθήκη σπανίων γαιών στο χάλυβα στις μορφές που αναφέρονται παραπάνω έγινε ευρέως διαδεδομένη. Η πρακτική της προσθήκης σπανίων γαιών στο χάλυβα μελετήθηκε ενδελεχώς από τον Wauby [32]. Προστέθηκαν λίγα κιλά *misch* μετάλλου σε κάθε μετρικό τόνο ειδικού χάλυβα που χρησιμοποιείται για την κατασκευή αγωγού πετρελαίου στην Αλάσκα εξαιτίας του γεγονότος πως το *misch* μέταλλο βελτιώνει αισθητά τις φυσικές ιδιότητες του χάλυβα υπό αρκτικές συνθήκες. Εξαιτίας της χρήσης τους στον αγωγό χάλυβα της Αλάσκας, σημειώθηκε σημαντική αύξηση της ζήτησης για *misch* μέταλλο την περίοδο 1971-1978. Παρά το γεγονός ότι η μεγάλη κατανάλωση σπανίων γαιών είναι στη

βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα, η ετήσια ποσότητα χάλυβα που υφίσταται επεξεργασία με λανθανίδες ήταν πράγματι πολύ μικρή. Η χρήση των σπανίων γαιών με τη μορφή πυριτιδίων σπάνιων γαιών ή misch μέταλλο σε χάλυβα αυξήθηκε εκρηκτικά στη δεκαετία του 1970 και κορυφώθηκε γύρω στο 1975. Από τότε, η αγορά προϊόντων σπανίων γαιών στο τομέα αυτό μειώθηκε, μετά τη διαθεσιμότητα καθαρότερου χάλυβα και τη χρήση ασβεστίου ως μέσου αποθείωσης [19].

1.7.1.3 ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΑ



Στις αρχές της δεκαετίας του 1960, οι ερευνητές της General Electric ανακάλυψαν ότι ο ανοξειδωτός χάλυβας που περιέχει τόσο αλουμίνιο όσο και ύτριο, είχε εξαιρετική ανθεκτικότητα σε διάβρωση σε υψηλή θερμοκρασία. Έκτοτε και έως το 1975, αυτά τα κράματα είχαν παραχθεί για περιορισμένη εφαρμογή στην πυρηνική βιομηχανία [33]. Αυτό το κράμα, γνωστό ως fccralloy για να δηλώσει την παρουσία Fe, Cr, Al και Y, έκτοτε υπήρξε ευρέως χρησιμοποιούμενο για την κατασκευή

στοιχείων θέρμανσης κλιβάνων και έχει θεωρηθεί ως αντικαταστάτης των κεραμικών υποστρωμάτων σε καταλύτες ελέγχου εκπομπών για τη βιομηχανία αυτοκινήτου. Το λανθάνιο χρησιμοποιείται επίσης σε κράματα σιδήρου υψηλής θερμοκρασίας [33]. Ένα κράμα με 200 ppm λανθανίου συνδυάζει αντοχή στην οξείδωση στους 1100 °C με καλή ολκιμότητα και ευκολία κατασκευής. Τα υπερκράματα είναι ουσιαστικά μια κατηγορία κραμάτων ανθεκτικών στη θερμότητα που χρησιμοποιούνται σε αεριοστρόβιλους, ηλεκτρικές γεννήτριες, ακροφύσια εξάτμισης κινητήρων τζετ και δοχεία αντίδρασης, και, γενικά, ως υλικά για χρήση σε έντονα οξειδωτικά περιβάλλοντα σε υψηλές θερμοκρασίες. Ορισμένα στοιχεία σπανίων γαιών προστίθενται σε υπερκράματα για ενίσχυση της ανθεκτικότητας σε οξείδωση. Το ύτριο είναι το ενεργό συστατικό του M - Cr - Al - Y (Fe - Cr - Al - Y που αναφέρθηκε προηγουμένως, Ni - Cr - Al - Y, Co - Cr - Al - Y) οικογένειας υπερκράματων. Η σταθερότητα του επιστρώματος της αλουμίνιας-οξειδίου του χρωμίου που σχηματίζεται κατά την οξείδωση ενισχύεται από ίχνη υτρίου. Αυτά τα κράματα, ακόμη και όταν σχηματίζονται με εναπόθεση ατμών, σχηματίζουν μια επιστρωση οξειδίου που παρουσιάζει αξιοσημείωτη πρόσφυση επειδή το ύτριο δρα για την πρόληψη του σχηματισμού κενών στη διεπιφάνια προστατευτικού οξειδίου/υπόστρωματος. Το λανθάνιο και το δημήτριο παίζουν επίσης παρόμοιο ρόλο σε ορισμένα υπερκράματα συνθέσεως νικελίου κοβαλτίου. Το δημήτριο χρησιμοποιείται σε ποσότητες που κυμαίνονται από 100 έως 300 ppm σε ορισμένα κράματα νικελίου υψηλής αντοχής για τον έλεγχο του θείου και του οξυγόνου. Συνήθως, 200-400 ppm του λανθανίου προστίθεται σε κράματα υψηλής θερμοκρασίας με βάση νικέλιο ή με βάση το κοβάλτιο για χρήση σε αεριοστρόβιλους. Για παράδειγμα, το λανθάνιο αυξάνει τη θερμοκρασία λειτουργίας υπερκράματων με βάση το νικέλιο Hastelloy-K από 950 °C έως περίπου 1100 °C. Χωρίς λανθάνιο, αυτά τα κράματα εμφανίζουν λιγότερη ανθεκτικότητα στην οξείδωση, και το λανθάνιο πιθανώς έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός σταθερά συνδεδεμένου στρώματος οξειδίου. Misch μέταλλο προστέθηκε σε μικρές συγκεντρώσεις (0,03-0,05%) σε κράματα ηλεκτρικής αντίστασης όπως το Ni - 20Cr προκαλώντας το σχηματισμό ενός πυκνού και πιο αποτελεσματικά προσκολλημένου επιφανειακού οξειδίου, που οδηγεί σε δεκαπλάσια αύξηση της διάρκειας ζωής, από 1000 έως περίπου 10.000 ώρες. Η προσθήκη δημητρίου στο Cu78 υπερκράμα αεροδιαστημικής υψηλής θερμοκρασίας (Al - 8Fe - 4Ce) της Alcoa για την ενίσχυση της ανθεκτικότητας στην οξείδωση του, σημειώθηκε ως η πρώτη μεγάλη βιομηχανική χρήση του μετάλλου δημητρίου. Συνήθως, λιγότερο από 1% κ.β. σπάνιες γαίες όταν προστίθεται

με τη μορφή μεμονωμένων μετάλλων οδηγεί σε δραματικές βελτιώσεις στην απόδοση αυτών των υπερκράματων[33].

1.7.1.4 ΚΡΑΜΑΤΑ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ

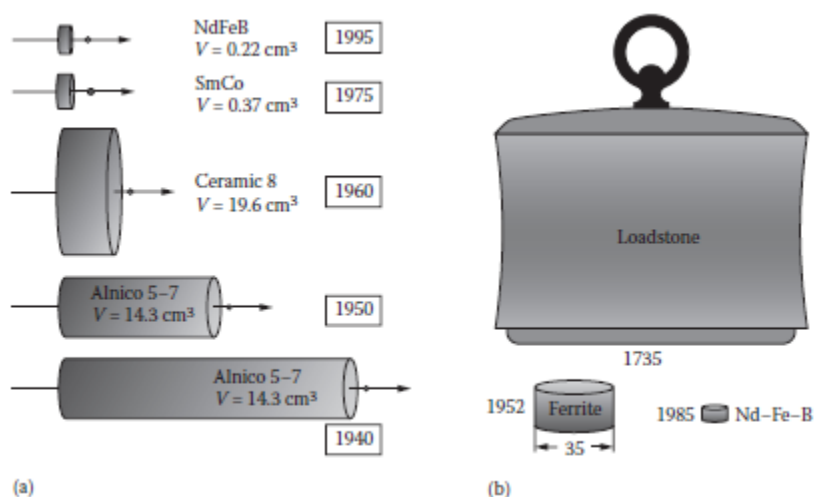
Ανακαλύφθηκαν τα ευεργετικά αποτελέσματα της προσθήκης σπάνιων γαιών σε κράματα μαγνησίου στα τέλη της δεκαετίας του 1930 από τους Haughton και Prytherch (1937). Ο Sauerwald (1947) ανακάλυψε την εξαιρετική δράση καθαρισμού κόκκων του ζirkονίου στο μαγνήσιο. Murphy και Payne (1947) έδειξαν ότι η προσθήκη σπάνιων γαιών είναι συμβατή με ζirkόνιο, και πως βελτιωμένες ιδιότητες θα μπορούσαν να ληφθούν με την από κοινού ενσωμάτωση σπάνιων γαιών και ζirkονίου [19]. Σε υψηλές θερμοκρασίες, σε σύγκριση με τα συμβατικά κράματα μαγνησίου, τα κράματα μαγνησίου που περιέχουν περίπου 3% misch metal και 1% Zr δείχνουν βελτιωμένη ανθεκτικότητα σε ερπυσμό [23]. Σημαντικά υψηλότερη αντοχή σε όλες τις θερμοκρασίες λαμβάνεται με τη χρήση Di (Nd + Pr) στη θέση του misch metal ως συστατικό του κράματος.

1.7.1.5 ΚΡΑΜΑΤΑ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

Έχει διαπιστωθεί πως μια μικρή ποσότητα υτρίου (100 ppm) σε συνδυασμό με το ζirkόνιο οδηγεί σε αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (κατά 50%) των γραμμών μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας αλουμινίου [33]. Η προσθήκη misch metal σε κράματα αλουμινίου που χρησιμοποιούνται για γραμμές μετάδοσης υψηλής έντασης έχουν οδηγήσει σε βελτιωμένη αντοχή εφελκυσμού, αντοχή στη θερμότητα, αντίσταση στους κραδασμούς, αντοχή στη διάβρωση και εξώθηση. Κράμα υτρίου - μαγνησίου - αλουμινίου έχει αναπτυχθεί στην Κίνα για χρήση σε καλώδια μετάδοσης [17]. Τα κράματα αλουμινίου 22Si - 1MM και 2.5Cu - 1.5Ni - 0.8Mg - 1.2Fe - 1.2Si - 0.15MM έχουν ελκυστικές ιδιότητες σε υψηλές θερμοκρασίες, αντοχή στην κόπωση και χρησιμοποιούνται στην αυτοκινητοβιομηχανία, αεροσκάφη, μικρές μηχανές και άλλους τομείς. Ένα νέο κράμα αλουμινίου που αποτελείται από αλουμίνιο, σίδηρο και δημήτριο είναι επίσης υπό ανάπτυξη για την αντικατάσταση εξαρτημάτων τιτανίου σε ειδικές εφαρμογές στην περιοχή των 90-315 °C. Το δημήτριο προσδίδει την απαιτούμενη αντοχή στη διάβρωση σε υψηλές θερμοκρασίες [19]. Σημαντικές βελτιώσεις στα κράματα υψηλής αντοχής Al-Mg και Al-Ta έχουν ληφθεί με την προσθήκη σκανδίου [17]. Η προσθήκη σκανδίου στο αλουμίνιο αυξάνει την απόδοση καθώς μειώνει το μέγεθος των κόκκων. Το κράμα σκανδίου-αλουμινίου έχει χρησιμοποιηθεί σε εξεζητημένα πρώτης γραμμής προϊόντα όπως μπαστούνια μπίτζμπολ και σόφτμπολ. Το κράμα υψηλής αντοχής επιτρέπει στα μπαστούνια αυτά να έχουν λεπτότερο τοίχωμα, μικρότερο βάρος και μεγαλύτερη ανάκαμψη. Ένα υαλώδες κράμα χαμηλής πυκνότητας που περιέχει περίπου 90 % Al, έως 9 % σε στοιχεία μετάπτωσης και περίπου 5% σε σπάνιες γαίες έχει αναπτυχθεί [34]. Τα στοιχεία μετάπτωσης είναι σίδηρος, κοβάλτιο και νικέλιο, και οι σπάνιες γαίες δημήτριο, νεοδύμιο και ύτριο. Αυτά τα υλικά, που παράγονται με τήξη, έχουν εξαιρετικά υψηλή αντοχή εφελκυσμού, περίπου διπλάσια από την αντίστοιχη του καλύτερου κρυσταλλικού εμπορικού κράματος, ενώ παρουσιάζουν καλή ολκιμότητα, εκτός από τη χαμηλή πυκνότητα. Αυτά τα χαρακτηριστικά είναι ελκυστικά και για αεροδιαστημικές εφαρμογές. Ένα κράμα Al-8% κ.β. Fe - 4% κ.β. Ce κατασκευάστηκε με την τεχνική ταχείας στερεοποίησης (RS) περιστροφής τήγματος και υπέστη περαιτέρω επεξεργασία με τεχνικές μεταλλουργίας στερεάς σκόνης. Αυτά τα κράματα βασίζονται στην ταχεία πρόσληψη οξυγόνου από τη σπάνια γη. Η σταθερότητα των διεσπαρμένων σωματιδίων οξειδίου που σχηματίζονται βελτιώνουν την απόδοση των κραμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες [34], ιδιαίτερα την αντοχή σε ερπυσμό, αντοχή σε εφελκυσμό σε υψηλή θερμοκρασία, θερμική σταθερότητα και αντοχή στη διάβρωση.

1.7.2 ΜΑΓΝΗΤΕΣ

Οι μαγνήτες είναι συναρπαστικά υλικά και οι σπάνιες γαίες μοιράζονται μια υπέροχη σχέση με μαγνήτες και μαγνητισμό. Υπάρχουν μόνο δύο φυσικοί μαγνήτες. Το ένα είναι το ορυκτό πυρροτίτης, και το άλλο είναι ένας τύπος ορυκτού μαγνητίτη. Ο συνηθισμένος μαγνητίτης έλκεται σε ένα μαγνητικό πεδίο όπως ο σίδηρος και ο χάλυβας, αλλά δεν μετατρέπεται ο ίδιος σε μαγνήτη. Μόνο ένα συγκεκριμένο είδος μαγνητίτη με συγκεκριμένη κρυσταλλική δομή (ένα μείγμα μαγνητίτη και μαγγεμίτη) έχει επαρκές συνεκτικό πεδίο για να παραμείνει μαγνητισμένος και έτσι να συμπεριφέρεται ως μόνιμος μαγνήτης (PM). Αυτό το ορυκτό είναι γνωστό ως μαγνητίτης. Βρίσκεται κυρίως στην επιφάνεια της γης κι όχι σε μεγάλο βάθος. Σύμφωνα με μια θεωρία, οι υπόγειοι μαγνητίτες μαγνητίστηκαν από ισχυρά περιβάλλοντα μαγνητικά πεδία κεραυνών. Οι αρχαίοι Έλληνες πιστώνονται την ανακάλυψη του μαγνητίτη και η πρώτη αναφορά σε αυτό το υλικό χρονολογείται τον έκτο αιώνα π.Χ. Το όνομα μαγνήτης μπορεί να προήλθε από πετρώματα μαγνητίτη που βρέθηκαν στην αρχαία ελληνική πόλη Μαγνησία [19]. Ο King το 2012 [35] εντόπισε τα 270 χρόνια προόδου στην τεχνολογία μαγνητών παρουσιάζοντας ένα οπτικό στοιχείο τριών μαγνητών που ήταν υπερσύγχρονα υλικά τα χρόνια 1735 (μαγνητίτης), 1952 (φερρίτης) και 1985 (Nd - Fe - B). Η εικόνα αναπαράγεται στο σχήμα 1.2. Κάθε μαγνήτης που εμφανίζεται στο σχήμα παράγει μισό τζάουλ μαγνητικής ενέργειας, αλλά το μέγεθος έχει μειωθεί χίλιες φορές. Ένα άλλο συχνά επαναλαμβανόμενο σχήμα είναι εκείνο του Constantinides [36],[37] που επίσης αναπαράγεται στο Σχήμα 1.2 και καταδεικνύει τη δραματική μείωση των μεγεθών των μαγνητών σε μία χρονική περίοδο άνω των 50 χρόνων - που κατέστησαν δυνατή την παραγωγή πολλών σύγχρονων συσκευών με τη μορφή που τις γνωρίζουμε σήμερα.



A) • Μαγνητίτης • Φερρίτης • Nd - Fe - B σχήμα King, A., R&D magnet Rare, The Ames Laboratory, 2012; B) 2012α; Constantinides, S.

Τη δεκαετία του 1960, το σαμάριο σε κράμα με κοβάλτιο χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά σε μαγνήτες, και στη δεκαετία του 1980, οι φθηνότεροι και ισχυρότεροι μαγνήτες νεοδύμιου - σίδηρου - βορίου έγιναν επίσης διαθέσιμοι. Οι μαγνήτες σπάνιων γαιών έχουν έκτοτε γίνει και πρόκειται να συνεχίσουν να διαθέτουν σημαντική συμβολή στις καθαρές τεχνολογίες και σε υψηλής απόδοσης καταναλωτικές και βιομηχανικές συσκευές [36], [37].

1.7.5 ΚΕΡΑΜΙΚΑ

Οξειδία σπάνιων γαιών, ιδιαίτερα του δημητρίου και υτρίου, χρησιμοποιούνται ως βοηθητικά πυροσυσσωμάτωσης σε μεταλλουργική παραγωγή κόνεων λόγω της ικανότητάς τους να εξαλείφουν ατέλειες που οδηγούν σε εξασθένιση του υλικού. Για παράδειγμα, κατά τη σύντηξη του νιτριδίου του πυριτίου, σχηματίζεται η υγρή φάση Si

- Y - O - N. Κατά την ψύξη, οι κόκκοι του νιτρίδιου ανασυγκροτούνται, το οξυνιτρίδιο του υτρίου ψύχεται σχηματίζοντας έναν μικροκρυσταλλικό δεσμό μεταξύ των κόκκων που οδηγεί σε αντίσταση στην ανάπτυξη ρωγμών. Το νιτρίδιο του πυριτίου που λαμβάνεται κατ'αυτόν τον τρόπο χρησιμοποιείται σε ανταλλακτικά κινητήρων θερμών ζωνών και εργαλεία κοπής υψηλής ταχύτητας. Η ύττρια έχει σημαντική χρήση στη σταθεροποίηση της κυβικής φάσης υψηλής θερμοκρασίας της ζirkονίας. Η σταθεροποιημένη με ύττρια ζirkονία (YSZ) είναι μια από τις καλύτερες πυρίμαχες συνθέσεις υψηλών θερμοκρασιών, υψηλής αντοχής, και ανθεκτικότητας σε θερμικά σοκ που παραμένουν χημικά σταθερές σε υψηλές θερμοκρασίες. Έχει υψηλές θερμομονωτικές ιδιότητες και χρησιμοποιείται ως επίστρωμα για την προστασία θερμών εξαρτημάτων σε κινητήρες τζετ. Λόγω της παρουσίας ατελειών οξυγόνου, το YSZ έχει ηλεκτρική αντίσταση που επιτρέπει τη χρήση του ως αισθητήρα οξυγόνου στα συστήματα εξάτμισης αυτοκινήτων. Το YSZ έχει επίσης υιοθετηθεί για χρήση ως αισθητήρας SO₂ [19]. Το εύρος συγκέντρωσης του SO₂ μπορεί να ανιχνευθεί από 1 έως 1000 ppm. Ένα αναπόσπαστο μέρος του συστήματος ελέγχου εκπομπών στα αυτοκίνητα είναι ο αισθητήρας οξυγόνου, ο οποίος δίνει πληροφορίες για τον έλεγχο της αναλογίας αέρα-καυσίμου. Αυτό είναι απαραίτητο για να διασφαλιστεί ότι η σύνθεση των καυσαερίων είναι πολύ κοντά στο στοιχειομετρικά προσδιοριζόμενο σημείο έτσι ώστε το σύστημα καταλυτικού μετατροπέα, το οποίο όχι μόνο οξειδώνει τους υδρογονάνθρακες και μονοξείδιο του άνθρακα στα καυσαέρια αλλά επίσης ανάγει τα οξείδια αζώτου, λειτουργεί αποτελεσματικά [38]. Η σταθεροποιημένη ζirkονία είναι βασικό υλικό σε αυτόν τον αισθητήρα.

Έχουν αναφερθεί πολλές δυνατότητες εφαρμογής [17] για σπάνιες γαίες στα κεραμικά. Αυτές περιλαμβάνουν τη χρήση των La₂O₃, Y₂O₃ και CeO₂ με Ni, Co, Cr ή Zn ως ηλεκτρόδια σε κελιά καυσίμου με στερεό ηλεκτρολύτη ζirkονίας-ύττριας και τη χρήση ηλεκτροδίων LaCrO₃ και LaCoO₃ σε μαγνητούδροδυναμικές γεννήτριες. Σπάνιες γαίες που περιέχουν οι περοβσκίτες έχουν ληφθεί υπόψη για ορισμένες καταλυτικές εφαρμογές. Στην πραγματικότητα, οι περοβσκίτες σπανίων γαιών, που αναπαριστώνται γενικά από το REMO₃, όπου το M είναι ένα στοιχείο μετάπτωσης, συνεχίζουν να παρουσιάζουν ενδιαφέρον για πολλές αναπτυσσόμενες τεχνολογίες. Τέτοιες είναι η ηλεκτροκατάλυση, ηλεκτρόδια και ηλεκτρολύτες υψηλών θερμοκρασιών, μεμβράνες για διαχωρισμό αερίων και αισθητήρες [39]. Το ευρύ φάσμα εφαρμογών επίσης προκύπτει από τη δυνατότητα βελτίωσης της δομής σε αυτές τις ενώσεις.

1.7.6 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ

Υλικά σπανίων γαιών χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρονικές συσκευές που μετατρέπουν μία μορφή ενέργειας σε μία άλλη. Τόσο η είσοδος όσο και η έξοδος είναι ηλεκτρική ενέργεια σε ορισμένες περιπτώσεις, αλλά η διακύμανση της εξόδου καθορίζεται από τη θερμική ενέργεια ή την ενέργεια ακτινοβολίας. Σε αυτά τα υλικά, οι σπάνιες γαίες προστίθενται σε συνθετικούς κρυστάλλους γρανάτων. Οι σπάνιες γαίες ως ύτριο-σίδηρος, ύτριο-αλουμίνιο και γαδολίνιο-γάλλιο. Γρανάτες υτρίου - σιδήρου (YIGs, Y₃Fe₅O₁₂) έχουν σημαντικές χρήσεις σε συσκευές επικοινωνίας, ενώ γρανάτες υτρίου και γαδολινίου χρησιμοποιούνται επίσης σε για εφαρμογές μικροκυμάτων. Εκτός από χρήση ως φίλτρα φούρνων μικροκυμάτων, κρύσταλλοι γρανάτη υτρίου-αλουμινίου (YAG; Y₃Al₅O₁₂), με προσθήκη νεοδυμίου ή ερβίου σε μικρές ποσότητες, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή λέιζερ.

Οι πυκνωτές πολλαπλών στρώσεων που είναι απαραίτητοι για τον ηλεκτρονικό εξοπλισμό απαιτούν διηλεκτρικά με υψηλή ηλεκτρική σταθερά και χωρητικότητα αμετάβλητη σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, -50 ° C έως 120 ° C. Το επονομαζόμενο διηλεκτρικό υλικό NPO που χρησιμοποιείται σε αυτούς τους πυκνωτές περιέχει ενώσεις τιτανίου-νεοδυμίου-βαρίου. Τα συστατικά είναι πιθανώς BaO: Nd₂O₃: nTiO₂ (n ≈ 3-5)

[39]. Οι σπάνιες γαίες ήταν επίσης ιδιαιτέρως χρήσιμες για τη μείωση του μεγέθους των πυκνωτών (La_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3). Τέλος το οξείδιο του γαδολινίου έχει χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή οπτικών ινών.

1.7.6 ΧΗΜΙΚΑ

Στη βιομηχανία χημικών διεργασιών, τα στοιχεία σπάνιων γαιών έχουν χρησιμοποιηθεί ή εξεταστεί προς χρήση ως καταλύτες για σύνθεση αμμωνίας, αλκυλίωση, ισομερισμό, υδρογόνωση, αφυδρογόνωση, αφυδάτωση, πολυμερισμό, διύλιση υδρογονανθράκων και οξειδωση [39], [40]. Οι καταλύτες μεθανοποίησης περιέχουν σπάνιες γαίες, καθώς η ικανότητα των σπάνιων γαιών να σχηματίζουν υδρίδια είναι χρήσιμη σε αυτή την εφαρμογή. Οι καταλυτικοί μετατροπείς χρησιμοποιούνται σε αυτοκίνητα από τη δεκαετία του 1970 για μετατροπή υδρογονανθράκων, μονοξειδίου του άνθρακα και οξειδίων του αζώτου στη μηχανή εκτόνωσης σε νερό, διοξείδιο του άνθρακα και άζωτο. Οι καταλύτες περιλαμβάνουν γ-αλουμίνα και μικρές ποσότητες από πολύτιμα μέταλλα, και ενεργοποιούνται από οξείδιο του δημητρίου, που είναι περίπου 5% κατά βάρος. Το CeO_2 είναι η κύρια ένωση σπάνιων γαιών που χρησιμοποιείται στη συγκεκριμένη εφαρμογή, συνήθως σε συνδυασμό με στοιχεία από τα μέταλλα της ομάδας λευκόχρυσου. Μικρές ποσότητες La_2O_3 και Nd_2O_3 προστίθενται επίσης στο οξείδιο του δημητρίου. Η δημητρία παρέχει ανθεκτικότητα σε οξείδωση σε υψηλές θερμοκρασίες εξάτμισης, σταθεροποιεί τις διασπορές ροδίου και παλλάδιου, ελαχιστοποιεί την αλληλεπίδραση του ροδίου με την αλουμίνα, και ενισχύει την οξειδωτική ικανότητα του συστήματος. Έχουν καταβληθεί επίσης προσπάθειες για την αντικατάσταση του ακριβότερου ροδίου με λανθάνιο ενισχυμένο με παλλάδιο [40].

1.7.7 ΟΠΤΙΚΑ

Η βιομηχανία οπτικών περιλαμβάνει ένα ευρύ φάσμα, από γυαλιά έως λέιζερ και οπτικές ίνες, φωσφόρους και φώτα φθορισμού. Μέσω της χρήσης σπάνιων γαιών σε αυτά τα προϊόντα, έχουν επιτευχθεί τεράστιες βελτιώσεις στην επικοινωνία και την εικόνα και τη θέαση. Τα ηλεκτρόνια 4f στα στοιχεία σπάνιων γαιών έχουν στενή και οξυκόρυφη γραμμή απορρόφησης-εκπομπής στο ορατό φάσμα και αυτό παίζει κεντρικό ρόλο στη χρήση σπάνιων γαιών στις βιομηχανίες οπτικών και φωσφόρων. Σπάνιες γαίες προστίθενται στο γυαλί για εκτέλεση συγκεκριμένων λειτουργιών – απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας, μεταβολή του δείκτη διάθλασης, χρωματισμό και αποχρωματισμό [19].

1.7.8 ΦΩΣΦΟΡΟΙ



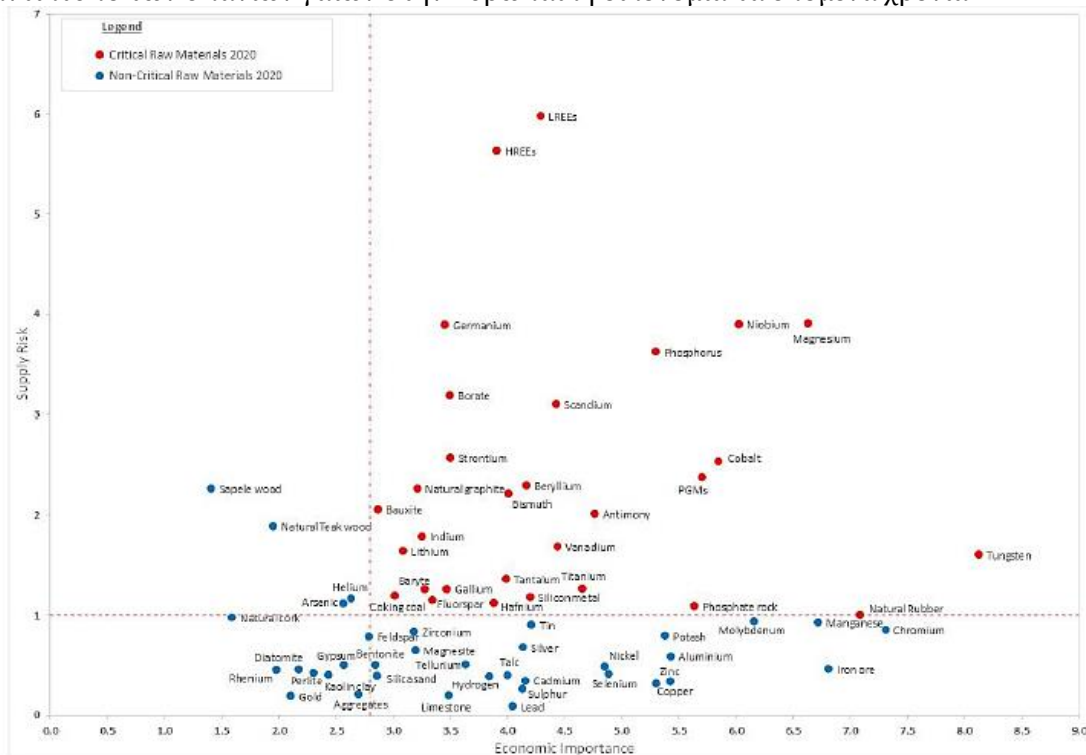
Οι φωσφόροι χρησιμοποιούνται σε συσκευές που απαιτούν χρώμα στο φως που εκτίθεται. Δεν περιέχει κάθε φωσφόρος στοιχεία σπάνιων γαιών, αλλά πολλοί από τους φωσφόρους της σημερινής γενιάς διαθέτουν [41]. Η προσπίπτουσα ακτινοβολία στον φωσφόρο επανεκπέμπεται ως φως ενός συγκεκριμένου χρώματος (μονοχρωματική ακτινοβολία) ανάλογα με τις ιδιότητες των στοιχείων που περιλαμβάνονται στο φωσφόρο. Μιας και μεγαλύτερο κλάσμα της ηλεκτρικής ενέργειας μετατρέπεται σε φως εν συγκρίσει με τις συμβατικές πηγές φωτός, τα υλικά φωσφόρου είναι σημαντικά πιο αποδοτικά ενεργειακά από τις παλαιότερες τεχνολογίες, καθώς απαιτούν πολύ λιγότερη ηλεκτρική ενέργεια για την παραγωγή του ίδιου αποτελέσματος.

1.7.9 ΥΠΕΡΑΓΩΓΟΙ

Ένα θέμα που έχει δημιουργήσει σημαντικό διεθνές ενδιαφέρον είναι η υπεραγωγιμότητα υψηλής κρίσιμης θερμοκρασίας (T_c). Όλα τα γνωστά υλικά υψηλής T_c περιείχαν είτε ύτριο είτε μία από τις λανθανίδες [34]. Μια κεραμική ένωση Y, Ba, Cu και O εμφανίζει μηδενική αντίσταση στα 90-100 K, καθιστώντας δυνατή την αντικατάσταση του ακριβού υγρού ηλίου με το φθηνότερο υγρό άζωτο ως ψυκτικό για τον υπεραγωγό. Αυτοί οι νέοι υπεραγωγοί έχουν ήδη κατασκευαστεί σε εργαστηριακή κλίμακα στις Ηνωμένες Πολιτείες με τη μορφή λεπτών υμενίων, σε αντιστοιχία με τη μορφή που χρησιμοποιείται σε ηλεκτρονικά κυκλώματα.

1.8 ΖΗΤΗΣΗ-ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ

Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή εξέδωσε την πρώτη ανάλυση κρισιμότητας για πρώτες ύλες που δημοσιεύθηκε το 2010 από μία Ad-Hoc Ομάδα εργασίας για τον καθορισμό των κρίσιμων πρώτων υλών. Δεκατέσσερις κρίσιμες πρώτες ύλες εντοπίστηκαν από έναν υποψήφιο κατάλογο σαράντα ενός μη ενεργειακών, μη γεωργικών υλικών. Η δεύτερη ανάλυση κρισιμότητας εκδόθηκε το 2013 όπου πενήντα τέσσερα μη ενεργειακά, μη γεωργικά υλικά ήταν μεταξύ αυτών που αναλύθηκαν. Η ίδια ποσοτική μεθοδολογία με την προηγούμενη ανάλυση του 2010 χρησιμοποιήθηκε η οποία εφαρμόζει δύο κριτήρια - την οικονομική σημασία και την επισφάλεια εφοδιασμού των επιλεγμένων πρώτων υλών. Η ζώνη κρίσιμης σημασίας καθορίζεται από το κατώφλι του 2010 για διασφάλιση συγκρισιμότητας των αποτελεσμάτων. Αυτή η εκτεταμένη λίστα υποψηφίων περιλαμβάνει περισσότερες λεπτομέρειες για τα στοιχεία σπάνιων γαιών χωρίζοντάς αυτές στις κατηγορίες «βαριές σπάνιες γαίες», «ελαφριές σπάνιες γαίες» και το σκάνδιο. Η λίστα επανεξετάστηκε το 2017 και το 2020. Τα συνολικά αποτελέσματα της αξιολόγησης κρισιμότητας του 2020 παρουσιάζονται στο γράφημα που ακολουθεί, όπου οι κρίσιμες πρώτες ύλες επισημαίνονται στην κόκκινη σκιασμένη ζώνη κρίσιμης σημασίας της γραφικής παράστασης [42]. Αποτυπώνεται η εξέχουσα προσοχή στον αντίκτυπο των σπανίων γαιών στην Ευρωπαϊκή οικονομία τα επόμενα χρόνια.



Αξιολόγησης κρισιμότητας Α'υλών 2020 (EC. (2020). Final Report: Study on the EU's list of critical raw materials.

Από την άλλη μεριά, η παγκόσμια εξορυκτική παραγωγή εκτιμήθηκε ότι αυξήθηκε σε 210.000 τόνους σπανίων γαιών-οξειδίων, αύξηση 11% σε σύγκριση με εκείνη του 2018. Στις Ηνωμένες Πολιτείες, η εγχώρια παραγωγή ορυκτών συμπυκνωμάτων, τα οποία εξήχθησαν, αυξήθηκαν σε 26.000 τόνους, αύξηση 44% σε σύγκριση με εκείνη του 2018. Η Κίνα συνέχισε να κυριαρχεί στην παγκόσμια προσφορά σπανίων γαιών. Σύμφωνα με το Υπουργείο Βιομηχανίας και Τεχνολογία πληροφοριών της Κίνας, οι ποσοστώσεις παραγωγής εξόρυξης και διαχωρισμού για το 2019 ήταν 132.000 τόνοι και 127.000 τόνοι, αντίστοιχα [43].

2. ΑΝΑΓΩΓΗ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα μέταλλα σπανίων γαιών είναι από εκείνα τα μέταλλα που θεωρούνται εξαιρετικά δύσκολο να παράχθουν σε καθαρή μορφή. Έχουν αναπτυχθεί αρκετές διαδικασίες για την παραγωγή μετάλλων σπάνιων γαιών διαφορετικής καθαρότητας. Αυτές περιλαμβάνουν (1) αναγωγή άνυδρων χλωριούχων ή φθοριούχων αλάτων των σπανίων γαιών, (2) αναγωγή οξειδίων σπανίων γαιών και (3) ηλεκτρόλυση σε τήγματα αλάτων χλωριδίων σπάνιων γαιών ή μιγμάτων οξειδίων φθοριδίων σπανίων γαιών. Μια ποιοτική εικόνα ως προς το στοιχείο που δύναται να χρησιμοποιηθεί ως αναγωγικός παράγοντας για την παρασκευή μετάλλων σπάνιων γαιών, λαμβάνεται από τις ελεύθερες ενέργειες σχηματισμού των οξειδίων, των φθοριούχων και χλωριούχων ενώσεων καθώς και από την εξάρτησή τους από τη θερμοκρασία. Τα δεδομένα για τις σπάνιες γαίες και ορισμένους πιθανούς αναγωγικούς παράγοντες δείχνουν ότι στα συστήματα οξειδίων, η σειρά σταθερότητας είναι $\text{CaO} > \text{RE}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3 \gg \text{SiO}_2$ ενώ μεταξύ των φθοριδίων είναι $\text{CaF}_2 > \text{REF}_3 > \text{LiF} > \text{NaF} > \text{MgF}_2 \gg \text{AlF}_3$ και μεταξύ των χλωριδίων, $\text{KCl} > \text{NaCl} \approx \text{CaCl}_2 > \text{RECl}_3 > \text{MgCl}_2 \gg \text{AlCl}_3$ [1].

Τα παραπάνω δεδομένα δείχνουν τη δυσκολία στην αναγωγή των οξειδίων, των φθοριδίων και χλωριδίων σπανίων γαιών. Η θερμοδυναμική σταθερότητα είναι στην καλύτερη περίπτωση η πρώτη από πολλούς παράγοντες που καθορίζουν την αποδοτικότητα της διαδικασίας αναγωγής. Θεώρηση άλλων παραγόντων, συμπεριλαμβανομένου του σημείου τήξεως του ηλεκτρολύτη και της εξωθερμικότητας της αντίδρασης, είναι επίσης ιδιαίτερος κρίσιμος. Τα μέταλλα σπάνιων γαιών είναι πολύ δραστικά, ιδιαίτερα στις υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται για την προετοιμασία τους. Η αναγωγή αλογονιδίων, η οποία συνήθως περιλαμβάνει τη μεταλλοθερμική αναγωγή καθάρων άνυδρων αλογονιδίων με χρήση μεταλλικών αναγωγικών παραγόντων, είναι μια τυπική μέθοδος παρασκευής μετάλλων σπάνιων γαιών. Ωστόσο, οξυγόνο και άλλες παράπλευρες επιμολύνσεις όπως άνθρακας και άζωτο διεισδύουν στο ανηγμένο μέταλλο με διάφορους τρόπους. Στη συνέχεια θα αναφερθούν οι κυριότεροι τρόποι αναγωγής σπανίων γαιών που χρησιμοποιούνται βιομηχανικά [1],[2].

2.2 ΑΝΑΓΩΓΗ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ - ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ

Ο διαχωρισμός σπάνιων γαιών οδηγεί σε υψηλής καθαρότητας οξείδια σπανίων γαιών, σε φωσφορικά και φθοριούχα άλατα. Οι ενώσεις αυτές χρησιμοποιούνται συχνά σε αυτήν τη μορφή, ως:

- ❖ καταλύτες μείωσης εκπεμπόμενων ρύπων στα αυτοκίνητα (με τη μορφή οξειδίων)
- ❖ λαμπτήρες φθορισμού (με τη μορφή φωσφορικών)
- ❖ ηλεκτρολύτες (με τη μορφή φθοριδίων).

Ωστόσο, πολλές εφαρμογές απαιτούν την αναγωγή των οξειδίων και των φθοριδίων σε μέταλλα και κράματα αντίστοιχα. Παραδείγματα τέτοια είναι:

- ❖ μέταλλο νεοδυμίου για μόνιμους μαγνήτες Nd-Fe-B
- ❖ μέταλλο σαμαρίου για μόνιμους μαγνήτες Sm-Co

- ❖ λανθάνιο, δημήτριο, πρασεοδύμιο και νεοδύμιο για επαναφορτιζόμενες μπαταρίες
- ❖ ηλεκτρόδια
- ❖ δημήτριο για τη βελτίωση της ολκιμότητας του χυτοσιδήρου.

Περίπου το 40% των εξορυσσόμενων σπανίων γαιών χρησιμοποιείται για την παραγωγή μετάλλων και κραμάτων, συμπεριλαμβανομένων των μεγαλύτερων ποσοτήτων Nd, Sm και Dy [3], [4].



Σχ 2.1: Ηλεκτρολυτικό κελί τηγμένου άλατος (1050 °C) για παραγωγή 99,9% μάζας καθαρού τηγμένου νεοδυμίου (βλ. σήμανση στον τοίχο). Η κεντρική κάθοδος βολφραμίου γίνεται αντιληπτή, η οποία περιβάλλεται από τέσσερις βυθισμένες ανόδους γραφίτη.

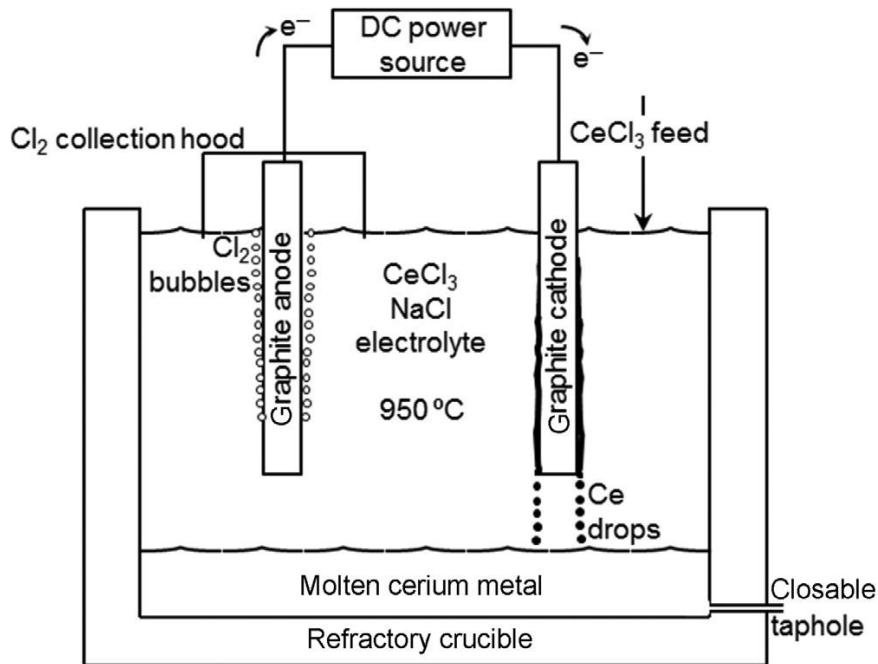
Στη βιομηχανική αναγωγή σπάνιων γαιών χρησιμοποιείται τόσο η ηλεκτροχημική όσο και η μεταλλοθερμική αναγωγή. Η ηλεκτρονική είναι η μέθοδος που χρησιμοποιείται κατά κόρον για την παραγωγή μετάλλων σπανίων γαιών, η οποία παρουσιάζει το σημαντικό πλεονέκτημα να μπορεί να είναι συνεχούς λειτουργίας. Από τη άλλη, η μεταλλοθερμική αναγωγή χρησιμοποιείται για στοιχεία που δεν μπορούν να παραχθούν ηλεκτρολυτικά, π.χ. σαμάριο. Το σαμάριο είναι κρίσιμο για την κατασκευή μόνιμων μαγνητών Sm-Co και παράγεται σχεδόν εξ ολοκλήρου με μεταλλοθερμική αναγωγή [4], [5].

2.3 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ

Τα μέταλλα σπάνιων γαιών δεν είναι εφικτό να ηλεκτρονακτηθούν από υδατικά διαλύματα επειδή απαιτείται καθοδικότερο δυναμικό για την αναγωγή των κατιόντων σπανίων γαιών από ό, τι απαιτείται για την αναγωγή του νερού.

Έτσι, καθώς αυξάνεται σταδιακά το δυναμικό των ηλεκτρολυτικών κελιών, το νερό αποσυντίθεται πρώτα [ως H_2 (g) και O_2 (g)] αντί για τη διάσπαση των σύμπλοκων ενώσεων και την επακόλουθη αναγωγή των σπανίων γαιών. Κατά συνέπεια, για την ηλεκτρονική όλων των μετάλλων σπανίων γαιών χρησιμοποιούνται ηλεκτρολύτες

σε μορφή τηγμάτων αλάτων (Σχ. 2.2) και κυρίως ηλεκτρολύτες τηγμάτων χλωριούχων αλάτων, σε αντιστοιχία με την ηλεκτροχημική παραγωγή αλουμινίου που παράγεται αποκλειστικά με ηλεκτρόλυση σε τήγματα φθοριούχων αλάτων. Στις διεργασίες αυτές το χλώριο συλλέγεται συνεχώς, εξευγενίζεται και επαναχρησιμοποιείται. Το ηλεκτρολυτικό κελί λειτουργεί σε θερμοκρασίες πάνω από τη θερμοκρασία τήξης του ηλεκτρολύτη και του μετάλλου και θερμαίνεται μέσω της διέλευσης του ηλεκτρικού ρεύματος. Η διαδικασία είναι συνεχής εκτός από την φάση απομάκρυνσης των τηγμένων μετάλλων. Το δυναμικό κελιού που εφαρμόζεται είναι 10 V και το ρεύμα είναι 2-10 kA. Μία εναλλακτική διάταξη είναι να βρίσκεται η κάθοδος στον πυθμένα του κελιού. Η παραγωγή χλωρίου είναι ένα μειονέκτημα της μεθόδου αυτής [1].



Σχ. 2.2: Σχηματική απεικόνιση κελιού ηλεκτρόλυσης για ηλεκτρανάκτηση μετάλλων σπάνιων γαιών με τροφοδοσία χλωριούχων αλάτων.

2.3.1 ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΜΕΣΩ ΧΛΩΡΙΔΙΩΝ

Ο απλούστερος τύπος ηλεκτρανάκτησης μετάλλων σπάνιων γαιών είναι η ηλεκτρανάκτηση μέσω χλωριδίων (Σχ. 2.2). Στη διεργασία αυτή τροφοδοτείται στερεή άνυδρη υψηλής καθαρότητας σκόνη χλωριούχου άλατος σπάνιας γαίας (π.χ. CeCl_3) σε κάμνο στους 950 °C. Το άνυδρο χλωριούχο άλας διαλύεται σε ένα τετηγμένο χλωριούχο ηλεκτρολύτη (π.χ., $\text{CeCl}_3\text{-NaCl}$). Έπειτα, εφαρμόζεται συνεχές ρεύμα μεταξύ ανόδου γραφίτη και καθόδου γραφίτη, ενόσω και οι δύο είναι βυθισμένες στον ηλεκτρολύτη (Σχ. 2.2). Τέλος, παράγεται το τηγμένο μέταλλο σπάνιων γαιών στην κάθοδο και Cl_2 (g) στην άνοδο.

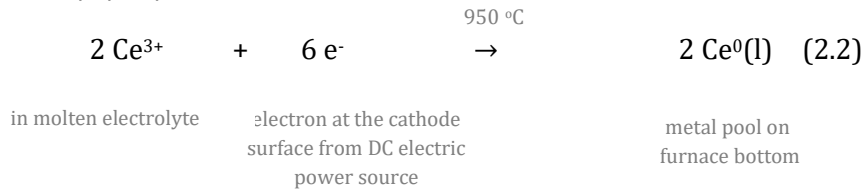
Το μέταλλο είναι πυκνότερο από τον ηλεκτρολύτη. Βυθίζεται στο κάτω μέρος του κλιβάνου όπου συλλέγεται περιοδικά: (α) μέσω ενός αγωγού κενού ή (β) αποστραγγίζεται από τον κλιβάνο μέσω βυθισμένου κλειστρου [6], [7].

2.3.1.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

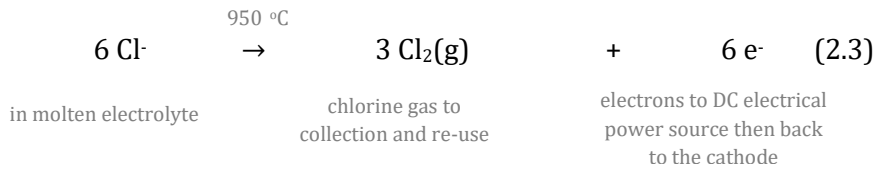
Διάλυση



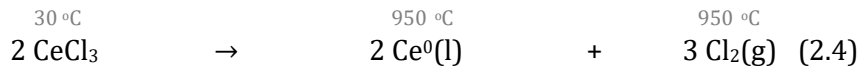
Ηλεκτρονική στην κάθοδο



Στην άνοδο



Συνολικά



2.3.1.2 ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΚΡΑΜΑΤΟΣ

Η ηλεκτρόλυση σε τήγματα χλωριούχων αλάτων χρησιμοποιείται επίσης για την παραγωγή mischmetal κράματος με: 25% λανθάνιο, 50% δημήτριο, 5% πρασεοδύμιο, 20% νεοδύμιο.

Κατασκευάζεται από άνυδρη χλωριούχο σκόνη στοιχειακής αναλογίας αντίστοιχης με εκείνη που αναφέρθηκε παραπάνω, δηλαδή, La: Ce: Pr: Nd = 25: 50: 05: 20. Τα χλωρίδια σαν αυτά κατακρημνίζονται φυσικά από διαλύματα εκχύλισης ορυκτών μπαστναζίτη και μονοαζίτη αντίστοιχα. Ωστόσο, η σύνθεση ποικίλλει ανάλογα με τη σύνθεση του αρχικού μεταλλεύματος. Η παραγωγή του παραπάνω περιγραφόμενου mischmetal είναι δυνατή επειδή τα χλωρίδια La, Ce, Pr και Nd έχουν σχεδόν το ίδιο δυναμικό αναγωγής. Έτσι καθώς εφαρμόζεται το δυναμικό στο Σχ. 2.2, αρχίζουν να μετατρέπονται σε μέταλλο και αέριο χλώριο σε σχετικά κοντινό δυναμικό [8].

Η βιομηχανική ηλεκτρολυτική παραγωγή σε τήγματα χλωριούχων αλάτων ξεκίνησε στις αρχές του εικοστού αιώνα, κυρίως στην Κίνα και στην Ιαπωνία. Χρησιμοποιείται ακόμα στην Κίνα για την παραγωγή μετάλλου δημητρίου και κράματος mischmetal. Χρησιμοποιούνται μεγάλα (έως 50.000 A) ηλεκτρολυτικά κελιά, τα οποία παράγουν αρκετούς τόνους μετάλλων ή κραμάτων ανά ημέρα. Ωστόσο, η διαδικασία χλωριδίου απορρίφθηκε στην Ιαπωνία γύρω στο 1975 υπέρ της ηλεκτρόλυσης με τροφοδοσία οξειδίου σε ηλεκτρολύτη φθορίου αλάτος. Αυτό συνέβη επειδή, αφενός η τροφοδοσία με οξείδιο είναι διαχειρίσιμη με περισσότερη ασφάλεια και μεγαλύτερη ευκολία και αφετέρου ελαχιστοποιείται η παραγωγή αλογονιδίου [9],[1].

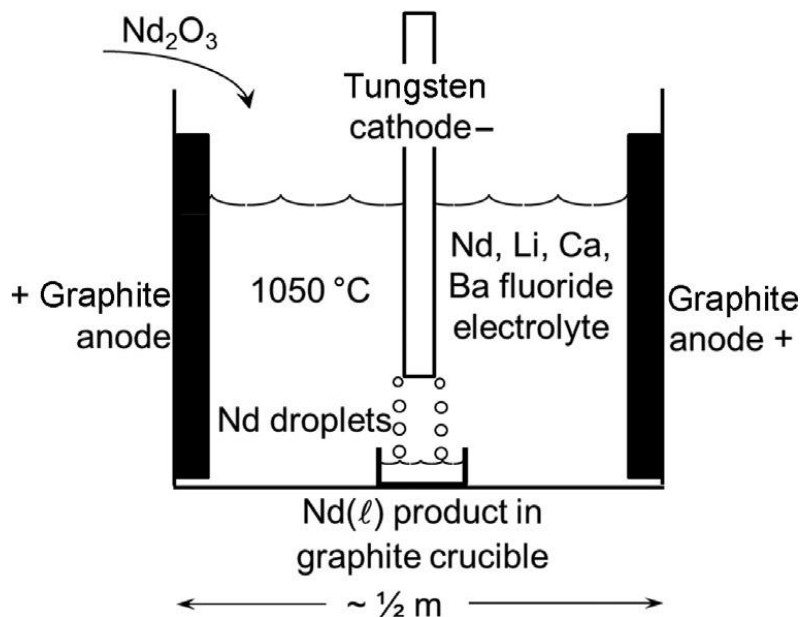
2.3.2 ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ – ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΣΕ ΦΘΟΡΙΟΥΧΟ ΤΗΓΜΑ ΑΛΑΤΟΣ

Η ηλεκτρολυτική παραγωγή μετάλλων με φθοριούχα τήγματα αλάτων και τροφοδοσία οξειδίων χρησιμοποιείται για την παραγωγή νεοδυμίου και κραμάτων νεοδυμίου-σιδήρου. Αυτά τα προϊόντα είναι απαραίτητα για την παραγωγή μόνιμων μαγνητών Nd-Fe-B, οι οποίοι είναι οι ισχυρότεροι στην παγκοσμια παραγωγή [10], [11].

Η ηλεκτρολυτική παραγωγή νεοδυμίου προσιδιάζει πολύ με την ηλεκτρολυτική παραγωγή μεταλλικού αλουμινίου. Και στις δύο διεργασίες τροφοδοτείται υψηλής καθαρότητας άνυδρο οξείδιο σε ηλεκτρολυτικό κελί υψηλών θερμοκρασιών (950-1050 °C). Το τροφοδοτούμενο οξείδιο διαλύεται σε τήγμα φθοριούχου ηλεκτρολύτη. Χρησιμοποιούνται ανόδοι άνθρακα, ενώ το κελί θερμαίνεται μέσω του ηλεκτρικού ρεύματος. Τέλος, το παραγμένο μέταλλο συλλέγεται στο κάτω μέρος του κελιού. Κατά την ηλεκτρόλυση απελευθερώνεται οξυγόνο και μονοξείδιο του άνθρακα σε μικρές ποσότητες μέσω της κορυφής του κελιού [12].

Μια σημαντική διαφορά είναι ότι στην ηλεκτρόλυση νεοδυμίου χρησιμοποιείται ένα μέταλλο (αντί για άνθρακα) ως κάθοδος (Σχ. 2.3). Πρόκειται είτε για βολφράμιο ή μολυβδαίνιο, εάν το προϊόν καθόδου είναι μέταλλο νεοδυμίου (επειδή τόσο το βολφράμιο όσο και το μολυβδαίνιο δεν τήκονται ή διαλύονται στους 1050 °C, είτε σίδηρος υψηλής καθαρότητας, εάν το προϊόν πρόκειται να είναι κράμα σιδήρου νεοδυμίου [4].

Η επιτυχία της διαδικασίας εξαρτάται από: α) τροφοδοσία οξειδίου σπάνιων γαιών υψηλής καθαρότητας και (β) τον ηλεκτρολύτη από τον οποίο αποκλειστικά το μέταλλο σπάνιων γαιών είναι εκείνο που θα ηλεκτραποτεθεί. Στην προκειμένη περίπτωση, το πρώτο μέταλλο που ηλεκτραποτίθεται (καθώς η διαφορά τάσης κελιού μεταξύ ανόδου - καθόδου αυξάνεται) είναι το νεοδύμιο, κι όχι τα προερχόμενα από τον ηλεκτρολύτη Li, Ca και Ba. Το προϊόν είναι καθαρό τηγμένο μέταλλο νεοδυμίου. Ο ηλεκτρολύτης είναι τήγμα Nd, Li, Ca, Ba, F, 1050 °C. Το κράμα Nd-Fe μπορεί να παραχθεί σε αυτό το κελί αντικαθιστώντας το αδρανές βολφράμιο της καθόδου με μια κάθοδο χυτοσιδήρου. Η ηλεκτρόλυση είναι συνεχής. Η τροφοδοσία προστίθεται βάσει της απαίτησης της διεργασίας. Το μέταλλο συλλέγεται είτε ανυψώνοντας το βυθισμένο χωνευτήριο γραφίτη (Σχ. 2.3) ή μέσω αγωγού κενού [1], [3].



Σχ.2.3: Σχηματικό ηλεκτρολυτικό κελί για την παραγωγή μετάλλου νεοδυμίου. Η τροφοδοσία είναι υψηλής καθαρότητας Nd_2O_3 .

2.3.2.1 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟ ΚΕΛΙ

Το σχήμα 2.3 σκιαγραφεί ένα ηλεκτρολυτικό κελί για την παραγωγή μετάλλων και κραμάτων νεοδυμίου από υψηλής καθαρότητας τροφοδοσία οξειδίων μέσω τηγμένου φθοριούχου ηλεκτρολύτη. Οι άνοδοι γραφίτη και η μεταλλική κάθοδος είναι αξιοσημείωτες. Τα Σχήματα 2.4 απεικονίζουν ηλεκτρολυτικά κελιά σπάνιων γαιών και ηλεκτρολυτικής παραγωγής κραμάτων λειτουργίας έως και 3.000 A . Είναι περίπου 1 m 1 m 1 m (εξωτερικά) με το εσωτερικό λουτρό τηγμένου φθοριούχου ηλεκτρολύτη είναι διαμέτρου 1/2 m. Στα κελιά αυτά παράγονται περίπου 100 κιλά μετάλλων σπάνιων γαιών ημερησίως.

2.3.2.2 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗΣ

Ο ηλεκτρολύτης για ηλεκτρολυτικά κράματα σιδήρου νεοδυμίου και μετάλλου νεοδυμίου αποτελείται από φθορίδια Nd, Li, Ca και Ba. Η σύνθεσή του ποικίλλει από εταιρεία παραγωγής σε εταιρεία παραγωγής. Τα φθοριούχα άλατα παρασκευάζονται βιομηχανικά με αντίδραση οξειδίων με διφθοριούχο αμμώνιο, NH_4FHF (Riedemann, 2011). Ένα βιομηχανικό παράδειγμα είναι :

- ❖ Φθοριούχο νεοδυμίου 60%, Φθοριούχο λιθίου 25%, Φθοριούχο ασβέστιο 10%, Φθοριούχο βάριο 5%.



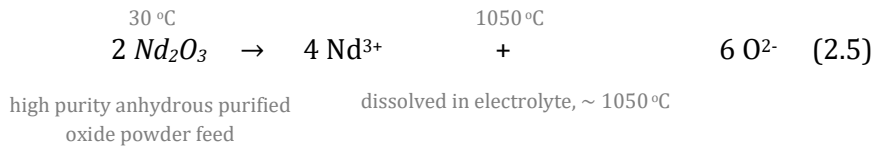
Σχ. 2.4: (α) Φωτογραφία μεταλλουργείου σπάνιων γαιών και μεταλλουργιών ηλεκτραπόθεσης. Τα απαέρια συλλέγονται μέσω απαγωγών αερίων άνωθεν των κελιών. (β) Φωτογραφία που δείχνει βυθισμένο μεταλλικό χωνευτήριο που ανυψώνεται από το ηλεκτρολυτικό λούτρο.

Ο ηλεκτρολύτης επιλέγεται ώστε να διαθέτει τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

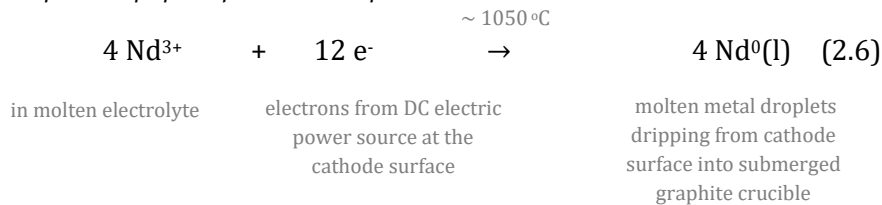
(α) χαμηλό σημείο τήξεως (β) υψηλή διαλυτότητα για το οξείδιο του νεοδυμίου (γ) καλή σταθερότητα, δηλ. χωρίς ανταγωνιστικές αντιδράσεις κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης (δ) υψηλή ιοντική αγωγιμότητα ε) χαμηλό ιξώδες (στ) εύλογη διαβρωτικότητα.

2.3.2.3 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

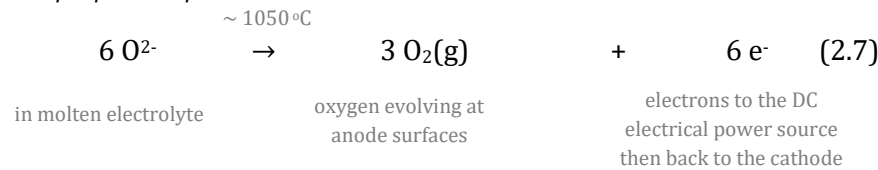
(α) Διάλυση Nd_2O_3 στον ηλεκτρολύτη



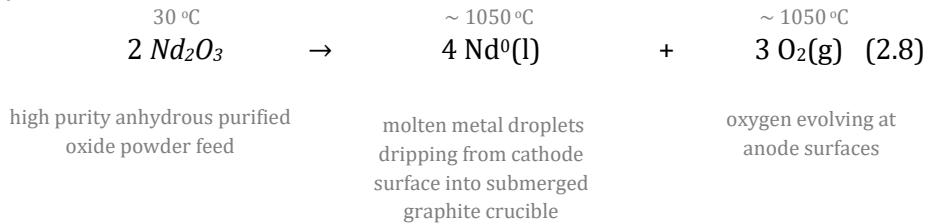
(β) Ηλεκτρονική του μετάλλου στην κάθοδο



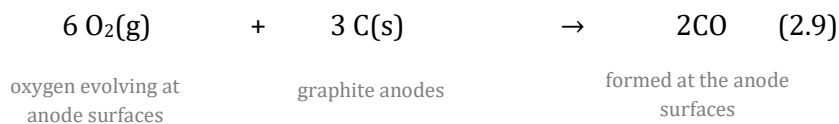
(γ) Έκλυση αερίου στην άνοδο



(δ) Συνολικά



Μονοξείδιο του άνθρακα παράγεται στις ανόδους γραφίτη



Η τελευταία αντίδραση απαιτεί προσεκτικό και διαρκή εξαερισμό στο χώρο εργασίας. Οι αντιδράσεις 2.8 και 2.9 καθορίζονται από το δυναμικό που εφαρμόζεται.

Μέταλλα και κράματα που παράγονται συνήθως από ηλεκτρόλυση σε τήγματα φθοριούχου ηλεκτρολύτη και τροφοδοσία οξειδίου είναι:

- La, Ce, Pr, Nd, Dy, La-Ce-Pr-Nd (mischmetal), Nd-Fe, Nd-Dy, Nd-Pr, Dy-Fe, Pr-Nd-Fe, Nd-Dy-Fe, Ho-Fe

Τα υπόλοιπα:

- Sm, Eu, Gd, Tb, Tm, Er, Yb, Lu

παράγονται κυρίως με μεταλλοθερμική αναγωγή.

Το δημήτριο παρασκευάζεται και με τις δύο μεθόδους. Το σαμάριο δεν παράγεται ποτέ με ηλεκτρολυτική αναγωγή, διότι μεγάλες ποσότητες αερίου σαμαρίου θα χαθούν στη διαδικασία (λόγω της υψηλής τάσης ατμών του σαμαρίου).

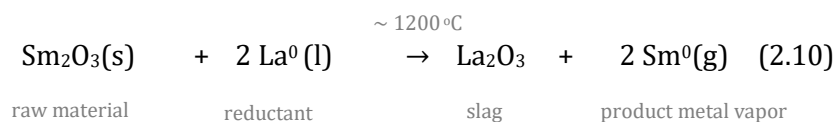
2.4 ΜΕΤΑΛΛΟΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ

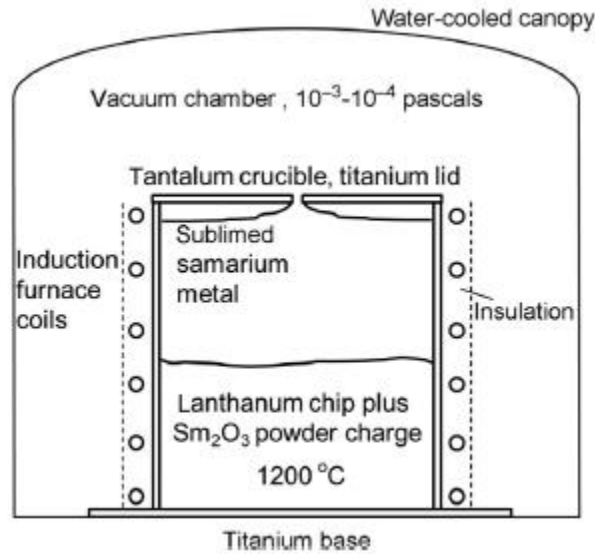
Αυτό το κεφάλαιο περιγράφει τη μεταλλοθερμική αναγωγή σπανίων γαιών, η οποία γίνεται από: α) λανθανοθερμική αναγωγή σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών και υψηλού κενού οξειδίων σπανίων γαιών σε ατμούς των αντίστοιχων μετάλλων κι εν συνεχεία απόθεση αυτού του ατμού ως καθαρού στερεού μετάλλου σε κρύα επιφάνεια και (β) υψηλής θερμοκρασίας ασβεστοθερμική αναγωγή φθοριδίων σπάνιων γαιών σε τηγμένο μέταλλο (Σχ. 2.5). Η μέθοδος (α) αποφεύγει την επικίνδυνη παρασκευή φθοριούχων ενώσεων, αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για μέταλλα με υψηλές τάσεις ατμών. Χρησιμοποιείται για την παραγωγή Sm, Eu, Tm και Yb. Το λανθάνιο χρησιμοποιείται για την αναγωγή επειδή: (α) είναι ένα ισχυρό αναγωγικό μέσο (β) έχει χαμηλή τάση ατμών (και ως εκ τούτου δεν μολύνει την αναγωγή / προϊόν απόθεσης) Η ασβεστοθερμική αναγωγή χρησιμοποιείται για όλα τα άλλα μέταλλα σπάνιων γαιών, συχνά ανταγωνιστικά των ηλεκτρολυτικών μεθόδων που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Ο άνθρακας και το υδρογόνο δεν χρησιμοποιούνται ποτέ για την αναγωγή των μετάλλων σπάνιων γαιών, καθώς η αναγωγική τους ικανότητα είναι πολύ περιορισμένη για τις εφαρμογές αυτές[13], [14].

2.4.1 ΑΝΑΓΩΓΗ ΣΑΜΑΡΙΟΥ

Το μέταλλο που παράγεται περισσότερο από την λανθανοθερμική αναγωγή είναι το σαμάριο. Χρησιμοποιείται ευρέως στους μόνιμους μαγνήτες σαμαρίου-κοβαλτίου αλλά δεν μπορεί να ηλεκτροανακτηθεί (λόγω της υψηλής τάσης ατμών που παρουσιάζει). Οι μαγνήτες Sm-Co είναι οι ισχυρότεροι στον κόσμο σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας (200 °C). Είναι ιδιαίτερα χρήσιμοι σε ηλεκτροκινητήρες αεροδιαστημικής και μαγνητικά έδρανα υψηλών θερμοκρασιών. Το συνολικό σαμάριο σε μόνιμους μαγνήτες παράγεται από λανθανοθερμική αναγωγή κι επακόλουθη εναπόθεση ατμών.

Η αντίδραση αναγωγής είναι:





Σχ. 2.5: Σκίτσο κλιβάνου για (i) λανθανοθερμική αναγωγή Sm_2O_3 σε ατμούς σαμαρίου ακολουθούμενη από (ii) απόθεση αυτού του ατμού σαμαρίου ως στερεό μέταλλο σαμαρίου υψηλής καθαρότητας.

Το Σχ.2.5 είναι ένα σκίτσο βιομηχανικού κλιβάνου σχήματος κυλινδρικού. Το βασικό χαρακτηριστικό του είναι ένα χωνευτήριο τανταλίου, διαμέτρου 0,25 m, ύψους 0,4 m και πάχους 0,003 m. Θερμαίνεται ηλεκτρικά με επαγωγικό πηνίο. Παράγει έως και 100 κιλά μέταλλο από εναπόθεση ατμών ημερησίως.

Μια τυπική παραγωγή σαμαρίου περιλαμβάνει:

Αρχικά τη φόρτιση του μεταλλικού λανθανίου (99,9% καθαρό, επίπεδο, 3 mm διαμέτρου) και σκόνη οξειδίου του σαμαρίου (99,9% καθαρή, διαμέτρου 40 mm) στο χωνευτήριο, το οποίο είναι πληρωμένο κατά τα 2/3 του. Στη συνέχεια τοποθετείται και στεγανοποιείται το καπάκι. Ακολουθεί ο καθαρισμός του θαλάμου με αργό (δύο φορές) και στη συνέχεια έναρξη ψύξης με νερό του θαλάμου κενού αέρος. Δημιουργείται απόλυτο κενό στα 10^{-3} - 10^{-4} pascal στο θάλαμο κενού. Έπειτα ενεργοποιείται ο επαγωγικός κλιβανός και θερμαίνει σταδιακά το χωνευτήριο στους 1200 °C. Ο κλιβανός απενεργοποιείται μετά από καθορισμένο χρόνο κι ακολουθεί καθαρισμός και πλήρωση του θαλάμου με αργό. Τέλος αφαιρείται το καπάκι και συλλέγεται η δενδριτική απόθεση σαμαρίου (99,9% Sm, πάχους 6 cm). Η διεργασία επανεκκινεί με καθαρισμένο ρυθμισμένο και εκπλυμένο με οξύ (αραιό HNO_3) χωνευτήριο.

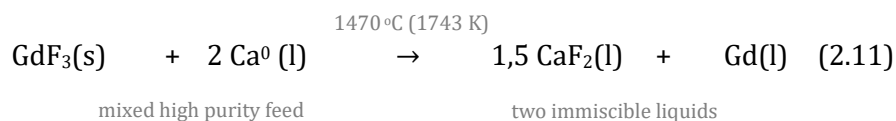


Σχ. 2.6: Σαμάριο που έχει παραχθεί με λανθανοθερμική αναγωγή.

Το δενδριτικό μέταλλο σαμαρίου (Σχ. 2.6) συνήθως τήκεται σε κλίβανο κενού και έπειτα χυτεύεται υπό κενό, δίνοντας ένα πυκνό, υψηλής ποιότητας μέταλλο σαμαρίου. Μια παρτίδα παραγωγής σαμαρίου διαρκεί συνήθως 10 ώρες και παράγει 20-40 κιλά μέταλλο σαμαρίου, δενδριτικής μορφής. Η ανάκτηση του σαμαρίου από το Sm_2O_3 είναι περίπου 90%. Το ευρώπιο, το θούλιο και το υτέρβιο παράγονται επίσης με αυτόν τον τρόπο, συνήθως σε μικρότερη κλίμακα και υπό σημαντικά χαμηλότερες πιέσεις, 10^{-5} - 10^{-6} Pa [1].

2.4.2 ΜΕΤΑΛΛΟΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ ΦΘΟΡΙΔΙΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΜΕ ΑΣΒΕΣΤΙΟ

Η ασβεστοθερμική αναγωγή φθοριούχων σπανίων γαιών χαρακτηρίζεται από την αντίδραση:



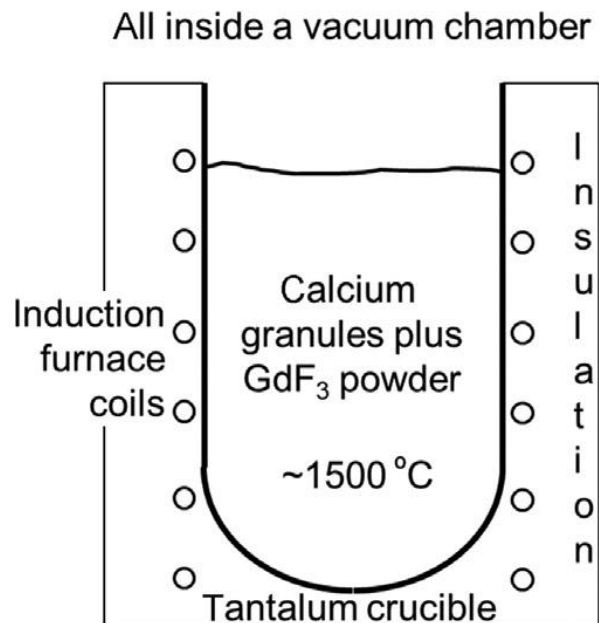
για την οποία το $\Delta_r G^0_{1743} = -120 \text{ MJ}$ ανά kg-mole $\text{GdF}_3(\text{l})$ [7].

Χρησιμοποιείται για την παραγωγή όλων των μετάλλων σπανίων γαιών χαμηλής τάσης ατμών, συχνά ως ανταγωνιστική μέθοδος σε ηλεκτρολυτικές τεχνικές.

Τα σημεία τήξης των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης (2.11) είναι:

- Ca : 840 °C
- GdF_3 : 1230 °C
- CaF_2 : 1418 °C
- Gd : 1312 °C

Έτσι, η αναγωγή σε τηγμένο μέταλλο πρέπει να γίνει στους 1470 °C για να ληφθεί πλήρως υγρό προϊόν [7], [12].



Σχ. 2.7: Σκίτσο κλιβάνου για ασβεστοθερμική αναγωγή του φθοριούχου γαδολινίου, 1500 °C.

Η τροφοδοσία των πρόδρομων ενώσεων αποτελείται από κόκκους στερεού μετάλλου ασβεστίου διαμέτρου 3 mm και στερεό φθοριούχο γαδολίνιο σε μορφή σκόνης κοκκομετρίας 50 mm, αναμειγνύεται και συμπιέζεται. Τα προϊόντα είναι τηγμένη στρώση γαδολίνιου (κάτω μέρος) και στρώση σκωρίας φθοριούχου ασβεστίου (πάνω). Αυτά τα υγρά χύτευονται μέσα σ' ένα καλούπι γραφίτη δύο χώρων, το οποίο διαχωρίζεται μετά τη στερεοποίηση, επιτρέποντας τον εύκολο διαχωρισμό μετάλλου από σκωρία. Η καθαρότητα του γαδολινίου βελτιώνεται με την επανάληψη πολλών παρτίδων γαδολινίου σε αυτό το χωνευτήριο υπό ισχυρό κενό 10^{-4} Pa. Το χωνευτήριο έχει διάμετρο 0,25 m ύψος 0,4 m. Παράγει 15 κιλά 99,9% καθαρό γαδολίνιο ανά παρτίδα. Περίπου το 90% του γαδολινίου του GdF_3 ανακτάται ως μέταλλο [1].

Το σχήμα 2.7 σκιαγραφεί το εσωτερικό ενός φούρνου αναγωγής και του χρησιμοποιούμενου χωνευτηρίου. Το χωνευτήριο τανταλίου είναι αρχικά γεμάτο από μικτούς κόκκους στερεού μετάλλου ασβεστίου και σκόνη GdF_3 (s) τροφοδοσίας. Αφού ολοκληρωθεί η αντίδραση, το χωνευτήριο περιέχει δύο τηγμένα στρώματα: α) CaF_2 με ειδικό βάρος $2,6 \text{ g/cm}^3$ στην κορυφή και β) Gd με ειδικό βάρος $7,9 \text{ g/cm}^3$ στον πυθμένα. Αυτά τα στρώματα διαχωρίζονται εύκολα μετά από ψύξη και στερεοποίηση [4].

2.4.2.1 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ

Η βιομηχανική αναγωγή συνεπάγεται αρχικά την ξήρανση και φθορίωση του οξειδίου του γαδολινίου κι έπειτα την ανάμιξη ασβεστίου και σκόνης φθοριούχου γαδολινίου στο χωνευτήριο τανταλίου. Ακολουθεί η εκκαθάριση του θαλάμου κενού με αργό αρκετές φορές και στη συνέχεια το κλείσιμο του θαλάμου κενού και η δημιουργία κενού στα 10^{-4} Pa. Το μείγμα θερμαίνεται σταδιακά στους 1470 °C και διατηρείται για αρκετές ώρες υπό κενό. Έπεται η χύτευση του προϊόντος σε καλούπι γραφίτη δύο χώρων και η

στερεοποίηση των προϊόντων. Ακολουθεί η αποσύνδεση του καλουπιού κι ο διαχωρισμός του μετάλλου γαδολίνιου (Εικ. 7.6) από την σκωρία φθοριούχου ασβεστίου. Επανάληψη και χύτευση υπό κενό αρκετές φορές του αρχικώς παραγόμενου γαδολίνιου για απομάκρυνση πτητικών ακαθαρσιών. Στη συνέχεια ο εξοπλισμός καθαρίζεται, αδειάζεται κι εκπλένεται με οξύ. Η διαδικασία ξεκινά από την αρχή. Το προϊόν από το τελικό στάδιο μπορεί στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί ως έχει ή να επεξεργαστεί περαιτέρω [4].

Άλλα μέταλλα που μπορούν να παραχθούν με ασβεστοθερμική αναγωγή είναι: λανθάνιο, δημήτριο, πρασεοδύμιο, νεοδύμιο, τέρβιο, δυσπρόσιο, όλμιο, έρβιο, λουτέσιο. Για πολλά από αυτά η ασβεστοθερμική αναγωγή αποτελεί ανταγωνιστική τεχνική της ηλεκτρολυτικής παραγωγής τηγμένων αλάτων, ιδίως στις περιπτώσεις των λανθανίου, δημητρίου, πρασεοδύμιου, νεοδύμιου, δυσπρόσιου και όλμιου [1], [11].

3. ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ

3.1 ΛΙΣΤΑ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

ΚΑΤΙΟΝΤΑ:

Pyrrolidinium cations:

- ❖ **1-Butyl-1-methylpyrrolidinium:** [Py_{1,4}], P_{1,4}, [BMP], BuMePy, [c₄mpyr], [c₄mpyrr]
- ❖ **1-Propyl-1-methylpyrrolidinium:** P_{1,3}
- ❖ **1-Octyl-1-methylpyrrolidinium:** [OMP], OcMePy, [c₈mpyr]

Imidazolium Cations

- ❖ **1-Methyl-3-methylimidazolium:** [MMIM], [mmim], [C₁mim], [C₁MIM], [DMIM]
- ❖ **1-Ethyl-3-methylimidazolium:** [EMIM], [emim], [C₂mim], [C₂MIM]
- ❖ **1-Propyl-3-methylimidazolium:** [PMIM], [pmim], [C₃mim], [C₃MIM]
- ❖ **1-Butyl-3-methylimidazolium:** [BMIM], [bmim], [C₄mim]
- ❖ **1-Butyl-3-butylimidazolium:** [BBIM], [bbim]
- ❖ **1-Butyl-3H-imidazolium:** [Hbim]
- ❖ **1-Ethyl-3H-imidazolium:** [Heim]
- ❖ **1-Hexyl-3-methylimidazolium:** [HMIM], [hmim], [C₆mim], [HMPL]
- ❖ **1-Octyl-3-methylimidazolium:** [OMIM], [omim], [C₈mim]
- ❖ **1-Propyl-2,3-dimethylimidazolium:** [p-DiMIM], [DMPIM]
- ❖ **1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium:** [b-DiMIM], [C₄-DMIM]
- ❖ **1-Etyl-2,3-dimethylimidazolium:** [e-DiMIM]
- ❖ **1-Hexyl-2,3-dimethylimidazolium:** [C₆-DMIM]
- ❖ **1-Decyl-3-methylimidazolium:** [decyl-MIM], [C₁₀MIM], [C₁₀mim]
- ❖ **1-Benzyl-3-methylimidazolium:** [BZMIM]
- ❖ **1-Hydroxyethyl-3-methylimidazolium:** [HO(CH₂)₂MIM], [C₂OHMIM]
- ❖ **1,2-Di-ethyl-3,4-dimethylimidazolium:** [DEDMIM]
- ❖ **1-Alkyl-3-methylimidazolium:** [C_nMIM], [C_nmim]
- ❖ **1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium:** [C₂OHmim]

- ❖ **1-(2-methoxyethyl)-3-methylimidazolium:**[C₃Omim]
- ❖ **1-[2-(2-methoxyethoxy)ethyl]-3-methylimidazolium:**[C₅O₂mim]

Pyridinium Cations:

- ❖ **N-Methylpyridinium** [MP]
- ❖ **N-Ethylpyridinium** [EP], [C₂py], [EtPy]
- ❖ **N-Propylpyridinium** [PP]
- ❖ **N-Butylpyridinium:** [BP], [bpyr], [bpyrr], [C₄py]
- ❖ **N-Hexylpyridinium:** [HP], [HPYR], [C₁₆py]

Piperidinium Cations:

- ❖ **N-Ethyl-N-methylpiperidinium:** [C₂mPip]
- ❖ **N-Propyl-N-methylpiperidinium:** [C₃mPip], [PP₁₃]
- ❖ **N-Butyl-N-methylpiperidinium:** [C₄mPip], [PP₁₄]

Phosphonium Cations:

- ❖ **Tri-hexyl-tetradecylphosphonium:** [Ph₃t], [P_{14,6,6,6}], [P_{6,6,6,14}]

Pyrazolium Cations:

- ❖ **N,N-Diethyl-3-methylpyrazolium** [DEMPZ]

Ammonium-Cations:

- ❖ **Trimethylammonium:** [TMHA]
- ❖ **Tetramethylammonium:** [N₁₁₁₁], [TMA]
- ❖ **1,1,1-Trimethyl-1-methoxyethylammonium:**[N_{111,201}]
- ❖ **Butyl-trimethylammonium:** [N₁₁₁₄], [N₄₁₁₁], [BTMA], [BuMe₃N]
- ❖ **Benzyl-trimethylammonium:** [BTMA]
- ❖ **Propyl-trimethylammonium:** [N₁₁₁₃], [N₃₁₁₁], [PTMA]
- ❖ **1-Cyanomethyl-1,1,1- trimethylammonium:** [N_{111,1-CN}]
- ❖ **1,1-Dimethyl-1-ethyl-1-methoxyethylammonium:**[N_{112,2O₁}]
- ❖ **1,1-Diethyl-1-methyl-1-methoxyethylammonium:**[N_{122,2O₁}]
- ❖ **Tributyl-methylammonium:** [N₄₄₄₁], [TBMA], [Bu₃MeN]
- ❖ **Trimethyl-n-hexylammonium:** [N₁₁₁₆], [TMHA]

- ❖ **Tetraethylammonium:** [N₂₂₂₂], [TEA]
- ❖ **Triethyl-hexylammonium:** [N₂₂₂₆]
- ❖ **Tetrabutylammonium:** [N₄₄₄₄], [TBA], Bu₄N
- ❖ **Triethyl-hexylammonium:** [N₆₂₂₂]
- ❖ **Hydroxyethyl-trimethylammonium:** [Me₃NC₂H₄OH], Ch επίσης ονομάζεται choline
- ❖ **Butyl-diethyl-methylammonium:** [N₁₂₂₄]

Sulfonium Cations:

- ❖ **Trimethylsulfonium:** [S₁₁₁]
- ❖ **Triethylsulfonium:** TES, [S₂₂₂]
- ❖ **Tributylsulfonium:** TBS, [S₄₄₄]

ANIONTA:

Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide: (CF₃SO₂)₂N, NTF, Tf₂N, NTf₂, TFSI, TFSA. Σε ορισμένες περιπτώσεις το συγκεκριμένο ανιόν καλείται bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ή bistriflamide, bistriflimide

Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate: FAP

Trifluoroacetate: ATF, TFA

Trifluoromethylsulfonate: OTF, OTf, TFO, Tf Also called trifluoromethanesulfonate

Dicyanoamide: DCA

Tricyanomethide: TCM

Tetracyanoborate: TCB

Tetraphenylborate: [BPh₄]

Tris(trifluoromethylsulfonyl) methide: [CTf₃]

Thiocyanate: SCN

3.2 ΟΡΙΣΜΟΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Ο αναγνωρισμένος ορισμός ενός ιοντικού υγρού είναι «ένα ιοντικό υλικό που είναι υγρό κάτω από τους 100 °C », αλλά αφήνει το σημαντικό ερώτημα ως προς το τι συνιστά ιοντικό υλικό. Μερικοί συγγραφείς περιορίζουν τον ορισμό σε κατιόντα με διακριτά ανιόντα π.χ. BF_4^- , NO_3^- . Αυτός ο ορισμός αποκλείει την αρχική



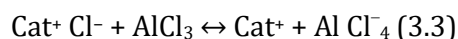
εργασία για τα συστήματα χλωροαργιλικού άλατος και τη σημαντική δουλειά σε άλλα ευτηκτικά συστήματα και συνεπώς δεν είναι ικανοποιητική. Τα συστήματα με ανιοντικά είδη που σχηματίζονται από πολύπλοκες ισορροπίες είναι δύσκολο να κατηγοριοποιηθούν καθώς οι σχετικές ποσότητες ιοντικών ειδών εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη σύνθεση των διαφορετικών συστατικών. Τα ιόντικα υγρά έχουν επίσης διαχωριστεί σε υγρά πρώτης και δεύτερης γενιάς [1]; όπου τα υγρά πρώτης γενιάς είναι εκείνα που βασίζονται στην ευτηκτική συμπεριφορά και στη δεύτερη γενιά εκείνα που διαθέτουν διακριτά ανιόντα [2]. Άλλοι προσπάθησαν να διαιρέσουν περαιτέρω την πρώτη γενιά υγρών σε ξεχωριστούς τύπους ανάλογα με τη φύση του Lewis ή Brønsted οξέος που σχηματίζει [3]. Ενώ υπάρχει ακόμη διχογνωμία για το κατά πόσον ευτηκτικά Brønsted οξέα συνιστούν ιοντικά υγρά, ενώ υπάρχουν άλλοι που επιδιώκουν να διευρύνουν την περιγραφή των ιοντικών υγρών συμπεριλαμβάνοντας υλικά όπως ένυδρα άλατα [4]. Σε γενικές γραμμές, τα ιοντικά υγρά σχηματίζονται επειδή το φορτίο στα ιόντα είναι απεντοπισμένο (delocalized) κι αυτό οδηγεί σε μείωση της ενέργειας πλέγματος. Η πλειονότητα των ιοντικών υγρών περιγράφεται από την ισορροπία:



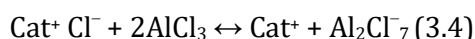
Δυνητικά, πολύπλοκα κατιόντα θα μπορούσαν επίσης να σχηματιστούν χρησιμοποιώντας είδη όπως κρυπτάνες ή αιθέρες κορωνών:



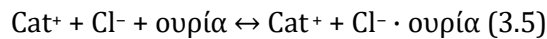
Η σύγκυση προκύπτει από το μέγεθος της σταθεράς ισορροπίας. Για διακριτά ανιόντα όπως το BF_4^- και ακόμη $((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N})^-$ η ισορροπία βρίσκεται σαφώς στην ισχύ της Εξ. (3.1). Για ορισμένα υγρά κατά βάση ευτηκτικά, η σταθερά ισορροπίας είναι επίσης μετατοπισμένη προς τα δεξιά π.χ.



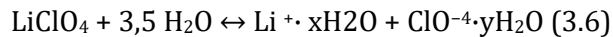
Αλλά η προσθήκη περισσότερου οξέος τύπου Lewis παράγει άλλα ανιοντικά είδη.



Η χρήση λιγότερο όξινων μετάλλων κατά Lewis π.χ. ZnCl_2 ή SnCl_2 θα οδηγήσει σε μια μικρή ποσότητα του Cl^- . Το είδος που σχηματίζεται μεταξύ του ανιόντος και του συμπλοκοποιητικού παράγοντα γίνεται ασθενέστερο όταν ένα οξύ κατά Brønsted π.χ. ουρία χρησιμοποιείται [3].



Ορισμένοι έχουν ισχυριστεί ότι, σε εξαιρετικές περιπτώσεις, το νερό δύναται να λειτουργήσει ως καλό οξύ Brønsted και, πάλι σε εξαιρετικές περιπτώσεις, τα ένυδρα άλατα μπορούν να δράσουν ως ιοντικά υγρά [4].



Τα ιοντικά υγρά με διακριτά ανιόντα έχουν μια σταθερή δομή ανιόντων αλλά στα κατά βάση ευτηκτικά υγρά σε κάποιο σημείο της σύνθεσης το οξύ κατά Lewis ή Brønsted θα βρίσκεται σε σημαντική περίσσεια και το σύστημα γίνεται ένα διάλυμα του άλατος στο οξύ. Ένα παρόμοιο σενάριο υπάρχει επίσης με την ενσωμάτωση αραιωτικών και ως εκ τούτου πρέπει να καθοριστεί σε ποια σύνθεση σχηματίζεται το ιοντικό υγρό. Πολλά ιοντικά υγρά με διακριτά ανιόντα είναι υδρόφιλα και η απορρόφηση του νερού εντοπίζεται ορισμένες φορές να έχει σημαντική επίδραση στο ιξώδες και την αγωγιμότητα του υγρού [5], [6], [7]. Δύο πρόσφατες προσεγγίσεις για την αντιμετώπιση αυτής της δυσκολίας ήταν η ταξινόμηση των ιοντικών υγρών όσον αφορά τα χαρακτηριστικά κινητικότητας φορτίου [8] και τη συσχέτιση μεταξύ της μοριακής αγωγιμότητας και ρευστότητας των υγρών [9]. Αυτή η τελευταία προσέγγιση έχει διατυπωθεί η σκέψη πως οφείλεται στην εγκυρότητα του κανόνα Walden

$$\Lambda \eta = \text{σταθερά} \quad (3.7)$$

στα ιοντικά υγρά, όπου Λ είναι η μοριακή αγωγιμότητα και η είναι το ιξώδες. Αυτό είναι, ωστόσο, μια εσφαλμένη παρουσίαση της Εξ. (3.7) που βρέθηκε εμπειρικά και ισχύει αυστηρά και μόνο για ένα συγκεκριμένο ιόν σε άπειρη αραιώση και σταθερή θερμοκρασία. Ο κανόνας Walden είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για την κατά προσέγγιση ταξινόμηση των ιοντικών υγρών αλλά στην πραγματικότητα προκύπτει από την εξίσωση Nernst – Stokes – Einstein [8]. Το πιο σημαντικό είναι πως οι αποκλίσεις από τον κανόνα Walden δεν είναι απαραίτητο πως δείχνουν ότι το άλας δεν είναι ιοντικό υγρό, αλλά συμβαίνει συνήθως όταν ιοντικά είδη αποκλίνουν από το μοντέλο των κεντροσυμμετρικών σφαιρικών ιόντων με παρόμοιες ιοντικές ακτίνες. Ο κανόνας Walden μπορεί, ωστόσο, να χρησιμοποιηθεί για την απόδειξη διαφορετικών μηχανισμών μεταφοράς φορτίου π.χ. ένας μηχανισμός Grotthuss για πρωτικά ιοντικά υγρά [9].

3.3 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Τα ιοντικά υγρά (IL) συνιστούν μια νέα κατηγορία υλικών που μοιάζουν με άλατα, αποτελούνται εξ ολοκλήρου από ιόντα κι είναι υγρά σε ασυνήθιστα χαμηλές θερμοκρασίες. Πιο συχνά χρησιμοποιείται ο ορισμός του ιοντικού υγρού με βάση το σημείο βρασμού κι ως σημείο αναφοράς επιλέχθηκε το νερό, πιθανότατα για συναισθηματικούς λόγους: «Ο όρος ιοντικά υγρά αναφέρεται σε ενώσεις που αποτελούνται εξ ολοκλήρου από ιόντα και υπάρχουν σε υγρή κατάσταση κάτω από 100 °C». Σε πολλές περιπτώσεις το σημείο τήξης είναι ακόμη χαμηλότερο από τη θερμοκρασία δωματίου. Η ιστορία των ιοντικών υγρών ξεκίνησε με τη σύνθεση του νιτρικού αιθυλαμμωνίου που αναφέρεται το 1914 από τον Walden [10]. Αυτό το υλικό είναι πιθανώς το πρώτο που περιγράφεται στο βιβλιογραφία που πληροί τον ορισμό των ιοντικών υγρών που χρησιμοποιείται σήμερα. Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι εκείνη την εποχή ο Walden δεν είχε καμία ιδέα για αυτόν τον ορισμό ή εξ'ολοκλήρου για

την έννοια των ιοντικών υγρών. Κατά συνέπεια, δεν προκαλεί έκπληξη το γεγονός ότι αρχικά δεν δόθηκε προσοχή στις δυνατότητες αυτής της κατηγορίας υλικών. Μια σημαντική ανακάλυψη επιτεύχθηκε το 1951 με την έκθεση των Hurley και Wier. Παρατήρησαν ότι ένα μείγμα βρωμιούχου N-αιθυλοπυριδινίου (EtPyBr) και AlCl_3 με μια ευτηκτική σύνθεση 1: 2 ($X(\text{AlCl}_3) = 0,66$) έγινε υγρό σε ασυνήθιστα χαμηλές θερμοκρασίες [11]. Διερεύνησαν αυτά τα τήγματα σε σχέση με την πιθανή χρήση τους στην ηλεκτραπόθεση αλουμινίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [12]. Πολλές μελέτες πραγματοποιήθηκαν σε αυτό το σύστημα, ωστόσο, η χρήση του ήταν πολύ περιορισμένη αφού είναι υγρό μόνο σε γραμμομοριακό κλάσμα $X(\text{AlCl}_3) = 0,66$ και η ευκολία οξειδωσης του ιόντος βρωμίου περιορίζει την ηλεκτροχημική σταθερότητα. Τα επόμενα χρόνια το κύριο ενδιαφέρον για τα ιοντικά υγρά επικεντρώθηκε στις ηλεκτροχημικές εφαρμογές [13],[14],[15]. Το 1978 ο Osteryoung και οι συνεργάτες του αντικατέστησαν το EtPyBr με το χλωριούχο N-βουτυλοπυριδίνιο (BuPyCl) και διαπίστωσαν ότι οι ιδιότητες των ιοντικών υγρών που προέκυψαν βελτιώθηκαν σημαντικά [16], [17]. Τα νέα τήγματα χλωροαργιλικού άλατος βρέθηκαν να είναι υγρά σε θερμοκρασία δωματίου για μια σύνθεση που κυμαίνονταν από $X(\text{AlCl}_3) = 0,66$ έως 0,43. Επιπλέον το ανοδικό όριο είχε βελτιωθεί αλλάζοντας το άλας από βρωμιούχο σε χλωριούχο. Το κύριο μειονέκτημα αυτών των συστημάτων ήταν η σχετική ευκολία της ηλεκτροχημικής αναγωγής του κατιόντος βουτυλοπυριδινίου [18]. Ο Wilkes και οι συνεργάτες του πραγματοποίησαν μελέτες σε μια ποικιλία οργανικών κατιόντων το 1982 και διαπίστωσαν ότι τα κατιόντα N, N-διακυλιμιδαζολίου είναι περισσότερο σταθερά από το κατιόν N-βουτυλοπυριδινίου [19]. Πολλά από τα τήγματα που προκύπτουν από την ανάμιξη αλογονιδίων N, N-διακυλιμιδαζολίου με το AlCl_3 έδειξαν ακόμη χαμηλότερα σημεία τήξης από τα N-βουτυλοπυριδινικά ιοντικά υγρά. Στην περίπτωση του χλωριούχου 1-αιθυλ-3-μεθυλ-ιμιδαζολίου / AlCl_3 το εύρος υγρής φάσης σε θερμοκρασία δωματίου εκτείνεται από $X(\text{AlCl}_3) = 0,66$ έως 0,30 [20]. Περαιτέρω έρευνα σχετικά με ανθεκτικά στον αέρα και το νερό ανιόντα και νέα κατιόντα πραγματοποιήθηκε κατά τα τελευταία χρόνια με αποτέλεσμα περισσότερα από 1500 αντίστοιχα υλικά να περιγράφονται στη βιβλιογραφία σήμερα [21].

3.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Οι περιοχές θερμοκρασιών υγρής κατάστασης για τα ιοντικά υγρά είναι πολύ μεγαλύτερες από εκείνες που απαντώνται στους κοινούς μοριακούς διαλύτες. Το χαμηλότερο όριο θερμοκρασίας στο οποίο τα ιοντικά υγρά βρίσκονται στην υγρή κατάσταση διαμορφώνεται από το σημείο τήξης ή το σημείο υαλώδους μετάπτωσης, ενώ η θερμοκρασία θερμικής αποσύνθεσης διαμορφώνει το αντίστοιχο ανώτερο όριο.

Το φορτίο, το μέγεθος και η κατανομή του φορτίου στα αντίστοιχα ιόντα είναι οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν το σημείο τήξης των ιοντικών υγρών. Η κυρίαρχη δύναμη για το σχηματισμό στερεής κατάστασης είναι η έλξη Coulomb μεταξύ των ιόντων, οπότε καθώς αυξάνεται το μέγεθος των ιόντων, το σημείο τήξης ελαττώνεται [2].

Τα ιοντικά υγρά είναι πιο ιξώδη από τους συνηθισμένους οργανικούς διαλύτες. Τα ιξώδη των ιοντικών υγρών σε θερμοκρασία δωματίου κυμαίνονται από 10 cP ως 500 cP. Ο τύπος του κατιόντος έχει μικρή επίδραση στο ιξώδες, ενώ ο τύπος του ανιόντος έχει μεγαλύτερη επιρροή. Το μέγεθος του ανιόντος δεν επηρεάζει το ιξώδες. Αυτό μπορεί να

οφείλεται στην επίδραση άλλων ιδιοτήτων, όπως η δυνατότητα σχηματισμού ασθενών δεσμών υδρογόνου με το κατιόν.

Οι πυκνότητες των ιοντικών υγρών ποικίλλουν μεταξύ $1,1 \text{ g/cm}^3$ και $2,4 \text{ g/cm}^3$. Όσο υψηλότερη η μοριακή μάζα του ανιόντος, τόσο υψηλότερη είναι η πυκνότητα του. Προσθέτοντας CH_2 - ομάδες στην αλκυλική αλυσίδα του κατιόντος μειώνεται η πυκνότητα, δεδομένου ότι μόριο με ομάδες $-\text{CH}_2$ είναι λιγότερο πυκνό από έναν αρωματικό δακτύλιο.

Γενικά, οι τιμές επιφανειακής τάσης υγρού / αέρα των ιοντικών υγρών είναι κάπως υψηλότερες απ' ό,τι για τους συμβατικούς διαλύτες (εξάνιο: 18 dyn/cm), αλλά όχι τόσο υψηλός όσο το νερό (73 dyn/cm). Το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας του κατιόντος έχει μεγαλύτερη επίδραση στην επιφανειακή τάση, καθώς αύξηση του μήκους της αλυσίδας οδηγεί σε χαμηλότερες τιμές.

Τα ιοντικά υγρά, ως ιοντικές ενώσεις, θεωρούνται πολικοί διαλύτες, ο βαθμός όμως της πολικότητας μπορεί να σχεδιαστεί σε μεγάλο βαθμό, με την κατάλληλη επιλογή των ιόντων. Η δυνατότητα ανάμιξης με το νερό μπορεί να ποικίλει από την πλήρη δυνατότητα ανάμιξης για να καταλήξει σχεδόν τελείως αδιάλυτο με την αλλαγή του ανιόντος [4].

Η παρουσία νερού στο ιοντικό υγρό μπορεί να έχει εντυπωσιακή επίδραση στις φυσικές ιδιότητές του. Η παρουσία νερού και άλλες προσμίξεις, όπως τα αλογόνα, προκύπτουν από την προετοιμασία των ιοντικών υγρών, σαν αρχικό υλικό που δεν αντέδρασε. Επομένως είναι ουσιαστικός ο καλός καθαρισμός των ιοντικών υγρών, τα οποία παρασκευάζονται συνήθως ξηρά (άνυδρα) με θέρμανση υπό κενό. Οι αμοιβαίες διαλυτότητες των ιοντικών υγρών και των οργανικών διαλυτών εξαρτώνται από τη δυνατότητα των ιοντικών υγρών να σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου ή άλλες πιθανές αλληλεπιδράσεις με τους διαλύτες.

Οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες είναι αποτέλεσμα της σύστασης των ιοντικών υγρών, που αποτελούνται εξ ολοκλήρου από ιόντα. Τα ιοντικά υγρά έχουν καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και ευρέα ηλεκτροχημικά παράθυρα δυναμικού. Το εύρος των ηλεκτροχημικών παραθύρων των ιοντικών υγρών καθορίζεται από τους τύπους των ανιόντων και κατιόντων και μπορεί να είναι πάνω από $4,5 \text{ V}$, ως προς $1,2 \text{ V}$ που ισχύει για τους υδατικούς ηλεκτρολύτες. Η αγωγιμότητα των ιοντικών υγρών ποικίλλει μεταξύ $0,5$ και 25 mS/cm . Η αγωγιμότητα φαίνεται να εξαρτάται σε μικρότερο βαθμό από τον τύπο του κατιόντος. Ωστόσο, έχει παρατηρηθεί πως αυξάνοντας το μέγεθος των κατιόντων προκαλείται μικρότερη αγωγιμότητα, που οφείλεται πιθανότατα στη χαμηλότερη κινητικότητα των μεγαλύτερων κατιόντων [3], [18].

3.5 ΤΥΠΟΙ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Τα ιοντικά υγρά διακρίνονται σε αρκετές επιμέρους κατηγορίες σύμφωνα με τις εφαρμογές τους. Μια πρώτη κατηγορία με ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι τα πολυ-λειτουργικά (multi-functional) ιοντικά υγρά (ή ειδικής αποστολής ιοντικά υγρά, task-specific) με στόχο να αξιοποιούν συνεργιστικές χημικές ιδιότητες. Τα πολύ-λειτουργικά ιοντικά υγρά στηρίζονται στα διαφορετικά κατιόντα και ανιόντα, που φέρουν λειτουργικές ομάδες. Τα ιοντικά υγρά, που φέρουν μια λειτουργική (ή χαρακτηριστική) ομάδα (π.χ. φώσφορο, νιτρίλιο, μίνη, αμίνη, αλκύλιο), χρησιμοποιούνται ως συνδετικά

μέσα και μέσα στήριξης για σταθερές και ανακυκλούμενες ομογενείς καταλυτικές αντιδράσεις μετάλλων μετάπτωσης αλλά και ως παράγοντες προστασίας και διαλύτες για τη σταθεροποίηση των μεταλλικών νανοσωματιδίων.

Μια άλλη σημαντική ομάδα ιοντικών υγρών είναι τα πρωτικά ιοντικά υγρά (ή ιοντικά υγρά κατά Bronsted, ή Lewis), τα οποία χρησιμοποιούνται ως όξινοι καταλύτες και διαλύτες. Τα πρωτικά ιοντικά υγρά λόγω της δυνατότητας τους να μεταφέρουν πρωτόνια βρίσκουν σημαντική εφαρμογή στις τεχνολογίες των κελιών καυσίμων. Κάποια από αυτά έχουν χαμηλά σημεία τήξης και υψηλή αγωγιμότητα. Σχηματίζονται με την απευθείας μεταφορά πρωτονίων από ένα οξύ κατά Bronsted προς μια βάση. Το πλεονέκτημά τους είναι το χαμηλό κόστος και ο εύκολος τρόπος παρασκευής τους ενώ δεν προκύπτουν ανεπιθύμητα ή τοξικά παραπροϊόντα[1],[3],[8].

Οι τελευταίες εφαρμογές με ιοντικά υγρά στρέφονται προς τα ιοντικά υγρά με βιολογικές ιδιότητες, τα βιο-ιοντικά υγρά. Παράδειγμα εφαρμογής τους είναι η αντικατάσταση της υδραζίνης από βιο-ιοντικά υγρά που περιέχουν δικυανι-αμιδικά ανιόντα, με πρόθεση την επίτευξη υψηλότερου ενεργειακού περιεχομένου και βελτιωμένων φυσικών ιδιοτήτων. Στα βιο-ιοντικά υγρά υπάγονται και αυτά που παράγονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες ή από χαμηλού κόστους χημικά αντιδραστήρια και, γενικότερα, από βιο-υλικά.

Μια άλλη κατηγορία ιοντικών υγρών είναι τα βαθέως ευτηκτικά μίγματα (DES), δηλαδή υγρά συστήματα βασισμένα στη χλωριούχο χολίνη, που χρησιμοποιείται ως εναλλακτικό κατιόν ή στο υδροξείδιο της χολίνης, που σχηματίζει ιοντικά υγρά από εξουδετέρωση με διάφορα αρωματικά ή κυκλικά αλειφατικά καρβοξυλικά οξέα. Τα μίγματα αυτά συμπεριφέρονται ως διαλύτες και προκύπτουν από μηχανική ανάμιξη δύο διαφορετικών συστατικών χωρίς τη δημιουργία παραπροϊόντων και με μεγάλη απόδοση.

Μια ακόμη κατηγορία είναι τα υποστηριζόμενα ιοντικά υγρά (SILP), που χρησιμοποιούν ιμιδαζόλιο ως μέσο στήριξης, για να έχουν πρόσβαση σε λειτουργικές γέλες (gel) σίλικας ή νανοσωλήνες άνθρακα με ευέλικτες ιδιότητες. Το ιοντικό υγρό σταθεροποιείται στο στερεό μέσο στήριξης με δεσμούς μεταξύ της λειτουργικής ομάδας, της σίλικας και του ιμιδαζολικού κατιόντος. Τα εναλασσόμενης πολικότητας ιοντικά υγρά (SPS) συμπεριφέρονται ως διαλύτες με δυνατότητα αντιστρέψιμης μετατροπής σε πολικά ιοντικά υγρά, όταν εκτεθούν σε CO₂.

Μια τελευταία κατηγορία είναι τα ιοντικά υγρά που βασίζονται στα ιόντα μεταλλικών αλάτων και συμπεριφέρονται ως ισχυρά οξέα, ενώ δεν επηρεάζονται από τον αέρα και την υγρασία. Η εισαγωγή μεταλλικών ιόντων ακινητοποιεί τους καταλύτες και ενώ δεν έχουν μελετηθεί ακόμη τουλάχιστον διεξοδικά, θεωρούνται ιδιαίτερα υποσχόμενα αντιδραστήρια για την παρασκευή των νανο-υλικών και για ορισμένες εφαρμογές στην ηλεκτροχημεία. Οι απαιτήσεις των εφαρμογών κατευθύνουν την επιλογή των συμμετεχόντων ιόντων, τα οποία συνδυαζόμενα θα προσδώσουν τις κατάλληλες ιδιότητες. Θα πρέπει να σημειωθεί, επίσης, ότι κάποια ιοντικά υγρά υπάγονται σε μια ευρύτερη ομάδα, τα βιοαποικοδομησιμα ιοντικά υγρά. Το επίπεδο βιοαποικοδομησιμότητας εξαρτάται, κυρίως, από το περιεχόμενο κατιόν και σε μικρότερο βαθμό από το ανιόν του ιονικού υγρού. Μια ομάδα ιοντικών υγρών που συγκαταλέγεται στα βιοαποικοδομησιμα ιοντικά υγρά και κερδίζει το ενδιαφέρον της

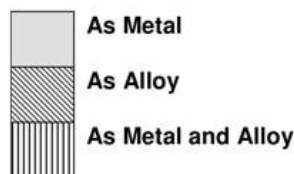
επιστημονικής κοινότητας είναι τα ιοντικά υγρά αμινοξέων. Η σύνθεση τους προέκυψε από την προσπάθεια σχεδιασμού λειτουργικών ιοντικών υγρών ειδικής αποστολής [21].

3.6 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Μια σειρά ιοντικών υγρών που περιέχουν στοιχεία μετάπτωσης και στοιχεία κύριων ομάδων μετάλλων έχει συντεθεί κι έχει αποδειχθεί η δυνατότητα επίτευξης ηλεκτραπόθεσης για την πλειονότητα αυτών των μετάλλων, το Σχ. 3.1 δείχνει τα στοιχεία στον περιοδικό πίνακα που έχουν ηλεκτραποτεθεί χρησιμοποιώντας ιοντικά υγρά. [2],[22],[23]. Πρέπει να τονιστεί ότι ενώ η ηλεκτραπόθεση ενός ευρέος φάσματος μετάλλων έχει αποδειχθεί από έναν αριθμό ιοντικών υγρών, οι πρακτικές πτυχές του ελέγχου της μορφολογία των αποθέσεων δεν έχουν διευκρινιστεί επαρκώς λόγω της πολυπλοκότητας της φύσης των παραμέτρων της διεργασίας που πρέπει να γίνουν κατανοητές. Παρά την έλλειψη αξιόπιστων μοντέλων για την περιγραφή φαινομένων μεταφοράς μάζας κι ανάπτυξης υλικών σε ιοντικά υγρά, υπάρχουν δελεαστικά πλεονεκτήματα που έχουν τα ιοντικά υγρά έναντι των υδατικών λουτρών που καθιστούν την κατανόηση των ιδιοτήτων τους ζωτικής σημασίας [24], [25].

1																	18
H	2											13	14	15	16	17	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr



Σχ. 3.1: Στοιχεία που έχουν ηλεκτραποτεθεί από ιοντικά υγρά (*Electrodeposition from Ionic Liquids*. Edited by F. Endres, D. MacFarlane, A. Abbott)

Μερικά από αυτά τα πλεονεκτήματα περιλαμβάνουν:

- ❖ Η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση μιας σειράς μετάλλων είναι αδύνατη να πραγματοποιηθεί στο νερό λόγω υδρόλυσης π.χ. Al, Ti, Ta, Nb, Mo, W. Για

παράδειγμα, η ηλεκτραπόθεση του Al με ηλεκτρόλυση σε μια διαδικασία χαμηλής θερμοκρασίας υπήρξε από καιρό ένας πολύ επιθυμητός στόχος, με πολλές πιθανές εφαρμογές στην αεροδιαστημική για αντιτριβικές ιδιότητες, καθώς και αντικατάσταση Cr σε διακοσμητικά επιστρώματα. Η ηλεκτραπόθεση Ti, Ta, Nb, Mo, W θα ανοίξει σημαντικές ευκαιρίες σε διάφορους κλάδους, λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων τους (θερμότητα, διάβρωση, αντοχή σε τριβή, χαμηλή ή υψηλή πυκνότητα κ.λπ.).

- ❖ Απευθείας ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση σε ευαίσθητα στο νερό υλικά υποστρώματος όπως το Al, Mg και ελαφριά κράματα με καλή πρόσφυση μπορεί να είναι δυνατή χρησιμοποιώντας ιοντικά υγρά.
- ❖ Υπάρχει πιθανότητα να επιτυγχάνονται επικαλύψεις καλύτερης ποιότητας με ιοντικά υγρά παρά με νερό. Οι διαθέσιμες σήμερα μεταλλικές επικαλύψεις πάσχουν από ψαθυροποίηση λόγω υδρογόνου (hydrogen embrittlement) ένα σημαντικό πρόβλημα που προκαλείται από το αέριο υδρογόνο που παράγεται κατά τη διάρκεια ηλεκτρόλυσης νερού. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής επικάλυψης με ιοντικά υγρά, αμελητέο υδρογόνο παράγεται και οι επικαλύψεις θα έχουν καλύτερες δυνατές μηχανικές ιδιότητες.
- ❖ Τα δυναμικά ηλεκτραπόθεσης μεταλλικών ιόντων είναι πολύ πιο κοντά μεταξύ τους σε ιοντικά υγρά σε σύγκριση με το νερό, επιτρέποντας ευκολότερη προετοιμασία κραμάτων και τη δυνατότητα ενός πολύ ευρύτερου φάσματος πιθανών ηλεκτρολυτικών κραμάτων, τα οποία είναι δύσκολο ή αδύνατο να παραχθούν στο νερό.
- ❖ Τα ιοντικά υγρά συμπλοκοποιούν τα μέταλλα και ως εκ τούτου προσφέρουν τη δυνατότητα ανάπτυξης νέων λουτρών μη ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων - επιστρώσεων για επικάλυψη πολυμερών (π.χ. σε ηλεκτρονικά) χωρίς την ανάγκη χρήσης τοξικών και προβληματικών οργανικών συστατικών που χρησιμοποιούνται στο νερό.
- ❖ Αν και το κόστος των ιοντικών υγρών θα είναι μεγαλύτερο από τους υδατικούς ηλεκτρολύτες, η ικανοποιητική αγωγιμότητα κι η καλύτερη απόδοση θα προσφέρουν σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας σε σύγκριση με το νερό, και το κόστος θα είναι πολύ χαμηλότερο από τις εναλλακτικές τεχνικές PVD και CVD.
- ❖ Σε διεργασίες ηλεκτρολείανσης (electropolishing) κι ηλεκτροστίλβωσης (electropickling), οι έντονα όξινοι υδατικοί ηλεκτρολύτες δημιουργούν μεγάλες ποσότητες διαβρωτικών διαλυμάτων, ενώ στους ηλεκτρολύτες ιοντικών υγρών τα μέταλλα θα καθαρίζονται, θα διαχωρίζονται εύκολα και θα ανακυκλώνονται.
- ❖ Η αντικατάσταση πολλών επικίνδυνων και τοξικών υλικών που χρησιμοποιούνται σήμερα στο νερό, π.χ. τοξική μορφή εξασθενούς χρωμίου (VI), κυανιούχων, εξαιρετικά διαβρωτικών και καυστικών ηλεκτρολυτών, θα οδηγήσει σε εξοικονόμηση περίπου του 10% του τρέχοντος κόστους επεξεργασίας.

- ❖ Νανοσύνθετα επιχρίσματα - νανοσωματίδια που παρέχουν βελτιωμένες ιδιότητες σε σύγκριση με μικροσωματίδια π.χ. θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, διαφάνεια, ομοιομορφία, χαμηλή τριβή.
- ❖ Μια αυξημένη γκάμα μεταλλικών μη ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων στα πολυμερή είναι προσβάσιμη χρησιμοποιώντας ιοντικά υγρά που περιέχουν αναγωγικούς παράγοντες.

Μακροπρόθεσμα, εξειδικευμένα, ιοντικά υγρά θα επιτρέψουν τεχνικά σύνθετα υψηλής αξίας προϊόντα που θα εισαχθούν, π.χ. επιστρώματα ημιαγωγών, ειδικά μαγνητικά κράματα, σύνθετα επιστρώματα νανοσωματιδίων με ειδικές ιδιότητες διάβρωσης, αφροί μετάλλων για ενεργειακή αποθήκευση ενεργών επιφανειών για αυτο-αποστείρωση (π.χ. μέσω φωτοκατάλυσης) κ.λ.π.

Επίσης, τα μέταλλα έχουν σημαντικά διαφορετικά δυναμικά αναγωγής σε διαλύματα ιοντικών υγρών σε σύγκριση με το νερό. Για παράδειγμα, η διαφορά στο δυναμικό αναγωγής μεταξύ Ta, Cr και Pt σε ιοντικά υγρά μπορεί να είναι μόλις 100 mV ενώ σε υδατικά διαλύματα υπερβαίνει τα 2 V. Μία συνέπεια αυτού του χαρακτηριστικού είναι ότι οι επικαλύψεις κραμάτων μπορούν να προετοιμαστούν πιο εύκολα και ότι θα πρέπει να είναι δυνατή η ανάπτυξη πολλών πρωτοποριακών επικαλύψεων κραμάτων. Ένα βασικό πλεονέκτημα της χρήσης ιοντικών υγρών ως ηλεκτρολυτών στην ηλεκτρολυτική επίστρωση είναι ότι, εφόσον πρόκειται για μη υδατικά διαλύματα, υπάρχει αμελητέα έκλυση υδρογόνου κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής επικάλυψης και τα επιστρώματα διαθέτουν πολύ ανώτερες μηχανικές ιδιότητες. Ως εκ τούτου, είναι δυνατή η δημιουργία αποθέσεων, ουσιαστικά χωρίς ρωγμές και πιο ανθεκτικών στη διάβρωση. Αυτό μπορεί να επιτρέψει τη χρήση ακόμη λεπτότερων αποθέσεων, μειώνοντας έτσι τη συνολική κατανάλωση υλικών και ενέργειας ακόμη περισσότερο.

Η ηλεκτροαπόθεση μετάλλων από ιοντικά υγρά είναι μια νέα μέθοδος παραγωγής νανοκρυσταλλικών μετάλλων και κραμάτων, επειδή το μέγεθος των κόκκων μπορεί να προσαρμοστεί μεταβάλλοντας τις ηλεκτροχημικές παραμέτρους όπως η υπέρταση, η πυκνότητα ρεύματος, παράμετροι επιβολής παλμού, σύνθεση και θερμοκρασία λουτρού και τα ίδια τα ιοντικά υγρά. Πρόσφατα, για πρώτη φορά, νανοκρυσταλλική ηλεκτροαπόθεση των Al, Fe και κράματος Al – Mn έχει διαπιστωθεί [24].

Οι ιδιότητες των νέων ηλεκτρολυτικών μέσων θα μπορούσαν επίσης να παρέχουν πολύ υψηλότερα πρότυπα υγείας και ασφάλειας για τους εργαζομένους στο χώρο εργασίας, όπως εξάλειψη των επικίνδυνων ατμών, εξάλειψη πολύ διαβρωτικών όξινων/αλκαλικών διαλυμάτων και σημαντική μείωση της χρήσης τοξικών χημικών ουσιών. Τα τρέχοντα υδατικά συστήματα επεξεργασίας έχουν έντονα αρνητικό αντίκτυπο στο περιβάλλον (κίνδυνος μόλυνσης των υπόγειων υδάτων, ρύπανση του εδάφους), το οποίο καθιστά υποχρεωτική την επεξεργασία λυμάτων και την απόρριψη των τελικών αποβλήτων σε χώρο υγειονομικής ταφής. Η βιομηχανία φινιρίσματος μετάλλων γενικά εκτιμά ότι τουλάχιστον το 15% του κύκλου εργασιών σχετίζονται με το κόστος επεξεργασίας για την προστασία του περιβάλλοντος. Η νομοθεσία εντός του πλαισίου της αειφόρου ανάπτυξης είναι όλο και πιο αυστηρή (π.χ. Ευρωπαϊκή Οδηγία 96/61 / ΕΚ της Επιτροπής σχετικά με την «Ολοκληρωμένη πρόληψη της ρύπανσης και έλεγχος») [25]. Έτσι, οι βιομηχανίες που χρησιμοποιούν διαδικασίες μεταλλικού φινιρίσματος πρέπει να

αναζητήσουν νέες τεχνικές για την επίτευξη αυτών των περιβαλλοντικών στόχων. Εκτός από το αυξανόμενο κόστος και τις αρνητικές επιπτώσεις στην ανταγωνιστικότητα, είναι ένα ζήτημα επιβίωσης τα επόμενα χρόνια.

Τα ιόντα υγρά βασίζονται σε μεγάλα μη κεντρο-συμμετρικά οργανικά κατιόντα με σύμπλοκα ανιόντα, τα οποία είναι υγρά σε θερμοκρασία δωματίου. Η γκάμα νέων ιοντικών υγρών έχει ασήμαντη τάση ατμών (άοσμο), μερικά είναι μη τοξικά (και ακόμη και εντελώς βιοαποικοδομήσιμα) και τα περισσότερα είναι πολύ αγωγίμα σε σύγκριση με τα διαλύματα οργανικών ηλεκτρολυτών. Ωστόσο η σύγκριση με την τρέχουσα στάθμη των τεχνικών που χρησιμοποιούνται, δηλαδή συμπυκνωμένα ανόργανα οξέα, οι αγωγιμότητες των ιοντικών υγρών είναι στην καλύτερη περίπτωση 10 έως 100 φορές χαμηλότερα. Ένα πλεονέκτημα μπορεί να είναι ότι τα ιοντικά υγρά μπορούν να λειτουργήσουν σε θερμοκρασίες άνω των 100 °C όπου ιοντικές αγωγιμότητες έως και 0.2 Ω⁻¹ cm⁻¹ είναι εφικτές. Η συνεχιζόμενη ανάπτυξη ιοντικών υγρών μπορεί να οδηγήσει σε ακόμη περισσότερο αγωγίμα υγρά.

Υπάρχουν, ωστόσο, πολλά στοιχεία επισφάλειας στην ανάπτυξη των ιοντικών υγρών:

- ❖ Οι επικαλύψεις πρέπει να επιτυγχάνουν ποιοτικά πρότυπα και μεγάλη ανάπτυξη διαδικασιών απαιτείται.
- ❖ Δεν έχει γίνει ολοκληρωμένη ανάλυση κύκλου ζωής (LCA) και μελέτη περιβαλλοντικών επιπτώσεων για οποιαδήποτε από τις νέες τεχνολογίες.
- ❖ Τα ζητήματα αναβάθμισης και ενσωμάτωσης του σχεδιασμού πρωτότυπων συστημάτων δεν έχουν αντιμετωπιστεί συστηματικά.
- ❖ Ορισμένες εφαρμογές βρίσκονται σε αρχικό ερευνητικό στάδιο με σχετικά υψηλότερο κίνδυνο, όπως μη ηλεκτρολυτικές επιστρώσεις, ημιαγωγοί, ανοδίωση, επικαλύψεις νανοσύνθετων υλικών.
- ❖ Τα οικονομικά οφέλη αναμένεται να είναι ευνοϊκά για προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας, αλλά είναι πιθανό να υπάρχουν εφαρμογές όπου τα οικονομικά οφέλη να είναι λιγότερο ευνοϊκά.
- ❖ Για βελτιωμένα υπάρχοντα προϊόντα, η αποδοχή των πελατών είναι πιθανό να είναι σημαντικός παράγοντας, δηλ. απροθυμία να δεχθούν αλλαγή στις προδιαγραφές του προϊόντος.

Ο δυνητικός αντίκτυπος είναι εξαιρετικά ευρείας και θεμελιώδους φύσης, επειδή η έρευνα θα ακολουθήσει μια εντελώς καινοτόμο προσέγγιση σε μια σειρά από τεχνολογίες μετάλλων, που δεν έχει αξιοποιηθεί ποτέ στο παρελθόν [24], [25].

3.7 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Υπάρχει μία σειρά χαρακτηριστικών που διαφοροποιεί την ηλεκτροχημική συμπεριφορά των ιοντικών υγρών σε σχέση με τους υδατικούς διαλύτες.

Θερμοκρασία: Τα ιοντικά υγρά παραμένουν στην υγρή κατάσταση για μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος, συνήθως στην περιοχή από -50 έως και τους 250 °C. Αυτό μπορεί να έχει πιθανά οφέλη για την ανάπτυξη νέων κραμάτων

Διαλύτες: Τα ιοντικά υγρά μπορούν να αραιωθούν με μια σειρά οργανικών και υδατικών διαλυτών επηρεάζοντας σημαντικά την αγωγιμότητα, το ιξώδες και τη συμπλοκοποίηση των μετάλλων. Τα αποτελέσματα δεν έχουν ακόμη χαρακτηριστεί πλήρως και σημαντική μέρος βασικών δεδομένων μένει ακόμη να αποκτηθεί. Έχει ωστόσο πραγματοποιηθεί σημαντική εργασία σε ιοντικά υγρά με βάση το χλωρο-αργιλικό άλας, αν και η χρήση άλλων ιοντικών υγρών δεν έχει λάβει σημαντική προσοχή.

Κατιόν: Η κατιοντική δομή και το μέγεθος θα επηρεάσουν το ιξώδες και την αγωγιμότητα του υγρού κι επομένως το κατιόν θα ελέγξει τη μεταφορά μάζας των μεταλλικών ιόντων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Θα προσροφηθούν επίσης στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου στο δυναμικό ηλεκτροπόθεσης κι ως εκ τούτου, η δομή της διπλοστιβάδας κυριαρχείται από κατιόντα. Μερικές μελέτες έχουν δείξει ότι η αλλαγή του κατιοντικού συστατικού του ιοντικού υγρού αλλάζει τη δομή των ηλεκτροπόθεσεων από μικροκρυσταλλική έως νανοκρυσταλλική [26]. Ενώ αυτές οι αλλαγές είναι αναμφισβήτητες, πρέπει να διεξαχθούν περισσότερες μελέτες για να επιβεβαιωθεί ότι είναι ένα αποτέλεσμα της διπλοστιβάδας.

Δομή διπλοστιβάδας: Παραδόξως έχουν πραγματοποιηθεί λίγες μελέτες στην κατανόηση της δομής διπλής στιβάδας των ιοντικών υγρών. Αυτό οφείλεται εν μέρει σε πειραματικές δυσκολίες αλλά και στην ερμηνεία των φασμάτων εμπέδησης που προκύπτουν. Αυτό που είναι ξεκάθαρα προφανές, ωστόσο, είναι ότι η διπλοστιβάδα σε ένα ιοντικό υγρό δεν μπορεί να περιγραφεί εφαρμόζοντας τα μοντέλα που χρησιμοποιούνται για υδατικά διαλύματα [27], [28], [29]. Μια μελέτη με τη χρήση αλάτων ιμιδαζολίου, με τα ανιόντα $(F_3CSO_2)_2N^-$ και BF_4^- προέκυψε ότι ένα μοντέλο εναλλασσόμενων στρωμάτων ανιόντων και κατιόντων ενδέχεται να ισχύει για τα διαθέσιμα δεδομένα [28], [29]. Ο Μπαλντέλι [30], [31] κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η διπλοστιβάδα έχει πάχος ενός στρώματος ιόντων χρησιμοποιώντας την τεχνική SFG (sum frequency generation spectroscopy) για ανίχνευση του ηλεκτρικού πεδίου στη διεπιφάνεια ιοντικού υγρού/ηλεκτροδίου. Η χωρητικότητα διπλοστιβάδας σε ένα ιοντικό υγρό είναι σημαντικά μικρότερη από ό,τι σε ένα υδατικό διάλυμα και μικρότερη από αυτό που είχε προβλεφθεί για μία τέλεια στιβάδα Helmholtz στη διεπιφάνεια, η οποία θα μπορούσε να προκύψει από την παρουσία ζευγών ιόντων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου σε όλα τα δυναμικά. Πιθανότατα η δομή της διπλοστιβάδας επηρεάζεται από την αλληλεπίδραση κατιόντων/ανιόντων.

Ενώ η δομή στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ιοντικού υγρού είναι αβέβαιη, είναι σαφές ότι απουσία ουδέτερων μορίων η συγκέντρωση ανιόντων και κατιόντων στη διεπιφάνεια θα εξαρτάται από το δυναμικό. Η κύρια διαφορά μεταξύ των υδατικών διαλυμάτων και των ιοντικών υγρών είναι το μέγεθος των ιόντων. Οι ιοντικές ακτίνες των περισσότερων μεταλλικών ιόντων κυμαίνονται μεταξύ 1-2 Å, ενώ για τα περισσότερα ιόντα ενός ιοντικού υγρού είναι συνήθως 3-5 Å. Αυτό σημαίνει ότι σε ένα ιοντικό υγρό το ηλεκτρόδιο θα επικαλυφθεί με στρώμα ιόντων πάχους τουλάχιστον 6-7 Å. Κατά τη διάλυση σε ένα ιοντικό υγρό τα περισσότερα είδη μετάλλων είναι ανιοντικά και ως εκ τούτου η συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου θα εξαρτάται από το δυναμικό. Όσο πιο αρνητικό το εφαρμοζόμενο δυναμικό τόσο μικρότερη είναι η συγκέντρωση των ανιόντων. Αυτό σημαίνει ότι δραστικά μέταλλα όπως τα Al, Ta, Ti και W θα είναι δύσκολο να ηλεκτροποθεθούν αποτελεσματικά καθώς η συγκέντρωση του μετάλλου μπορεί να είναι πολύ χαμηλή για πυρηνοποίηση.

Προτείνεται, ως μία εξήγηση, ότι αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο το αλουμίνιο δεν μπορεί να ηλεκτραποτεθεί από βασικά κατά Lewis ιοντικά υγρά χλωρο-αργλικού άλατος. Πιο δραστικά μέταλλα όπως το λίθιο ωστόσο, ηλεκτραποτίθενται με τη χρήση ιοντικών υγρών επειδή είναι κατιοντικά κι επομένως παρουσιάζονται σε υψηλές συγκεντρώσεις κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου σε μεγάλα αρνητικά δυναμικά.

Η στρατηγική για την ηλεκτραπόθεση δραστικών μετάλλων πρέπει να είναι είτε να σχηματίζονται κατιοντικά μεταλλικά σύμπλοκα ή να εισάγονται στα ιοντικά υγρά με τη μορφή μεταλλικών αλάτων σε υψηλές συγκεντρώσεις.

Υλικό ανόδου: Σε υδατικά διαλύματα οι ανοδικές διεργασίες είναι είτε διάσπαση του διαλύματος του ηλεκτρολύτη (με πιο συχνή την έκλυση οξυγόνου σε αδρανή άνοδο) ή τη χρήση διαλυτών/θυσιαζόμενων ανόδων. Η χρήση διαλυτών ανόδων περιορίζεται από την παθητικοποίηση πολλών μετάλλων σε υδατικά διαλύματα. Στα ιοντικά υγρά, ωστόσο, η πρώτη επιλογή δεν είναι βιώσιμη λόγω του κόστους και της φύσης των ανοδικών προϊόντων διάσπασης. Θα πρέπει επομένως να αναπτυχθούν νέες στρατηγικές για τη χρήση διαλυτών ανόδων όπου είναι δυνατόν ή προσθήκη ενός είδους θυσιαζόμενης ουσίας που οξειδώνεται για να δώσει ένα καλοήθες αέριο προϊόν. Προκαταρκτικά δεδομένα έχουν δείξει ότι για ορισμένα μέταλλα ο ρυθμός της ανοδικής διάλυσης είναι περιοριστικός, με αποτέλεσμα αυτό να επηρεάζει την κατανομή ρεύματος στην κάθοδο καθώς και την πυκνότητα ρεύματος που μπορεί να εφαρμοστεί.

Ηλεκτρολύτες: Το παραπάνω ζήτημα της δομής διπλοστιβάδας είναι σημαντικό για τον μηχανισμό της πυρηνοποίησης και της ανάπτυξης ηλεκτραποθέσεων στα ιοντικά υγρά, μπορεί επομένως να είναι δυνατόν να ελεγχθεί η δομή στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/διαλύματος με την προσθήκη ενός αδρανούς ηλεκτρολύτη. Από την άποψη αυτή, τα περισσότερα μέταλλα της Ομάδας 1 είναι διαλυτά στα περισσότερα ιοντικά υγρά, αν και γενικά μόνο τα άλατα λιθίου παρουσιάζουν υψηλή διαλυτότητα. Σε ιοντικά υγρά με διακριτά ανιόντα η παρουσία μεταλλικών ιόντων της Ομάδας 1 μπορεί να είναι επιζήμια για το ηλεκτραπόθεση δραστικών μετάλλων όπως το Al και το Ta, καθώς έχει αποδειχθεί πως τείνουν να συναποτιθέτονται παρά την παρουσία τους σε ίχνη.

4. ΜΗ ΥΔΑΤΙΚΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Οι κύριοι λόγοι για τη διεξαγωγή ηλεκτροαπόθεσης από μη υδατικούς ηλεκτρολύτες (όπως συμβατικοί οργανικοί διαλύτες και ιοντικά υγρά) είναι η σταθερότητα και το ευρύ ηλεκτροχημικό παράθυρο αυτών των μέσων. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται μία σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση ηλεκτροαπόθεσης μετάλλων από μη υδατικά συστήματα χαμηλών θερμοκρασιών. Για λόγους ευκολίας σε αυτήν την ενότητα τα μέταλλα κατηγοριοποιούνται σύμφωνα με τις περιοδικές ομάδες.

4.1 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΑΠΟ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ

Η ηλεκτροαπόθεση μετάλλων και κραμάτων από οργανικούς διαλύτες (όπως αρωματικοί υδρογονάνθρακες, διμεθυλοσουλφόνες, ακετόνη κ.α.) παρέχει μία οικονομική και εύκολη στον έλεγχο τεχνική για την κατασκευή λεπτών μεμβρανών και διαμεταλλικών ενώσεων.

4.1.1 ΟΜΑΔΑ 3

Οι λεπτές μεμβράνες λουτεσίου-κοβαλτίου ηλεκτροποτέθηκαν από άνυδρο διάλυμα διμεθυλοσουλφοξειδίου (DMSO), που περιέχει LiCl , LuCl_3 και CoCl_3 , σε θερμοκρασία δωματίου. Η επιφάνεια της επίστρωσης Lu - Co ήταν ομοιόμορφη, με καλή πρόσφυση, είχε μεταλλική λάμψη, ενώ η επίστρωση ήταν άμορφη [1]. Από το διάλυμα DMSO, τα κράματα Lu - Ni ηλεκτροποτέθηκαν μέσω ποτενσιοστατικής πόλωσης σε υπόστρωμα χαλκού. Τα ηλεκτροποτιθέμενα φιλμ ήταν άμορφα και οι αποθέσεις είχαν έως και 28,77% λουτέσιο και παρουσίαζαν ρωγμές.



Διαλύματα με χαμηλή συγκέντρωση λουτεσίου ($<0,05 \text{ M}$) παρουσίασαν λεπτόκοκκες αποθέσεις χωρίς ρωγμές, με συγκέντρωση λουτεσίου όμως χαμηλότερη από 13%. Η φάση του κράματος Lu - Ni προσκολλήθηκε σταθερά στο υπόστρωμα μετά από θέρμανση στους $520 \text{ }^\circ\text{C}$ [2].

4.1.2 ΟΜΑΔΑ 4

Φιλμ ζirkονίας (ZrO_2) ηλεκτροποτέθηκαν σε ανοξειδωτο χάλυβα SS 316 L σε μη υδατικό ηλεκτρολύτη με βάση απόλυτη αιθυλική αλκοόλη και ZrCl_4 . Το φιλμ αποτελείται από κρυσταλλίτες με σφαιροειδή σχήμα (ανοιχτή μακροπορώδης δομή), σχηματίζοντας συσσωματώματα μεγάλης ειδικής επιφάνειας. Η σύνθεση του επιστρώματος ήταν πολύ κοντά στη στοιχειομετρική ζirkονία [3]. Η προετοιμασία των μετάλλων λανθανίου και ουρανίου σε υψηλές θερμοκρασίες πραγματοποιήθηκε σε μίγμα διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) και -βουτυρολακτόνης / τετραϋδροφουράνιο (-BL / THF). Η απόθεση του λανθανίου επιμολύνθηκε από κατιόντα άλατος (Li). Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι το ουράνιο θα μπορούσε να παρασκευαστεί ηλεκτροχημικά στο εξεταζόμενο οργανικό μέσο σε θερμοκρασία δωματίου [4]. Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά των ενώσεων τιτανίου και Ti^{4+} εξετάστηκε σε διαλύματα THF. Το χλωριούχο τετραβουτυλαμμώνιο (TBACl) και το LiCl χρησιμοποιήθηκαν ως φέροντες ηλεκτρολύτες.

Το προϊόν της καθαρής οξειδωσης τιτανίου ήταν Ti^{4+} . Ο στόχος για την ηλεκτραπόθεση καθαρού Ti δεν επιτεύχθηκε [5]. Ένα φιλμ TiO_2 σχηματίστηκε από μία ηλεκτροχημική μέθοδο χρησιμοποιώντας μια θυσιαζόμενη άνοδο τιτανίου ως πηγή κατιόντων σε ένα ιωδιούχο λουτρό ακετόνης. Υπό την επίδραση των ιόντων ιωδίου το TiO_2^{2+} παρήχθη ως αποτέλεσμα της διάλυσης των μεμβρανών οξειδίου και κατόπιν της ηλεκτραπόθεσης στην κάθοδο. Το πάχος του φιλμ προσδιορίστηκε από την εφαρμοζόμενη τάση κατά την ηλεκτρόλυση [6].

4.1.3 ΟΜΑΔΑ 5

Τα φιλμ οξειδίου τανταλίου (V) και νιοβίου (V) κατασκευάστηκαν εύκολα σε λουτρό ακετόνης χρησιμοποιώντας ανόδους Ta και Nb ως πηγές μετάλλων και διαλύτη χωρίς προσθήκη μετάλλου, που περιήχε ιόντα αλογόνου ως φέροντα ηλεκτρολύτη. Τα προκύπτοντα φιλμ έπρεπε να ανοπτηθούν σε υψηλή θερμοκρασία για να πραγματοποιηθεί η κρυστάλλωση. Οι ηλεκτραποθέσεις έγιναν σε υποστρώματα από ανοξείδωτο χάλυβα που λειτουργούσαν ως αποτελεσματικό φράγμα κατά της ηλεκτρολυτικής διάβρωσης [7].

4.1.5 ΟΜΑΔΑ 8

Οι διαδικασίες αναγωγής σιδήρου (II) και νεοδυμίου (III) διερευνήθηκε στο τήγμα χλωριούχου μετάλλου - ακεταμίδης - ουρίας - NaBr - KBr στους $70^\circ C$. Το Nd - Fe θα μπορούσε να συναποτεθεί μέσω επαγωγικής συναπόθεσης και η σύνθεση της επίστρωσης ποικίλλει βάσει της γραμμομοριακής αναλογίας Nd (III) / Fe (II). Τα φιλμ Nd - Fe αποτελούνταν από νανοσωματίδια με μέγεθος 100–200 nm και το επίστρωμα ήταν άμορφο [8].

4.1.6 ΟΜΑΔΑ 10

Επίστρώσεις γαδολίνιου-κοβαλτίου ηλεκτραποτέθηκαν από το τολουολοσουλφονικό γαδολίνιο (άλας σπάνιων γαιών) διαλυμένο σε διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF). Ως φέρων ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε $(n-Bu)_4NBF_4$. Χρησιμοποιήθηκε φύλλο χαλκού ως υπόστρωμα. Τα αποτελέσματα αποκάλυψαν ότι ένα άμορφο φιλμ Gd-Co μπορεί να ληφθεί με ποτενσιοστατική ηλεκτρόλυση στο διάλυμα $CoCl_2 \cdot (p-CH_3C_6H_4SO_3)_3 Gd$ - ουρία - DMF. Η απόθεση ήταν πυκνή και ομοιογενής και το περιεχόμενο του Gd αυξήθηκε αυξανόμενου του καθοδικού δυναμικού. Η φάση κραματοποίησης Co_3Gd ήταν σταθερά προσκολλημένη στο υπόστρωμα [9]. Το μικτό σύστημα ενός τηγμένου άλατος κι ενός οργανικού διαλύτη μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρολύτης. Για παράδειγμα, κατά την προετοιμασία κάθετης μαγνητικής $Gd_x(FeCo)_y$ λεπτής μεμβράνης, με επιβολή παλμών δυναμικού, χρησιμοποιήθηκε αντίστοιχος ηλεκτρολύτης. Το σύστημα αποτελείται από τήγμα $ZnCl_2$ - $DMSO_2$ στους $70^\circ C$. Ένα υπόστρωμα Pt/Si χρησιμοποιήθηκε για την ηλεκτραπόθεση μιας λεπτής μεμβράνης $Gd_x(FeCo)_y$. Η εφαρμογή παλμών δυναμικού στον προαναφερόμενο ηλεκτρολύτη χρησιμοποιήθηκε επιτυχώς για την ηλεκτραπόθεση μαγνητικού λεπτού φιλμ $Gd_{13.3}(FeCo)_{86.7}$ [10]. Η ηλεκτρολυτική επικάλυψη κραμάτων νικελίου-βολφραμίου μελετήθηκε από διάλυμα οξικών αλάτων, δεδομένου ότι η επικάλυψη από ηλεκτρολύτη οξικού νικελίου έχει κάποια πλεονεκτήματα έναντι άλλων γνωστών ηλεκτρολυτών επιμετάλλωσης νικελίου. Ο ηλεκτρολύτης αποτελούνταν από οξικό νικέλιο, βολφραμικό νάτριο, οξικό νάτριο και σακχαρίνη. Η αύξηση σε συγκέντρωση βολφραμίου (VI) στον ηλεκτρολύτη οδήγησε σε ρηγάτωση της επικάλυψης, αλλά σε βελτιωμένη λαμπρότητα. Παρουσία σακχαρίνης

στον ηλεκτρολύτη οδήγησε σε μείωση των εσωτερικών τάσεων στην κραματοποιημένη επικάλυψη [11].

4.1.7 ΟΜΑΔΑ 12

Λουτρά μεθανόλης, ακετονιτριλίου και ανθρακικού προπυλενίου έχουν χρησιμοποιηθεί για την ηλεκτραπόθεση τελλουριούχου ψευδαργύρου. Τα διαλύματα περιείχαν τους έναν από τους προαναφερθέντες οργανικούς διαλύτες κάθε φορά κι επίσης TeCl_4 , ZnCl_2 , NaClO_4 ως φέροντες ηλεκτρολύτες. Το ανθρακικό προπυλένιο χρησιμοποιήθηκε με επιτυχία κι αποδείχθηκε ένας αποτελεσματικός απρωτικός οργανικός διαλύτης. Η ηλεκτραπόθεση του Zn (UPD = Under Potential Deposition) επιτεύχθηκε μόνο σε λουτρά ακετονιτριλίου και ανθρακικού προπυλενίου. Δεν μπορούν να ληφθούν λεπτά κρυσταλλικά φιλμ από μεθανόλη ή ακετονιτρίλιο. Τα φιλμ που λαμβάνονται από λουτρό ανθρακικού προπυλενίου έδειξε στοιχειομετρική αναλογία ZnTe [12]. Ταινίες CdS παρασκευάστηκαν από έναν μη υδατικό διαλύτη χρησιμοποιώντας την τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, CdSO_4 και EDTA διαλύθηκαν σε αιθυλενογλυκόλη (EG). Διαπιστώθηκε πως η ποιότητα των αποθέσεων είναι ανεξάρτητη από τις συγκεντρώσεις ιόντων θείου και καδμίου, αλλά τα χαρακτηριστικά ηλεκτραπόθεσης εξαρτώνται από τη θερμοκρασία του λουτρού. Γενικά η αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε σε αύξηση του μεγέθους των κόκκων [13].

4.1.8 ΟΜΑΔΑ 13

Το αλουμίνιο ηλεκτραποτέθηκε από διάφορους αρωματικούς διαλύτες. Τα διαλύματα βρωμιούχου αργιλίου σε διαλύτες όπως το βενζόλιο, τολουόλιο, ρ-ξυλένιο και αιθυλοβενζόλιο διερευνήθηκαν. Η ιδέα για τη συγκεκριμένη ηλεκτραπόθεση ήταν η ανάπτυξη μια τεχνολογικής γραμμής ηλεκτραπόθεσης εξαρτημάτων. Ανακαλύφθηκε ότι το αλουμίνιο δεν δύναται να ηλεκτραποτεθεί από διάλυμα βενζολίου. Από διάλυμα τολουολίου το Al ηλεκτραποτέθηκε με τη μορφή μεμονωμένων κρυστάλλων. Επιτεύχθηκαν επιστρώσεις αλουμινίου υψηλής ποιότητας από ηλεκτρολύτες ξυλόλης (xylene), αιθυλοβενζολίου και ξυλόλης-δουρενίου (xylene-durene). Το κύριο μειονέκτημα της χρησιμοποίησης οργανικών διαλυμάτων ήταν η δημιουργία ριζών αλκυλίων με μήκος αλυσίδας τεσσάρων ή και περισσοτέρων ατόμων άνθρακα που εμπόδιζε τη δημιουργία ηλεκτροδραστικών ειδών [14]. Επίσης, επικαλύψεις αλουμινίου με ισχυρή πρόσφυση ηλεκτραποτέθηκαν σε διάφορα κράματα αλουμινίου, κράματα τιτανίου και χαλκού καθώς και χάλυβα, από λουτρά AlCl_3 - LiAlH_4 - διαιθυλαιθέρα (τα επονομαζόμενα και λουτρά NBS). Αυτά τα λουτρά είχαν ορισμένα μειονεκτήματα όπως υψηλή ευφλεκτότητα, διακύμανση της σύνθεσης και περιορισμένη διάρκεια ζωής. Ένα άλλο λουτρό που χρησιμοποιήθηκε για την ηλεκτραπόθεση του Al ήταν το λουτρό THF-βενζολίου- AlCl_3 - LiAlH_4 . Οι αποθέσεις που παρήχθησαν ήταν ικανοποιητικές. Διαλύτες σε μη συμπλοκοποιημένους ηλεκτρολύτες AlBr_3 (βρωμιούχα λουτρά) που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλιο, μείγματα και παράγωγά τους. Η διάρκεια ζωής του λουτρού ήταν επίσης εξαιρετική (1 έτος λειτουργίας με αμετάβλητη σύνθεση). Οργανικές ενώσεις αργιλίου, όπως διαλύματα αλκυλαργιλίου και τεταρτοταγούς αμμωνίου σε αρωματικούς διαλύτες, δημιούργησαν κατάλληλους ηλεκτρολύτες για εξευγενισμό του Al [15]. Η καθοδική και ανοδική συμπεριφορά του αλουμινίου μελετήθηκε εκ νέου σε ηλεκτρολύτη AlCl_3 / DMSO_2 στους 130 °C. Η αντίδραση μεταξύ του Al και του ηλεκτρολύτη είχε οδηγήσει στο σχηματισμό ενός στρώματος παθητικοποίησης με συσσώρευση των προϊόντων διάβρωσης στην μεταλλική επιφάνεια.

Σε αυτήν την περιοχή βρέθηκαν σουλφίδια, δηλαδή η διάβρωση συνδέθηκε με την αναγωγή του DMSO_2 [16]. Διεργασίες ηλεκτραπόθεσης αλουμινίου σε ηλεκτρολύτες με βάση DMSO_2 διερευνήθηκαν εκτενώς [17]. Οι ηλεκτρολύτες $\text{AlCl}_3/\text{DMSO}_2$ ήταν πολύ σταθεροί στο θερμοκρασιακό εύρος 80-150 °C. Πυκνές, με λάμψη και καλή πρόσφυση επικαλύψεις Al ελήφθησαν σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών. Τα αποτελέσματα από πειράματα εξευγενισμού Al έδειξαν ότι το κράμα αλουμινίου θα μπορούσε να εξευγενιστεί μέσω ηλεκτρόλυσης σε 0,2:1 $\text{AlCl}_3/\text{DMSO}_2$ στους 130 °C.

4.1.9 ΟΜΑΔΑ 15

Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά των ιόντων Tm^{3+} μελετήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου σ' ένα σύστημα που αποτελείται από $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$, LiClO_4 και DMSO . Επιστρώσεις των σπάνιων γαιών και τα φιλμ κραμάτων τους προετοιμάστηκαν για πρώτη φορά με τις επιστρώσεις του κράματος Tm - Co να είναι ομοιόμορφες, καλής πρόσφυσης, συμπαγείς και να παρουσιάζουν μεταλλική λάμψη. Το μέγεθος των μεταλλικών κόκκων που αποκτήθηκαν ήταν περίπου 20nm [18].

4.2 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΑΠΟ ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ

4.2.1 ΟΜΑΔΑ 2

Ο NuLi κι οι συνεργάτες του ανέφεραν για πρώτη φορά την ηλεκτραπόθεση μαγνησίου και ερεύνησαν τη διάλυση του $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ στο ιοντικό υγρό BMIMBF_4 σε θερμοκρασία δωματίου. Επιβεβαιώθηκε η ηλεκτραπόθεση μαγνησίου κι οι αποθέσεις ήταν πυκνές. Επίσης, η ηλεκτραπόθεση μαγνησίου σε υπόστρωμα αργύρου σε διάλυμα BMIMBF_4 και $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ εξετάστηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Η πορώδης απόθεση μαγνησίου έγινε συμπαγής και κρυσταλλική και το ηλεκτραποτεθημένο Mg μπορούσε να αναδιαλυτοποιηθεί πλήρως ηλεκτροχημικά, αφήνοντας μια καθαρό και χωρίς επίστρωμα επιφάνεια. Πυραμιδικές αποθέσεις μαγνησίου σε μικρό μέγεθος σχηματίστηκαν [19-21].



4.2.2 ΟΜΑΔΑ 3

Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του ουρανίου στο 1-βουτύλο-3-χλωριούχο μεθυλιμιδαζόλιο (BMIC) μελετήθηκε σε ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα σε θερμοκρασιακό εύρος 70-100 °C. Το UO_2 αποτέθηκε στο ηλεκτρόδιο, ενώ και ποσότητα ηλεκτρολύτη παγιδεύτηκε κατά τη διάρκεια της ηλεκτραπόθεσης [22]. Στο [23] η ηλεκτραπόθεση λανθανίου σε συνθήκες περιβάλλοντος, χρησιμοποιώντας το ιοντικό υγρό OMPTf_2N , αναφέρθηκε για πρώτη φορά.

4.2.3 ΟΜΑΔΑ 4

Το τιτάνιο ηλεκτραποτέθηκε από TiCl_4 -1-μεθυλ-3-βουτυλιμιδαζόλιο δις-τριφθορομεθυλοσουλφονιμίδιο σε θερμοκρασία δωματίου στο υπόστρωμα Au (1 1 1). Ένα πυκνό στρώμα τρισδιάστατων κρυστάλλων Ti σχηματίστηκαν, με πάχος 1-2 nm. Παρατηρήθηκε επίσης η δημιουργία στην επιφάνεια κράματος σύστασης Au-Ti [24]. Η

ηλεκτροχημική παραγωγή κραμάτων Ti – Al διερευνήθηκε με χρήση του χλωριούχου ηλεκτρόλυτη $TiCl_4 - AlCl_3$ -1-βουτύλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε διάφορες θερμοκρασίες μεταξύ 70 και 125 ± 3 °C και σε διάφορες τάσεις κελιού μεταξύ 1,5 και 3,0 V. Η βέλτιστη συνθήκη για την παραγωγή λεπτότερων σωματιδίων και υψηλής περιεκτικότητας Ti σε κράματα Ti-Al αποκτήθηκαν για εφαρμοζόμενες τάσεις 1,5-2,0 V και η θερμοκρασία κυμαινόταν από 70 έως 100 °C. Η χαμηλή απόδοση ρεύματος οφείλεται στο σχηματισμό ενός παθητικού στρώματος $TiCl_3$ στα ηλεκτρόδια, που επιβραδύνει την κινητική των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων και μειώνει την πυκνότητα ρεύματος της καθόδου [25].

4.2.5 ΟΜΑΔΑ 5

Η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση του τανταλίου σε κράμα NiTi στο ιοντικό υγρό $BMPTf_2N$, διερευνήθηκε. Συνεκτικά, πυκνά και ομοιόμορφα στρώματα του Ta, πάχους περίπου 500 nm, αποδείχτηκε πως μπορούν να ηλεκτραποτίθενται στους 200 °C. Το επικαλυμμένο δείγμα έδειξε καλύτερη ανθεκτικότητα στη διάβρωση από το αντίστοιχο δίχως επικάλυψη [26]. Η βελτιστοποίηση της διαδικασίας ηλεκτραπόθεσης τανταλίου στο ιοντικό υγρό επέτρεψε την επίτευξη ενός συνεκτικού, ομοιογενούς και προστατευτικού φιλμ τανταλίου οξειδωμένου στην επιφάνειά του (Ta_2O_5) [27]. Η αναγωγή του TaF_5 στο Au (1 1 1) και σε πολυκρυσταλλικά υποστρώματα χρυσού διερευνήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου στο ιοντικό υγρό $[Py_{1,4}] TFSA$. Προσπάθειες για απόθεση στρώματος τανταλίου πάχους μικρομέτρων σε θερμοκρασία δωματίου απέτυχαν, πιθανώς εξαιτίας λόγων κινητικής φύσεως [28].

4.2.6 ΟΜΑΔΑ 7

Η ηλεκτροχημεία του μαγγανίου στο υδρόφοβο ιοντικό υγρό, $BMPTf_2N$ μελετήθηκε. Παρασκευάστηκαν επιστρώματα μαγγανίου με ηλεκτραπόθεση σε διάφορα υποστρώματα. Τα επιστρώματα Mn ήταν άμορφα [29]. Ψευδάργυρος, μαγγάνιο και κράματα ψευδάργυρου-μαγγανίου ηλεκτραποτέθηκαν από την υδρόφοβο ιοντικό υγρό τρι-βουτυλομεθυλαμμώνιο δις-τριφθορομεθανιμίδιο ($Bu_3MNTFSI$). Τα ιόντα Zn (II) και Mn (II) εισήχθησαν στο ιοντικό υγρό μέσω ανοδικής διάλυσης μεταλλικών ηλεκτροδίων. Οι αποθέσεις Zn ήταν πολύ σταθερές και εμφανίσαν καλή πρόσφυση [30].

4.2.7 ΟΜΑΔΑ 8

Η πρώτη διερεύνηση της ηλεκτραπόθεσης ρουθηνίου σε Au (1 1 1) από το ιοντικό υγρό, $BmimDCA$ (1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide), το οποίο εμφανίζει επαρκή ικανότητα διάλυσης του $RuCl_3$ σε θερμοκρασία δωματίου, αναφέρθηκε βιβλιογραφικά [31]. Επίσης η ηλεκτροχημική απόθεση του ρουθηνίου σε πυρίτιο τύπου-n από ιοντικό υγρό αναφέρθηκε για πρώτη φορά [32]. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε με διάλυση χλωριούχο ρουθίνιο (III) στο ιοντικό υγρό εξαφθοροφωσφορικό 1-βουτύλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο ($BMIPF_6$) σε θερμοκρασία δωματίου στους 90 °C. Μεταλλικά φιλμ Ru αποτέθηκαν με επιτυχία.

4.2.8 ΟΜΑΔΑ 9

Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του χλωριούχου ροδίου (III) στο BMIC μελετήθηκε σε ένα ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα (GC) σε θερμοκρασίες 70–100 °C. Η ηλεκτρονική του ροδίου είχε ως αποτέλεσμα την απόθεση μεταλλικού ροδίου [33]. Η ηλεκτροχημική κρυστάλλωση του κοβαλτίου και κραμάτων του (που περιέχουν Ni) με Al διερευνήθηκαν

σε AlCl_3 – BMIC και BMIMPF_6 ιοντικά υγρά [34]. Η ηλεκτραπόθεση κραμάτων κοβαλτίου και ψευδαργύρου-κοβαλτίου σε νικέλιο, βολφράμιο, χαλκό και ηλεκτρόδια υαλώδους άνθρακα εξετάστηκε σε τήγμα γραμμομοριακής αναλογίας 40-60 mol% χλωριούχο ψευδάργυρο – EMIC, που περιείχε κοβάλτιο (II), στους 80 °C. Η περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο των κραμάτων Zn-Co βρέθηκε ότι διαφέρει μη γραμμικά με το δυναμικό ηλεκτραπόθεσης. Οι αποθέσεις Zn-Co με χαμηλή περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο ήταν άμορφες και η κρυσταλλική φύση των αποθέσεων Zn-Co αυξάνεται αυξανόμενου του περιεχομένου σε ψευδάργυρο των αποθέσεων. Η προσθήκη ανθρακικού προπυλενίου στο τήγμα ελάττωσε τη θερμοκρασία τήξης του διαλύματος και επέτρεψε την εκτέλεση της ηλεκτραπόθεσης σε χαμηλότερη θερμοκρασία (40 °C) [35]. Απόθεση κράματος Co-Zn λαμβάνεται από ηλεκτρολύτη τηγμένου άλατος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος στο σύστημα CoCl_2 - ZnCl_2 -1- χλωριούχο βουτυλοπυριδίνιο (BPC) και από λουτρό που περιέχει οργανικό διαλύτη. Η μορφολογία και η απόδοση ρεύματος του κράματος βελτιώθηκε με προσθήκη οργανικού διαλύτη, ανθρακικό προπυλένιο ή αιθυλική αλκοόλη, στο λούτρο. Η θερμοκρασία του λουτρού κατέστη εφικτό να μειωθεί από 130 σε 25 °C με την προσθήκη αυτών των οργανικών διαλυτών. Η κρυσταλλική δομή της απόθεσης του κράματος Co-Zn άλλαξε από τη δυαδική φάση Zn και μιας διαμεταλλικής ένωσης, $\text{Co}_5\text{Zn}_{21}$, σε εκείνη του Co και της διαμεταλλικής ένωσης, ως συνάρτηση του περιεχομένου Co στην απόθεση [36]. Κράματα κοβαλτίου-αλουμινίου διαφορετικής σύστασης (έως 60 % σε Al) ηλεκτραποτέθηκαν σε κάθοδο χαλκού από το AlCl_3 -BPC τήγμα κορεσμένο σε CoCl_2 , σε θερμοκρασία δωματίου. Η απόθεση ήταν λεία και παρουσίαζε επίσης μεταλλική λάμψη [37]. Ένα πορώδες ανοδικό πρότυπο αλουμίνιας συντέθηκε από ηλεκτροχημική ανοδίσωση αλουμινίου και χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη νανοσωλήνων κοβαλτίου. Οι νανοσωλήνες κοβαλτίου παρήχθησαν με απευθείας γαλβανοστατική ηλεκτραπόθεση. Τα αποτελέσματα των δοκιμών έδειξαν ότι η μέση διάμετρος των νανοσωλήνων κοβαλτίου ήταν περίπου 45 nm, δηλαδή γενικά ίδια με τη διάμετρο πόρων του πορώδους προτύπου ανοδικής αλουμίνιας, και οι νανοσωλήνες κοβαλτίου ηλεκτραποτέθηκαν από ένα μείγμα ιοντικού υγρού χλωριούχου 1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζολίου και αιθυλενογλυκόλης είχαν πιο λεία επιφάνεια και καλύτερες μαγνητικές ιδιότητες από τους νανοσωλήνες κοβαλτίου που ηλεκτραποτέθενταν από υδατικά διαλύματα. Τα ακτινοδιαγράμματα περίθλασης ακτίνων X έδειξαν ότι οι νανοσωλήνες Co που παρασκευάστηκαν από ένα μείγμα από το ιοντικό υγρό EMIC και αιθυλενογλυκόλη ήταν πολυκρυσταλλικής δομής [38].

4.2.9 ΟΜΑΔΑ 10

Η ηλεκτροχημική αναγωγή σύμπλοκων αλογονιδίων παλλαδίου εξετάστηκε σε ένα υδρόφοβο ιοντικό υγρό [BMP] Tf_2N [39]. Η ηλεκτραπόθεση κράματος Pd-Ag εξετάστηκε στο βασικό ιοντικό υγρό EMIC / BF_4 υγρό, που περιέχει Pd (II) και Ag (I), σε θερμοκρασία από 35 έως 120 °C. Η σύνθεση των κραμάτων Pd-Ag ποικίλει από το δυναμικό ηλεκτραπόθεσης και τις συγκεντρώσεις των μεταλλικών ειδών στο διάλυμα. Τα κράματα έγιναν πιο συνεκτικά με αύξηση της θερμοκρασίας έως 120 °C [40]. Τα νανοσωματίδια πλατίνας ήταν οικονομικώς πιο αποδοτικά ηλεκτραποτετημένα από ένα σταγονίδιο από το μη αναμίξιμο με νερό ιοντικό υγρό ([BMIM] $[\text{PF}_6]$) που περιείχε το εξαένυδρο μεταλλικό πρόδρομο-χλωροπλατινικό οξύ (H_2PtCl_6). Η ηλεκτραπόθεση πραγματοποιήθηκε στο υδατικό διάλυμα του KPF_6 με το H_2PtCl_6 που περιέχει σταγονίδιο ιοντικού υγρού, σε ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα. Η μέθοδος που αναφέρεται απαίτησε πολύ μικρότερη ποσότητα ιοντικού υγρού, συγκεκριμένα, μόλις 5 μl . Τα σταγονίδια του

ιοντικού υγρού θα μπορούσαν να σχηματίσουν μικρο-μέσα. Το σταγονίδιο ιοντικού υγρού-μη αναμίξιμο με το νερό (το μικρο-μέσο) ήταν επίσης κατάλληλο για την οικονομικά αποδοτική ηλεκτροπόθεση διμεταλλικών νανοσωματιδίων, όπως Pt - Ru [41]. Η ηλεκτροπόθεση του Pt-Zn από ένα όξινο κατά Lewis ιοντικό υγρό 40-60 mol% χλωριούχο ψευδάργυρο - EMIC, που περιέχει το $PtCl_2$, διερευνήθηκε στους 90 °C. Η απόθεση Pt - Zn ήταν άμορφη ή νανοκρυσταλλική και το σχηματισμένο φιλμ ήταν πυκνό και συμπαγές. Η σύνθεση και η μορφολογία των ηλεκτροποθέσεων Pt-Zn ποικίλει από το δυναμικό ηλεκτροπόθεσης και τη συγκέντρωση Pt (II) [42]. Συναπόθεση κράματος παλλαδίου-ινδίου από ένα πλούσιο σε χλωριόντα ιοντικό υγρό EMIC / $[BF_4]$, μελετήθηκε στους 120 °C [43]. Η ηλεκτροπόθεση νικελίου και του κράματος νικελίου-ψευδαργύρου εξετάστηκε σε ηλεκτρόδιο πολυκρυσταλλικού βολφραμίου σε τηγμένο άλας χλωριούχου ψευδαργύρου - EMIC. Πυκνές και συμπαγείς ηλεκτροποθέσεις νικελίου μπόρεσαν να παραχθούν με καλή συνεκτικότητα με έλεγχο του δυναμικού ηλεκτροπόθεσης. Η παρουσία κρυσταλλικών αποθέσεων νικελίου ανιχνεύθηκε. Η ηλεκτροπόθεση των κραμάτων Ni-Zn επιτεύχθηκε μέσω της ηλεκτροπόθεσης ψευδαργύρου σε απόθεση νικελίου. Η σύνθεση των ηλεκτροποθέσεων και οι φάσεις των κραμάτων νικελίου-ψευδαργύρου εξαρτώνται από το δυναμικό ηλεκτροπόθεσης. Για τα κράματα Ni-Zn που προετοιμάστηκαν από UPD (Under Potential Deposition) ηλεκτροπόθεση Zn σε Ni, η περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο στο Ni - Zn ήταν πάντα μικρότερη από 50%. Τα αποτελέσματα αποκάλυψαν ότι το UPD είναι μια ενδιαφέρουσα επιλογή για ηλεκτροχημική παρασκευή κραμάτων Ni - Zn [44]. Η συμπεριφορά ηλεκτροπόθεσης του νικελίου διερευνήθηκε σε ηλεκτρόδια υαλώδους άνθρακα και πολυκρυσταλλικού χαλκού στο EMIM-DCA ιοντικό υγρό σε θερμοκρασία δωματίου. Οι εικόνες SEM των αποθέσεων νικελίου έδειξαν ότι η μορφολογία των ηλεκτροποθέσεων νικελίου εξαρτώνται από το δυναμικό ηλεκτροπόθεσης. Η κρυσταλλική φύση των αποθέσεων νικελίου αποκαλύφθηκε από τα αποτελέσματα φασματοσκοπίας περίθλασης ακτινών X [45].

4.2.10 ΟΜΑΔΑ 11

Η απόθεση νανοσωλήνων αργύρου σε ένα εμπορικό πυρηνικό εκμαγείο με χαραγμένο πολυανθρακικό πρότυπο από το ιοντικό υγρό $[BMIM][PF_6]$ μελετήθηκε. Οι νανοσωλήνες είχαν πολύ υψηλό λόγο διαστάσεων με μέση διάμετρο 80 nm και μήκος 5 μm [46]. Η αναγωγή του Ag^+ σε Ag^0 έχει μελετηθεί ηλεκτροχημικά σε ηλεκτρόδια υαλώδους άνθρακα χρησιμοποιώντας τις τεχνικές κυκλικής βολταμετρίας και χρονοαμπερομετρίας. Το Ag^+ είναι γνωστό ότι ανάγεται χημικά με σχηματισμό νανοσωματιδίων Ag^0 από είδη ενυπάρχοντα στο «αποστάξιμο» ιοντικό υγρό σε θερμοκρασία δωματίου, DIMCARB (συντίθεται από Me_2NH και CO_2 σε αναλογία 1,8: 1). Μια συμπαγής επίστρωση Ag αποτέθηκε σε υαλώδη άνθρακα παρουσία νανοσωματιδίων [47]. Τα νανοσωματίδια αργύρου και χρυσού παρήχθησαν κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης υγρών κρυστάλλων ιμιδαζολίου που περιέχουν dicyanoargentate (I) και ανιόντα dicyanoaurate (I) Τα σωματίδια χρυσού ήταν νανοσωματίδια, συσσωματωμένα σε σφαίρες ή πολυσφαιρικά σχήματα (100 nm). Η ηλεκτροπόθεση του αργύρου οδήγησε στο σχηματισμό εξαγωγικών δομών [48]. Η ηλεκτροπόθεση του χαλκού σε $[BMP]Tf_2N$ μελετήθηκε σε διάφορες θερμοκρασίες. Νανοκρυσταλλικός χαλκός παράχθηκε σε αυτό το ιοντικό υγρό σε θερμοκρασία δωματίου [49].

4.2.11 ΟΜΑΔΑ 12

Ιοντικά υγρά χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρολύτες για ηλεκτροαπόθεση μετάλλων στο Mg και σε κράματά του. Βρέθηκε ότι το μίγμα ChCl_2 : 2 ουρίας είναι το καταλληλότερο υγρό για επιτυχημένη ηλεκτροαπόθεση. Λεία, συνεκτικά και περισσότερο ανθεκτικά στη διάβρωση επιστρώματα Zn παράχθηκαν [50]. Επίσης, κρυσταλλικές ηλεκτραποθέσεις Zn μπόρεσαν να παρασκευαστούν από διάφορα όξινα ZnCl_2 – EMIC ιοντικά υγρά με σωστό έλεγχο της θερμοκρασίας και του δυναμικού ηλεκτραπόθεσης [51]. Ο Zn μπορεί επίσης να παρουσιάζει νανοδομή σε επιφάνειες Au (1 1 1) σε [BMIM] [BF₄]. Μοτίβα με νανουσσωματώματα Zn και μεγάλης κλίμακας συστοιχίες νανουσσωμάτων Zn λήφθησαν και περιγράφηκαν στη βιβλιογραφία [52]. Η ηλεκτρολυτική απόθεση Zn, Sn και κραμάτων Zn-Sn από διάλυμα με χλωριούχα άλατα μετάλλων σε ουρία και αιθυλενογλυκόλη / choline chloride (χλωριούχο χολίνη) ερευνήθηκε με βάση τα ιοντικά υγρά. Ο ψευδάργυρος κι ο κασσίτερος μπορούν να ηλεκτραποτίθενται σε ηλεκτρόδια μεμονωμένα ή ως κράματα από αυτά τα ιοντικά υγρά. Η μορφολογία κι η σύνθεση του κράματος μπορεί να αλλάξει με ορθολογική επιλογή του ιοντικού υγρού [53]. Η ηλεκτροκρυστάλλωση του ημιαγωγού ZnSb επίσης μελετήθηκε στη διεπαφάνεια ιοντικού υγρού / Au (1 1 1), χρησιμοποιώντας ZnCl_2 – [C₄mim] + Cl₂ (χλωρίδιο 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου), σε 50 °C. Μια ομοιογενής κατανομή των σφαιρικών συσσωματωμάτων ZnSb εντοπίστηκε με διάμετρο έως 15nm [54]. Η ηλεκτραπόθεση ψευδάργυρου μελετήθηκε σε υποστρώματα GC και νικελίου 50-50 mol% χλωριούχου ψευδάργυρου - τηγμένου άλατος EMIC. Η ποιότητα των αποθέσεων του ψευδαργύρου αυξήθηκαν σημαντικά με την προσθήκη ανθρακικού προπυλενίου ως συνδιαλύτη. Οι αποθέσεις που παράγονται από τα ηλεκτρολυτικά λουτρά με υψηλότερες συγκεντρώσεις ανθρακικού προπυλενίου ή υψηλότερες θερμοκρασίες εμφάνισαν μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων. Μαζικές και με έντονη πρόσφυση στο υπόστρωμα νικελίου αποθέσεις ψευδάργυρου παρασκευάστηκαν σε αυτό το μέσο [55]. Η ηλεκτραπόθεση του κράματος Zn – Ni από τα τηγμένα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος άλατα ZnCl_2 – NiCl_2 – EMIC και ZnCl_2 – NiCl_2 – EMIC – αιθυλική αλκοόλη διερευνήθηκε. Το περιεχόμενο Ni στις αποθέσεις μπορούσε να κυμαίνεται από 12,3 σε 98,6 mol% αλλάζοντας τη σύνθεση του λουτρού, θερμοκρασία και πυκνότητες ρεύματος. Ο σχηματισμός άμορφης δομής στην απόθεση νικελίου με περιεχόμενο που κυμαίνεται από 40 έως 70 mol% επιβεβαιώθηκε [56]. Η ηλεκτροχημική απόθεση του Cd – Te από ένα βασικό ιοντικό υγρό EMIC / [BF₄] εξετάστηκε σε εύρος θερμοκρασίας 80-140 °C. Οι ηλεκτραποθέσεις Cd – Te θα μπορούσαν να έχουν παραχθεί από το UPD του Cd στο Te που έχει αποτεθεί. Για την προετοιμασία συναποθέσεων CdTe απαιτήθηκε περίσσεια ποσότητας Cd (II). Το πολυκρυσταλλικό CdTe σχηματίστηκε μέσω απευθείας ηλεκτραπόθεσης χωρίς επακόλουθη ανόπτηση [57].

4.2.12 ΟΜΑΔΑ 13

Νανοκρυσταλλικό αλουμίνιο ηλεκτραποτέθηκε χωρίς τυχόν πρόσθετα στο [BMP] Tf₂N κορεσμένο με άλας AlCl₃. Η ηλεκτραπόθεση του Al μελετήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου σε υπόστρωμα χρυσού. Οι αποκτηθείσες αποθέσεις ήταν ομοιόμορφες, πυκνές, λαμπερές και προσκολλημένες στο υπόστρωμα, με κρυσταλλίτες σε κλίμακα νανοδομής. Στους 100 °C η ποιότητα της απόθεσης ήταν καλύτερη με μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών 34nm [58]. Ένα πυκνό και συνεκτικό στρώμα Al ηλεκτραποτέθηκε επίσης σε κράμα Mg στο ιοντικό υγρό AlCl₃ – EMIC στους 25 °C. Το προστατευτικό στρώμα Al μείωσε το ρυθμό διάβρωσης του κράματος Mg [59]. Στον ίδιο ηλεκτρολύτη μελετήθηκε η ηλεκτραπόθεση και η επιφανειακή μορφολογία Al σε ηλεκτρόδια W και Al από τον Jiang και συναδέλφους

του. Οι ηλεκτραποθέσεις που λαμβάνονται και στα δύο ηλεκτρόδια είναι πυκνές, συνεχείς και καλά προσκολλημένες. Πυκνές αποθέσεις Al ελήφθησαν επίσης σε υπόστρωμα Al χρησιμοποιώντας γαλβανοστατική ηλεκτραπόθεση [60]. Η ηλεκτρολυτική επίστρωση από αλουμίνιο σε χάλυβα στην πρώτη γενιά ιοντικών υγρών EMIC-AlCl₃ διερευνήθηκε. Η προκατεργασία των υποστρωμάτων έπαιξε βασικό ρόλο στην πρόσφυση της επίστρωσης. Η επικάλυψη από αλουμίνιο κατασκευασμένη σε συμβατικά προκατεργασμένο χάλυβα ήταν υψηλής ποιότητας αλλά δεν επέδειξε καλή προσκόλληση στο υπόστρωμα. Οι συγγραφείς έχουν βρει ότι η *in situ* ηλεκτροχημική διέγερση του υποστρώματος με ανοδική πόλωση πριν την ηλεκτραπόθεση οδήγησε σε καλά προσκολλημένες επικαλύψεις Al με καλή αντοχή σε μηχανική απόξεση. Αυτό οφειλόταν στη διάλυση του προσχηματισμένου στρώματος οξειδίου του σιδήρου και την επαναπόθεση σιδήρου ή σχηματισμό ενός κράματος Fe - Al που είχε ως αποτέλεσμα την εξαιρετική πρόσφυση [61]. Ηλεκτροαπόθεση Al σε AlCl₃ -TMPAC πραγματοποιήθηκε σε W και Al ηλεκτρόδια. Πυκνές αποθέσεις από αλουμίνιο ελήφθησαν και στα δύο υποστρώματα [62]. Ηλεκτροαπόθεση νανοκλίμακας Al σε υποστρώματα Si (1 1 1):H διερευνήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, χρησιμοποιώντας το AlCl₃- [C₄mim]⁺Cl⁻ ιοντικό υγρό. Η μαζική ηλεκτραπόθεση Al εμφάνισε χαρακτηριστικά παρόμοια με τις αποθέσεις Al σε μεταλλικά υποστρώματα, για παράδειγμα Au (111) [63]. Η ανακύκλωση σύνθετου μεταλλικού αλουμινίου μέσω ηλεκτρόλυσης στο ίδιο ιοντικό υγρό εξετάστηκε στους 103 °C. Καθαρό αλουμίνιο αποτέθηκε σε ηλεκτρόδιο χαλκού. Η μικροδομή της απόθεσης κυμαινόταν από γραμμική έως σφαιρική [64]. Η ηλεκτραπόθεση του Al σε τρία διαφορετικά υδατοσταθερά και σταθερά στον αέρα ιοντικά υγρά, [BMP] Tf₂N, [EMIM] Tf₂N και trihexyl-tetradecylphosphoniumbis (P_{14,6,6,6} Tf₂N), μελετήθηκε. Νανοκρυσταλλικό Al μπορεί να αποτεθεί σε [BMP] Tf₂N κορεσμένο σε AlCl₃. Οι απαθέσεις που αποκτήθηκαν ήταν ομοιόμορφες, πυκνές, λαμπερές και προσκολλημένες, με πολύ λεπτούς κρυσταλλίτες σε μέγεθος νανόμετρων. Αδρομερή σωματίδια αλουμινίου κυβικού σχήματος στην κλίμακα μικρόμετρων λήφθηκαν στο [EMIM] Tf₂N. Σε αυτό το ιοντικό υγρό το μέγεθος των σωματιδίων αυξήθηκε με τη θερμοκρασία. Μία πολύ λεπτή, μεμβράνη Al που μοιάζει με καθρέφτη και περιέχει πολύ λεπτούς κρυσταλλίτες περίπου 20nm ελήφθη σε P_{14,6,6,6} Tf₂N σε θερμοκρασία δωματίου [65]. Al και κράματα Al/Pt ηλεκτραποτίθενται θερμοκρασία δωματίου από AlCl₃ και από το ιοντικό υγρό (BTMAC) σε ηλεκτρόδια Pt, Al και Fe. Ομοιόμορφο, συγκολλητικό, χωρίς ρωγμές αλουμίνιο παρήχθη. Η συναπόθεση του Al με Pt μελετήθηκε επίσης [66]. Η προστατευτική δράση λεπτών ηλεκτρολυτικών στρωμάτων αλουμινίου μελετήθηκε σε χάλυβα. Οι επικαλύψεις ελήφθησαν ηλεκτρολυτικά, σε θερμοκρασία δωματίου, από το ιοντικό υγρό [BMIM] Al₂Cl₇. Επιστρώσεις διαφορετικού πάχους, ελήφθησαν από 10 έως 40 nm. Βρέθηκε ότι τα στρώματα αλουμινίου που ηλεκτραποτίθενται από ιοντικά υγρά προστατεύουν σημαντικά το υπόστρωμα από τη γενική διάβρωση και αυτή η δράση αυξήθηκε με το πάχος της επικάλυψης. Εμφανίζονται ήδη τα τρέχοντα αποτελέσματα της δυνατότητας χρήσης ιοντικών υγρών ως ηλεκτροχημικών μέσων για επιστρώσεις βιομηχανικής σημασίας [67]. Επίσης η γαλβανοστατική πόλωση χρησιμοποιήθηκε για την ηλεκτραπόθεση αλουμινίου σε χάλυβα σε AlCl₃/[Bmim]Cl ιοντικό υγρό σε διάφορες θερμοκρασίες (581-601 °C). Επίδραση των διακυμάνσεων στην πυκνότητα ρεύματος και τη θερμοκρασία στην μορφολογία της αποτιθέμενης επιφάνειας και οι κρυσταλλικοί προσανατολισμοί μελετήθηκαν συστηματικά. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η πυκνότητα ρεύματος προκαλεί σίγουρα μεταβολές στη μορφολογία και τη μικροδομή της απόθεσης, κι ο τύπος της μικροδομής των αποθέσεων αλλάζει γρήγορα ως συνάρτηση της

θερμοκρασίας, ειδικά σε υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος. Διαπιστώθηκε ότι όλες οι ηλεκτραποθέσεις παρουσίασαν κυρίως τον (2 0 0) κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό [68]. Η ηλεκτραπόθεση κραμάτων AlIn, AlSb και AlInSb εξετάστηκαν σε περιστροφικό ηλεκτρόδιο χαλκού στο όξινο κατά Lewis ιοντικό υγρό χλωριούχο αργίλιο και χλωριούχο -1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο σε θερμοκρασία δωματίου. Η συμπεριφορά της μερικής πυκνότητας ρεύματος για In και Sb που παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ηλεκτραπόθεσης έδειξε ότι με υψηλότερης πυκνότητας ρεύματος μια φάση πλούσια σε In και Sb αποτέθηκε παράλληλα με τα τριμερή κράματα $Al_xIn_ySb_{100-x-y}$ [69]. Η ηλεκτραπόθεση των Al, Mn, Ni, Zn, Sn και Cu πραγματοποιήθηκε με επιτυχία στα ιοντικά υγρά (ILs) που αποτελούνται από κατιόντα 1-μεθυλ-3-αλκυλιμιδαζολίου ή N-μεθυλ-N-αλκυλοπυρρολιδινίου με -DCA ανιόντα. Τα EMIDCA, (BMI-DCA) και BMP-DCA ιοντικά υγρά χρησιμοποιήθηκαν. Η ικανότητα ηλεκτραπόθεσης Al από το BMP-DCA ιοντικό υγρό είναι σημαντική γιατί σύμφωνα με τα προηγούμενα δεδομένα της βιβλιογραφίας το αλουμίνιο μπορεί να ηλεκτραποτίθεται σχεδόν αποκλειστικά από τα εξαιρετικά ευαίσθητα στο νερό κι όξινα κατά Lewis χλωροαργιλικά ιοντικά υγρά και τα υδατοσταθερά με βάση το TFSA ιοντικά υγρά. Στην αναφερόμενη εργασία, εξετάστηκε το EMI-DCA για ηλεκτραπόθεση διαφόρων μετάλλων, συμπεριλαμβανομένων των Sn, Zn, Ni και Cu. Βρέθηκε ότι τα $SnCl_2$, $ZnCl_2$, $NiCl_2$ και $CuCl$ διαλύονται εύκολα στο EMI-DCA. Ενώ τα Ni και Zn δεν μπορούσαν να ηλεκτραποτεθούν από τα περισσότερα βασικά ή ουδέτερα κατά Lewis ιοντικά υγρά που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, μπορούν να ληφθούν από τα βασισμένα σε DCA ιοντικά υγρά. Επιπλέον, η ικανότητα να ηλεκτραποτίθενται δραστικά μέταλλα όπως τα Al και Mn είναι μεγάλης σημασίας [70]. Η ηλεκτραπόθεση του ινδίου και του χαλκού σε BMPTFSI μελετήθηκε σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Το νανοκρυσταλλικό In με μέγεθος κόκκων μεταξύ 100 και 200 nm σχηματίστηκε σε θερμοκρασία δωματίου [49]. Απόθεση αλουμινίου σε ηλεκτρόδια βολφραμίου πραγματοποιήθηκε σε τήγμα σε θερμοκρασία δωματίου άλατος, $AlCl_3$ -TMPAC. Η απόθεση Al με τη μορφή πολλών μονοστιβάδων, παρατηρήθηκε [71]. Οι διεπιφανειακές αντιδράσεις του Mo - Si - B με τις Al - Si μεταλλικές επικαλύψεις κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας για επίτευξη υψηλών θερμοκρασιών αντιδιαβρωτικών επιστρωμάτων μουλίτη για προηγμένα υλικά στροβίλων μελετήθηκαν στην αναφορά [72].

4.2.13 ΟΜΑΔΑ 14

Η ηλεκτραπόθεση του γερμανίου σε Au (1 1 1) και Si (1 1 1): Η διερευνήθηκε σε $AlCl_3$ - BMIC και [BMIM] $[PF_6]$. Εξαιρετικά λεπτά φιλμ Ge με ποικίλο πάχος ελήφθησαν σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες [34]. Η ηλεκτροχημική αντίδραση του Sn (II)/Sn διερευνήθηκε σε ιοντικό υγρό BMPTFSI σε θερμοκρασία δωματίου στους 25 °C. Η ηλεκτραπόθεση του Sn σε υπόστρωμα Cu ήταν εφικτή σε BMPTFSI που περιείχε Sn (II). Η μορφολογία του αποτιθέμενου κασσίτερου ήταν λεία και πυκνή στην όψη. Η οξειδωση των Sn (II) σε Sn (IV) δεν παρατηρήθηκε [73].

4.2.14 ΟΜΑΔΑ 15

Η ηλεκτραπόθεση του αντιμονίου πραγματοποιήθηκε σε ηλεκτρόδια υαλώδους άνθρακα (GC) και νικελίου σε βασικό EMIC/ $[BF_4]$ ιοντικό υγρό. Πυκνές αποθέσεις λαμβάνονται εντός θερμοκρασιακού εύρους απόθεσης μεταξύ 30 και 120 °C. Οι αποθέσεις που ελήφθησαν στους 30 °C είχαν οζώδη εμφάνιση, λαμβάνοντας υπόψη ότι εκείνες που λαμβάνονται μεταξύ 80 και 120 °C αποτελούνται από λεπτούς πολυγωνικούς

κρυστάλλους. Το γεγονός ότι μπορούν να ληφθούν καλές αποθέσεις Sb σε αυτό το ιοντικό υγρό συνιστά σοβαρή ένδειξη ότι τέτοια υγρά μπορεί να είναι χρήσιμα για την απόθεση ημιαγωγών InSb [74]. Η ηλεκτραπόθεση του βισμούθιου στο Au (1 1 1) σε ένα όξινο ιοντικό υγρό χλωρο-αργιλικό ιοντικό υγρό, διερευνήθηκε στο χλωριούχο άλας του 1-μεθυλ-3-βουτυλιμιδαζολίου και το χλωριούχο αργίλιο. Ελήφθησαν διαφορετικές μορφολογίες των κρυστάλλων Bi: βελονοειδείς δομές και υπέρλεπτα φιλμ Bi [75]. Η απόθεση των πρόδρομων των κραμάτων υπεραγωγών (Bi – Sr – Ca – Cu) μελετήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου σε τήγμα άλατος με βάση το σύστημα EMIC – AlCl₃ στους 120 °C. Pt, Al, Ti, Cu και Ag χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα για απόθεση του κράματος και το Al βρέθηκε να είναι το καλύτερο υπόστρωμα για απόθεση μεταλλικών κραμάτων αλκαλικών γαιών. Οι συνθέσεις των ηλεκτροποθέσεων ήταν σε αγαστή συμφωνία με τις γραμμομοριακές αναλογίες των πρόδρομων ενώσεων του κράματος του υπεραγωγού Bi – Sr – Ca – Cu [76].

5. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Στην ενότητα αποτίμησης της ηλεκτροχημικής σταθερότητας των ιοντικών υγρών τα ιοντικά υγρά EmimHSO₄ παρασκευάστηκε από την Sigma Aldrich. Τα ιοντικά υγρά EmimBF₄, EmimTFSI, Me₃NBuTFSI, MTOATFSI, P₂₂₅TFSI, BMPTFSI παρασκευάστηκαν από την Solvionic, ενώ τα BMPDCA και BMPTCM παρασκευάστηκαν από την Iolitec. Στις ηλεκτροχημικές δοκιμές που παρουσιάζονται στις ενότητες αναφορικά με διαλύματα ιοντικών υγρών περιέχοντα κατιόντα σπανίων γαιών το ιοντικό υγρό BMPTFSI παρασκευάστηκε από την Iolitec και το Me₃NBuTFSI από την Solvionic. Η περιεκτικότητα σε υγρασία ήταν 73 ppm για το BMPTFSI και λιγότερο από 100 ppm για το Me₃NBuTFSI, σύμφωνα με τα στοιχεία που παρείχαν οι δύο εταιρείες και χρησιμοποιήθηκαν ως ελήφθησαν.

Ο άνυδρος οργανικός διαλύτης DMSO παρεσχέθη από την Sigma Aldrich και το χλωριούχο νεοδύμιο από τη Johnson Matthey. Η περιεκτικότητα σε υγρασία ήταν μικρότερη από 50 ppm για τον άνυδρο διαλύτη DMSO σύμφωνα με τα στοιχεία που έδωσε η εταιρεία. Ο οργανικός διαλύτης τοποθετήθηκε με μοριακά κόσκινα 3A υπό κενό για 24 ώρες προκειμένου να εξαλειφθεί η παρουσία υπολειμματικού νερού.

Για τις πειραματικές δοκιμές μελέτης της ηλεκτραπόθεσης σκανδίου το ιοντικό υγρό BMPTFSI διατέθηκε από την Iolitec και η περιεκτικότητα σε υγρασία ήταν 73 ppm, σύμφωνα με τα στοιχεία που παρείχε η εταιρεία.

Τα άλατα σπανίων γαιών για τη διάλυση στους υπό μελέτη ηλεκτρολύτες παρασκευάστηκαν από την Alfa Aesar και την Sigma Aldrich. Αναλυτικότερα, το εξαένυδρο νιτρικό λανθάνιο, το ένυδρο νιτρικό νεοδύμιο και το τριφθορομεθανοσουλφονικό σαμάριο αγοράστηκαν από την Alfa Aesar. Το τριένυδρο δισ-τριφθορομεθυλοσουλφονιμίδιο του δυσπροσίου συνετέθη με την αντίδραση οξειδίου του δυσπροσίου που αγοράστηκε από Alfa Aesar και τριφθορομεθανοσουλφονιμίδιο από την Sigma Aldrich. Τα νιτρικά άλατα και το τριφθορομεθανοσουλφονικό άλας θερμάνθηκαν στους 100 °C υπό κενό για 72 ώρες και διαλύθηκαν σε καθαρή ακετόνη, οπότε στη συνέχεια προστέθηκε η κατάλληλη ποσότητα ηλεκτρολύτη για να σχηματιστεί μια συγκέντρωση διαλύματος της τάξης των 0,06 M. Το διάλυμα τοποθετήθηκε σε 60 °C υπό κενό για περίπου 2 ώρες για να απομακρυνθεί η ακετόνη και έπειτα στους 100 °C υπό κενό για 24 ώρες για να απομακρυνθεί το υπολειμματικό νερό.

Το Nd(TFSI)₃ παρασκευάστηκε από την εταιρεία Solvionic και το NdCl₃ από την εταιρεία Johnson Matthey.

Το άνυδρο χλωριούχο σκάνδιο αγοράστηκε από την Johnson Matthey. Το ιοντικό υγρό τοποθετήθηκε με μοριακά κόσκινα 3A υπό κενό για 24 ώρες για να απομακρυνθεί το παραμείνον νερό πριν από την πειραματική του χρήση.

Οι δοκιμές κυκλικής βολταμετρίας διεξήχθησαν σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί τριών ηλεκτροδίων (PAR) συνδεδεμένο με ένα ποτενσιοστάτη VersaSTAT3 (PAR). Τα ληφθέντα πειραματικά δεδομένα αναλύθηκαν με το λογισμικό VersaStudio (PAR). Στις ενότητες

μελέτης ιοντικών υγρών κι αναγωγής σπανίων γαιών από ιοντικά υγρά το ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν ένας δίσκος λευκοχρύσου $d = 1,98 \text{ mm}$, ως αντίθετο/βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε ένα σύρμα Pt που εμβαπτίστηκε απευθείας στο διάλυμα και τέλος ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το οξειδοαναγωγικό ζεύγος $\text{Ag} / 0,1 \text{ M AgNO}_3$ σε ακετονιτρίλιο, ενώ για τις 24 ώρες μετρήσεις χρονοαμπερομετρίας χρησιμοποιήθηκε σύρμα Pt βαθμονομημένο έναντι του αντιστρεπτού ζεύγους fc/fc^+ ως ηλεκτρόδιο ψευδοαναφοράς, λόγω της πτητικότητας του ακετονιτριλίου. Το δυναμικό οξειδοαναγωγής ferrocene / ferrocenium (fc/fc^+) καταγράφηκε έναντι του ηλεκτροδίου ψευδοαναφοράς Pt μετά την άμεση διάλυση 10mM ferrocene και στα δύο υπό μελέτη ιοντικά υγρά και χρησιμοποιήθηκε ως το δυναμικό αναφοράς. Το ηλεκτρόδιο εργασίας προετοιμάστηκε με χρήση πάστα αλουμίνας 1 μm σε βελούδο και ηλεκτροχημικά σε 1 M θειικό οξύ.

Στην ενότητα μελέτης αναγωγής νεοδυμίου από οργανικούς διαλύτες στα πειράματα κυκλικής βολταμετρίας, το ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν δίσκος λευκοχρύσου διαμέτρου 1 mm. Το ηλεκτρόδιο εργασίας προετοιμάστηκε με πάστα 1 μm αλουμίνας σε βελούδινη επιφάνεια και πραγματοποιώντας βολταμετρικούς κύκλους σε 1 M θειικό οξύ. Ως αντίθετο/βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε ένα σύρμα λευκοχρύσου Pt, βυθισμένο απευθείας στο διάλυμα, ενώ ένα σύρμα λευκοχρυσου Pt χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρόδιο ψευδοαναφοράς, βαθμονομημένο έναντι του πλήρως αντιστρεπτού ζεύγους fc/fc^+ στον υπό μελέτη οργανικό διαλύτη. Στις δοκιμές ηλεκτρόλυσης, η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε ήταν ίδια, με τη μόνη διαφορά πως ένα φύλλο χαλκού χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρόδιο εργασίας διαστάσεων 10 x 10 mm, με συνολική επιφάνεια αντίδρασης ίση με 200 mm^2 . Πριν από τις πειράματικές δοκιμές, το ηλεκτρόδιο εργασίας Cu ήταν επιμελώς προετοιμασμένο με μια σειρά από χαρτιά λείανσης διαφορετικής τραχύτητας.

Αντίστοιχη διάταξη με παραπάνω χρησιμοποιήθηκε στην ενότητα αναγωγής σκανδίου από ιοντικά υγρά, στις μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας. Το ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν δίσκος λευκοχρύσου $d = 1 \text{ mm}$, ως αντίθετο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε σύρμα Pt βυθισμένο απευθείας στο διάλυμα και τέλος ως ηλεκτρόδιο αναφοράς στην κυκλική βολταμετρία χρησιμοποιήθηκε σύρμα Pt ως ηλεκτρόδιο ψευδοαναφοράς βαθμονομημένο έναντι του αντιστρεπτού ζεύγους fc/fc^+ . Το ηλεκτρόδιο εργασίας προετοιμάστηκε με αντίστοιχο τρόπο σε πάστα αλουμίνας 1 μm σε βελούδο και ηλεκτροχημικά σε 1 M θειικό οξύ. Στις δοκιμές χρονοαμπερομετρίας, η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε ήταν πανομοιότυπη, με τη μόνη διαφορά την αντικατάσταση του ηλεκτροδίου εργασίας έναντι δίσκου λευκόχρυσου με φύλλο χαλκού διαστάσεων 10 x 10 mm, με συνολική προς αντίδραση επιφάνεια ίση με 200 mm^2 .

Παρά το γεγονός ότι τα περισσότερα υπό εξέταση ιοντικά υγρά παρουσιάζουν υδρόφοβα χαρακτηριστικά και μολόνότι τόσο τα μελετούμενα ιοντικά υγρά όσο και υ υπό διερεύνηση οργανικοί διαλύτες (DMSO) σε αυτήν την εργασία είναι σταθεροί υπό κανονικές ατμοσφαιρικές συνθήκες, οι μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας και χρονοαμπερομετρίας πραγματοποιήθηκαν υπό αδρανείς συνθήκες, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η επιμόλυνση των ηλεκτρολυτών από οξυγόνο και υγρασία, σε θάλαμο με ατμόσφαιρα Ar (glove box) Pure Lab της εταιρίας INERT, όπου το οξυγόνο και η υγρασία διατηρήθηκαν σταθερά κάτω από 20 και 50 ppm, αντίστοιχα.

Το ιξώδες των διαλυμάτων μετρήθηκε με ένα ιξωδόμετρο Brookfield DV-I + LV εφοδιασμένο με έναν ηλεκτρικό θερμομανδύα. Η αγωγιμότητα μετρήθηκε με ένα αγωγιμόμετρο Si-Analytics HandyLab 200 με ηλεκτρόδιο τεσσάρων δακτυλίων λευκοχρύσου (Pt).

Η χημική ανάλυση για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης νεοδυμίου και σκανδίου στα παρασκευασθέντα διαλύματα πραγματοποιήθηκε με τη χρήση φασματομέτρου οπτικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-OES) Perkin Elmer 8000 και με τη χρήση φασματοφωτόμετρου ατομικής απορρόφησης Perkin Elmer 2100.

Για τις μετρήσεις υπέρυθρης φασματοσκοπίας, το υπέρυθρο φάσμα συλλέχθηκε από 650 έως 4000 cm^{-1} επί ενός δομοστοιχείου εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR) με μοντέλο FTIR Spectrum 100 Perkin Elmer. Για να πραγματοποιηθεί η μέτρηση, τοποθετείται ένα σταγονίδιο του δείγματος στον κρύσταλλο ATR.

Μετρήσεις πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) σε ιοντικά υγρά όσο και σε διαλύματα αυτών πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση εξοπλισμού Varian V300 MHz για συλλογή φάσματος ^1H με χρήση διαλύτη DMSO- d_6 σε θερμοκρασία 25 °C για ποσότητα δείγματος ίση με 10mg.

Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman πραγματοποιήθηκαν σε φασματόμετρο Raman τύπου Renishaw inVia Raman microscope με προσαρτημένο οπτικό πολωτικό συνεστιακό μικροσκόπιο διερχομένου και ανακλωμένου φωτός, με 2 πηγές λέιζερ, μήκους κύματος 532 nm και 785 nm. Το όργανο αποτελεί κοινή προμήθεια των Σχ. M.M.M και X.M. του ΕΜΠ και είναι εγκατεστημένο σε χώρο της Σχ. X.M.

Η μορφολογία των ηλεκτραποθέσεων εξετάστηκε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (JEOL6380LV), εφοδιασμένο με ένα ενεργειακού διασκορπισμού φασματόμετρο.

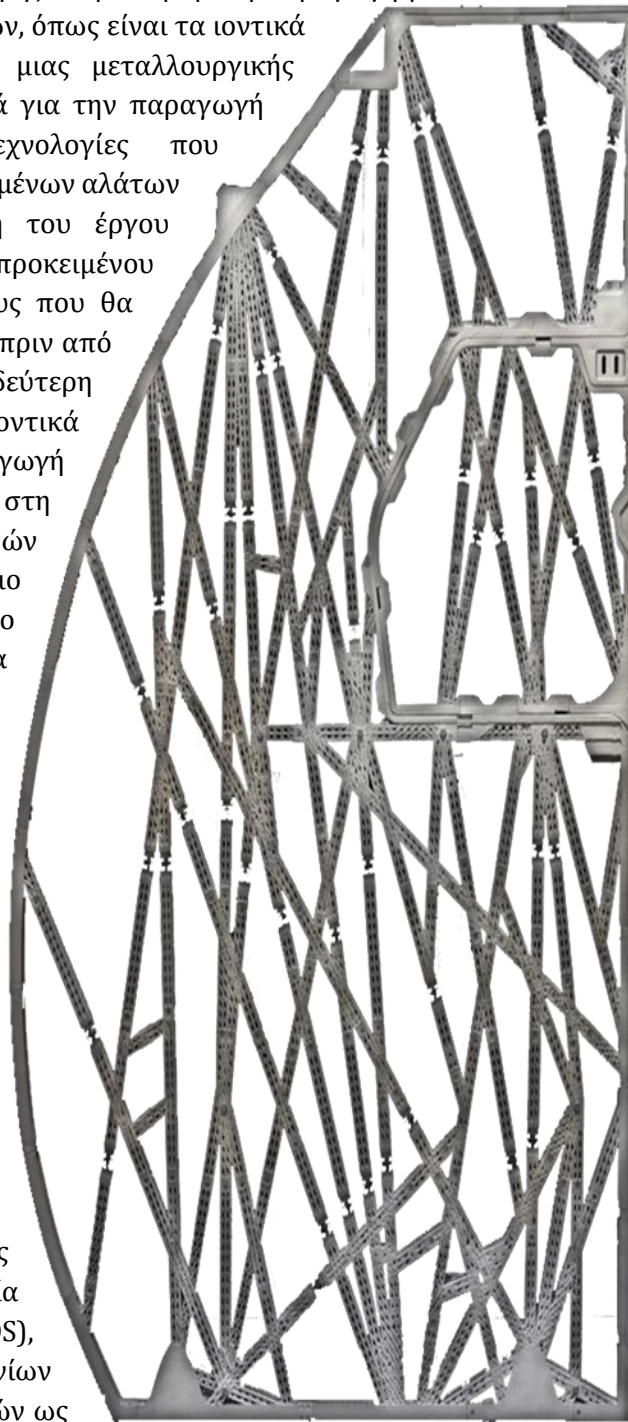
Τα πειράματα φωτοηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας ακτινών X (XPS) διεξήχθησαν σε ένα σύστημα εξαιρετικά υψηλού κενού (UHV) το οποίο αποτελείται από ένα συγκρότημα δειγμάτων ταχείας εισόδου, έναν παρασκευαστή δείγματος και ένα θάλαμο ανάλυσης. Η πίεση και στους δύο θαλάμους ήταν 1×10^{-9} mbar. Η μη μονοχρωμοποιημένη γραμμή MgK α στα 1253,6 eV και η ενέργεια διέλευσης αναλυτή 97 eV, δίνοντας ένα πλήρες πλάτος στο μισό μέγιστο (FWHM) 1,7 eV για την κορυφή Au 4f $_{7/2}$, χρησιμοποιήθηκαν σε όλες τις μετρήσεις XPS. Τα φασματικά επίπεδα πυρήνα XPS αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας μια ρουτίνα προσαρμογής (deconvolution), η οποία μπορεί να αποσυνθέσει κάθε φάσμα σε μεμονωμένες μικτές Gaussian-Lorentzian κορυφές μετά από αφαίρεση υποβάθρου Shirley. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε φιαλίδια σε αδρανή ατμόσφαιρα και εισήχθησαν στο σύστημα UHV μέσω ειδικής διάταξης (glove bag) σε ατμόσφαιρα He για να αποφευχθεί περαιτέρω επιφανειακή οξειδωση.

Έρευνες σάρωσης καταγράφηκαν για όλα τα δείγματα, ενώ οι κορυφές επιπέδου πυρήνα που καταγράφηκαν λεπτομερώς ήταν: Nd3d, S2p, F1s, O1s και C1s.

6. ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΑΓΩΓΗΣ REES

6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο πλαίσιο της παρούσας ερευνητικής διατριβής, διερευνήθηκε η παραγωγή μεταλλικών σπανίων γαιών με τη χρήση νέων ηλεκτρολυτών, όπως είναι τα ιοντικά υγρά. Ο κύριος στόχος ήταν η ανάπτυξη μιας μεταλλουργικής διεργασίας που να βασίζεται σε ιοντικά υγρά για την παραγωγή σπανίων γαιών αποφεύγοντας τις τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται σήμερα (ηλεκτρόλυση τετηγμένων αλάτων υψηλής θερμοκρασίας). Στην πρώτη φάση του έργου δοκιμάστηκαν διάφορα είδη ιοντικών υγρών, προκειμένου να βρεθούν τα πλέον κατάλληλα μεταξύ τους που θα επιτρέψουν την αναγωγή των σπανίων γαιών πριν από την καταστροφή κι αποσύνθεσή τους. Στη δεύτερη φάση διερευνήθηκαν τα πιο ελπιδοφόρα ιοντικά υγρά. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε αναγωγή κατιόντων σπανίων γαιών La^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} στη μεταλλική κατάσταση μέσω των ιοντικών υγρών δις-βουτυλο-Νμεθυλοπυρρολιδοδιστριφλιμίδιο (BMPTFSI) και τριμεθυλοβουτυλαμμώνιο διστριφλιμίδιο ($\text{Me}_3\text{NBuTFSI}$). Αυτά τα υδρόφοβα ιοντικά υγρά παρουσιάζουν ένα ευρύ ηλεκτροχημικό παράθυρο και μια ικανοποιητική ιοντική αγωγιμότητα καθιστώντας τα υποσχόμενους ηλεκτρολύτες για την αναγωγή σπανίων γαιών [1], [2]. Η κυκλική βολταμετρία (CV) που πραγματοποιήθηκε σε ένα ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου Pt σε ένα κελί τριών ηλεκτροδίων αποκάλυψε ότι τα κατιόντα σπανίων γαιών μπορούν να αναχθούν στη μεταλλική κατάσταση στα παραπάνω ιοντικά υγρά. Η ηλεκτραπόθεση σπανίων γαιών πραγματοποιήθηκε σε υπόστρωμα χαλκού υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες για 5 ώρες στους $-3,1\text{ V}$ στους 25° C και οι ηλεκτραποθέσεις εξετάστηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (ανάλυση SEM και EDS), αποκαλύπτοντας ότι η ηλεκτραπόθεση σπανίων γαιών είναι εφικτή με τη χρήση ιοντικών υγρών ως ηλεκτρολυτικών μέσων. Μεταξύ των δύο ιοντικών υγρών που δοκιμάστηκαν αποφασίστηκε



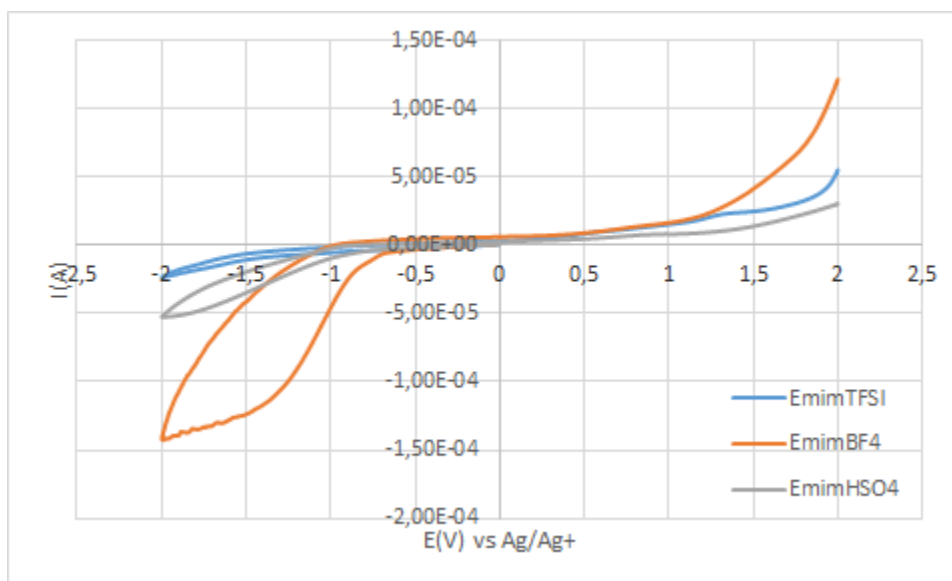
η μελέτη να προχωρήσει με το BMPTFSI που ήταν εύκολο στο χειρισμό και στη χρήση ενώ έδωσε κι ικανοποιητικά αποτελέσματα.

6.2 ΜΕΛΕΤΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΩΣ ΥΠΟΨΗΦΙΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

6.2.1 Ο ΡΟΛΟΣ ΤΟΥ ΑΝΙΟΝΤΟΣ

Στην πρώτη φάση του ερευνητικού έργου διάφορα ιοντικά υγρά εξετάστηκαν ως πιθανοί ηλεκτρολύτες. Για την αποτίμηση της ηλεκτροχημικής τους σταθερότητας ως καθοδικό όριο ορίστηκε το καθοδικό δυναμικό πέρα από το οποίο η πυκνότητα ρεύματος γίνεται μεγαλύτερη από $-1\text{mA}/\text{cm}^2$, ενώ ανοδικά όταν η πυκνότητα ρεύματος υπερβαίνει το $1\text{mA}/\text{cm}^2$.

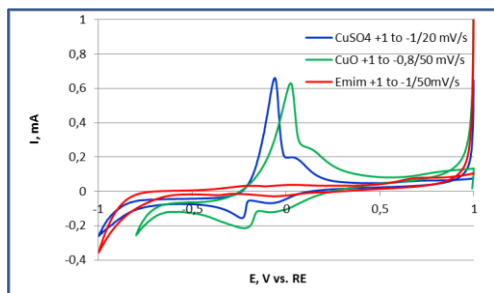
Τα ιοντικά υγρά (ILs) που βασίζονται στο δακτύλιο του ιμιδαζολίου είναι τα πιο ενδελεχώς μελετημένα στη βιβλιογραφία [3], [4]. Έτσι, η πρώτη ομάδα των ιοντικών υγρών που δοκιμάστηκαν ήταν ILs με κατιόντα που βασίζονται στο δακτύλιο του ιμιδαζολίου με ένα ευρύ φάσμα ανιόντων όπως HSO_4^- , Cl^- , BF_4^- , OTf^- , TFSI^- για να προκύψει το ηλεκτροχημικά σταθερότερο και συνεπώς το πλέον κατάλληλο ανιόν για ηλεκτρόλυση.



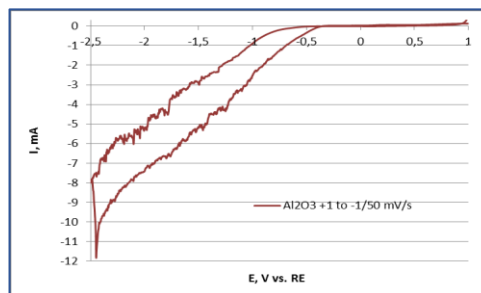
Σχ. 6.1: Κυκλικά βολταμογραφήματα πραγματοποιημένα στους 25 °C με ρυθμό σάρωσης 100 mV/s σε ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου (Pt).

Μεταξύ των ανιόντων που μελετήθηκαν η ρίζα TFSI^- βρέθηκε να σχηματίζει τα πλέον ηλεκτροχημικά σταθερά ιοντικά υγρά όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.1, δεδομένου ότι η δυνητική αποσύνθεση του EmimTFSI ήταν η πιο καθοδική μεταξύ των ιοντικών υγρών που δοκιμάστηκαν. Ιοντικά υγρά με το δακτύλιο του ιμιδαζολίου χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία για την ηλεκτραπόθεση μη δραστικών μετάλλων με μικρή ηλεκτροθετικότητα όπως ο Cu (Σχ. 6.2). Ωστόσο δεν ήταν σε θέση να χρησιμοποιηθούν για την ηλεκτραπόθεση πιο δραστικών μετάλλων όπως είναι οι σπάνιες γαίες, διότι υπό συνθήκες καθοδικής πόλωσης σε δυναμικά

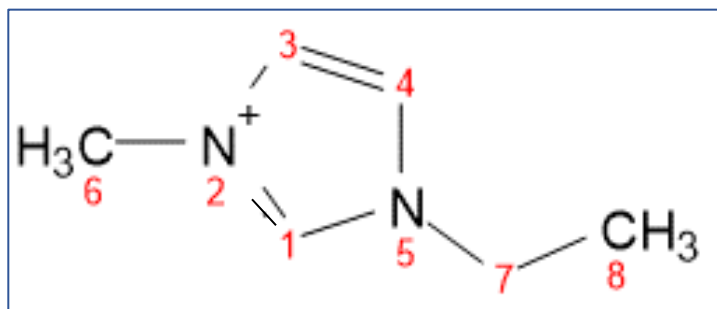
κατάλληλα για αναγωγή των σπάνιων γαιών (Σχ. 6.3) προκαλείται δημιουργία φυσαλίδων που αποδίδεται στην αναγωγή του υδρογόνου του δακτυλίου του ιμιδαζολίου που βρίσκεται στη θέση C (1) [4],[5] Σχ. 6.4.



Σχ. 6.2: Κυκλικά βολταμογραφήματα σε διαλύματα EmimTFSI με κατιόντα Cu^{2+} .

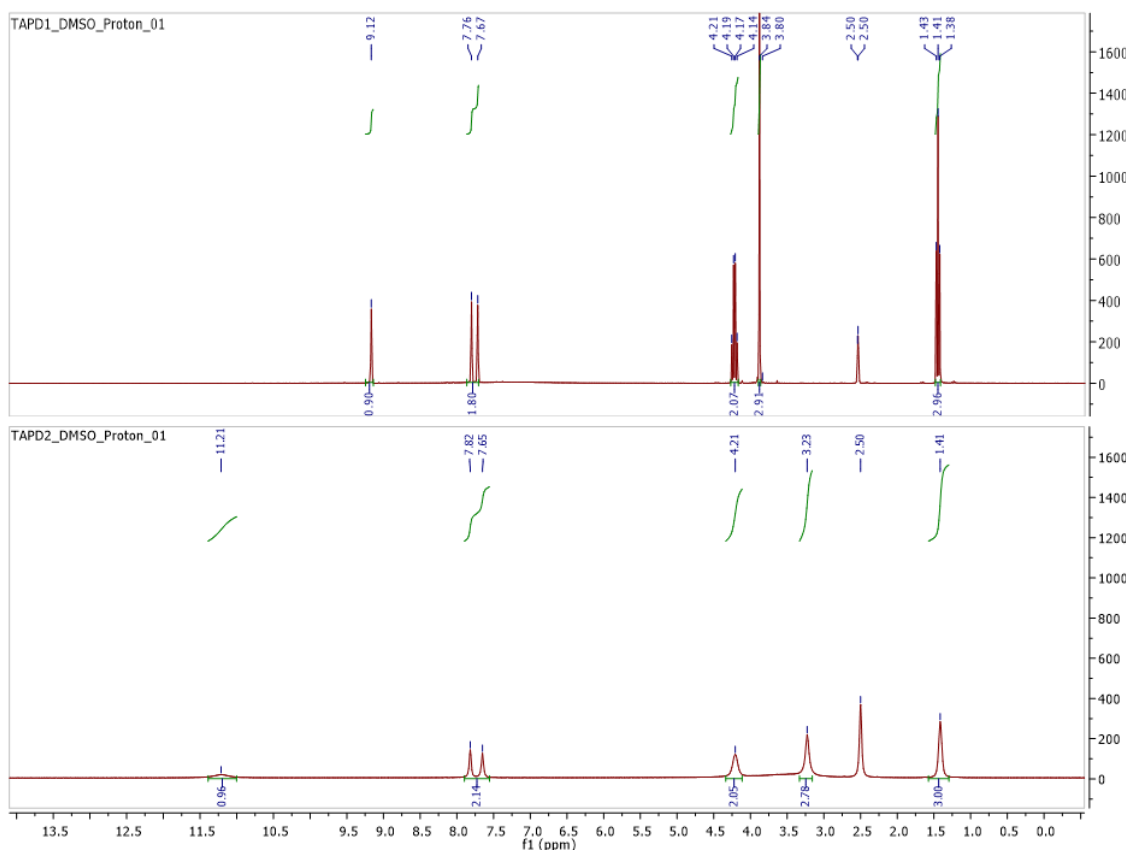


Σχ. 6.3: Κυκλικό βολταμογράφημα σε διαλύματα EmimTFSI με κατιόντα Al^{3+} .



Σχ. 6.4: Σχηματική απεικόνιση κατιόντος Emim⁺.

Το συμπέρασμα της δραστηκότητας του πρωτονίου στη θέση C (1) του δακτυλίου του ιμιδαζολίου ενισχύθηκε κι από μετρήσεις πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) που παρουσιάζονται στο Σχ. 6.5. Το ιοντικό υγρό EmimTFSI, όπως είναι εμπορικά διαθέσιμο και δείγμα από το ίδιο ιοντικό υγρό στο οποίο είχε προηγουμένως διαλυθεί Al_2O_3 κι είχαν πραγματοποιηθεί δοκιμές κυκλικής βολταμετρίας (Σχ. 6.3) εξετάστηκαν με τη μέθοδο του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού. Τα φάσματα παρουσιάζονται στο Σχ. 6.5 κι αποκάλυψαν μετατόπιση των κορυφών. Αναλυτικότερα, η μεγαλύτερη διαφορά παρατηρείται στο H-1, το οποίο είναι το πιο όξινο πρωτόνιο του ιμιδαζολικού δακτυλίου και επομένως είναι το λιγότερο προστατευμένο και το πλέον ευκίνητο. Στο δείγμα με το διαλυμένο Al_2O_3 παρατηρούνται ευρείες κορυφές, χωρίς να είναι εμφανής η πολλαπλότητά τους, γεγονός που είναι συνηθισμένο σε φάσματα σύμπλοκων ενώσεων.



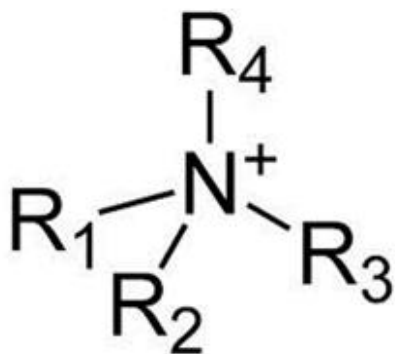
Σχ. 6.5: Φάσμα ^1H NMR ιοντικού υγρού EmimTFSI (επάνω) και δείγμα από το ίδιο ιοντικό υγρό στο οποίο είχε προηγουμένως διαλυθεί Al_2O_3 (κάτω).

6.2.2 Ο ΡΟΛΟΣ ΤΟΥ ΚΑΤΙΟΝΤΟΣ

Ως εκ τούτου, αποφασίστηκε να μελετηθούν νέα κατιόντα με σκοπό την εύρεση ILs που θα είχαν την απαραίτητη ηλεκτροχημική σταθερότητα για να επιτρέψουν την αναγωγή των κατιόντων σπανίων γαιών πριν από την αναγωγή του κατιόντος του ίδιου του ιοντικού υγρού που θα οδηγούσε στην αναπόφευκτη αποσύνθεση του ίδιου του ηλεκτρολύτη. Λαμβάνοντας αυτό υπόψη, μελετήθηκαν ILs με βάση κατιόντα αμμωνίου, πυρρολιδινίου και φωσφονίου και ανιόντα TFSI, αφού από την βιβλιογραφική ανασκόπηση διαπιστώθηκε ότι αυτά τα κατιόντα θεωρούνται τα πλέον σταθερά για ηλεκτροχημικές εφαρμογές και παρουσιάζουν ένα ευρύ ηλεκτροχημικό παράθυρο [6], [7], [8], [9]. Τα υπό εξέταση ιοντικά υγρά για λόγους ευκολίας και διάκρισης κατηγοριοποιήθηκαν στις 3 παραπάνω ομάδες με βάση το κατιόν που αυτά διέθεταν και κατ'αυτόν τον τρόπο παρουσιάζονται στη συνέχεια.

6.2.2.1 ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ ΑΜΜΩΝΙΟΥ

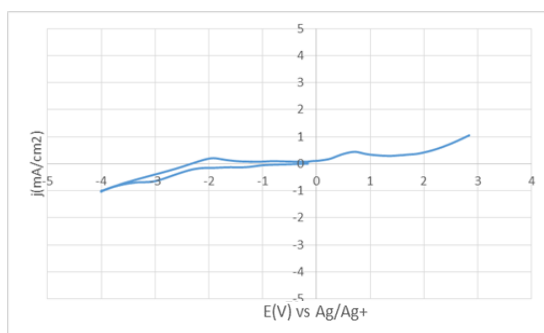
Η πρώτη υπό εξέταση κατηγορία ήταν εκείνη των λεγόμενων αμμωνιακών (ammonium)



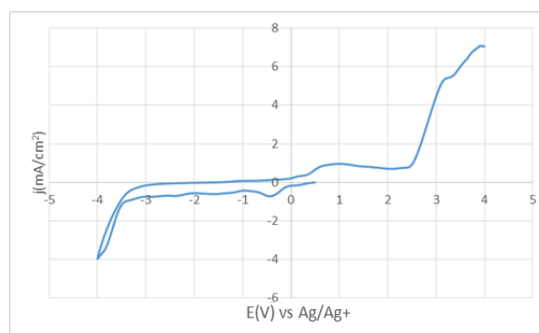
ιοντικών υγρών που στη βιβλιογραφία αναφέρονται ως αρκετά σταθερά [10], [11]. Η ηλεκτροχημική σταθερότητα λοιπόν, των ιοντικών υγρών, δις (τριφθορομεθυλοσουλφονυλο) αμίδιο τριμεθυλοβουτυλαμμωνίου ($\text{Me}_3\text{NBuTFSI}$) και δις (τριφθορομεθυλοσουλφονυλο) αμίδιο μεθυλοτριοκυλαμμωνίου (MTOATFSI) μελετήθηκε με κυκλική βολταμετρία σε υπόστρωμα Pt και συμπεραίνεται ότι και τα δύο ιοντικά υγρά παρουσιάζουν την ηλεκτροχημική σταθερότητα που απαιτείται (Σχ. 6.6) για την αναγωγή

των κατιόντων σπανίων γαιών. Μεταξύ των δύο προαναφερθέντων ILs το MTOATFSI παρουσιάζει ευρύτερο ηλεκτροχημικό παράθυρο με το καθοδικό του όριο να προσδιορίζεται στα -4 V έναντι Ag/Ag^+ . Από την άλλη το $\text{Me}_3\text{NBuTFSI}$ παρουσιάζει ευρύ ηλεκτροχημικό παράθυρο και το καθοδικό του όριο προσδιορίζεται στα $-3,6\text{ V}$ έναντι Ag/Ag^+ , καθοδικό όριο που κρίνεται επαρκές για τη χρήση του ως ηλεκτρολυτικού μέσου αναγωγής κατιόντων σπανίων γαιών. Συνεπώς το MTOATFSI παρουσιάζει ευρύτερο ηλεκτροχημικό παράθυρο.

Ωστόσο είναι αρκετά δυσκολότερο στη σύνθεση και κατ'επέκταση περισσότερο ακριβό.



Σχ. 6.6 α : Κυκλική βολταμετρία με ρυθμό σάρωσης 20 mV/s στους $25\text{ }^\circ\text{C}$ στο MTOATFSI .

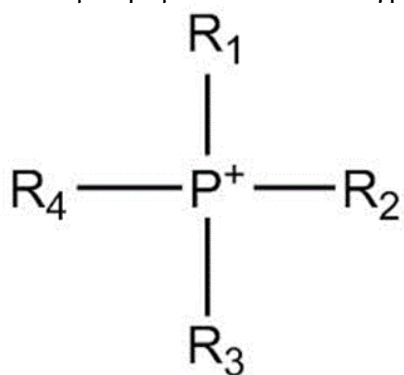


Σχ. 6.6 β : Κυκλική βολταμετρία με ρυθμό σάρωσης 20 mV/s στους $25\text{ }^\circ\text{C}$ στο $\text{Me}_3\text{NBuTFSI}$.

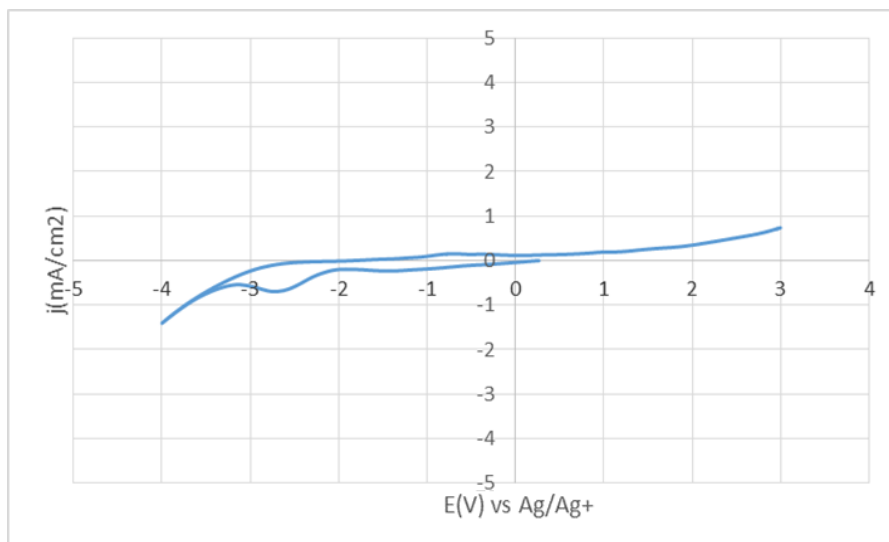
Επομένως, μεταξύ των δύο ιοντικών υγρών αμμωνίου, το $\text{Me}_3\text{NBuTFSI}$ θεωρείται καλύτερη επιλογή σε σύγκριση με το MTOATFSI , επειδή έχει χαμηλότερο κόστος και το ηλεκτροχημικό παράθυρο που παρουσιάζει κρίνεται ικανοποιητικό για τις επιδιωκόμενες στην παρούσα ερευνητική εργασία εφαρμογές.

6.2.2.2 ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ ΦΩΣΦΟΝΙΟΥ

Η επόμενη ομάδα ιοντικών υγρών που εξετάστηκε ήταν εκείνη με κατιόν τη φωσφονική ομάδα και πιο συγκεκριμένα το ιοντικό υγρό δις (τριφθορομεθυλοσουλφονυλο) αμίδιο τριαιθυλοπεντυλο φωσφονίου ($P_{225}TFSI$), το οποίο στη βιβλιογραφία παρουσιάζεται ως ένα αρκετά σταθερό ηλεκτρολυτικό μέσο, ιδανικό για την αναγωγή μετάλλων σε αρκετά καθοδικά δυναμικά [12], [13], [14]. Η ηλεκτροχημική σταθερότητα του εν λόγω ιοντικού υγρού, μελετήθηκε με κυκλική βολταμετρία σε υπόστρωμα Pt και συμπεραίνεται πως πράγματι είναι ένα ιδιαίτερος σταθερό ιοντικό υγρό όπως φαίνεται από το κυκλικό



βολταμογράφημα που παρουσιάζεται στη συνέχεια στο Σχ. 6.7. Από τη μελέτη του κυκλικού βολταμογραφήματος προκύπτει πως το $P_{225}TFSI$ παρουσιάζει ηλεκτροχημικό παράθυρο το οποίο εκτείνεται σε ένα εύρος μεγαλύτερο των 6 V. Το καθοδικό του όριο προσδιορίζεται στα - 3,8 V έναντι Ag/Ag^+ ικανοποιώντας συνεπώς την απαιτούμενη ηλεκτροχημική σταθερότητα. Στα αρνητικά του συγκεκριμένου ιοντικού υγρού συγκαταλέγεται πως παρουσίαζε υψηλό ξώδες και ήταν δύσκολο στο χειρισμό και τη διαχείριση του. Επιπλέον πρόκειται για ιοντικό υγρό που παρουσιάζει υψηλή δυσκολία στη σύνθεση και πολύ υψηλό κόστος.

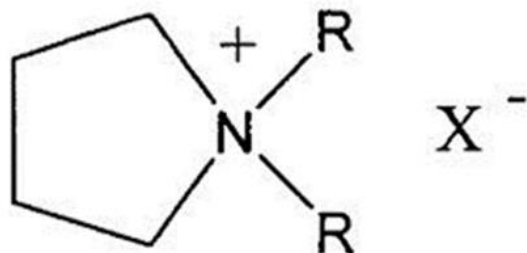


Σχ. 6.7 : Κυκλική βολταμετρία με ρυθμό σάρωσης 20 mV/s στους 25 °C στο $P_{225}TFSI$.

Συνεπώς το ιοντικό υγρό $P_{225}TFSI$ δεν παρουσιάζει κάποιο συγκριτικό πλεονέκτημα σε σχέση με τα αμμωνιακά ιοντικά υγρά που παρουσιάστηκαν προηγουμένως κι εφόσον επιπροσθέτως εμφανίζει δυσκολίες στο χειρισμό κι υψηλό κόστος δεν μοιάζει να διαθέτει κάποιο ελκυστικό χαρακτηριστικό για περαιτέρω μελέτη ως υποψήφιο ηλεκτρολυτικό μέσο.

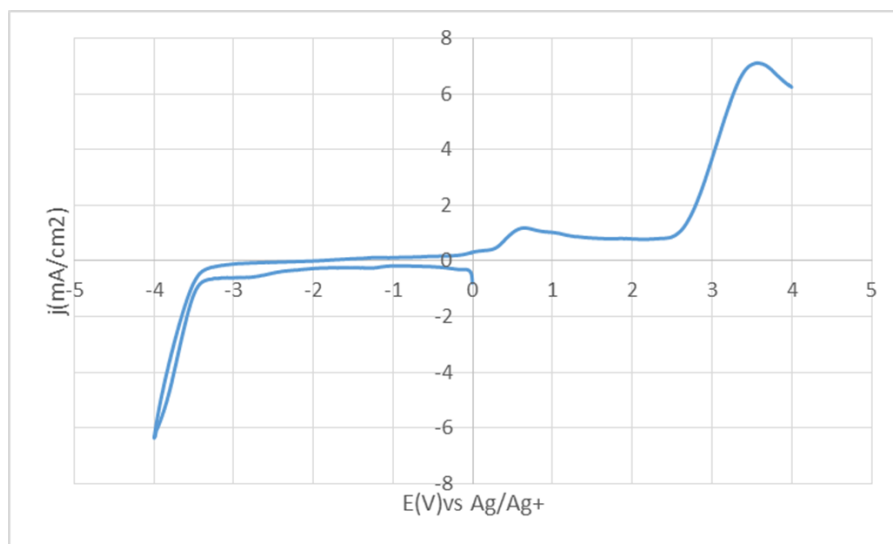
6.2.2.3 ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ ΠΥΡΟΛΙΔΙΝΙΟΥ

Η επόμενη ομάδα που εξετάστηκε ήταν εκείνη με κατιόν το δακτύλιο του πυρολιδινίου. Το



ιοντικό υγρό που επιλέχθηκε να μελετηθεί για την ηλεκτροχημική του σταθερότητα ήταν το δις (τριφθορομεθυλοσουλφονυλο) αμίδιο του N-βουτυλο-N-μεθυλοπυρρολιδινίου (BMPTFSI) [15], [16]. Η ηλεκτροχημική σταθερότητα του συγκεκριμένου ιοντικού υγρού, μελετήθηκε με κυκλική βολταμετρία

σε υπόστρωμα Pt και τα αποτελέσματα δίνονται στο Σχ. 6.8. Από την κυκλική βολταμετρία πρόεκυψε πως το BMPTFSI παρουσιάζει την επιθυμητή ηλεκτροχημική σταθερότητα. Διαθέτει ένα ευρύ ηλεκτροχημικό παράθυρο που εκτείνεται σε ένα εύρος δυναμικών ίσο με 5,8 V έναντι Ag/Ag⁺ και την ίδια στιγμή το καθοδικό του όριο εκτιμάται στα -3,6 V έναντι Ag/Ag⁺. Επιπλέον το BMPTFSI παρουσιάζει ικανοποιητική αγωγιμότητα $\sigma=2,38$ mS/cm και το χαμηλότερο κόστος από τα ιοντικά υγρά που έχουν παρουσιαστεί προηγουμένως κι ικανοποιούν την απαιτούμενη ηλεκτροχημική σταθερότητα.



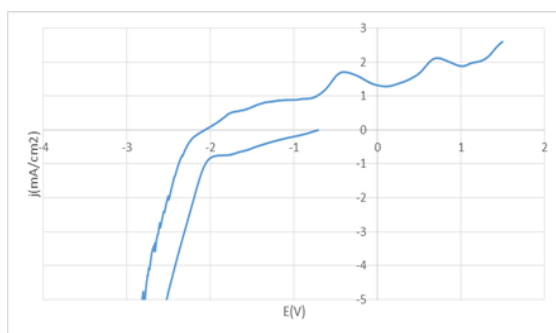
Σχ. 6.8 : Κυκλική βολταμετρία με ρυθμό σάρωσης 20 mV/s στους 25 °C στο BMPTFSI.

Από την ίδια ομάδα ιοντικών υγρών που έδωσε ιδιαίτερα καλά αποτελέσματα για το BMPTFSI δοκιμάστηκαν δύο ακόμη ιοντικά υγρά με το ίδιο κατιόν αλλά με δύο διαφορετικά ανιόντα. Τα ιοντικά υγρά με συζυγές ανιόν τη ρίζα TFSI⁻ έχουν δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα όσον αφορά την ηλεκτροχημική σταθερότητα των ιοντικών υγρών. Ωστόσο είναι γνωστό πως το TFSI⁻ αποτελεί έναν ασθενή συμπλοκοποιητικό παράγοντα που πιθανά να μην διευκολύνει τη διάλυση αλάτων στα ιοντικά υγρά που συμμετέχει.

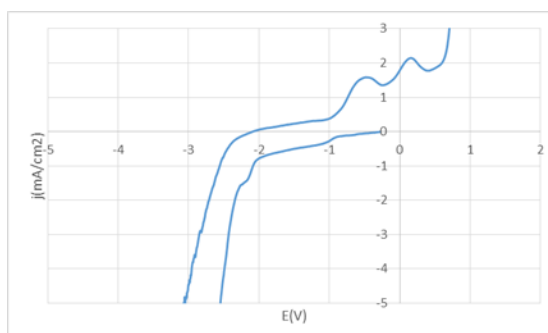
Για το λόγο αυτό δοκιμάστηκαν τα ιοντικά υγρά δικυανυμίδιο του βουτυλομεθυλοπυρρολιδινίου (BMPDCA) και το τρικυανομεθανιμίδιο του

βουτυλομεθυλοπυρρολιδινίου (BMPTCM), που σύμφωνα με βιβλιογραφικές πηγές [9] διαθέτουν ανιόντα με ισχυρή συμπλοκοποιητική ικανότητα και ηλεκτροχημική σταθερότητα. Επιπλέον τα δύο αυτά ιοντικά υγρά διαθέτουν ανιόντα που δεν είχαν μελετηθεί στην ενότητα των ιοντικών υγρών ιμιδαζολίου όπου κι εξετάστηκε πληθώρα ανιόντων.

Από τις μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας που πραγματοποιήθηκαν και στα δύο ιοντικά υγρά και παρουσιάζονται στο Σχ. 6.9 πρόεκυψε πως διαθέτουν πενιχρή ηλεκτροχημική σταθερότητα και το ηλεκτροχημικό παράθυρο περιορίζεται καθοδικά σε δυναμικά πριν το -2 V έναντι Ag/Ag^+ καθιστώντας αυτά τα ιοντικά υγρά παντελώς ακατάλληλα για χρήση τους ως ηλεκτρολυτικών μέσων αναγωγής ηλεκτροθετικών μετάλλων.



Σχ. 6.9α : Κυκλική βολταμετρία με ρυθμό σάρωσης 20 mV/s στους 25 °C στο BMPDCA.



Σχ. 6.9β: Κυκλική βολταμετρία με ρυθμό σάρωσης 20 mV/s στους 25 °C στο BMPTCM.

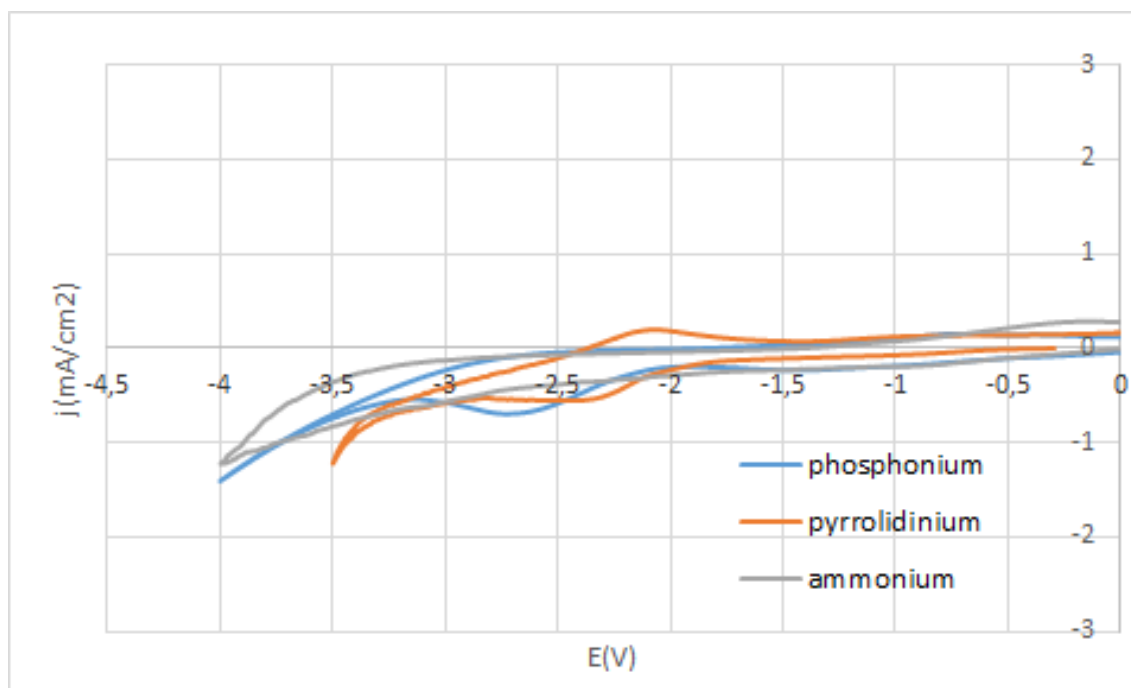
6.3 ΕΠΙΛΟΓΗ ΥΠΟΨΗΦΙΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ



Συνοψίζοντας, πραγματοποιήθηκε μελέτη για την αποτίμηση του εύρους του ηλεκτροχημικού παραθύρου πληθώρας ηλεκτρολυτών με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας, προκειμένου να εντοπιστούν τα ιοντικά υγρά που διαθέτουν την απαιτούμενη ηλεκτροχημική σταθερότητα για να μπορέσουν να χρησιμοποιηθούν ως μέσα ηλεκτρόλυσης σπανίων γαιών. Για το λόγο αυτό τα ιοντικά υγρά ομαδοποιήθηκαν με βάση το ανιόν και το κατιόν τους κι εξετάστηκε η ηλεκτροχημική σταθερότητά τους. Από την εξέταση των διαφορετικών ανιόντων εκείνο που επηρέαζε ευνοϊκότερα ήταν το ανιόν TFSI⁻. Η εξέταση των διαφορετικών κατιόντων που είναι και κατά κύριο λόγο υπεύθυνα για την καθοδική σταθερότητα των ιοντικών υγρών έδωσε ενδιαφέροντα αποτελέσματα. Τα ιοντικά υγρά ταξινομήθηκαν σε ομάδες με βάση το κατιόν που περιέχουν και πρόεκυψε πως τα ιοντικά υγρά με κατιόν το δακτύλιο του ιμιδαζολίου αδυνατούν να

χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρολύτες για την αναγωγή μετάλλων όπως οι Σπάνιες Γαίες καθώς το κατιόν τους αποσυντίθεται ηλεκτροχημικά σε λιγότερο καθοδικά δυναμικά από το επιθυμητό μέσω της απομάκρυνσης του πρωτονίου του C(1), όπως έγινε φανερό τόσο από τις μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας και κυρίως από τις δοκιμές πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού. Επιπλέον από την ομαδοποιημένη μελέτη των ιοντικών υγρών που παρουσιάστηκε προηγουμένως τα ιοντικά υγρά δις (τριφθορομεθυλοσουλφονυλο) αμίδιο του N-βουτυλο-N-μεθυλοπυρρολιδινίου (BMPTFSI), δις (τριφθορομεθυλοσουλφονυλο) αμίδιο τριμεθυλο βουτυλαμμωνίου ($\text{Me}_3\text{NBuTFSI}$) και δις (τριφθορομεθυλοσουλφονυλο) αμίδιο τριαιθυλο-πεντυλο φωσφονίου ($\text{P}_{225}\text{TFSI}$) μελετήθηκαν με κυκλική βολταμετρία σε υπόστρωμα Pt και διαπιστώθηκε πως ήταν τα περισσότερο υποσχόμενα.

Σημειώνεται πως και τα τρία ιοντικά υγρά παρουσιάζουν την ηλεκτροχημική σταθερότητα που απαιτείται (Σχ. 6.10). Ωστόσο μεταξύ των τριών προαναφερθέντων ILs αποφασίστηκε να προχωρήσουν οι δοκιμές ηλεκτροαπόθεσης σπάνιων γαιών με το ιοντικό υγρό Δις (τριφθορομεθυλοσουλφονυλο) αμίδιο του N-βουτυλο-N-μεθυλο πυρρολιδινίου (BMPTFSI) και δις (τριφθορομεθυλοσουλφονυλο) αμίδιο του τριμεθυλο βουτυλαμμωνίου ($\text{Me}_3\text{NBuTFSI}$) που παρουσίαζαν πιο εύκολο χειρισμό και χαμηλότερο κόστος.

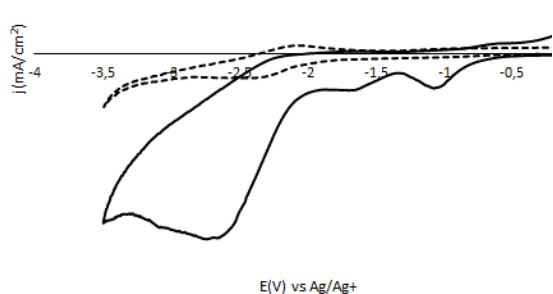


Σχ. 6.10: Κυκλικά βολταμογραφήματα ιοντικών υγρών διαφορετικών κατιόντων κι ανιόν TFSI.

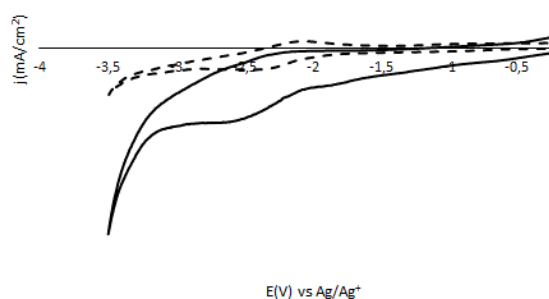
6.4 ΔΟΚΙΜΕΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΑΠΟΘΕΣΗΣ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ

6.4.1 ΚΥΚΛΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΠΕΡΙΕΧΟΝΤΑ ΚΑΤΙΟΝΤΑ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ

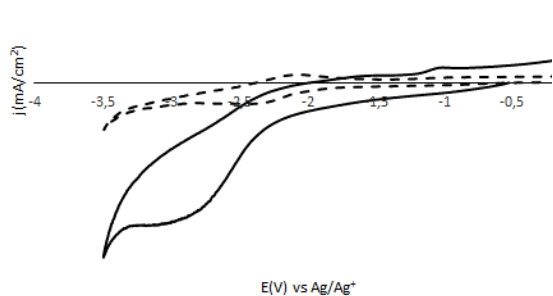
Το ηλεκτροχημικό παράθυρο του BMPTFSI προσδιορίστηκε σε θερμοκρασία δωματίου με κυκλική βολταμετρία και το καθοδικό όριο του ηλεκτρολύτη βρέθηκε να είναι $-3,4$ V έναντι Ag/Ag^+ , υιοθετώντας ένα κατώφλιο $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ [2]. Το σχήμα 6.11 δείχνει το κυκλικό βολταμογράφημα που καταγράφηκε στο σύστημα BMPTFSI / La. Η γέννηση μιας έντονης καθοδικής κορυφής αρχίζει στα $-2,2$ V έναντι Ag/Ag^+ , που αποδίδεται στην αναγωγή του κατιόντος τρισθενούς λανθανίου (La^{3+}) στη μεταλλική κατάσταση. Η απουσία αντίστοιχης ανοδικής κορυφής στην αντίστροφη σάρωση επιτρέπει την παραδοχή ότι η αναγωγή του λανθανίου είναι μη αντιστρεπτή [15], [16]. Επιπλέον, η καθοδική κορυφή σε -1 V μπορεί να αποδοθεί στην αναγωγή των κατιόντων υδρογόνου, λόγω της παρουσίας μικρών ποσοτήτων νερού [1] που αναπόφευκτα υπήρχε και του στενού βρόγχου στα $-1,5$ V αποδίδεται είτε σε μια αντίδραση προσρόφησης La^{3+} που εμφανίζεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, πριν από την αναγωγή του λανθανίου [15] ή σε ένα φαινόμενο πιθανής πρόδρομης ηλεκτραπόθεσης το οποίο λαμβάνει χώρα σε δυναμικά λιγότερο καθοδικά από τα θερμοδυναμικώς προβλεπόμενα για την αναγωγή των La^{3+} (φαινόμενο UPD: Under Potential Deposition).



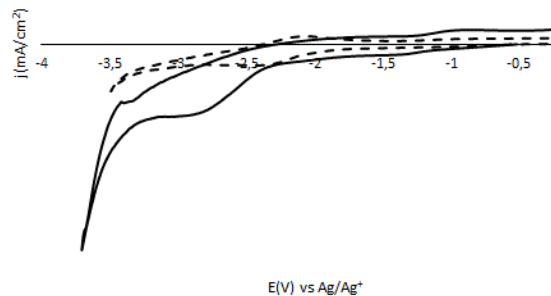
Σχ. 6.11: Κυκλική βολταμετρία με ρυθμό σάρωσης $20 \text{ mV}/\text{s}$ στους 25°C : BMPTFSI (διακεκομμένη γραμμή) και 0.06 M $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ στο BMPTFSI (συνεχής γραμμή).



Σχ. 6.12: Κυκλική βολταμετρία με ρυθμό σάρωσης $20 \text{ mV}/\text{s}$ στους 25°C : BMPTFSI (διακεκομμένη γραμμή) και 0.06 M $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ στο BMPTFSI (συνεχής γραμμή).



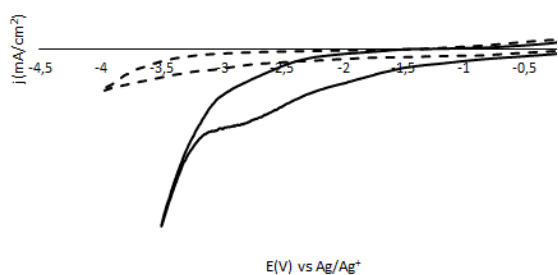
Σχ. 6.13: Κυκλική βολταμετρία με ρυθμό σάρωσης 20mV/s στους 25 °C: BMPTFSI (διακεκομμένη γραμμή) και 0.06 M Dy(TFSI)₃ στο BMPTFSI (συνεχής γραμμή).



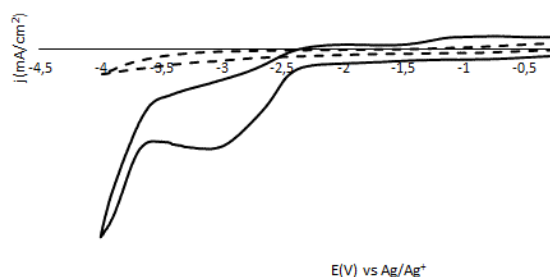
Σχ. 6.14: Κυκλική βολταμετρία με ρυθμό σάρωσης 20mV/s στους 25 °C: BMPTFSI (διακεκομμένη γραμμή) και 0.06 M Sm(OTf)₃ στο BMPTFSI (συνεχής γραμμή).

Τυπικά κυκλικά βολταμογραφήματα των συστημάτων που περιέχουν κατιόντα Nd, Dy και Sm παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.12, 6.13 και 6.14, όπου παρατηρείται μία καθοδική κορυφή ή καθοδικό πλατό για κάθε σύστημα, που συνδέεται με την αντίστοιχη αναγωγή στη μεταλλική κατάσταση, ενώ δεν παρουσιάζονται κορυφές που να αποδίδονται στην παρουσία νερού.

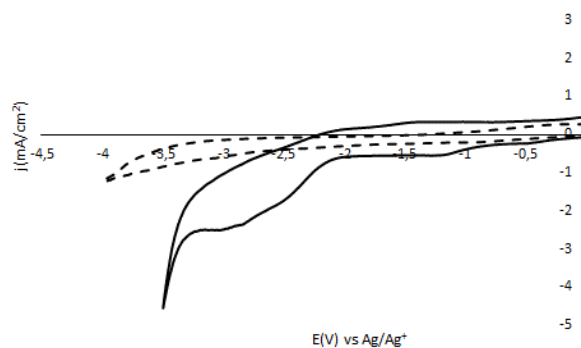
Το ηλεκτροχημικό παράθυρο προσδιορίστηκε και πάλι σε θερμοκρασία δωματίου με κυκλική βολταμετρία και το καθοδικό όριο του Me₃NBuTFSI βρέθηκε να είναι -3,6 V έναντι Ag/Ag⁺. Το κυκλικό βολταμογράφημα του Σχ. 6.15, που καταγράφηκε στο σύστημα Me₃NBuTFSI / La, αποκάλυψε ένα καθοδικό πλατό που αρχίζει να διαμορφώνεται σε δυναμικό -2,2 V έναντι Ag/Ag⁺, που αποδίδεται στην αναγωγή των κατιόντων τρισθενούς λανθανίου (La³⁺) σε μηδενικό σθένος. Η απουσία αντίστοιχης ανοδικής κορυφής στην αντίστροφη σάρωση επιτρέπει την παραδοχή ότι η αναγωγή λανθανίου είναι μη αντιστρεπτή στο συγκεκριμένο ιοντικό υγρό, παρομοίως με το ιοντικό υγρό που παρουσιάστηκε προηγουμένως, το BMPTFSI. Αυτό μπορεί να υποδηλώνει ότι το ανιόν TFSI που είναι κοινό στα δύο ιοντικά υγρά που αναφέρονται εδώ, είναι κυρίως υπεύθυνο για την παρεμπόδιση της οξειδωτικής του ηλεκτροαποτιθέμενου μετάλλου [15]. Η αναγωγή των κατιόντων Nd και Sm παρουσιάζεται στα κυκλικά βολταμογραφήματα των Σχ. 6.16 και 6.17, αντίστοιχα.



Σχ. 6.15: Κυκλική βολταμετρία με ρυθμό σάρωσης 20 mV/s στους 25 °C: $\text{Me}_3\text{NbuTFSI}$ (διακεκομμένη γραμμή) και 0.06 M $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ στο $\text{Me}_3\text{Nbu-TFSI}$ (συνεχής γραμμή).



Σχ. 6.16: Κυκλική βολταμετρία με ρυθμό σάρωσης 20 mV/s στους 25 °C: $\text{Me}_3\text{NbuTFSI}$ (διακεκομμένη γραμμή) και 0.06 M $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ στο $\text{Me}_3\text{Nbu-TFSI}$ (συνεχής γραμμή).

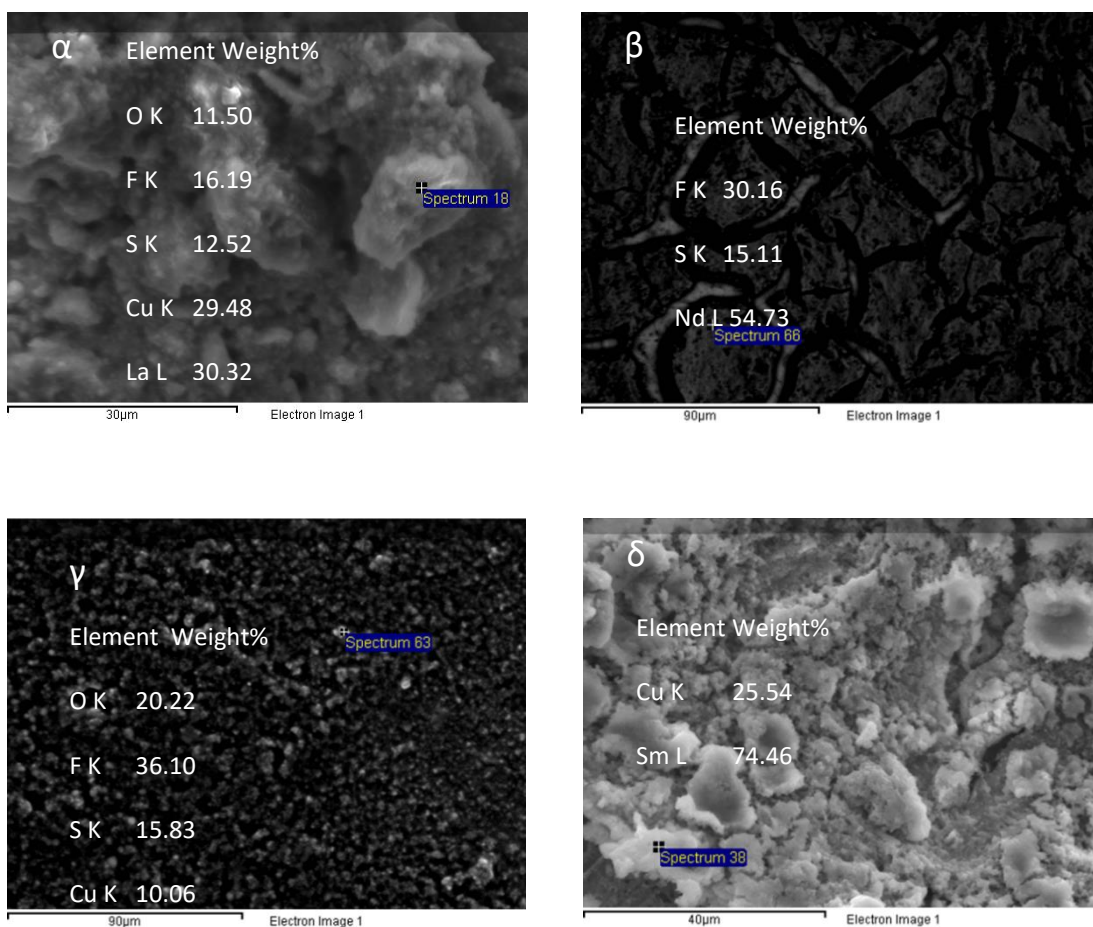


Σχ. 6.17: Κυκλική βολταμετρία με ρυθμό σάρωσης 20 mV/s στους 25 °C: $\text{Me}_3\text{NbuTFSI}$ (διακεκομμένη γραμμή) and 0.06 M $\text{Sm}(\text{OTf})_3$ στο $\text{Me}_3\text{NbuTFSI}$ (συνεχής γραμμή).

6.4.2 ΗΛΕΚΤΡΑΠΟΘΕΣΗ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΑΠΟ ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ

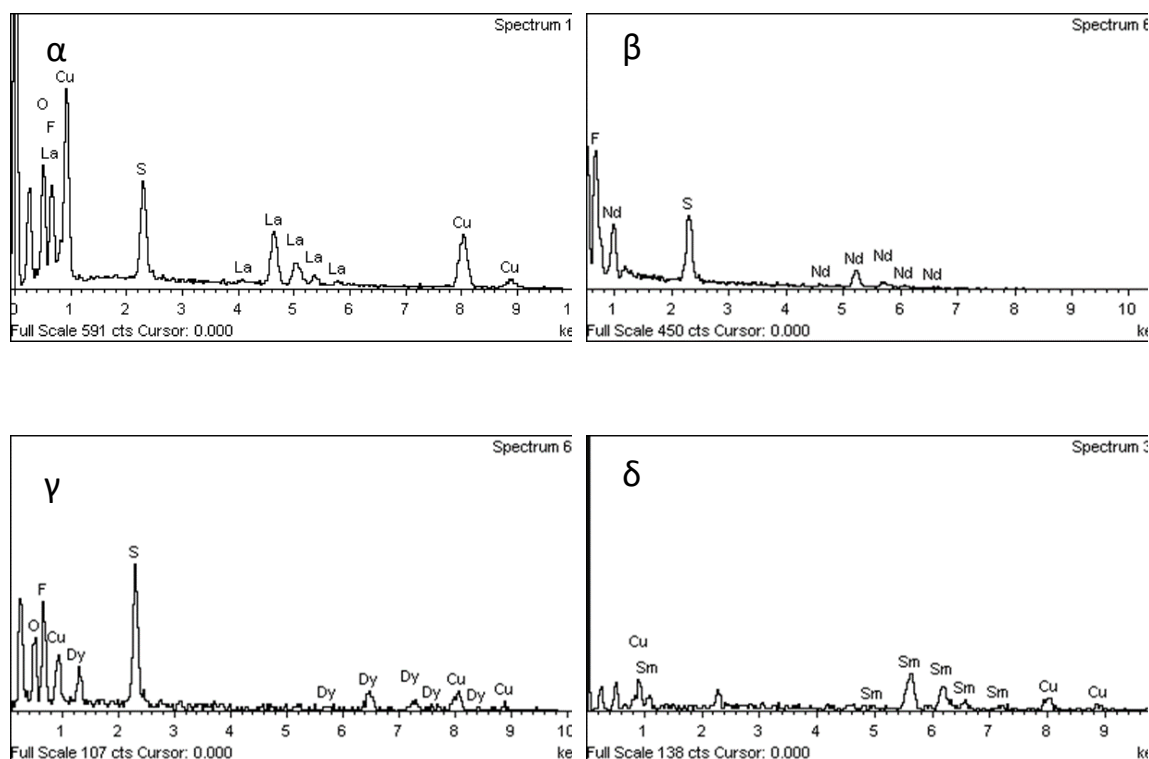
Η ηλεκτροαπόθεση των ανωτέρω μελετημένων συστημάτων σπανίων γαιών επιχειρήθηκε υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες για 5 ώρες σε δυναμικό -3,1 V σε υπόστρωμα χαλκού σε BMPTFSI και $\text{Me}_3\text{NbuTFSI}$ στους 25 °C [17], [18]. Η μορφολογία, η δομή και το σχήμα των ηλεκτροαποθέσεων εξετάστηκαν σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης κι η ανάλυση ενεργειακής διασποράς αποκάλυψε την παρουσία σπάνιων γαιών, επιβεβαιώνοντας έτσι την αναγωγή τους. Οι ηλεκτροαποθέσεις των La, Nd, Dy, Sm μαζί με την ανάλυση EDS στο BMP-TFSI παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.18 και 6.19, αντίστοιχα. Στο Σχ. 6.18α φαίνονται οι ηλεκτροαποθέσεις λανθανίου. Είναι διασπαρμένες με κοκκώδη μορφή και μικρορηγματώσεις. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις θείου και φθορίου υποδεικνύουν ότι ο ηλεκτρολύτης δεν απομακρύνθηκε πλήρως από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, ένα μοτίβο που επαναλαμβάνεται σε όλες τις ηλεκτροαποθέσεις που παρουσιάζονται. Ο ηλεκτρολύτης είναι υδρόφοβος ώστε να μην δύναται να απομακρυνθεί από το ηλεκτρόδιο με απλή εκπλύση

με νερό. Για να απομακρυνθεί, το ηλεκτρόδιο πρέπει να ξεπλυθεί με ακετόνη ή άλλο ισχυρό πολικό οργανικό διαλύτη, το οποίο όμως οδηγεί σε άμεση οξείδωση του ηλεκτραποτιθέμενου μετάλλου που συνοδεύεται από ακαριαίο σχηματισμό λευκού στρώματος στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Γεγονός που επιβεβαιώνεται κι από αυξημένες συγκεντρώσεις οξυγόνου στην ανάλυση EDS. Στο Σχ. 6.18β παρουσιάζεται το ηλεκτραποτεθημένο Nd, οι ηλεκτραποθέσεις βρίσκονται σε όλη την επιφάνεια του ηλεκτροδίου σε σύγκριση με τα Σχήματα 6.18γ και 6.19γ, όπου παρουσιάζεται η ηλεκτραπόθεση δυσπροσίου και το φάσμα EDS. Στο Σχήμα 6.18δ, παρουσιάζεται η ηλεκτροαπόθεση του Sm η οποία ήταν η πλέον μαζική μεταξύ των τεσσάρων μετάλλων που επιχειρήθηκε να ηλεκτραποτεθούν.



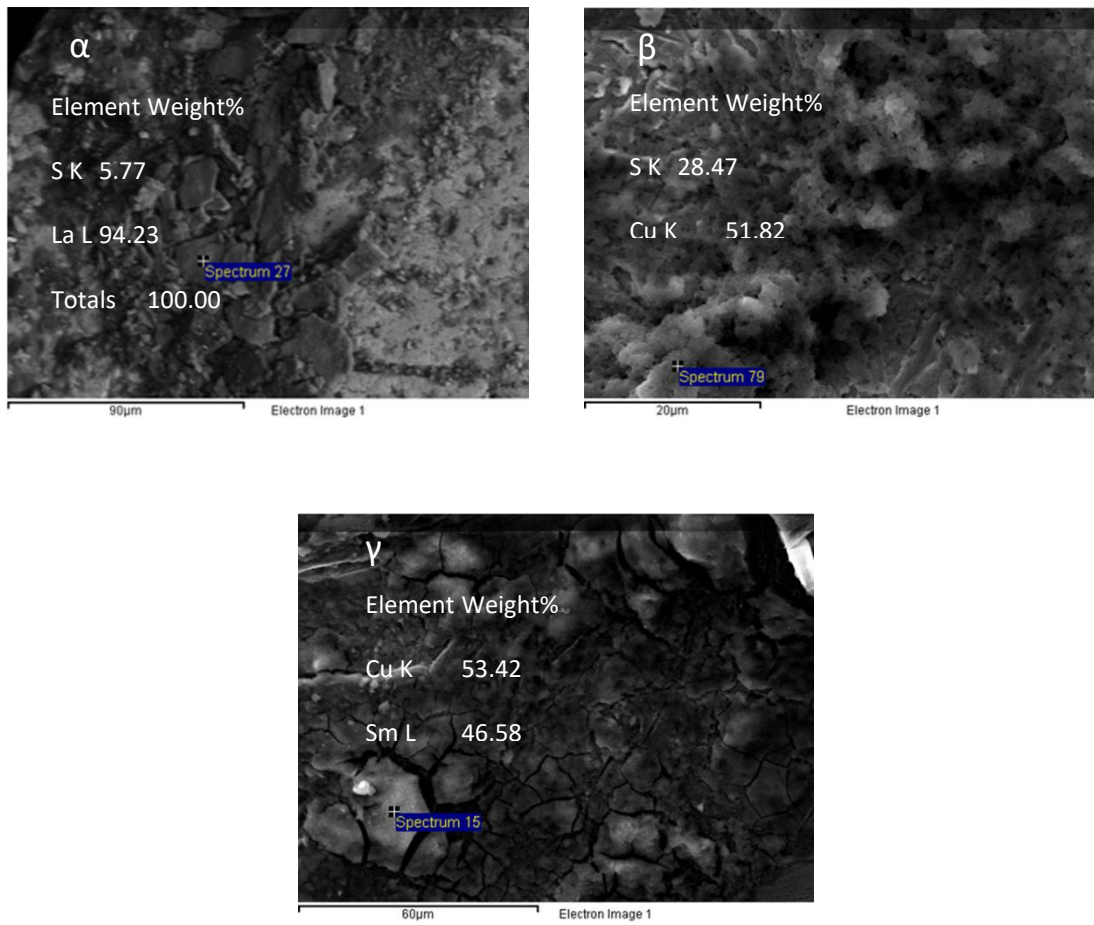
Σχ. 6.18 : SEM εικόνες ηλεκτροαποθεσεων (α) Λανθανίου, (β) Νεοδυμίου, (γ) Δυσπροσίου (δ) Σαμαρίου.

Από τα φάσματα EDS αποκαλύπτεται η ηλεκτροαπόθεση σπάνιων γαιών, ενώ η παρουσία χαλκού οφείλεται στην ανίχνευση του υποστρώματος που χρησιμοποιήθηκε (Σχήμα 6.19).



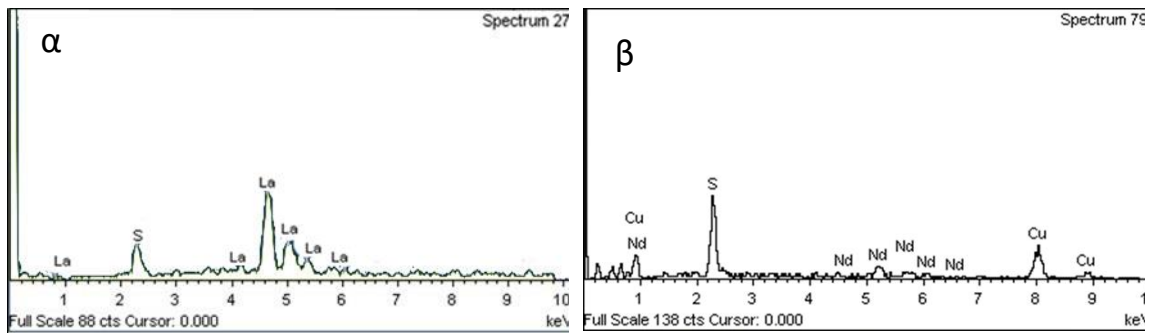
Σχ. 6.19: EDS φάσματα ηλεκτροποθέσεων (α) Λανθανίου, (β) Νεοδυμίου, (γ) Δυσπροσίου, (δ) Σαμαρίου.

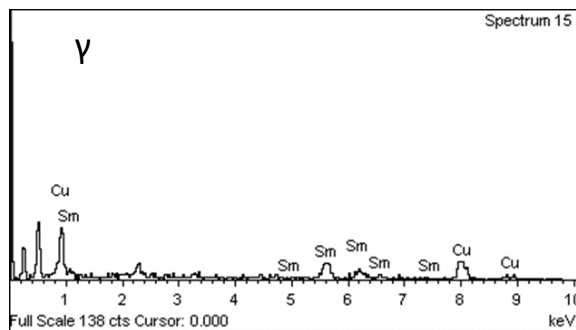
Οι ηλεκτροαποθέσεις των La, Nd, Sm μαζί με την ανάλυση EDS στο $\text{Me}_3\text{NBU}\text{TFSI}$ παρουσιάζονται στα Σχ. 6.20 και 6.21, αντίστοιχα. Στο Σχ. 6.20α παρουσιάζονται οι ηλεκτροαποθέσεις του λανθανίου, όπου παρατηρείται η ύπαρξη μικρών πυρήνων. Η ηλεκτροπόθεση ξεκινά από αυτούς τους μικρούς πυρήνες που σχηματίζουν μεγαλύτερες ομάδες που ταυτοποιούνται με ανάλυση EDS ως κρύσταλλοι λανθανίου. Οι ηλεκτροαποθέσεις παρατηρήθηκαν κυρίως στα άκρα του ηλεκτροδίου. Στα Σχ. 6.20β και 6.20γ παρουσιάζονται το ηλεκτροποτιθέμενο νεοδύμιο και σαμάριο, αντίστοιχα. Το θείο και το φθόριο ανιχνεύονται επίσης με την ανάλυση EDS, όπως ακριβώς και στην περίπτωση του ιοντικού υγρού BMPTFSI.



Σχ. 6.20: SEM εικόνες ηλεκτραποθέσεων (α) Λανθανίου, (β) Νεοδυμίου, (γ) Σαμαρίου.

Τα φάσματα EDS που επιβεβαιώνουν την ηλεκτραπόθεση των σπάνιων γαιών που εξετάζονται παρουσιάζονται στο Σχ. 6.21.





Σχ.6.21: EDS φάσματα των ηλεκτροποθέσεων (α) Λανθανίου, (β) Νεοδυμίου, (γ) Σαμαρίου.

7. ΑΝΑΓΩΓΗ Nd ΑΠΟ ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ

7.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τον Ιούνιο του 2010, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή δημοσίευσε έναν κατάλογο 14 πρώτων υλών που είναι κρίσιμες για πολλές σημαντικές αναδυόμενες τεχνολογίες. Ο κατάλογος αναθεωρήθηκε το 2014 και το 2017, συμπεριλαμβάνοντας 20 κρίσιμες πρώτες ύλες [1]. Και στις τρεις δημοσιευμένες λίστες τα στοιχεία των σπάνιων γαιών ταυτοποιήθηκαν ως κρίσιμες πρώτες ύλες, ενώ στις δύο τελευταίες δόθηκε ιδιαίτερη βαρύτητα στα στοιχεία των σπάνιων γαιών, διαχωρίζοντάς τα σε βαριά (heavy) και ελαφρά (light) στοιχεία σπάνιων γαιών και σκάνδιο. Είναι προφανές ότι τα στοιχεία σπάνιων γαιών παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον για την ΕΕ λόγω του υψηλού ποσοστού εξάρτησης από τις εισαγωγές, της χαμηλής υποκατάστασης και του χαμηλού ποσοστού ανακύκλωσης. Μεταξύ των σπάνιων γαιών, το νεοδύμιο κερδίζει ιδιαίτερη προσοχή, καθώς η παραγωγή του θεωρείται μία κρίσιμη τεχνολογία παραγωγής μετάλλου που χρησιμοποιείται κυρίως για μόνιμους μαγνήτες σε ανεμογεννήτριες, ηλεκτρικά οχήματα, σκληρούς δίσκους, κινητά τηλέφωνα και άλλα [2], [3]. Το νεοδύμιο καθώς και τα πρώτα κράματα νεοδυμίου σε βιομηχανική κλίμακα παρήχθησαν με ασβεστοθερμική αναγωγή του φθοριούχου νεοδυμίου και ηλεκτρόλυση χλωριδίου. Ωστόσο, λόγω της υψηλής ζήτησης καθαρού νεοδυμίου για τους μόνιμους μαγνήτες $Nd_2Fe_{14}B$, η ασβεστοθερμική αναγωγή ως δαπανηρή διαδικασία και διαλείποντος έργου διαπιστώθηκε ότι δεν είναι οικονομικά βιώσιμη για βιομηχανική παραγωγή [4]. Από την άλλη πλευρά, η ηλεκτρόλυση χλωριούχου νεοδυμίου θα μπορούσε να παράγει μόνο κράμα mischmetal ή Nd-Fe [5]. Διεξάγεται με τάση 10-14 V και ρεύμα μεταξύ 1 και 25 kA, ενώ το λουτρό ηλεκτρόλυσης συνίσταται σε μείγμα $NdCl_3$ -KCl-NaCl και επίσης προσθήκη LiCl [6] και $CaCl_2$ στους 1050 °C. Τα σοβαρά μειονεκτήματα αυτής της τεχνολογίας είναι το γεγονός ότι πάνω από 1000 °C μεγάλες ποσότητες ηλεκτρολύτη εξατμίζονται και ταυτόχρονα απελευθερώνεται υψηλή ποσότητα απαέριου χλωρίου εγείροντας ζητήματα προστασίας του περιβάλλοντος και δημόσιας υγείας [7]. Η ηλεκτρόλυση σε τήγματα φθοριούχων αλάτων μπορεί να πραγματοποιηθεί στις απαιτούμενες θερμοκρασίες, αλλά παρουσιάζει παρόμοια μειονεκτήματα, όπως τα περιβαλλοντικά ζητήματα, καθώς και ο περιορισμός της χρήσης αλάτων νεοδυμίου ως πρώτης ύλης [5], [7].

Η ηλεκτρόλυση οξειδίου νεοδυμίου σε λουτρό φθοριούχων αλάτων που διεξήχθη από το αμερικανικό US Bureau of Mines στη δεκαετία του 1960 είχε πολλά προβλήματα να υπερβεί, όπως η διάλυση του οξειδίου του νεοδυμίου στο λουτρό. Τα καλύτερα αποτελέσματα παρουσιάστηκαν από το σύστημα που αποτελείται από NdF_3 και LiF [8]. Προτάθηκε ότι υψηλότερες από 87% ποσότητες NdF_3 είχαν ως αποτέλεσμα υψηλότερη απόδοση ρεύματος και καλύτερη ποιότητα παραγόμενων μετάλλων. Ωστόσο, η χρήση του LiF είναι απαραίτητη προκειμένου να μειωθεί το σημείο τήξης και να αυξηθεί η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Την παραπάνω μεθοδολογία ηλεκτρόλυσης οξειδίου νεοδυμίου σε λουτρό φθοριούχων αλάτων



και πιο συγκεκριμένα NdF₃ και LiF υιοθέτησαν κι οι κινέζοι ερευνητές και το 1984 αναπτύχθηκε ένα βιομηχανικό κελί ηλεκτρολύσεως 3 kA στο Βαοτου στην Κίνα, κυλινδρικού σχήματος με ένα εσωτερικό χωνευτήριο [9]. Μια ράβδος βολφραμίου χρησιμοποιήθηκε ως κάθοδος στο κέντρο του κελιού που περιβάλλεται από έναν μονοκόμματο κύλινδρικο τύπο γραφίτη που λειτουργεί ως θυσιαζόμενη άνοδος. Το νεοδύμιο παράγεται με ηλεκτρόλυση πάνω στην αδρανή κάθοδο και συγκεντρώνεται ως υγρό μέταλλο σε ένα συλλέκτη, πιο συγκεκριμένα ένα χωνευτήριο μολυβδαινίου. Η αντικατάσταση της ενιαίας ανόδου σε τεμαχισμένα μπλοκ ανόδου με σχήμα τόξου κατέστησε δυνατή την συνεχή εκτέλεση της ηλεκτρόλυσης. Αυτός ο τύπος κελιών ηλεκτρόλυσης είναι ο πλέον διαδεδομένος σήμερα στην παραγωγή νεοδυμίου και στο Βαοτου έχει εφαρμοστεί ο σχεδιασμός 4 ράβδων καθόδου που εισάγονται κάθετα και περιβάλλονται από μπλοκ ανόδων [8], [9].

Κατά την ηλεκτρόλυση για την παραγωγή νεοδυμίου, τα κύρια προϊόντα εκροής είναι CO και CO₂, μαζί με τις εκπομπές CF₄ που απελευθερώνονται από την άνοδο. Η εκπομπή CF₄ ενισχύεται έντονα όταν λαμβάνει χώρα το ανοδικό φαινόμενο (anode effect). Επιπλέον η εκπομπή φθοριδίων άνθρακα από ηλεκτρόλυση νεοδυμίου έχει σημαντικό αντίκτυπο στην υπερθέρμανση του πλανήτη [10].

7.2 ΣΤΟΧΟΣ

Το αντικείμενο της παρούσας μελέτης είναι η διερεύνηση μιας εναλλακτικής λύσης στην τεχνολογία ηλεκτρόλυσης τετηγμένων αλάτων για την αναγωγή Nd με τη χρήση ιοντικών υγρών, ως ηλεκτρολύτη και ο σχεδιασμός μίας πιθανής διεργασίας για την ηλεκτραπόθεση μεταλλικού νεοδυμίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, από ένα τέτοιο μη υδατικό ηλεκτρολυτικό σύστημα.

Επιπλέον, με σκοπό τη κατάληξη σε μια βιώσιμη μεταλλουργική διαδικασία για σπάνιες γαίες, πραγματοποιήθηκε μελέτη διαφορετικών συστημάτων για την αντιμετώπιση του προβλήματος της διάλυσης αλάτων σπάνιων γαιών, με έμφαση σε εκείνα του νεοδυμίου σε ιοντικά υγρά και την επίδραση των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Το πιο αποδοτικό σύστημα, αποδείχτηκε πως ήταν ένα κελί 2 διαμερισμάτων το οποίο επιλέχθηκε για να μελετηθεί σε βάθος και να βελτιστοποιηθεί η λειτουργία του. Προσδιορίστηκαν η προσθήκη παραγόντων συμπλοκοποίησης καθώς και η επίδρασή τους στις φυσικοχημικές ιδιότητες του συστήματος. Το σύστημα δοκιμάστηκε υπό γαλβανοστατικές συνθήκες και εκτιμήθηκε η απόδοση της πειραματικής διάταξης.

7.3 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΙΑΛΥΣΗΣ ΤΩΝ ΑΛΑΤΩΝ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΚΑΙ ΤΗΣ ΑΝΟΔΙΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Στα προηγουμένως αναφερθέντα συστήματα αποδείχθηκε ότι τα La, Nd, Sm, Dy μπορούν να ηλεκτραποτεθούν από ιοντικά υγρά ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου. Παρόλα αυτά, ένας κρίσιμος παράγοντας ηλεκτρόλυσης δεν έχει ακόμη απαντηθεί, αυτός των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Στα εξεταζόμενα συστήματα τα άλατα σπανίων γαιών ήταν νιτρικά, τριφθορομεθανοσουλφονικά (triflates) και δις-τριφθορο-μεθυλο-σουλφονιμίδια (bistriflimides). Μεταξύ αυτών, τα bistriflimides

μπορούν εύκολα να διαλυθούν στο BMPTFSI και οξειδώνονται στην άνοδο. Ωστόσο, τα συγκεκριμένα άλατα παρουσιάζουν πολύ υψηλό κόστος και είναι δύσκολο να συντεθούν. Τα επονομαζόμενα triflates (τριφθορομεθανοσουλφονικά) τα οποία μπορούν επίσης να οξειδωθούν, είναι λιγότερο δαπανηρά από τα bistriflimides, αλλά παραμένουν ακόμη υψηλού κόστους και δεν παρουσιάζουν ικανοποιητική διαλυτότητα στο BMPTFSI [11]. Τέλος, τα νιτρικά μπορούν να διαλυθούν στο BMPTFSI και έχουν αξιοσημείωτο ενδιαφέρον από μεταλλουργική άποψη. Ωστόσο, βρίσκονται στην υψηλότερη οξειδωτική κατάσταση και επομένως δεν μπορούν να οξειδωθούν περαιτέρω, πράγμα που σημαίνει ότι τα συστήματα, όπου διαλύθηκαν σπάνιες γαίες με τη μορφή νιτρικών αλάτων, υποβλήθηκαν σταδιακά σε ανοδική αποσύνθεση του TFSI- ανιόντος του ιοντικού υγρού. Επιπλέον, τα άλατα στα προηγούμενα αναφερθέντα πειράματα διαλύθηκαν στο ιοντικό υγρό μέσω μιας ενδιάμεσης κατάστασης διάλυσης σε ακετόνη, η οποία στη συνέχεια εξατμίστηκε γεγονός που συνιστά ένα πρόσθετο μειονέκτημα.

Προκειμένου να αντιμετωπιστούν αυτά τα προβλήματα αποφασίστηκε η εστίαση σε ένα από τα παραπάνω συστήματα και η προσπάθεια επίλυσης των ζητημάτων της διάλυσης αλάτων νεοδυμίου στο ιοντικό υγρό και την ανοδική αντίδραση. Το επιλεγέν σύστημα ήταν ένα άλας νεοδυμίου διαλελυμένο στο ιοντικό υγρό BMPTFSI. Προκειμένου να ξεπεραστεί το πρόβλημα της ανοδικής αντίδρασης, επιχειρήθηκε η διάλυση χλωριούχου και φθοριούχου νεοδυμίου στο ιοντικό υγρό απευθείας υπό ανάδευση στους 130 °C για 24 ώρες, που θα μπορούσε να προσφέρει μία εύκολη οξείδωση στην άνοδο, αποφεύγοντας έτσι την ανοδική αποσύνθεση του ίδιου του ιοντικού υγρού, αλλά αποδείχθηκε αδύνατο να διαλυθούν αυτά τα άλατα ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις της τάξης του 0,05 M.

Τοιοιτρόπως ακολουθήθηκαν τρεις διαφορετικές δοκιμές προκειμένου να προκύψει το πιο βιώσιμο μεταλλουργικό σύστημα για την ηλεκτροπόθεση νεοδυμίου από το επιλεγμένο ιοντικό υγρό. Η πρώτη δοκιμή συνίστατο στη διάλυση νεοδυμίου με τη μορφή άλατος, που διαθέτει κοινό ανιόν με το ιοντικό υγρό, ήτοι το δις (τριφθορο) μεθανοσουλφονυλιμίδιο. Αυτή είναι μια συνηθισμένη πρακτική στη βιβλιογραφία για να επιτύχουμε τη διάλυση υψηλότερων ποσοτήτων μεταλλικών αλάτων σε ιοντικά υγρά. Η δεύτερη δοκιμή βασίστηκε στη χρήση μίγματος ιοντικών υγρών. Αυτή η ιδέα βασίστηκε στη χρήση ενός ηλεκτροχημικώς σταθερού ιοντικού υγρού, όπως είναι το BMPTFSI, και ενός ιοντικού υγρού που παρουσιάζει υψηλή ικανότητα διάλυσης και θα επέτρεπε την εισαγωγή νεοδυμίου στην ιοντική υγρή φάση. Η τρίτη δοκιμή βασίστηκε στη χρήση ενός κελιού ηλεκτρόλυσης δύο χώρων, όπου ουσιαστικά η άνοδος (ένα σύρμα Pt) βυθίστηκε σε διαφορετικό διαμέρισμα από γυαλί και διαχωρίστηκε από τον κύριο όγκο του ιοντικού υγρού, ενώ η ηλεκτρική συνέχεια εξασφαλίστηκε μέσω της χρήσης πορώδους κεραμικής μεμβράνης. Το ανοδικό διαμέρισμα (ανολύτης) συμπληρώθηκε με διάλυμα 1,2 M KI σε DMSO. Στο καθοδικό διαμέρισμα (καθολύτης) χρησιμοποιήθηκε διάλυμα BMPTFSI με νιτρικό νεοδύμιο διαλυμένο απευθείας στο ιοντικό υγρό, έπειτα από ανάδευση στους 110 °C για 2 ώρες.

Το ηλεκτρόδιο εργασίας και στις τρεις δοκιμές ήταν ένας δίσκος πλατίνας $d = 1,98 \text{ mm}$ για τις μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας και ένα ηλεκτρόδιο χαλκού $d = 2 \text{ mm}$ για τα ποτενοστατικά πειράματα. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το οξειδοαναγωγικό ζεύγος $\text{Ag} / 0,1 \text{ M AgNO}_3$ σε ακετονιτρίλιο στη δεύτερη και τρίτη διάταξη,

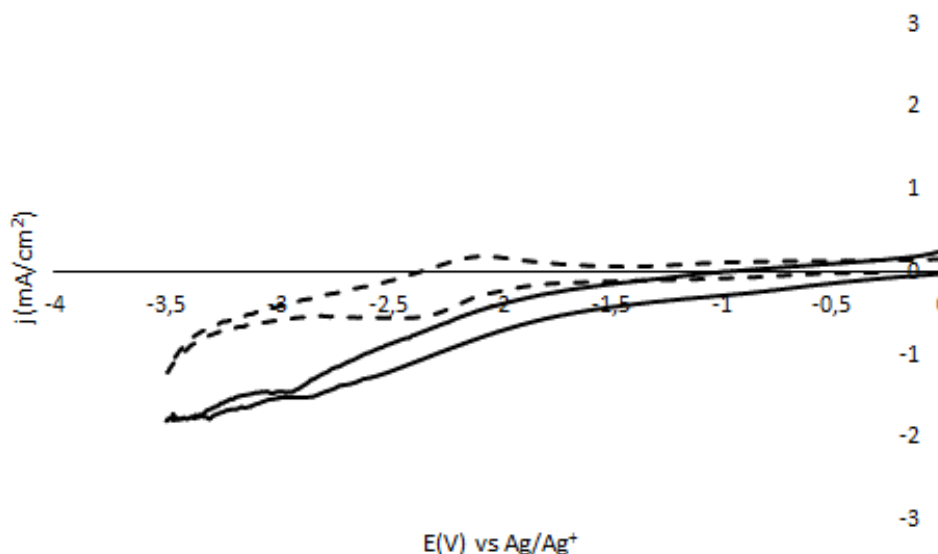
ενώ ένα σύρμα Pt χρησιμοποιήθηκε ως ψευδοαναφορά στην πρώτη υπό μελέτη διάταξη. Το σύρμα Pt επελέγη ως ψευδοαναφορά επειδή οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις για την πρώτη πειραματική διάταξη πραγματοποιήθηκαν στους 60 °C σε θερμοκρασία κοντά στο σημείο ζέσεως του ακετονιτριλίου.

7.4 ΔΟΚΙΜΕΣ ΔΙΑΛΥΣΗΣ ΑΛΑΤΩΝ ΝΕΟΔΥΜΙΟΥ

7.4.1 1^H ΔΟΚΙΜΗ: ΚΟΙΝΟ ΑΝΙΟΝ

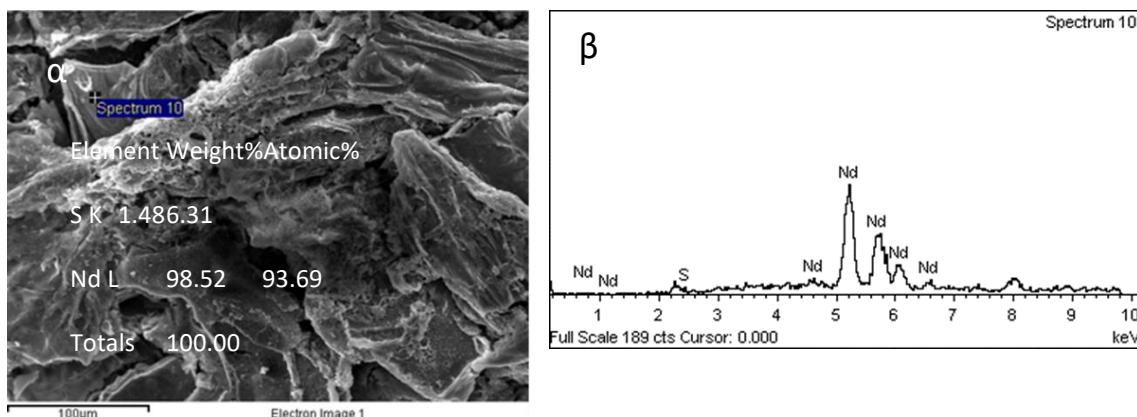
Η διάλυση του άλατος NdTFSI₃ (διστριφλουορομεθυλοσουλφονιμιδίου του νεοδυμίου) πραγματοποιήθηκε υπό αδρανείς συνθήκες σε θερμοκρασία δωματίου, όπου προστέθηκαν 4,9223 g σε 5 ml BMPTFSI και αναδεύθηκαν για 72 h. Το σχηματιζόμενο διάλυμα διηθήθηκε και η συγκέντρωση νεοδυμίου στο τελικό διάλυμα μετρήθηκε με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS) και βρέθηκε ίσο με 0,6 M. Το τελικό διάλυμα ξηράνθηκε στους 100 °C υπό κενό για 24 ώρες και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε για κυκλική βολταμετρία και χρονοαμπερομετρία. Λόγω του υψηλού ιξώδους του, η κυκλική βολταμετρία και η ποτενσιοστατική πόλωση δεν μπορούσαν να πραγματοποιηθούν σε θερμοκρασία δωματίου. Έτσι, το σύστημα θερμάνθηκε στους 60 °C και πραγματοποιήθηκε κυκλική βολταμετρία και ποτενσιοστατική πόλωση. Στις ηλεκτροχημικές δοκιμές που διεξήχθησαν σε αυτό το σύστημα, χρησιμοποιήθηκε ως άνοδος ένα σύρμα Pt, απευθείας εμβαπτισμένο στο διάλυμα.

Πραγματοποιήθηκε κυκλική βολταμετρία προκειμένου να ανιχνευθεί η περιοχή καθοδικών δυναμικών πιθανής αναγωγής νεοδυμίου. Το κυκλικό βολταμογράφημα που απεικονίζεται στο Σχ. 7.1 παρουσιάζει ένα καθοδικό πλατό στα -2,9 V που αποδίδεται στην αναγωγή των κατιόντων νεοδυμίου.



Σχ. 7.1: Κυκλική βολταμετρία με ρυθμό σάρωσης 20 mV/s στους 60 °C: BMPTFSI (διακεκομμένη γραμμή) και 0,6 M NdTFSI₃ στο BMPTFSI (συνεχής γραμμή).

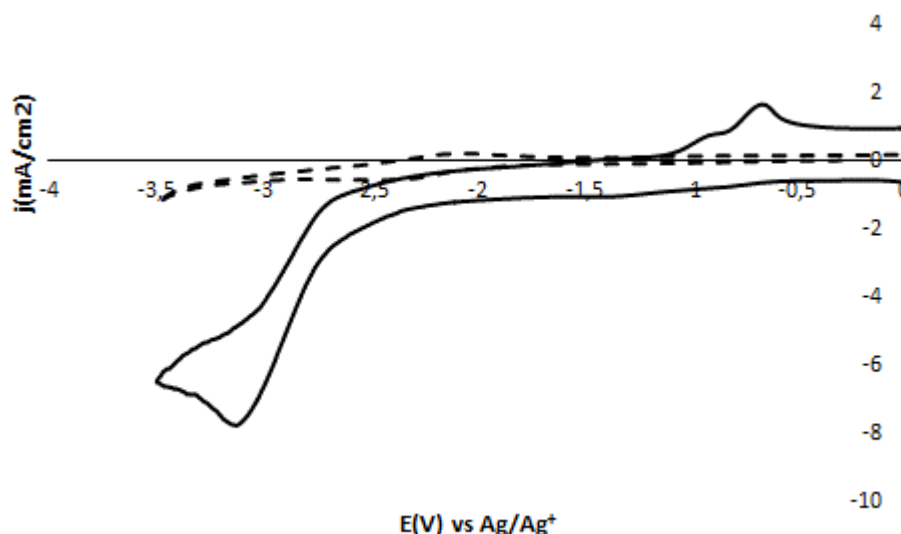
Το ίδιο διάλυμα χρησιμοποιήθηκε με ένα ηλεκτρόδιο χαλκού ως κάθοδος υπό ποτενσιοστατική πόλωση στο $-3,1$ V για 5 ώρες στις ίδιες συνθήκες. Με το πέρας της ποτενσιοστατικής πόλωσης η επιφάνεια του ηλεκτροδίου εξετάστηκε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και προσδιορίστηκε ότι νεοδυμίο είχε ηλεκτραποτεθεί επιτυχώς, Σχ. 7.2.



Σχ. 7.2: (α) Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης της ηλεκτραπόθεσης Nd και (β) το EDS φάσμα.

7.4.2 2^η ΔΟΚΙΜΗ: ΜΙΓΜΑ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Εξετάστηκαν δύο εναλλακτικά συστήματα προκειμένου να προκύψει το πιο ελπιδοφόρο μίγμα ιοντικών υγρών. Στην πρώτη σύνθεση χρησιμοποιήθηκε το ιοντικό υγρό BMPTFSI, στο οποίο διαλύθηκε ποσότητα από το ιοντικό υγρό Emic (χλωριούχο 1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζολίου), τέτοια ώστε να προκύψει διάλυμα συγκέντρωσης 1 M Emic. Έχει αποδειχθεί ότι το Emic παρουσιάζει υψηλή ικανότητα διάλυσης χλωριούχων αλάτων. Μετά την ανάμιξη των δύο ιοντικών υγρών για 10 λεπτά στους 100 °C, προστέθηκε περίσσεια NdCl_3 . Το σύστημα θερμοστατήθηκε στους 130 °C υπό ανάδευση για 24 ώρες. Το διάλυμα στη συνέχεια διηθήθηκε και η συγκέντρωση του τελικού διαλύματος μετρήθηκε με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS) και διαπιστώθηκε πως η συγκέντρωση [Nd] στο παραχθέν διάλυμα ήταν ίση με 0,29 M. Μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας πραγματοποιήθηκαν στο διάλυμα των δύο ιοντικών υγρών, που παρουσιάζεται στο Σχ. 7.3.



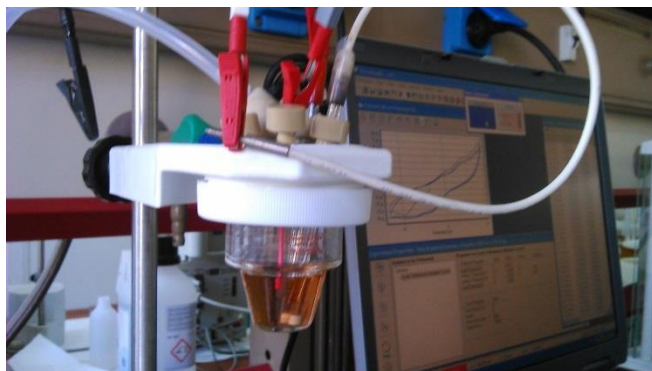
Σχ. 7.3: Κυκλική βολταμετρία με ρυθμό σάρωσης 20 mV/s στους 25 °C: BMPTFSI (διακεκομμένη γραμμή) και 1 M Emic στο BMPTFSI (συνεχής γραμμή).

Από το κυκλικό βολταμογράφημα συνάγεται το συμπέρασμα ότι το μίγμα αυτών των δύο ιοντικών υγρών, μολονότι διευκολύνει τη διάλυση χλωριούχων αλάτων σπανίων γαιών, δεν παρουσιάζει την απαραίτητη ηλεκτροχημική σταθερότητα για την ηλεκτροαπόθεση σπάνιων γαιών, δεδομένου ότι έγινε σαφές ότι ο δακτύλιος ιμιδαζολίου υφίσταται διάσπαση μέσω της αναγωγής του δραστικού υδρογόνου του δακτυλίου του ιμιδαζολίου στη θέση 2. Συνεπώς, η διάσπαση του ιμιδαζολικού δακτυλίου συμβαίνει στην περιοχή όπου αναμένεται η ηλεκτραναγωγή των λανθανιδών και ως εκ τούτου αυτό το σύστημα ιοντικών υγρών δεν είναι κατάλληλο για την ηλεκτροχημική αναγωγή σπανίων γαιών.

Το δεύτερο σύστημα που εξετάστηκε ήταν ένα μίγμα BMPTFSI, στο οποίο διαλύθηκε 1 M Aliquat 336, (χλωριούχο μεθυλο-τριοκτυλαμμώνιο). Το Aliquat 336 επιλέχθηκε επειδή περιέχει χλωριούχα ανιόντα τα οποία θα μπορούσαν ενδεχομένως να ευνοούν τη διάλυση χλωριούχων αλάτων και το κατιόν του είναι πιο σταθερό ηλεκτροχημικά, σε σύγκριση με τον δακτύλιο του ιμιδαζολίου. Στο προαναφερθέν μίγμα ιοντικών υγρών προστέθηκε και πάλι μία περίσσεια NdCl_3 και το σύστημα αφέθηκε υπό ανάδευση στους 130 ° C για 24 ώρες. Το διάλυμα στη συνέχεια διηθήθηκε και η συγκέντρωση του τελικού διαλύματος μετρήθηκε με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS) και βρέθηκε ίση με 0,05M. Αν και αυτό το σύστημα ιοντικών υγρών φαινόταν πολύ υποσχόμενο ως ηλεκτρολυτικό μέσο, δεν κατάφερε να διαλύσει το χλωριούχο νεοδύμιο σε ικανοποιητική ποσότητα, δεδομένου ότι τα 0,05 M είναι ακόμη χαμηλότερη από εκείνη που επιτυγχάνεται με την έμμεση διάλυση των σπανίων γαιών σε ακετόνη και συνεπώς θεωρήθηκε ανεπαρκής.

7.4.3 3^η ΔΟΚΙΜΗ: ΚΕΛΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ 2 ΔΙΑΜΕΡΙΣΜΑΤΩΝ

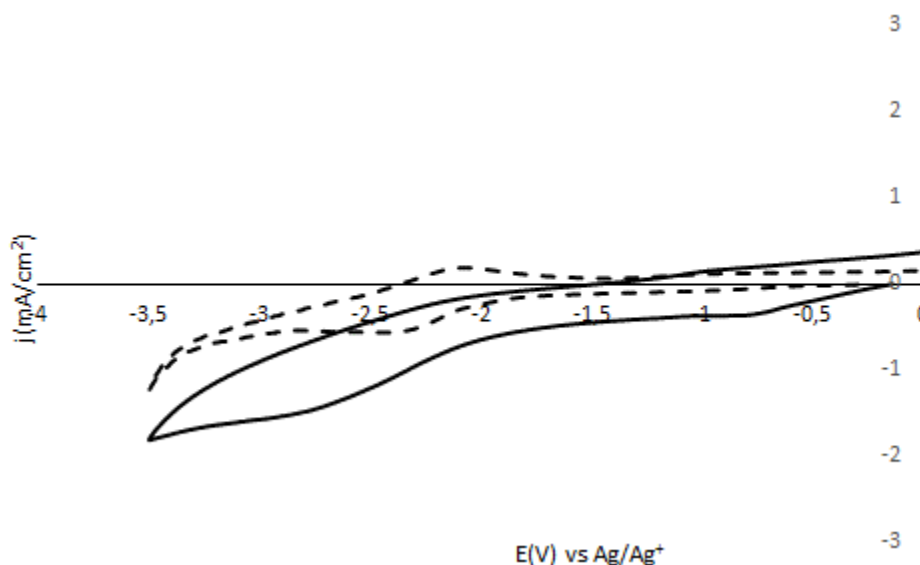
Το επιλεγμένο σύστημα ήταν BMPTFSI και $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$. Στο πρώτο διαμέρισμα, το $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ διαλύεται απευθείας στο BMPTFSI και στο δεύτερο ένα άλας αλογονιδίου, το ιωδιούχο κάλιο



Σχ. 7.4: Δοκιμές κυκλικής βολταμετρίας σε ηλεκτρολυτικό κελί 2 χώρων, 0.4M $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ σε BMPTFSI.

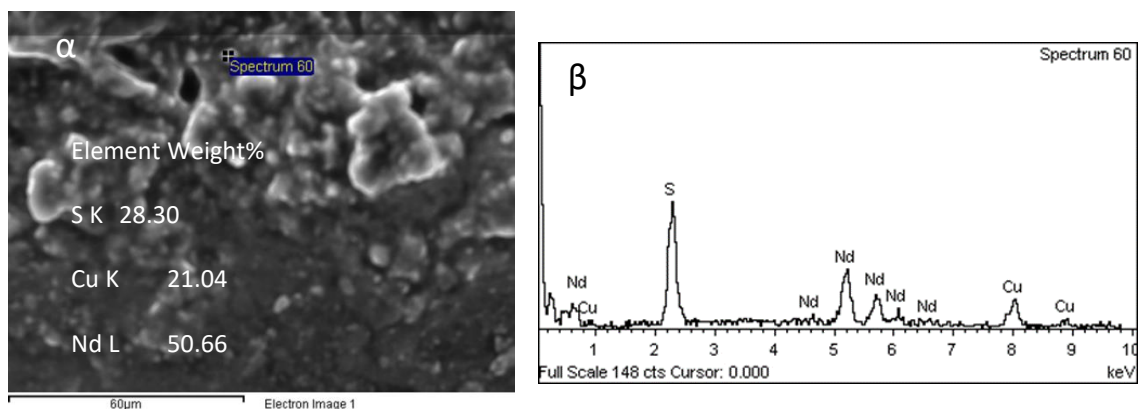
διαλύεται σε διμεθυλοσουλφοξείδιο (Σχ. 7.4). Το DMSO είναι μια οργανική ένωση του θείου. Πρόκειται για έναν άχρωμο πολικό απρωτικό διαλύτη, ικανό να διαλύει τόσο πολικές όσο και μη πολικές ενώσεις, ενώ διαθέτει και σχετικά υψηλό σημείο ζέσεως ($189\text{ }^\circ\text{C}$) [12]. Σε διάλυμα 0,4 M $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ σε BMP-TFSI πραγματοποιήθηκαν δοκιμές κυκλικής βολταμετρίας και χρονοαμπερομετρίας σε θερμοκρασία δωματίου.

Ένας δίσκος λευκοχρύσου $d = 2\text{ mm}$ χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρόδιο εργασίας. Από τα κυκλικά βολταμογραφήματα, εντοπίστηκε η περιοχή των δυναμικών όπου αναμένεται αναγωγή νεοδυμίου όπως φαίνεται στο Σχ. 7.5.



Σχ. 7.5: Κυκλική βολταμετρία με ρυθμό σάρωσης 20 mV/s στους $25\text{ }^\circ\text{C}$: (1) BMPTFSI (διακεκομμένη γραμμή) και (2) 0.4 M $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ στο BMPTFSI (συνεχής γραμμή).

Περαιτέρω, η ηλεκτραπόθεση του Nd επιχειρήθηκε υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες για 5 ώρες σε δυναμικό $-3,1\text{ V}$ επί υποστρώματος χαλκού στους $25\text{ }^\circ\text{C}$. Η μορφολογία, η δομή και το σχήμα των ηλεκτραποθέσεων εξετάστηκαν σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και η ανάλυση ενεργειακής διασποράς αποκάλυψε την παρουσία του Nd, επιβεβαιώνοντας έτσι την αναγωγή του Σχ. 7.6.



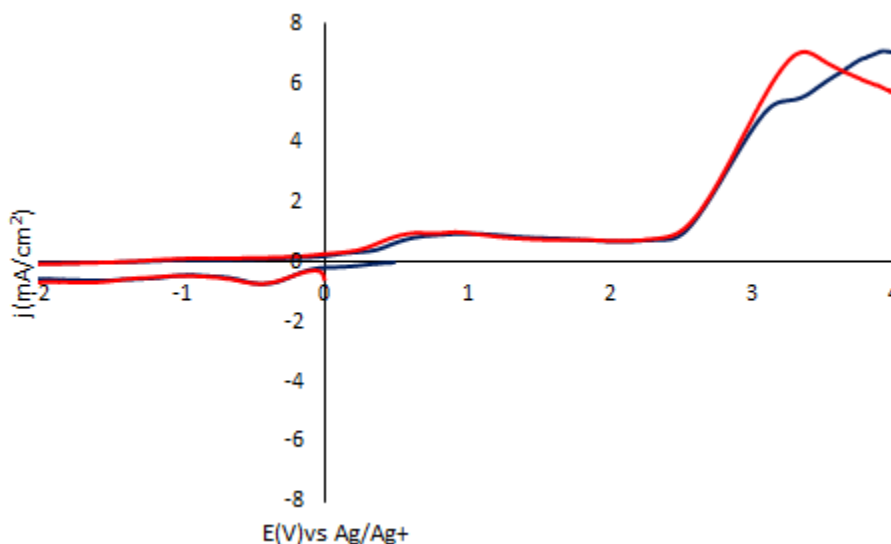
Σχ. 7.6: (α) SEM εικόνες της ηλεκτραπόθεσης Nd και (β) το EDS φάσμα.

7.5 ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΠΟΘΕΣΗΣ ΝΕΟΔΥΜΙΟΥ ΑΠΟ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Έχει ήδη προηγουμένως αναφερθεί και παρουσιαστεί η ιδέα ενός ηλεκτρολυτικού κελιού 2 διαμερισμάτων για την ηλεκτραπόθεση νεοδυμίου, όπου στο πρώτο διαμέρισμα $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ διαλύεται απευθείας στο BMPTFSI, ενώ στο δεύτερο ένα αλογονούχο άλας, συγκεκριμένα το ιωδιούχο κάλιο διαλύεται στον οργανικό διαλύτη διμεθύλο-σουλφοξείδιο (DMSO). Το σύστημα αυτό χρησιμοποιήθηκε με επιτυχία για την αναγωγή κι ηλεκτραπόθεση νεοδυμίου, ωστόσο παρουσίασε δύο αδυναμίες για χρήση σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Το πρώτο είναι το γεγονός ότι ο καθολύτης παρουσίασε μια σημαντική ποσότητα νιτρικών ανιόντων που δεν παίζουν ρόλο στη διαδικασία, αλλά θα μπορούσε να επηρεάσει την αποτελεσματικότητά του. Τα νιτρικά ανιόντα θα μπορούσαν ενδεχομένως να αναχθούν σε καθοδικά δυναμικά, λειτουργώντας ως ανταγωνιστική αντίδραση και εμποδίζοντας έτσι την απόδοση της επιθυμητής διεργασίας. Επιπλέον, η παρουσία μιας υψηλής ποσότητας νιτρικών ανιόντων στον καθολύτη, έχει ως αποτέλεσμα την περίσσεια αρνητικού φορτίου που θα μπορούσε να αντισταθμιστεί από κατιόντα καλίου, κι ως εκ τούτου, να οδηγήσει σε ένα σταδιακά συμπυκνούμενο σε KNO_3 διάλυμα. Ως αποτέλεσμα, το ηλεκτρολυτικό κελί 2 διαμερισμάτων τροποποιήθηκε με στόχο την αποφυγή των πιθανών προβλημάτων που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Αποφασίστηκε η διάλυση νεοδυμίου στο BMPTFSI με τη μορφή NdTFSI_3 προκειμένου να εξασφαλιστεί ικανοποιητική διάλυση του άλατος νεοδυμίου και στον ανολύτη η διάλυση χλωριούχου νεοδυμίου στο DMSO. Με αυτόν τον τρόπο στην άνοδο θα λαμβάνει χώρα η οξείδωση των χλωριούχων ανιόντων σε χλώριο, που απελευθερώνεται ως αέριο προϊόν. Η μόνη επιμόλυνση του καθολύτη πλέον συμβαίνει από τα κατιόντα νεοδυμίου που διέρχονται στον καθολύτη μέσω του πορώδους παρεμβύσματος, με αποτέλεσμα μια βιώσιμη διεργασία.

Παρόλα αυτά, ένας κρίσιμος παράγοντας ηλεκτρολυτικής απόθεσης δεν έχει ακόμη απαντηθεί, αυτός των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Στα εξεταζόμενα συστήματα τα άλατα σπανίων γαιών ήταν νιτρικά, τριφθορομεθανοσουλφονικά και δις-τριφθορο-μεθυλο-σουλφονιμίδια (bistriflimides). Μεταξύ αυτών, τα bistriflimides μπορούν εύκολα να διαλυθούν στο BMPTFSI και

οξειδώνονται στην άνοδο σε δυναμικό +2,4 V έναντι Ag / 0,1 M AgNO₃ σε ακετονιτρίλιο, στους 25 ° C όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.7.

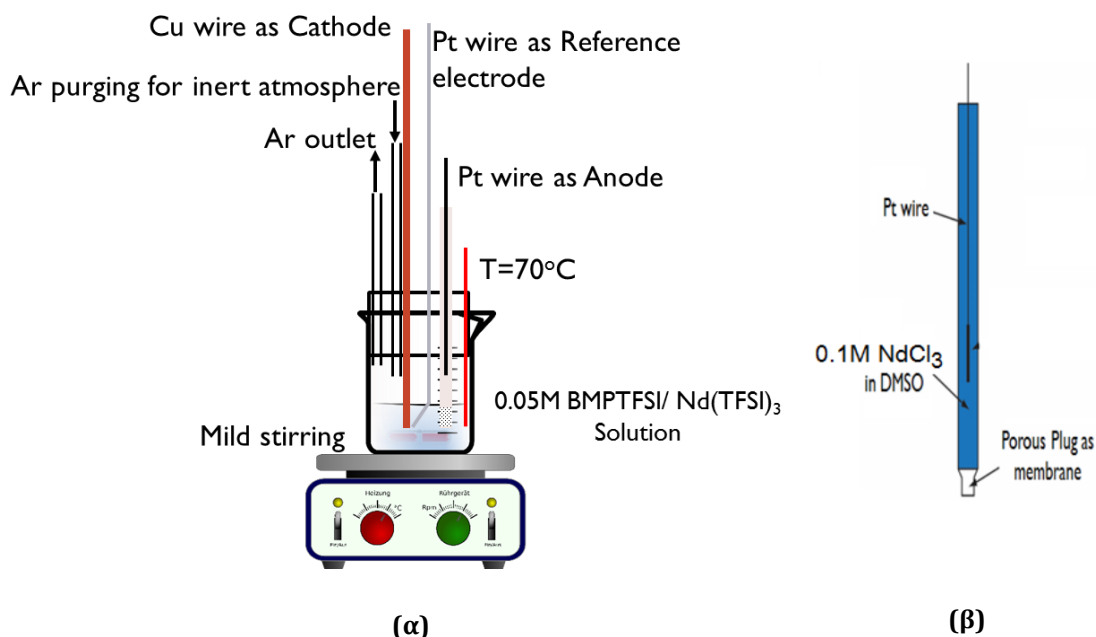


Σχ. 7.7: Οξείδωση του TFSI⁻ ανιόντος : BMPTFSI (ερυθρά γραμμή) & Me₃NBuTFSI (κυανή γραμμή).

Παρόλα αυτά, τα άλατα δις-τριφθορο-μεθυλο-σουλφονιμίδιου (bistriflimides) παρουσιάζουν πολύ υψηλό κόστος και είναι δύσκολο να συντεθούν και ως εκ τούτου είναι αναποτελεσματικό να χρησιμοποιηθούν ως θυσιαζόμενα άλατα. Τα άλατα triflates (τριφθορομεθανοσουλφονικά), που μπορούν επίσης να οξειδωθούν ανοδικά, είναι λιγότερο δαπανηρά από ό, τι τα bistriflimides, αλλά ακόμη υψηλού κόστους και για τον ίδιο λόγο η χρήση τους είναι αναποτελεσματική. Τέλος, τα νιτρικά άλατα έχουν το χαμηλότερο κόστος, μπορούν να διαλυθούν στο BMPTFSI και γι 'αυτό το λόγο έχουν αξιοσημείωτο ενδιαφέρον από μεταλλουργική άποψη. Ωστόσο, βρίσκονται στην υψηλότερη οξειδωτική κατάσταση και έτσι δεν μπορούν να οξειδωθούν περαιτέρω στην επιφάνεια της ανόδου. Αυτό σημαίνει ότι στα συστήματα όπου οι σπάνιες γαίες διαλύονται με τη μορφή νιτρικών αλάτων, ο ηλεκτρολύτης (BMPTFSI) βαθμιαία αποσυντίθεται λόγω της ανοδικής οξείδωσης των ανιόντων TFSI⁻ του ιοντικού υγρού καθιστώντας τη διαδικασία μη ελκυστική από μεταλλουργική και οικονομικοτεχνική σκοπιά. Προκειμένου να ξεπεραστεί το πρόβλημα της ανοδικής αντίδρασης, επιχειρήθηκε η διάλυση σχετικά οικονομικότερων χλωριούχων και φθοριούχων αλάτων νεοδυμίου στο ιοντικό υγρό BMPTFSI απευθείας υπό ανάδευση στους 130 °C για 24 ώρες, με σκοπό την παροχή εύκολα οξειδούμενων ανιοντικών ειδών στον ηλεκτρολύτη. Τα ανιόντα F και Cl ανάγονται στα +2,1 και 0,6 V έναντι του Ag / 0,1 M AgNO₃ σε ακετονιτρίλιο στους 25 °C αντιστοίχως, και κατ'αυτόν τον τρόπο αποφεύγεται η ανοδική αποσύνθεση του ιοντικού υγρού. Δυστυχώς, αποδείχθηκε ότι τόσο τα φθοριούχα όσο και τα χλωριούχα άλατα νεοδυμίου διαλύονται πενιχρώς στο ιοντικό υγρό BMPTFSI.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι α) το BMPTFSI είναι ένας καλός ηλεκτρολύτης αλλά όχι ένας καλός διαλύτης για τα άλατα μετάλλων σπανίων γαιών, με εξαίρεση εκείνα που μοιράζονται το ίδιο ανιόν με το ιοντικό υγρό (δηλαδή τα άλατα REE (TFSI)₃ και β) η άμεση ηλεκτρόλυση στο

σύστημα BMPTFSI / REE(TFSI)₃ δεν είναι ελκυστική από οικονομική άποψη, αναπτύχθηκε η ιδέα της ηλεκτρόλυσης Nd σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί δύο διαμερισμάτων όπως φαίνεται στο Σχ. 7.8.



Σχ. 7.8: (α) Διάταξη ηλεκτρολυτικού κελιού δύο διαμερισμάτων (β) Λεπτομέρεια του ανοδικού χώρου.

Αυτή η προκαταρκτική πολύ μικρής κλίμακας διάταξη δύο χώρων ηλεκτρολυτικού κελιού αποτελείται από α) το καθοδικό διαμέρισμα που περιέχει ένα χάλκινο σύρμα ως κάθοδο εμβαπτισμένο σε διάλυμα 0,05M Nd (TFSI)₃/BMPTFSI, β) το ανοδικό διαμέρισμα που περιέχει ένα σύρμα Pt βυθίζεται σε διάλυμα 0,1M NdCl₃ / διμεθυλοσουλφοξειδίου (DMSO) και διαχωρίζεται από το καθοδικό διαμέρισμα μέσω πορώδους παρεμβύσματος παίζοντας το ρόλο μιας ημιπερατής κεραμικής μεμβράνης και γ) ένα σύρμα Pt ως ηλεκτρόδιο αναφοράς που βρίσκεται πολύ κοντά στην επιφάνεια της κάθόδου Cu. Το κελί αποτελείται από ένα γυάλινο ποτήρι ζέσεως που κλείνεται ερμητικά από φελλό και στο οποίο παροχετεύεται Ar προκειμένου να αποφεύγεται οποιαδήποτε αλληλεπίδραση ηλεκτρολύτη με υγρασία και οξυγόνο. Τελικά, το κελί θερμοστατείται και αναδεύεται ήπια μέσω μαγνητικού αναδευτήρα. Τα ακόλουθα φαινόμενα συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του κελιού:

Κατά τη διάλυση του Nd(TFSI)₃ στο BMPTFSI, τα ανιόντα TFSI του ιοντικού υγρού διαλύουν τα κατιόντα Nd που σχηματίζουν τα αρνητικά φορτισμένα σύμπλοκα νεοδυμίου Nd(TFSI)₄⁻ [13],[14] ή Nd (TFSI)₅²⁻ [15], σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



7.5.1 ΚΑΘΟΔΙΚΟ ΔΙΑΜΕΡΙΣΜΑ



Σχ. 7.9: Ηλεκτρολυτικό κελί.

Συνεπώς, ο καθολύτης (Σχ. 7.9) αποτελείται από τα κατιόντα BMP^+ και τα ανιόντα TFSI^- καθώς επίσης και τα επιδιαλυτωμένα ανιόντα νεοδυμίου $\text{Nd}(\text{TFSI})_4^-$ σε ιδιαιτέρως μεγάλα ιοντικά σύμπλοκα που καθιστούν το διάλυμα περισσότερο ιξώδες από το αρχικό ιοντικό υγρό BMPTFSI . Με την πόλωση της καθόδου σε δυναμικό καθοδικότερο από $-2,2 \text{ V}$ έναντι $\text{Ag} / 0,1 \text{ M AgNO}_3$ σε ακετονιτρίλιο, τα κατιόντα BMP^+ ηλεκτρομετατοπίζονται προς την κάθοδο συμπαρασύροντας μαζί τους, λόγω της πολύ ισχυρής ιοντικής συσχέτισης που υπάρχει στα ιοντικά υγρά, TFSI^- και $\text{Nd}(\text{TFSI})_4^-$ ανιόντα, σχηματίζοντας κατ'αυτόν τον τρόπο ένα παχύ οριακό στρώμα στην επιφάνεια της καθόδου. Η ανιοντική

συμπλοκοποίηση του νεοδυμίου καθιστά πιο δύσκολη την ηλεκτρομεταφορά προς την κάθοδο των ανιόντων $\text{Nd}(\text{TFSI})_4^-$ και η συγκέντρωση των, στο οριακό στρώμα της επιφάνειας της καθόδου εξαρτάται περισσότερο ή λιγότερο από την πολύ ισχυρή ιοντική συσχέτιση που υφίσταται στα διαλύματα ιοντικών υγρών. Στην ηλεκτροδιακή διεπιφάνεια, οι ανιοντικές ρίζες TFSI^- απομακρύνονται από τα θετικά φορτισμένα κέντρα Nd^{3+} καθιστώντας εφικτή την ηλεκτραναγωγή τους σύμφωνα με την ακόλουθη καθοδική αντίδραση:

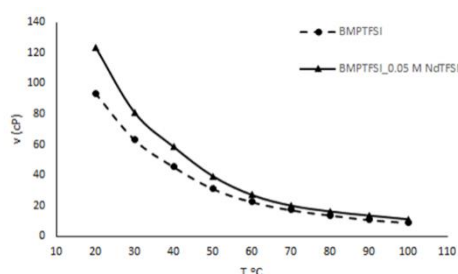


7.5.1.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ: ΙΞΩΔΕΣ - ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ

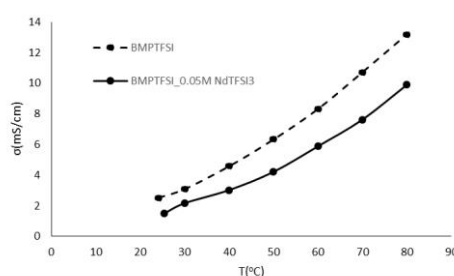
Το ιξώδες είναι μια εξαιρετικά σημαντική ιδιότητα των ιοντικών υγρών που χρησιμοποιούνται ως διαλύματα ηλεκτρολυτών. Υπάρχουν μερικές βασικές μελέτες σχετικά με το ιξώδες των ιοντικών υγρών στη βιβλιογραφία. Αναφέρεται ότι το ιξώδες των ιοντικών υγρών είναι τυπικά 10 έως 100 φορές υψηλότερο από εκείνο του νερού ή των οργανικών διαλυτών λόγω των ισχυρών ηλεκτροστατικών και άλλων δυνάμεων αλληλεπίδρασης. Συνεπώς, επειδή το ιξώδες επηρεάζεται άμεσα από την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση, αναμένεται ότι τα ιοντικά υγρά που αποτελούνται από μεγαλύτερα ιόντα ή ιόντα απεντοπισμένου (delocalized) φορτίου παρουσιάζουν χαμηλότερο ιξώδες. Όσο μικρότερα είναι τα ιοντικά είδη, τόσο μεγαλύτερη είναι η συνοχή, η οποία μεταφράζεται σε υψηλό ιξώδες. Στο Σχ. 7.10α παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ιξωδόμετρου για το καθαρό ιοντικό υγρό και το διάλυμα του ιοντικού υγρού με το διαλελυμένο άλας του $\text{Nd}(\text{TFSI})_3$. Όπως αναμενόταν, το ιξώδες του διαλύματος του ιοντικού υγρού αυξήθηκε σημαντικά με την προσθήκη του άλατος, σε συμφωνία με όσα αναφέρθηκαν προηγουμένως. Επιπλέον, αυτά τα φαινόμενα ενισχύονται από το γεγονός ότι το $\text{Nd}(\text{TFSI})_3$ παρουσιάζει υψηλό μοριακό βάρος, δεδομένου ότι κάθε κατιόν νεοδυμίου φέρει τρία ανιόντα bistriflimide, δημιουργώντας ένα ιξώδες διάλυμα που παρατηρείται εύκολα κι από τη ρεολογική του συμπεριφορά. Ωστόσο, η τάση τόσο για το καθαρό ιοντικό υγρό όσο και για το διάλυμα του είναι παρόμοια και δείχνει ότι το ιξώδες είναι δραστικά χαμηλότερο αυξανόμενης της θερμοκρασίας και φαίνεται ότι φθάνει σε σταθερή κατάσταση πάνω από $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Οι ιοντικές αγωγιμότητες των ιοντικών υγρών είναι χαμηλότερες από αυτές των συμβατικών υδατικών ηλεκτρολυτών, αφού το ιξώδες των ιοντικών υγρών, όπως έχει ήδη

αναφερθεί είναι γενικά υψηλό και περιορίζει την ιοντική ευκινησία. Ωστόσο, όταν πρόκειται για διαλύματα αλάτων, παρουσιάζουν παρόμοια ή ακόμη και υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα λόγω του πολύ μεγαλύτερου αριθμού ιοντικών φορέων. Στο Σχ. 7.10β παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων αγωγιμότητας για το καθαρό ιοντικό υγρό και το διάλυμα του ιοντικού υγρού με το διαλελυμένο άλας $\text{Nd}(\text{TFSI})_3$. Η προσθήκη του άλατος του νεοδυμίου, αν και αύξησε τον απόλυτο αριθμό ιόντων, ωστόσο μείωσε την ιοντική αγωγιμότητα του διαλύματος ιοντικού υγρού και άλατος $\text{Nd}(\text{TFSI})_3$, λόγω της σημαντικής αύξησης του ιξώδους. Επιπλέον, παρατηρείται ότι η αγωγιμότητα του διαλύματος παραμένει σταθερά χαμηλότερη από εκείνη του καθαρού ιοντικού υγρού ακόμη και για θερμοκρασίες που το ιξώδες μεταξύ των δύο συστημάτων είναι παρόμοιο. Αυτό το φαινόμενο παρατηρείται κυρίως λόγω της συνέργειας μίας ακόμη παραμέτρου, της συμπολοποίησης των ιόντων νεοδυμίου στο ιοντικό υγρό, προκαλώντας τη μείωση του ενεργού αριθμού ιοντικών φορέων.



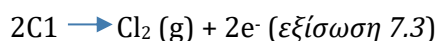
Σχ. 7.10α: Ιξώδες ιοντικού υγρού (διακεκομμένη γραμμή) και διαλύματος ιοντικού υγρού με $\text{Nd}(\text{TFSI})_3$ (συνεχής γραμμή) σε διάφορες θερμοκρασίες.



Σχ. 7.10β: Αγωγιμότητα ιοντικού υγρού (διακεκομμένη γραμμή) και διαλύματος ιοντικού υγρού με $\text{Nd}(\text{TFSI})_3$ (συνεχής γραμμή) σε διάφορες θερμοκρασίες.

7.5.2 ΑΝΟΔΙΚΟ ΔΙΑΜΕΡΙΣΜΑ

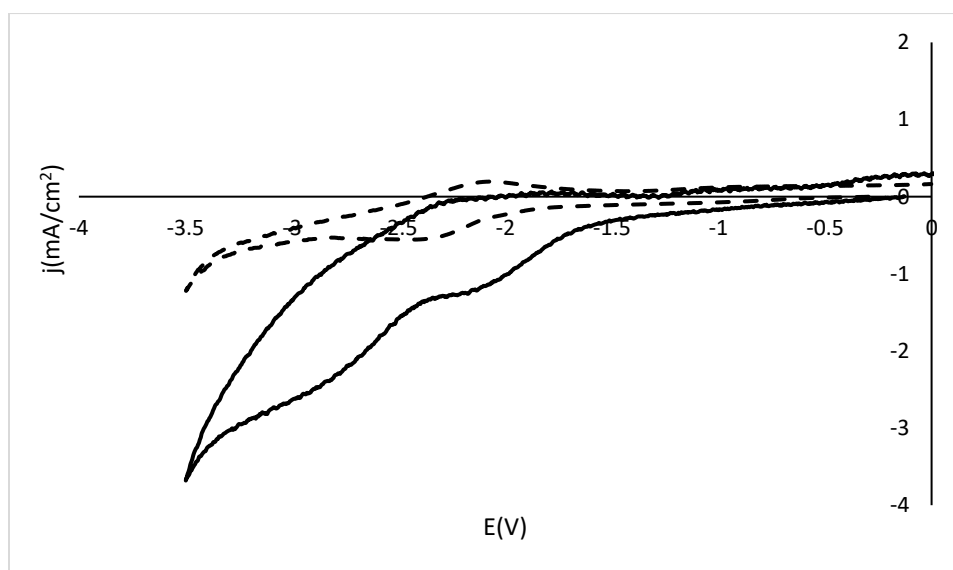
Ταυτόχρονα, τα Cl^- ανιόντα που υπάρχουν στον ανολύτη λόγω της διάλυσης του NdCl_3 σε DMSO μετατοπίζονται προς την άνοδο και στη συνέχεια οξειδώνονται σύμφωνα με την ακόλουθη ανοδική αντίδραση:



7.5.2.1 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

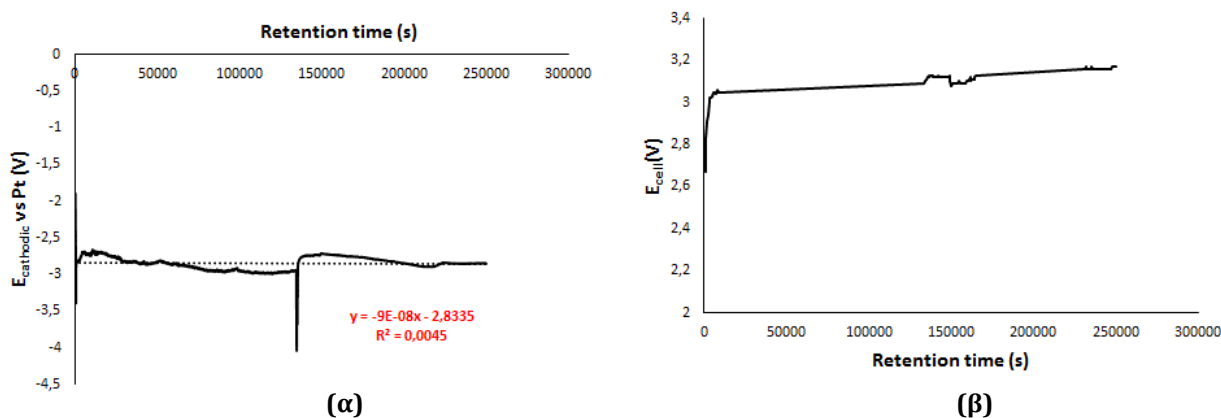
Για να διασφαλιστεί η ηλεκτροχημική καταλληλότητα του BMPTFSI για ηλεκτραπόθεση νεοδυμίου, προσδιορίστηκε το καθοδικό όριο του ηλεκτροχημικού παραθύρου για το ηλεκτρόδιο εργασίας Pt σε θερμοκρασία δωματίου, χρησιμοποιώντας κυκλική βολταμετρία. Στα σχετικά κυκλικά βολταμογράφηματα, το δυναμικό ανιχνεύθηκε καθοδικά, από ανοιχτό κύκλωμα (OC) έως $-3,5 \text{ V}$ έναντι Ag/Ag^+ και έπειτα ανοδικά, σε 0 V έναντι Ag/Ag^+ (με διακεκομμένη γραμμή στο σχήμα 7.11). Η καθοδική σταθερότητα του BMPTFSI ορίστηκε ως η τιμή δυναμικού όπου η πυκνότητα ρεύματος ήταν ίση με $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Σύμφωνα με αυτή τη διαδικασία, το ηλεκτροχημικό παράθυρο του BMPTFSI παρουσιάζει ένα καθοδικό όριο σε -

3,4 V έναντι Ag/Ag⁺ με Pt ως ηλεκτρόδιο εργασίας και επομένως αυτό το ιοντικό υγρό εμφανίζεται να έχει την απαραίτητη ηλεκτροχημική σταθερότητα για να υποστηρίξει την αναγωγή μετάλλων σπανίων γαιών και πιο συγκεκριμένα νεοδυμίου στην κατάσταση μηδενικού σθενους. Στο σχήμα 7.11 παρουσιάζεται το τυπικό κυκλικό βολταμογράφημα για το ηλεκτρόδιο εργασίας Pt που καταγράφεται στο σύστημα BMPTFSI-Nd(TFSI)₃, μαζί με το σχετικό κυκλικό βολταμογράφημα του καθαρού BMPTFSI. Σύμφωνα με το Σχήμα 7.11, ενώ η σάρωση προς την καθοδική περιοχή είχε ως αποτέλεσμα ένα στενό πλατό περίπου στο -1,9 V έναντι Ag / Ag⁺ και μια έντονη κορυφή αναγωγής σε -2,7 V έναντι Ag/Ag⁺. Αυτή η κορυφή αποδόθηκε στην αναγωγή του Nd (III) στη μεταλλική κατάσταση, δεδομένου ότι η μόνη σταθερή οξειδωτική κατάσταση του νεοδυμίου, εκτός από την μηδενική, είναι η τρισθενής. Η απουσία αντίστοιχης ανοδικής κορυφής στην αντίστροφη σάρωση οδηγεί στην παραδοχή ότι η αναγωγή του Nd (III) είναι μη αντιστρεπτή, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία για αρκετές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις κατιόντων σπανίων γαιών. Ο στενός βραχίονας που παρατηρείται στο -1,9 V συνήθως αποδίδεται στην προσρόφηση των τρισθενών κατιόντων σπάνιων γαιών που εμφανίζονται στο ηλεκτρόδιο εργασίας Pt, πριν από την αναγωγή τους στη μεταλλική κατάσταση. Ωστόσο, αυτό θα μπορούσε επίσης να αποδοθεί σε πιθανή πρόδρομη απόθεση (UPD) νεοδυμίου.



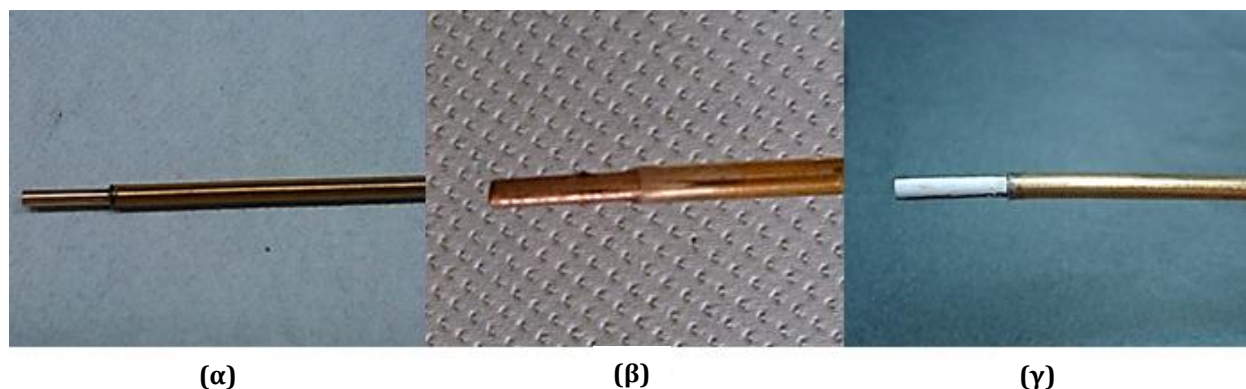
Σχ. 7.11: Κυκλική βολταμετρία σε θερμοκρασία δωματίου με ρυθμό σάρωσης 20 mV/s για το BMP-TFSI (διακεκομμένη γραμμή) και το BMP-TFSI_0.05 M NdTFSI₃ (συνεχής γραμμή).

Η δοκιμή ηλεκτρολύσεως διεξήχθη γαλβανοστατικά με εφαρμογή σταθερού καθοδικού ρεύματος 30 μ A επί 3 ημέρες στους 70 °C. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 7.12, όπου το δυναμικό του κελιού καθώς και τα καθοδικά δυναμικά παρουσιάζονται γραφικά έναντι του χρόνου πόλωσης.



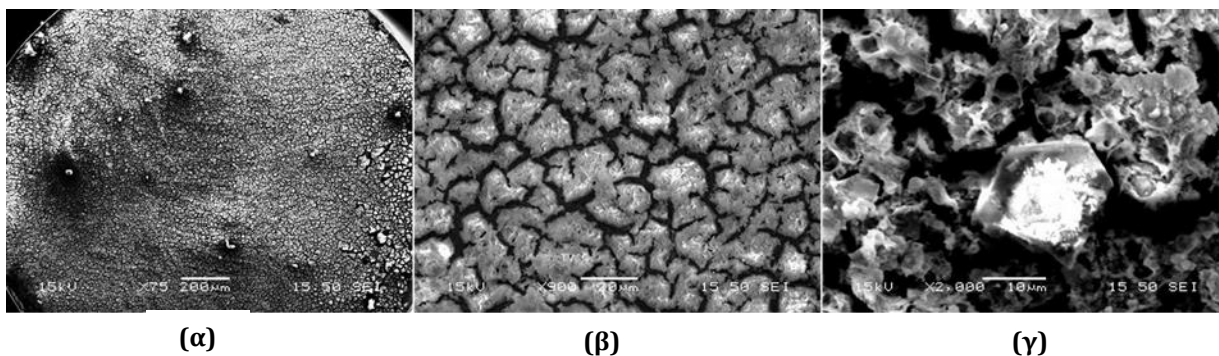
Σχ. 7.12: Το δυναμικό του κελιού (α) καθώς και το καθοδικό δυναμικό (β) κατά την ηλεκτρόλυση Nd.

Όπως φαίνεται στο Σχ. 7.12α, εφαρμόζοντας σταθερό ρεύμα 30 μA , η απόκριση του κελιού ήταν αρκετά αργή (σχεδόν 1 ώρα) μέχρις ότου να επιβληθεί αρχική τάση κελιού ίση με 3,02 V. Στη συνέχεια, η τάση του κελιού αυξήθηκε βραδέως με ρυθμό $6,10^{-7}$ V / s φθάνοντας την τιμή των 3,17 V στο τέλος της δοκιμής. Και οι δύο παρατηρήσεις υποδεικνύουν την παρουσία πολύ έντονων μη Φαρανταϊκών φαινομένων στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου / διαλύματος που αποδίδεται στην ύπαρξη πολύ πυκνού οριακού στρώματος ειδικά στη διεπιφάνεια καθόδου/διαλύματος, λόγω του υψηλού ιξώδους και συνεπώς της χαμηλής αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη Nd (TFSI)₃/BMPTFSI, στρώμα το οποίο ήταν ορατό ακόμη και δια γυμνού οφθαλμού (Σχ. 7.13 α, β) μετά το τέλος της δοκιμής ηλεκτρολύσεως. Το καθοδικό δυναμικό ήταν σχεδόν σταθερό κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης σε μία τιμή στην περιοχή -2,83 V έως -2,85 V έναντι Pt.



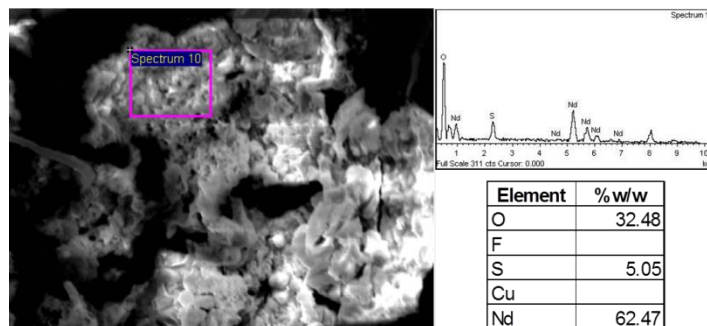
Σχ. 7.13: (α) Κάθοδος Cu πριν την ηλεκτρόλυση (β) κάθοδος Cu με το πέρας της ηλεκτρόλυσης (γ) κάθοδος Cu μετά το πέρας της ηλεκτρόλυσης και την έκπλυση της καθόδου με DMSO.

Στο τέλος της δοκιμής, η κάθοδος Cu εκπλύθηκε με DMSO για να διαλυθεί και έτσι να απομακρυνθεί το παχύ στρώμα του ηλεκτρολύτη $\text{Nd}(\text{TFSI})_3/\text{BMPTFSI}$. Κατά την απομάκρυνση του προστατευτικού στρώματος ιοντικού υγρού, το παραχθέν μεταλλικό Nd ήρθε σε άμεση επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα και αμέσως οξειδώθηκε σχηματίζοντας τους τυπικούς κρυστάλλους Nd_2O_3 με ανοιχτό γκρι χρώμα που φαίνονται στο Σχ. 7.13 γ. Οι εικόνες SEM από την έκπλυση της καθόδου Cu με DMSO εμφανίζονται στο Σχ.7.14. Η ηλεκτραπόθεση στην τομή της επιφάνειας του ηλεκτροδίου φαίνεται να είναι πυκνή και ομοιογενής (Σχ. 7.14 α). Μια πιο προσεκτική ματιά σε μια μεγαλύτερη μεγέθυνση (Σχ. 7.14β) αποκαλύπτει την ύπαρξη καναλιών ανάμεσα στις νησίδες του εναποτιθέμενου υλικού που αποδίδεται στην απομάκρυνση του ιξώδους ιοντικού υγρού (ηλεκτρολύτη) από την επιφάνεια της καθόδου κατά τη διάρκεια της έκπλυσης της με DMSO. Ακόμη πιο προσεκτική εξέταση (Σχ. 7.14γ) αποκαλύπτει ότι οι νησίδες του εναποτιθέμενου υλικού έχουν κυτταρική-σπογγώδη δομή η οποία αποδίδεται πάλι στην απομάκρυνση του ιξώδους ιοντικού υγρού (ηλεκτρολύτη) από την επιφάνεια της καθόδου.



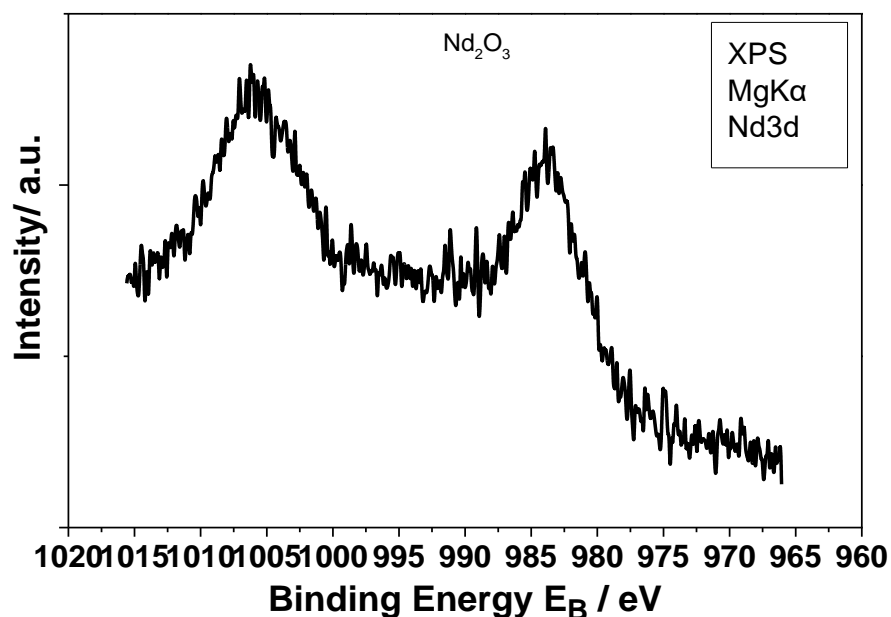
Σχ. 7.14: SEM εικόνες καθόδου Cu μετά την έκπλυση με DMSO σε διάφορες μεγεθύνσεις α) x75, β) x900, γ) x2000.

Η ανάλυση EDS (Σχ. 7.15) του εναποτιθέμενου σπογγώδους υλικού έδειξε ότι το υλικό αποτελείται από Nd_2O_3 το οποίο είναι επιμολυσμένο από τον ηλεκτρολύτη (ιοντικό υγρό) πιθανώς λόγω ανεπαρκούς έκπλυσης με DMSO ή εγκλεισμάτων ηλεκτρολύτη εντός της κυτταροειδούς δομής.



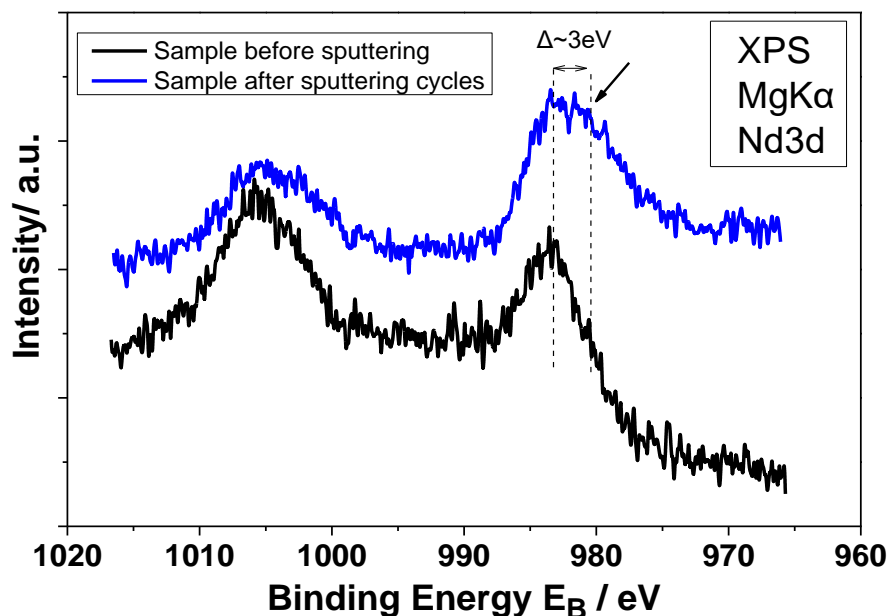
Σχ. 7.15: Τυπική EDS ανάλυση στο υλικό ηλεκτραπόθεσης.

Προκειμένου να επιβεβαιωθεί ότι μεταλλικό Nd ηλεκτροαποτίθεται επιστρατεύθηκε η χρήση της φασματοσκοπίας φωτοεκπομπής ακτίνων X (XPS). Η δοκιμή ηλεκτρόλυσης επαναλήφθηκε στις ίδιες πειραματικές συνθήκες και αυτή τη φορά η απόθεση μετά από το τέλος της ηλεκτρόλυσης εκπλύθηκε σχολαστικά στο θάλαμο αδρανών συνθηκών και αποθηκεύτηκε μέσα σε ερμητικά σφραγισμένες φιάλες για να πραγματοποιηθούν μετρήσεις XPS. Η έρευνα φωτοεκπομπής έδειξε την παρουσία των ατόμων Nd, O, C, S, F. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν κύκλοι «ψεκασμού» Ar^+ (2kV, $1,2 \times 10^{-6}$ mbar Ar) στον θάλαμο UHV και μετά τον πρώτο κύκλο ιοντοβολής δεν εντοπίστηκαν θείο ή φθόριο, αποκαλύπτοντας έτσι ότι η παρουσία τους ήταν όπως είχε υποθεθεί εξαρχής λόγω της προσρόφησης του ηλεκτρολύτη στην επιφάνεια της ηλεκτραπόθεσης και όχι λόγω επιμολύνσεως αυτής. Το Σχ. 7.16 δείχνει την κορυφή Nd 3d του δείγματος και η ενέργεια δέσμευσης του $\text{Nd}3d_{5/2}$ είναι στα 983.3eV που αποδίδεται στη χημική κατάσταση Nd_2O_3 .



Σχ. 7.16: XPS φάσμα του Nd3d.

Είναι προφανές ότι η σφράγιση των δειγμάτων μετά την παρασκευή τους στις φιάλες ορού καθώς και η εισαγωγή στον θάλαμο UHV χρησιμοποιώντας έναν προθαλαμίσκο αδρανών συνθηκών (glove bag), δεν επαρκούν για να αποφευχθεί η μερική οξειδωση της επιφάνειας της ηλεκτραπόθεσης. Το Σχ. 7.17 δείχνει την κορυφή Nd3d μετά από αρκετούς κύκλους ψεκασμού/διασκορπισμού του δείγματος με Ar, εμφανίστηκε μια δεύτερη κορυφή σε μια χαμηλότερη ενέργεια δέσμευσης ~ 3 eV, η οποία αποδίδεται στη χημική κατάσταση Nd^0 [16], επιβεβαιώνοντας έτσι ότι μεταλλικό Nd ηλεκτροαποτίθεται και οι τυχόν επιμολύνσεις που παρουσιάζονται στα φάσματα EDS οφείλονται στην προσρόφηση του ηλεκτρολύτη στην επιφάνεια της ηλεκτραπόθεσης.



Σχ. 7.17: XPS φάσμα του Nd3d του δείγματος μετά την εισαγωγή στο UHV και τους κύκλους ιοντοβολής Ar⁺.

Με βάση την επιβεβαίωση της ηλεκτροαπόθεσης μεταλλικού Nd, σύμφωνα με την ανάλυση XPS (Σχ. 7.17), και από τα δεδομένα που παρουσιάζονται στο Σχ. 7.12, υπολογίστηκε η κατανάλωση ενέργειας για την ηλεκτραπόθεση Nd και βρέθηκε ίση με $6,5 \times 10^{-6}$ kWh. Επιπροσθέτως με διαφορετικό ζύγισμα της καθόδου Cu πριν και μετά το τέλος της δοκιμής ηλεκτρολύσεως (μετά από την έκπλυση με DMSO), η ποσότητα του εναποτιθέμενου υλικού προσδιορίστηκε πως είναι 2,1 mg. Με βάση την τυπική ανάλυση EDS του εναποτιθέμενου υλικού και υποθέτοντας ότι η περιεκτικότητα S αποδίδεται σε πρόσμιξη ιοντικού υγρού ηλεκτρολύτη Nd(TFSI)₃ / BMPTFSI (που είναι απολύτως λογικό), η καθαρότητα του Nd₂O₃ στο αποτιθέμενο υλικό υπολογίστηκε ως 69,82 % και η απόλυτη ποσότητα του ηλεκτραποτεθημένου μεταλλικού Nd υπολογίστηκε ότι είναι 1,26 mg. Όλα αυτά τα στοιχεία δίνουν μια εκτίμηση των 5,2 kWh/kg για την ειδική κατανάλωση ενέργειας για την παραγωγή Nd, η οποία είναι σχεδόν η μισή που απαιτείται (9-12 kWh/kg) για τη βιομηχανική παραγωγή Nd με ηλεκτρόλυση τετηγμένων αλάτων.

7.6 ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η καθαρότητα του ηλεκτροχημικά ανακτημένου νεοδυμίου, χρησιμοποιήθηκε διμεθυλαιθέρας τετρααιθυλενογλυκόλης, επίσης γνωστός ως τετραγλύμη (Gm4) και φωσφορικό τριβουτύλιο (TBP). Αυτοί οι δύο παράγοντες συμπλοκοποίησης χρησιμοποιήθηκαν για να μεταβάλουν τη συμπλοκοποίηση του νεοδυμίου στα ιοντικά υγρά με τελικό στόχο τη βελτιστοποίηση της καθαρότητας της ηλεκτραπόθεσης νεοδυμίου και την επαύξηση της αποτελεσματικότητας της συνολικής διεργασίας. Διαλύματα ιοντικού υγρού (BMPTFSI), με παράγοντα συμπλοκοποίησης (Gm4 και TBP) και άλατος νεοδυμίου (NdTFSI₃) παρήχθησαν για να χρησιμοποιηθούν ως καθολύτες. Η πρώτη σύνθεση ήταν BMPTFSI_Gm4_0,05M NdTFSI₃, όπου η αναλογία όγκου

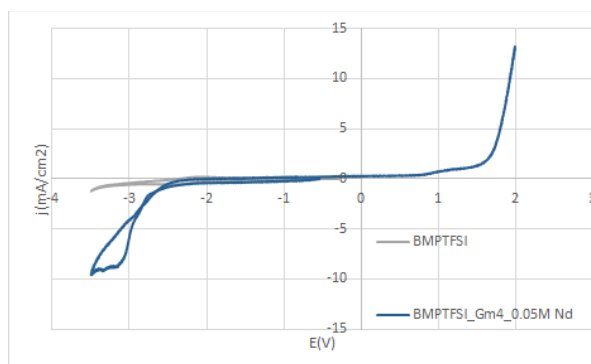
BMPTFSI προς Gm4 είναι 1/7 και η δεύτερη σύνθεση ήταν BMPTFSI_TBP_0.1M NdTFSI₃, όπου ο λόγος όγκου του BMPTFSI προς το TBP είναι 1/4.

7.6.1 ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ 0.05M [Nd] ΜΕ BMPTFSI ΚΑΙ TETRAGLYME ΣΕ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΟΓΙΑ 1: 7.

Για την παρασκευή του διαλύματος εισήχθη NdTFSI₃ σε Gm4 και όταν το άλας είχε πλήρως διαλυθεί προστέθηκε BMPTFSI. Η διάλυση πραγματοποιήθηκε υπό ανάδευση και ήπια θέρμανση. Η διάλυση στη Gm4 ήταν μια πολύ αργή διαδικασία, διήρκεσε 7 ημέρες για να ολοκληρωθεί. Αυτό συμβαίνει επειδή το Gm4 δεν είναι πολύ ισχυρός παράγοντας συμπλοκοποίησης για σπάνιες γαίες αλλά κυρίως για αλκαλικές γαίες, όπως είναι το Mg.

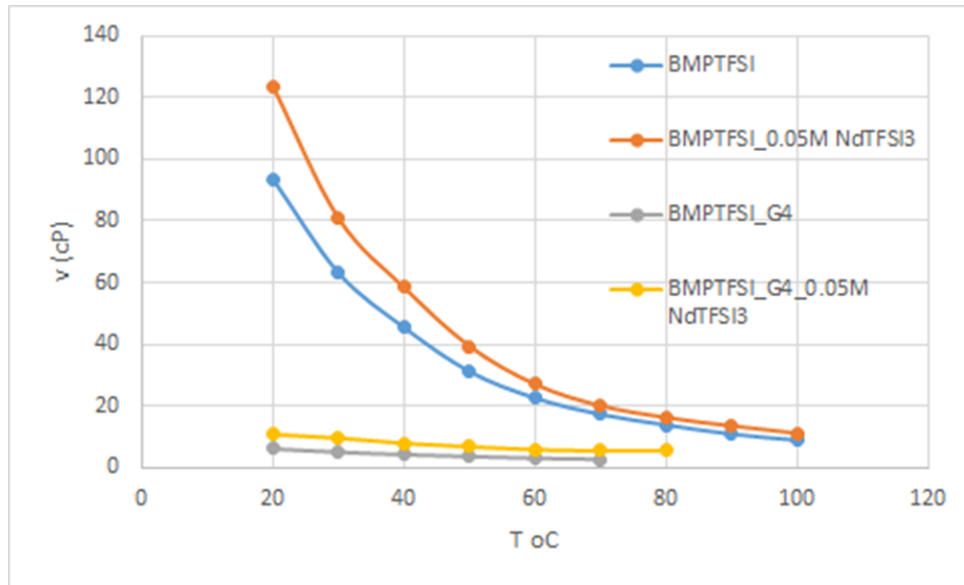


Σχ. 7.18: BMPTFSI_G4_0.05M NdTFSI₃.



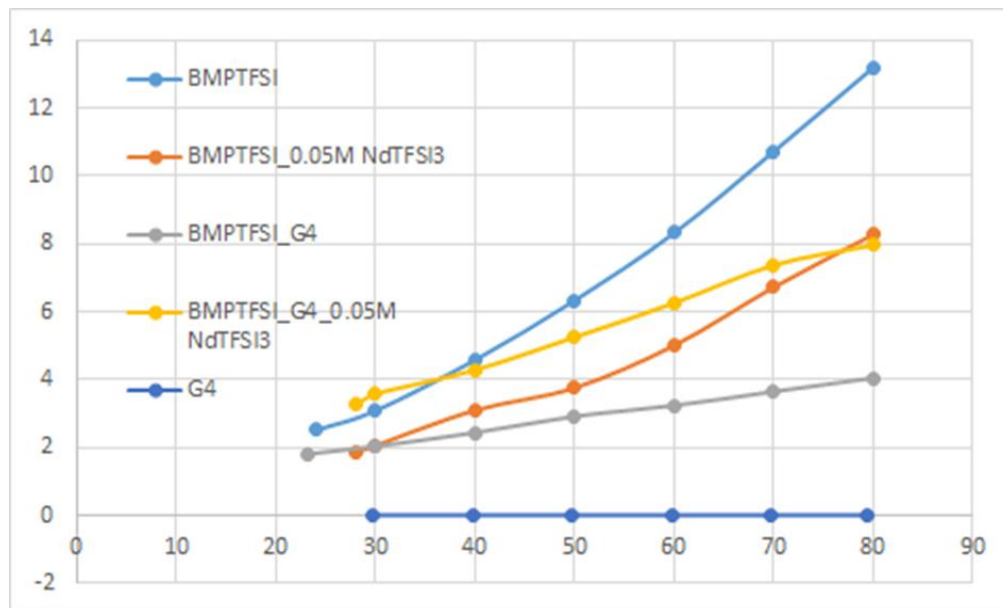
Σχ.7.19:Κυκλικό βολταμογράφημα για το ιοντικό υγρό και για το διάλυμα BMPTFSI_Gm4_0,05M NdTFSI₃.

Η κυκλική βολταμετρία διεξήχθη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε κελί 3 ηλεκτροδίων (Σχ. 7.18) και κατέδειξε την ύπαρξη αναγωγικής κορυφής μετά τα -3 V (Σχ. 7.19), που υποδηλώνει την πιθανή αναγωγή Nd. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του διαλύματος (ιξώδες, αγωγιμότητα) μελετήθηκαν προκειμένου να εκτιμηθεί η επίδραση της προσθήκης του παράγοντα συμπλοκοποίησης στο ηλεκτρολυτικό σύστημα. Προέκυψε το συμπέρασμα πως η προσθήκη του εξεταζόμενου παραγόντωνα συμπλοκοποίησης βελτίωσε σημαντικά τα ρεολογικά χαρακτηριστικά των παραγόμενων διαλυμάτων, καθώς μείωσε ουσιαστικά το ιξώδες των συστημάτων (Σχ. 7.20 & 7.21) έως και 10 φορές.



Σχ. 7.20: Επίδραση της προσθήκης του Gm4 στο ιξώδες των εξεταζόμενων διαλυμάτων.

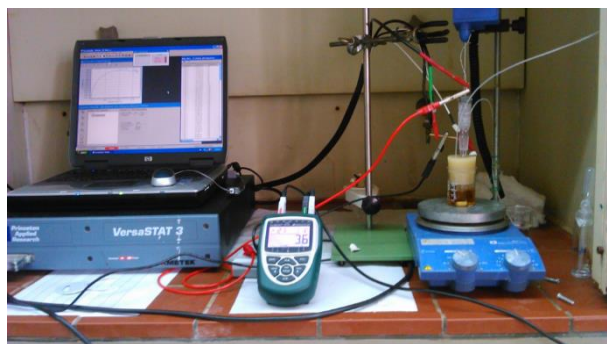
Καθοριστική ήταν η επίδραση του παράγοντα συμπλοκοποίησης και στο κρίσιμο μέγεθος της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των παραγόμενων διαλυμάτων. Σε χαμηλές θερμοκρασίες η αγωγιμότητα είναι υψηλότερη όταν προστίθεται Gm4 στο διάλυμα BMPTFSI 0,5M Nd για όλα τα παραγόμενα διαλύματα.



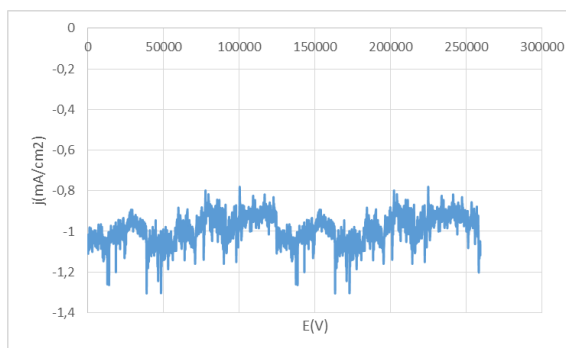
Σχ. 7.21: Επίδραση της προσθήκης του Gm4 στην αγωγιμότητα των εξεταζόμενων διαλυμάτων.

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ωστόσο, που οι πεδήσεις στην ιοντική ευκινησία λόγω του έντονου ιξώδους έχουν εξασθενήσει η αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών με ή χωρίς παράγοντα συμπλοκοποίησης είναι εντελώς συγκρίσιμη.

Διεξήχθη ποτενσιοστατική πόλωση για το εξεταζόμενο σύστημα (Σχ. 7.22 & 7.23), ενώ καταγράφηκε το καθοδικό δυναμικό, η τάση του ηλεκτροχημικού κελιού και πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση πριν και μετά την ηλεκτρόλυση για τη μέτρηση της συγκέντρωσης νεοδυμίου.



Σχ. 7.22: Ηλεκτρόλυση στο σύστημα BMPTFSI_Gm4_0.05M NdTFSI₃.

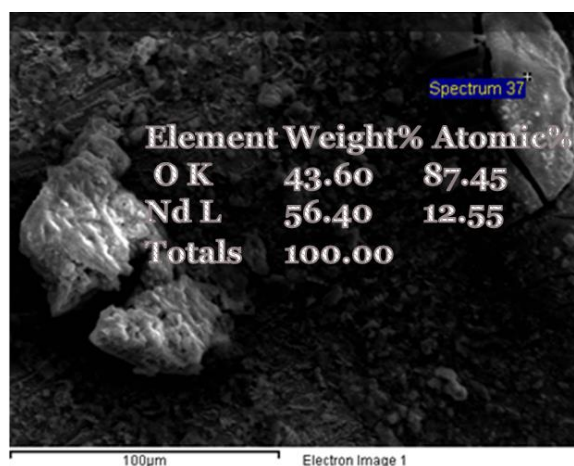
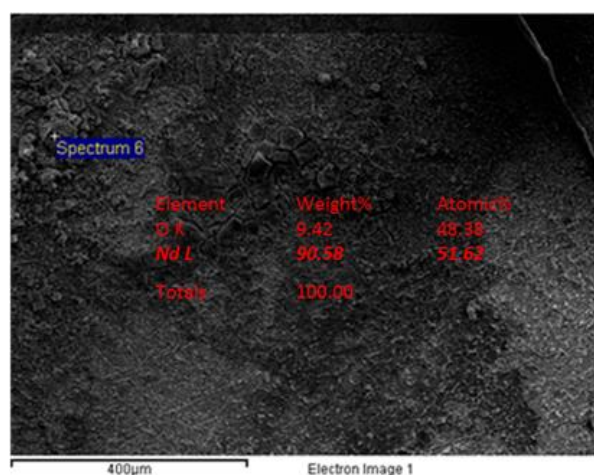


Σχ. 7.23: Καταγραφή πυκνότητας ρεύματος διεργασίας.

Το βάρος του ηλεκτροδίου μετρήθηκε πριν και μετά την ηλεκτρόλυση και τα συλλεχθέντα δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν για την εκτίμηση της τρέχουσας απόδοσης και της ενεργειακής κατανάλωσης αυτής της διαδικασίας, που βρέθηκε μικρότερη από 3 KWh/Kg.

7.6.1.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ

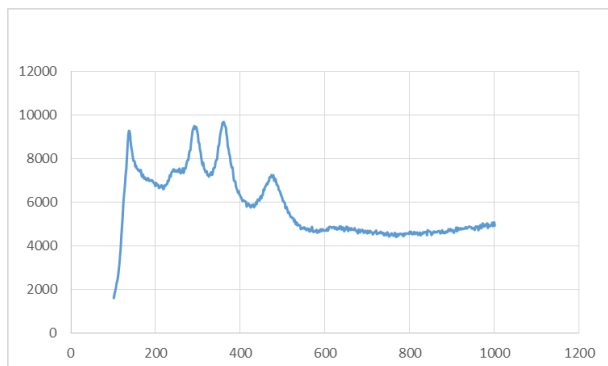
Η εφαρμογή της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης κατέδειξε την ύπαρξη ομοιογενούς απόθεσης σε όλη την επιφάνεια της καθόδου, ενώ από τα φάσματα EDS και την ανάλυση των ηλεκτροαποθέσεων δεν προέκυψε ύπαρξη θείου και δεν ανιχνεύθηκε φθόριο, Σχ. 7.24.



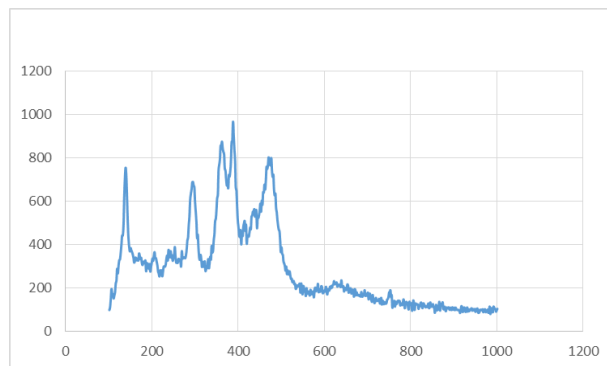
Σχ. 7.24: Ηλεκτραπόθεση από το σύστημα BMPTFSI-Gm4 0,05M NdTFSI₃.

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN

Η μέθοδος της φασματοσκοπίας Raman χρησιμοποιήθηκε συμπληρωματικά με τη μέθοδο ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, προκειμένου να εξεταστεί η φύση της παραγόμενης απόθεσης. Η έκπλυση της απόθεσης και η επαφή της με τον ατμοσφαιρικό αέρα οδηγεί στην άμεση οξείδωση της. Κατ'επέκταση από την ηλεκτρονική μικροσκοπία προκύπτει η ύπαρξη νεοδυμίου στην απόθεση και με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας Raman ελέγχεται αν οι οξειδωμένες φάσεις του νεοδυμίου είναι αυτές του οξειδίου ή παρουσιάζουν συμπλοκοποίηση και δεσμούς και με άλλα στοιχεία που θα υποδείκνυε πως η ηλεκτροπρόθεση δεν ήταν αμιγώς μεταλλικό νεοδύμιο.



Σχ. 7.25: Φάσμα απόθεσης BMPTFSI-Gm4 0,05M NdTFSI₃.



Σχ. 7.26: Φάσμα οξειδίου του νεοδυμίου.

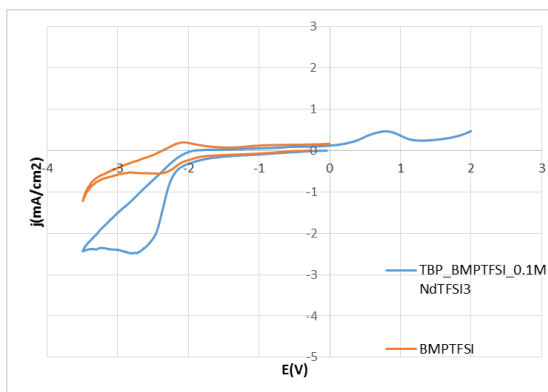
Από τα δύο φάσματα που παρουσιάζονται στα Σχ. 7.25, 7.26 οι χαρακτηριστικές κορυφές του Nd₂O₃ αναγνωρίζονται στους ακόλουθους κυματάριθμους 141, 292, 389, 473 που επιβεβαιώνουν ότι η απόθεση είναι οξείδιο του νεοδυμίου μετά την άμεση οξείδωση του εναποτιθέμενου μετάλλου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

7.6.2 ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ 0.1M [Nd] ΜΕ ΒΜΡΤΦΣΙ ΚΑΙ ΦΩΣΦΟΡΙΚΟ ΤΡΙΒΟΥΤΥΛΙΟ (ΤΒΡ) ΣΕ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΟΓΙΑ 1:4.

Για την παρασκευή του διαλύματος εισήχθη NdTFSI₃ σε TBP και όταν το άλας είχε πλήρως διαλυθεί προστέθηκε ΒΜΡΤΦΣΙ. Η διάλυση πραγματοποιήθηκε υπό ανάδευση και ήπια θέρμανση (Σχ. 7.27). Η διάλυση στο TBP ήταν μια πολύ γρήγορη διαδικασία, διήρκεσε λιγότερο από μία ώρα. Αυτό συμβαίνει επειδή το TBP είναι ένας πολύ ισχυρός ουδέτερος παράγοντας σύμπλοκοποίησης για σπάνιες γαίες.

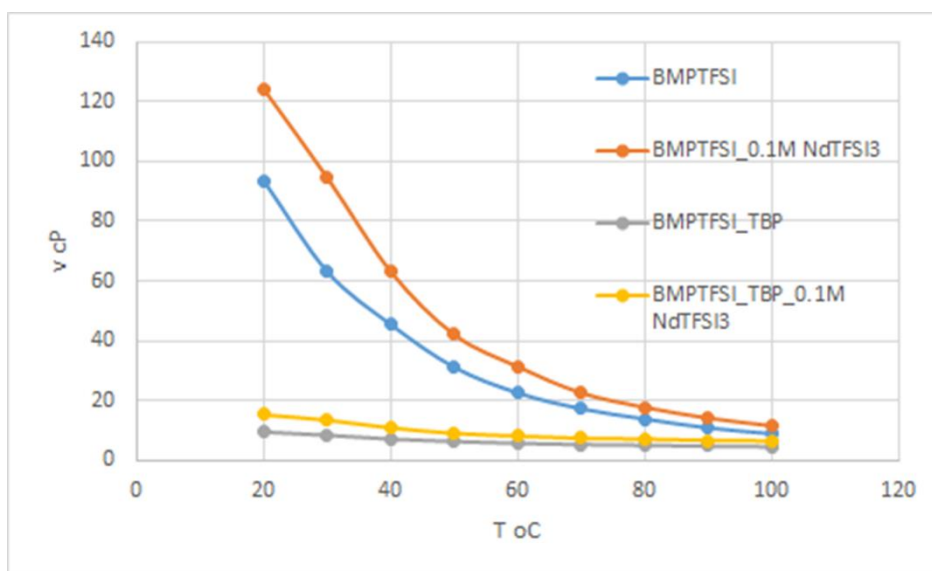


Σχ. 7.27: BMPTFSI-TBP 0,05M NdTFSI₃.



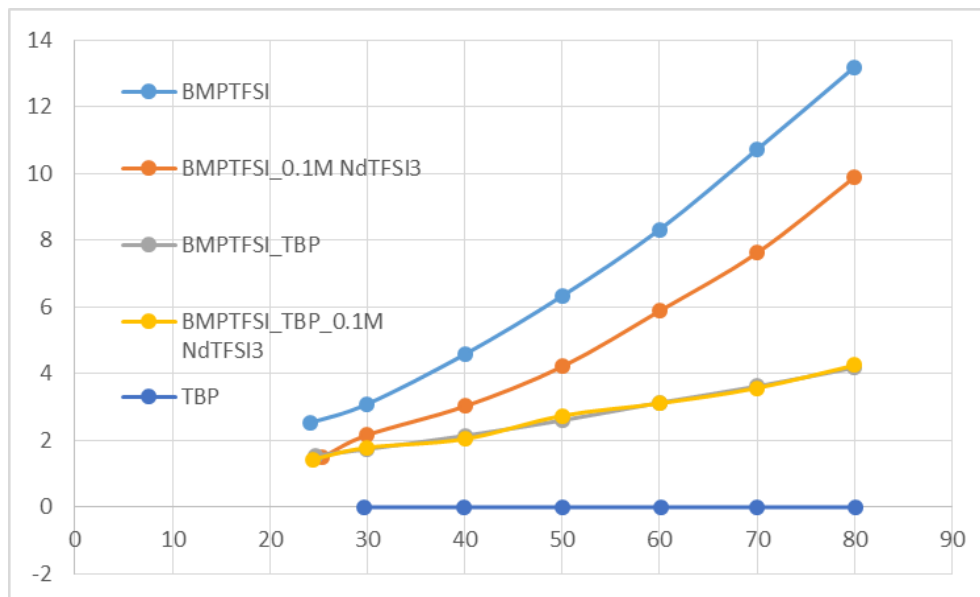
Σχ. 7.28: Κυκλικό βολταμογράφημα για το ιοντικό υγρό και για το διάλυμα BMPTFSI-TBP 0,05M NdTFSI₃.

Η κυκλική βολταμετρία διεξήχθη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε κελί 3 ηλεκτροδίων και κατέδειξε την ύπαρξη αναγωγικής κορυφής μετά τα -2,6 V, που υποδηλώνει την πιθανή αναγωγή Nd (Σχ. 7.28). Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του διαλυμάτος (ιξώδες, αγωγιμότητα) μελετήθηκαν προκειμένου να εκτιμηθεί η επίδραση της προσθήκης του στο ηλεκτρολυτικό σύστημα. Προέκυψε το συμπέρασμα πως η προσθήκη του εξεταζόμενου παραγόντωνα συμπλοκοποίησης βελτίωσε σημαντικά τα ρεολογικά χαρακτηριστικά των παραγόμενων διαλυμάτων, καθώς μείωσε ουσιαστικά το ιξώδες των συστημάτων (εικ. 7.29 & 7.30) έως και 10 φορές.



Σχ. 7.29: Επίδραση της προσθήκης του TBP στο ιξώδες των εξεταζόμενων διαλυμάτων.

Καθοριστική ήταν η επίδραση του παράγοντα συμπλοκοποίησης και στο κρίσιμο μέγεθος της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των παραγόμενων διαλυμάτων. Σε χαμηλές θερμοκρασίες η αγωγιμότητα των δύο ηλεκτρολυτών είναι συγκρίσιμη.



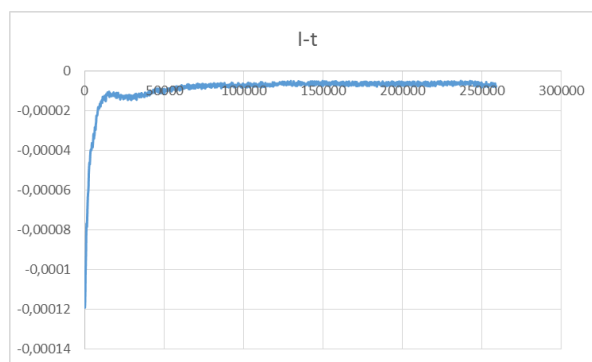
Σχ. 7.30: Επίδραση της προσθήκης του TBP στην αγωγιμότητα των εξεταζόμενων διαλυμάτων.

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες μειώνεται η αγωγιμότητα των διαλυμάτων μετά την προσθήκη του TBP, πιθανά λόγω της ισχυρής συμπλοκοποίησης των ιόντων νεοδυμίου με τον παράγοντα συμπλοκοποίησης TBP, που λειτουργεί ανασταλτικά στην ιοντική ευκινισία των ιόντων νεοδυμίου σε υψηλές θερμοκρασίες.

Διεξήχθη ποτενσιοστατική πόλωση για το εξεταζόμενο σύστημα (Σχ. 7.31 & 7.32), ενώ καταγράφηκε το καθοδικό δυναμικό, η τάση του ηλεκτροχημικού κελιού και πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση πριν και μετά την ηλεκτρόλυση για τη μέτρηση της συγκέντρωσης νεοδυμίου.



Σχ. 7.31: Ηλεκτρόλυση στο σύστημα BMPTFSI_TBP_0.05M NdTFSI₃.

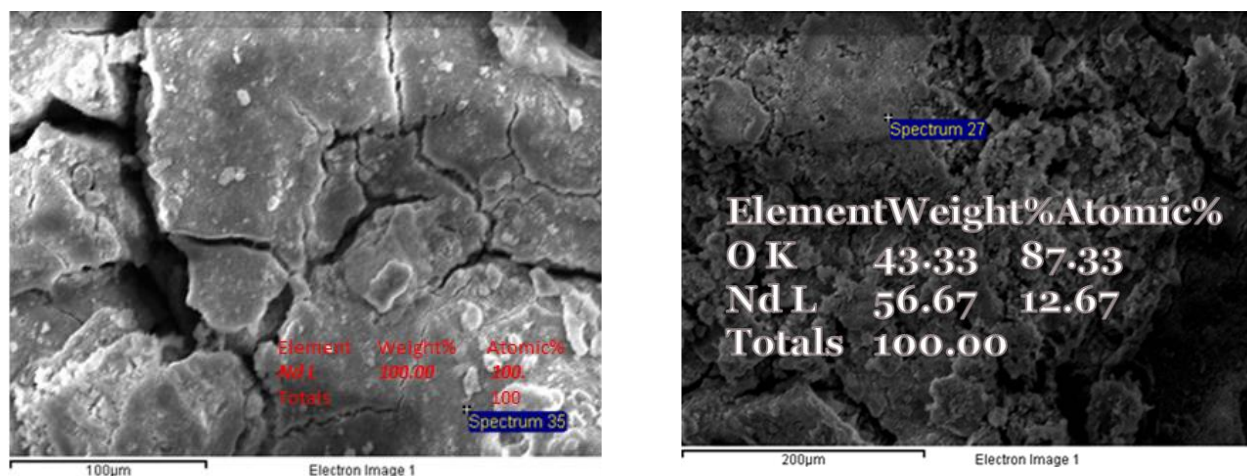


Σχ. 7.32: Καταγραφή καθοδικού ρεύματος διεργασίας.

Το βάρος του ηλεκτροδίου μετρήθηκε πριν και μετά την ηλεκτρόλυση και τα συλλεχθέντα δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν για την εκτίμηση της τρέχουσας απόδοσης και της ενεργειακής κατανάλωσης αυτής της διαδικασίας, που εκτιμήθηκε μικρότερη από 3 KWh/Kg.

7.6.2.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ

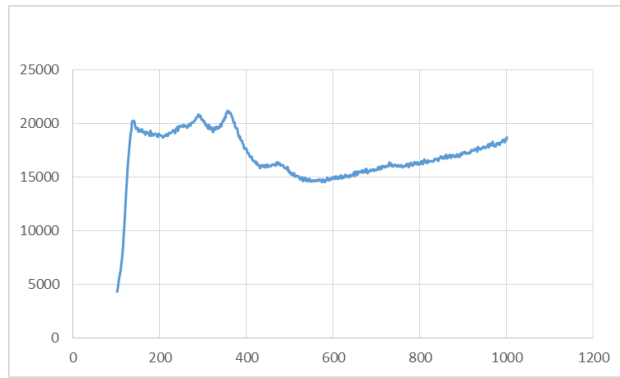
Η εφαρμογή της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας κατέδειξε την ύπαρξη ομοιογενούς απόθεσης σε όλη την επιφάνεια της καθόδου, ενώ από τα φάσματα EDS και την ανάλυση των ηλεκτροαποθέσεων δεν προέκυψε ύπαρξη θείου και δεν ανιχνεύθηκε φθόριο, Σχ. 7.33.



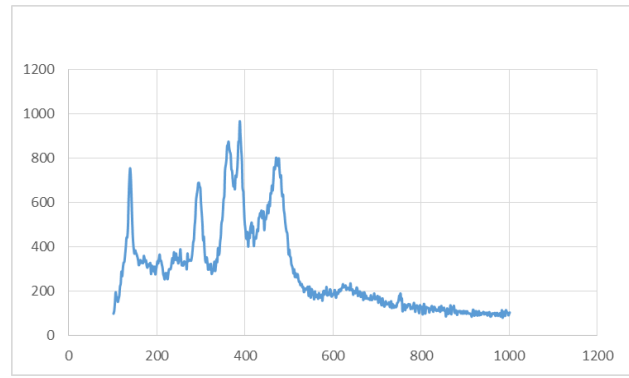
Σχ. 7.33: Ηλεκτραπόθεση από το σύστημα BMPTFSI_TBP_0.05M NdTFSI₃.

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN

Η μέθοδο της φασματοσκοπίας Raman χρησιμοποιήθηκε συμπληρωματικά με τη μέθοδο ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, προκειμένου να εξεταστεί η φύση της παραγόμενης απόθεσης. Η έκπλυση της απόθεσης και η επαφή της με τον ατμοσφαιρικό αέρα οδηγεί στην άμεση οξείδωση της. Κατ'επέκταση από την ηλεκτρονική μικροσκοπία προκύπτει η ύπαρξη νεοδυμίου στην απόθεση και με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας Raman ελέγχεται αν οι οξειδωμένες φάσεις του νεοδυμίου είναι αυτές του οξειδίου ή παρουσιάζουν συμπλοκοποίηση και δεσμούς και με άλλα στοιχεία που θα υποδείκνυε πως η ηλεκτραπόθεση δεν ήταν αμιγώς μεταλλικό νεοδύμιο.



Σχ. 7.34: Φάσμα απόθεσης BMPTFSI_TBP_0.05M NdTFSI₃.

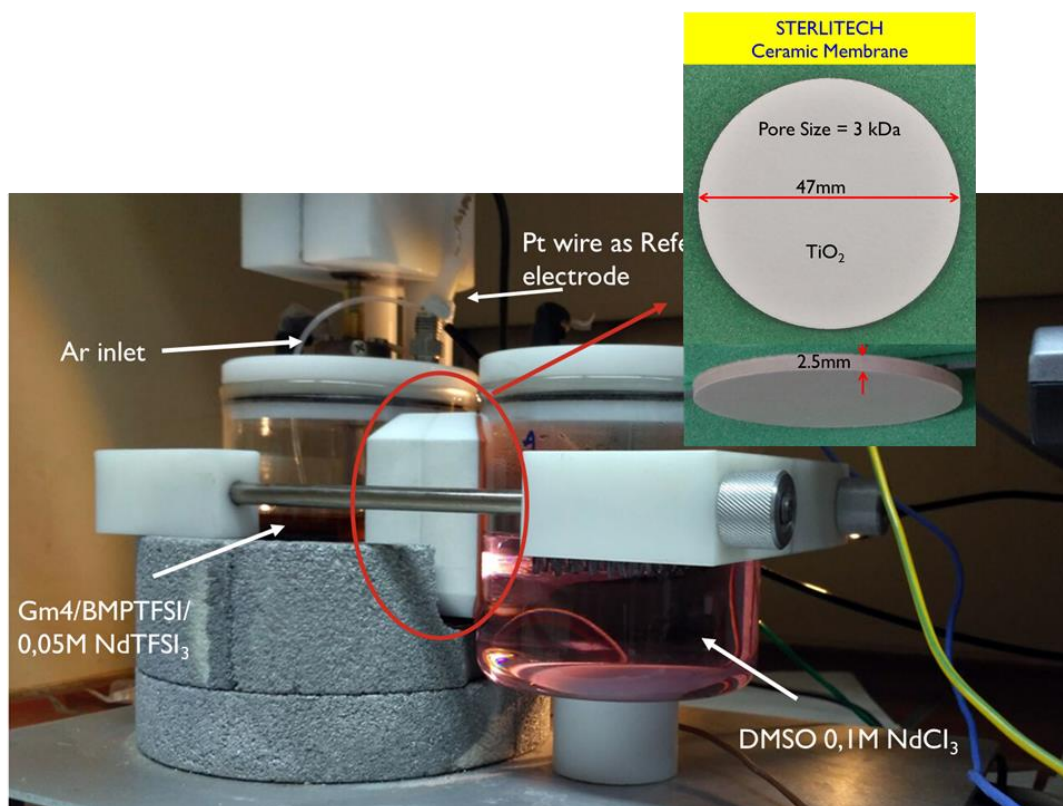


Σχ. 7.35: Φάσμα οξειδίου του νεοδυμίου.

Από τα δύο φάσματα των Σχ. 7.34 και 7.35 οι χαρακτηριστικές κορυφές του Nd₂O₃ αναγνωρίζονται στους ακόλουθους αριθμούς κύματος 141, 292, 389, 473 που επιβεβαιώνουν ότι η απόθεση είναι οξείδιο νεοδυμίου μετά την άμεση οξείδωση του εναποτιθέμενου μετάλλου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

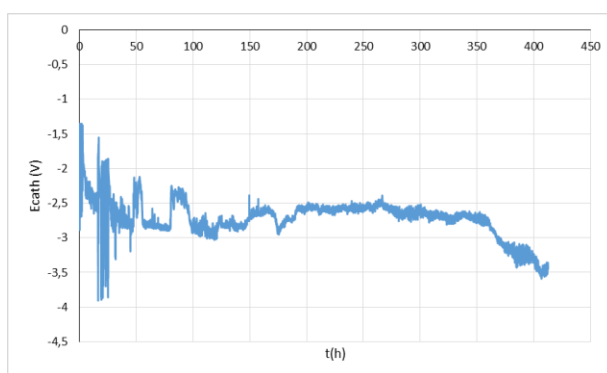
7.7 ΠΙΛΟΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ

Η προτεινόμενη διάταξη δοκιμάστηκε για δοκιμές μεγαλύτερης κλίμακας. Για το λόγο αυτό κατασκευάστηκε και εγκαταστάθηκε ένα πρωτότυπο ηλεκτρολυτικό κελί στο εργαστήριο Μεταλλουργίας με βάση τα παραχθέντα πειραματικά αποτελέσματα, το οποίο και δοκιμάστηκε για ηλεκτροπρόθεση Nd. Ο ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας (Σχ. 7.36) αποτελείται από 2 διαμερίσματα, όπως αρχικά σχεδιάστηκε που επικοινωνούν μέσω κεραμικής μεμβράνης. Το καθοδικό διαμέρισμα, όπου λαμβάνει χώρα η αναγωγή του Nd, είναι εξοπλισμένο με μία περιστροφική κάθοδο χαλκού. Η διαδικασία λειτουργεί υπό γαλβανοστατικές συνθήκες που εφαρμόζονται με παροχή σταθερού ρεύματος.



Σχ. 7.36: Ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας 2 διαμερισμάτων.

Η πρώτη δοκιμή διεξήχθη με σταθερό καθοδικό ρεύμα 12 mA στους 50 °C για 17 ημέρες με περιστροφή 100 rpm και η τάση του κελιού καταγραφόταν συνεχώς και παρουσιάζεται στο Σχ. 7.36.



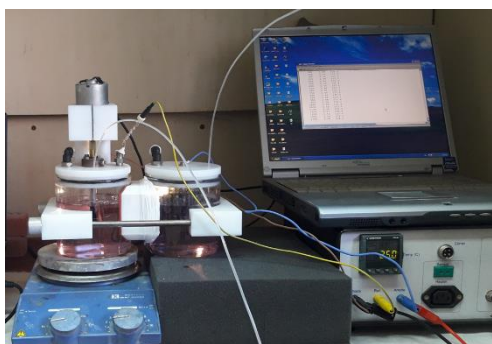
Σχ. 7.37: Δυναμικό κελιού κατά τη λειτουργία του.

Το καθοδικό ηλεκτρόδιο ήταν ένας κύλινδρος χαλκού και ως άνοδος χρησιμοποιήθηκε μια σειρά επιπλατινωμένων πλεγμάτων τιτανίου. Στο καθοδικό διαμέρισμα ο καθολύτης ήταν το ιοντικό υγρό BMPTFSI, μαζί με τον παράγοντα συμπλοκοποίησης Gm4 και NdTFSI₃. Η τελική συγκέντρωση Nd μετρήθηκε με ICP-OES και βρέθηκε ίση με 0,1 M. Ο ανολύτης ήταν ένα διάλυμα DMSO με 0,1M NdCl₃. Η ηλεκτραπόθεση χαρακτηρίστηκε από ανάλυση SEM-EDS. Η ανάλυση EDS αποκάλυψε την ηλεκτραπόθεση του Nd στην κάθοδο. Παρ'όλα αυτά,

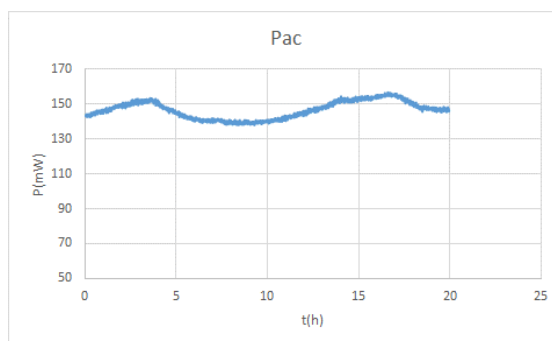
το εναποτιθέμενο υλικό μετρήθηκε να είναι μόλις 0,3388g, ενώ η τάση του κελιού μετρήθηκε 22 V. Αυτό σημαίνει ότι η διαδικασία δεν είναι λειτουργική και βιώσιμη. Οι πιθανές εξηγήσεις ήταν η υψηλή αντίσταση που προκλήθηκε από τη μεμβράνη και το γεγονός ότι το καθοδικό δυναμικό σταθεροποιήθηκε στα -2,5 V, πριν από την αναγωγή του Nd, οδηγώντας σε ένα αργό ρυθμό αναγωγής του Nd. Μια νέα προσέγγιση για τη βελτίωση της λειτουργίας του αντιδραστήρα ακολουθήθηκε. Χρησιμοποιήθηκε μεμβράνη με μεγαλύτερους πόρους (πόροι $d = 0,8\mu\text{m}$) έτσι ώστε να αποφευχθεί η παρεμπόδιση λόγω αντίστασης των πόρων της μεμβράνης. Η μεμβράνη εμβαπτίζεται στον ηλεκτρολύτη για 48 ώρες πριν από το πείραμα προκειμένου να είναι αγωγίμη από την αρχή της ηλεκτρόλυσης. Θεωρήθηκε επίσης πως είναι προτιμότερη η χρήση φύλλων χαλκού αντί για δίσκους χαλκού και μαγνητική ανάδευση αντί για περιστροφή. Επιπλέον, οι πιλοτικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας και τους δύο συμπλοκοποιητικούς παράγοντες (TBP & Gm4) που ελέγχθηκαν προηγουμένως.

7.7.1 1^η ΔΟΚΙΜΗ:

Γαλβανοστατική ηλεκτροχημική δοκιμή στο σύστημα BMPTFSI-TBP 0,1M Nd (TFSI)₃ - DMSO 0,1M NdCl₃ στον ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα. Ο καθολύτης ήταν BMPTFSI-TBP σε ογκομετρική αναλογία 1/4 και μετά την ανάμιξή τους προστέθηκε NdTFSI₃ σχηματίζοντας ένα τελικό διάλυμα 0,1 M [Nd]. Ο ανολύτης ήταν ο ίδιος με το πείραμα που περιγράφηκε προηγουμένως. Η ηλεκτρόλυση διεξήχθη με εφαρμογή σταθερού ρεύματος 12mA, σε θερμοκρασία δωματίου, υπό ανάδευση για 120 ώρες (Σχ. 7.38).

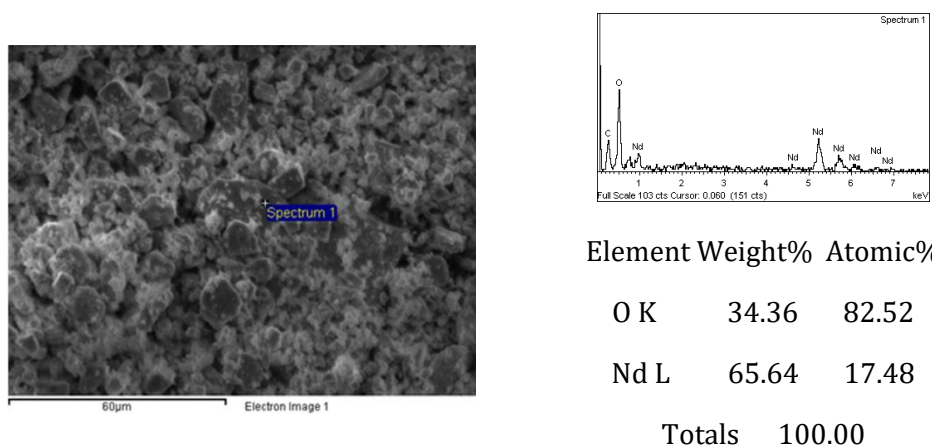


Σχ. 7.38: Πειραματική διάταξη.



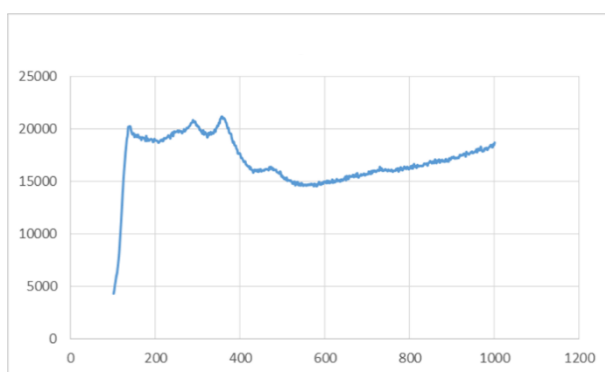
Σχ. 7.39: Ισχύς ηλεκτρολυτικού κελιού.

Οι συνθήκες λειτουργίας ήταν $E_{\text{cath}} = -2.5\text{V}$ και $P_{\text{ac}} = 146\text{mW}$. Οι τιμές P_{ac} λειτουργίας είναι πολύ υψηλές (Σχ. 7.39) και λαμβάνοντας υπόψη ότι η ένταση ρεύματος είναι 12 mA, η συνολική τάση του κελιού υπολογίζεται σε 15 V. Μετά το πέρας της ηλεκτρόλυσης η κάθοδος εκπλύθηκε σχολαστικά με ακετόνη και εμφανίζεται ο σχηματισμός ενός λευκού ιμηνίου, λόγω της άμεσης οξειδωσης όταν έρχεται σε επαφή με τον αέρα. Το Nd εναποτιθέμενο μετά την ηλεκτρόλυση μετρήθηκε 0,05 g το οποίο σε συνδυασμό με την τάση κελιού μεταφράζεται σε 58,6 kWh/Kg. Η εναπόθεση χαρακτηρίστηκε με ανάλυση SEM-EDS (Σχ. 7.40) και Φασματοσκοπία Raman (Σχ. 7.41), που αμφότερα επιβεβαίωσαν ότι η λευκή μεμβράνη που σχηματίστηκε είναι Nd₂O₃, υποδηλώνοντας ότι Nd ηλεκτραποτέθηκε κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης.



Σχ.7.40: SEM εικόνες και EDS ανάλυση της ηλεκτραπόθεσης.

Το φάσμα Raman συλλέχθηκε στην κλίμακα από 0-1000 cm^{-1} χρησιμοποιώντας λέιζερ 532 nm με ισχύ 10 mW και μεγέθυνση 50x σε πολλά διαφορετικά σημεία της απόθεσης. Οι χαρακτηριστικές κορυφές του Nd_2O_3 αναγνωρίζονται στους ακόλουθους κυματριθμούς 141, 292, 389, 473 (Σχήμα 7.41) για το φάσμα που συλλέγεται για την ηλεκτραπόθεση.



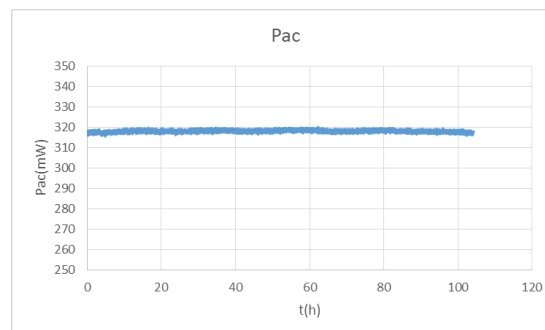
Σχ. 7.41: Φάσμα Raman της ηλεκτραπόθεσης.

7.7.2 2^η ΔΟΚΙΜΗ:

Γαλβανοστατική ηλεκτροχημική δοκιμή στο σύστημα BMPTFSI-Gm4 0,05 M Nd (TFSI)₃ - DMSO 0,1 M NdCl₃. Ο καθολύτης ήταν BMPTFSI-Gm4 σε ογκομετρική αναλογία 1/8 και μετά την ανάμιξή τους προστέθηκε NdTFSI₃ σχηματίζοντας ένα τελικό διάλυμα 0,05 M [Nd] (Σχ. 7.42). Ο ανολύτης ήταν ο ίδιος με το πείραμα που περιγράφηκε προηγουμένως. Η ηλεκτρόλυση διεξήχθη με εφαρμογή σταθερού ρεύματος 14 mA, σε θερμοκρασία δωματίου, υπό ανάδευση για 100 ώρες.

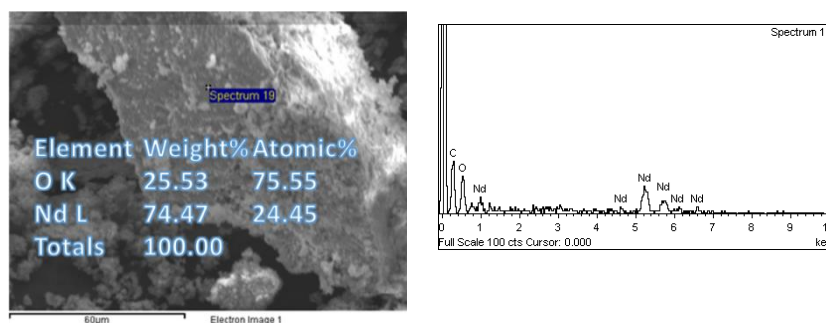


Σχ. 7.42: Πειραματική διάταξη.



Σχ. 7.43: Ισχύς ηλεκτρολυτικού κελιού.

Το P_{ac} εμφανίζει πολύ υψηλές τιμές (320 mW) (Σχ. 7.43) που δείχνουν ότι η συνολική αντίσταση είναι ακόμα υψηλότερη όταν χρησιμοποιείται το Gm4 ως παράγοντας συμπλοκοποίησης. Το καθοδικό δυναμικό έχει σταθεροποιηθεί στα -3 V μετά τις πρώτες 24 ώρες. Μετά το πέρας της ηλεκτρόλυσης η κάθοδος εκπλύθηκε σχολαστικά με ακετόνη και εμφανίζεται ο σχηματισμός μιας λευκής μεμβράνης, λόγω της άμεσης οξειδωσης της απόθεσης όταν έρχεται σε επαφή με τον αέρα. Το Nd εναποτιθέμενο μετά την ηλεκτρόλυση μετρήθηκε 0,03g. Η απόθεση χαρακτηρίστηκε με ανάλυση SEM-EDS (Σχ. 7.44) και προϊόν της απόθεσης προσδιορίστηκε πως ήταν το Nd_2O_3 .

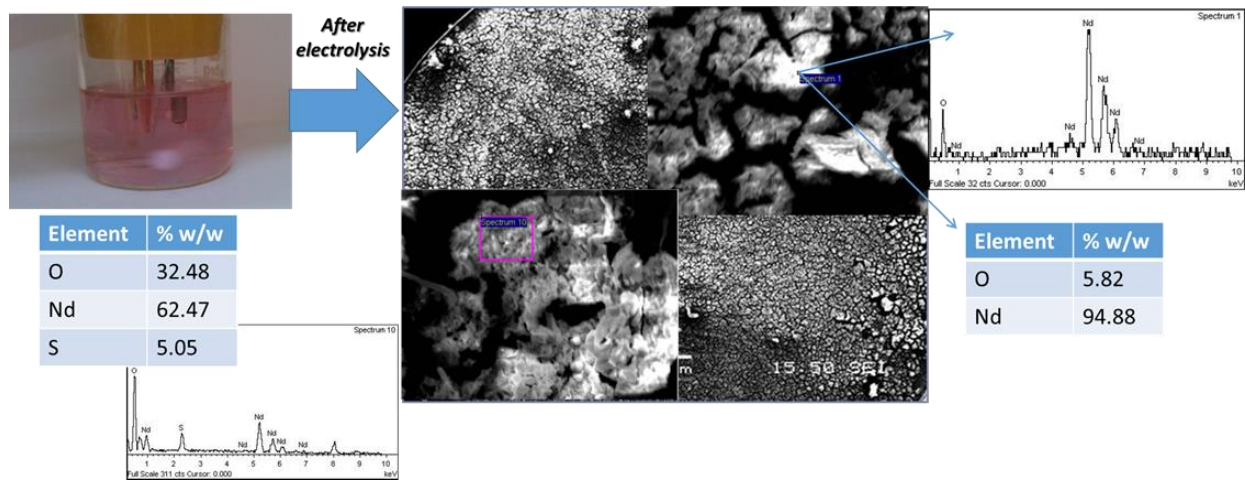


Σχ. 7.44: SEM εικόνες και EDS ανάλυση της ηλεκτραπόθεσης.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ηλεκτρολύσεως παρατηρήθηκε πολύ υψηλή αντίσταση στο σύστημα, προκαλώντας εφαρμογή υψηλής τάσης κελιού. Μία από τις πιθανές εξηγήσεις γι' αυτό το φαινόμενο ήταν ο ρόλος της μεμβράνης. Για να διαπιστωθεί εάν η μεμβράνη είναι υπεύθυνη για την αντίσταση που προκλήθηκε στο σύστημά μας, η τάση στις δύο πλευρές της μεμβράνης μετρήθηκε με ένα βολτάμετρο βυθίζοντας 2 σύρματα Pt ένα σε κάθε διαμέρισμα κοντά στις πλευρές της μεμβράνης. Η τάση μετρήθηκε μεταξύ των 2 συρμάτων Pt και προσδιορίστηκε 18V, ενώ η ολική τάση κελιού κατά το χρόνο λειτουργίας του ήταν 23V, επιβεβαιώνοντας έτσι ότι ο κύριος λόγος για την αντίσταση που παρατηρήθηκε στο σύστημα οφειλόταν στην παρουσία της μεμβράνης.

7.7.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΩΝ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ

Η διάταξη του ηλεκτρολυτικού κελιού 2 διαμερισμάτων δούλεψε αποτελεσματικά στην εργαστηριακή κλίμακα, επιτυγχάνοντας απόδοση 5 KWh/Kg (Σχ. 7.45).



Σχ. 7.45: Διεργασία στην εργαστηριακή κλίμακα.

Η μετάβαση ωστόσο σε μεγαλύτερη κλίμακα αποδείχθηκε πως ήταν προβληματική και τα κυριότερα μειονεκτήματα συνοψίζονται επιγραμματικά στα παρακάτω σημεία.

- Η ισχυρή ιοντική συσχέτιση, η οποία κυριαρχεί στα ιοντικά υγρά καθιστά δύσκολη τη χρήση των κελιών 2 διαμερισμάτων. Πιθανός λόγος φραγής των πόρων της μεμβράνης λόγω της ισχυρής συμπλοκοποίησης των ιόντων.
- Η μεμβράνη δημιούργησε υψηλή αντίσταση αυξάνοντας σημαντικά την τάση του κελιού. Ο τύπος της μεμβράνης μαζί με το μέγεθος της μεμβράνης μπορεί να είναι ο λόγος αυτής της υψηλής πτώση τάσης.
- Ο παρόν σχεδιασμός του αντιδραστήρα με τα δύο διαμερίσματα αποδείχτηκε πως δεν είναι αποτελεσματικός σε αυτή τη μορφή και με τη χρησιμοποιούμενη μεμβράνη για ιοντικά υγρά.
- Απαιτείται διεξοδική μελέτη του σχεδιασμού του αντιδραστήρα και των υλικών μεμβράνης, προκειμένου να αποτιμηθεί πλήρως η λειτουργία του αντιδραστήρα 2 διαμερισμάτων.

8. ΑΝΑΓΩΓΗ Nd ΑΠΟ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ

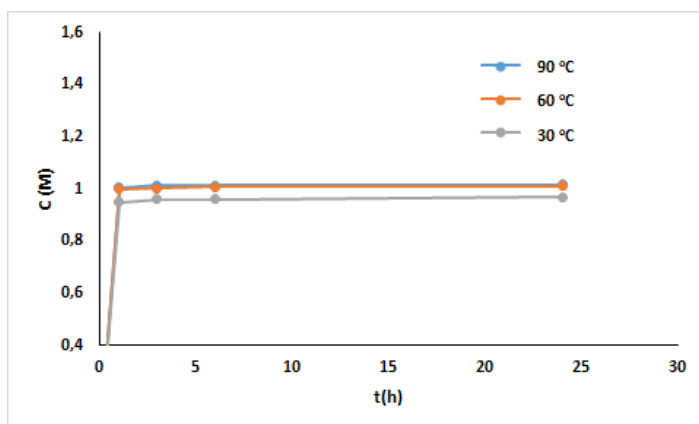
8.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η χρήση οργανικών διαλυτών σε ένα ηλεκτρολυτικό σύστημα για ηλεκτραπόθεση νεοδυμίου με ηλεκτρόλυση σε χαμηλές θερμοκρασίες μελετάται στην τρέχουσα ενότητα. Ειδικότερα, έχει μελετηθεί μια εναλλακτική οδός των ιοντικών υγρών, αυτή του συστήματος DMSO (διμεθυλοσουλφοξείδιο) με διαλυμένο NdCl_3 και έχει δώσει αρκετά υποσχόμενα αποτελέσματα. Η μελέτη αυτού του ηλεκτρολυτικού συστήματος αρθρώνεται σε δύο στάδια. Αρχικά μελετήθηκαν τα χαρακτηριστικά του ηλεκτρολύτη, η διάλυση του NdCl_3 σε DMSO, η αγωγιμότητα και το ιξώδες των διαλυμάτων NdCl_3 σε DMSO σε διάφορες θερμοκρασίες και η συμπλοκοποίηση Nd στο διάλυμα και, σε δεύτερο χρόνο, οι παράμετροι ηλεκτρολύσεως και η επίδρασή τους στη διεργασία ηλεκτραπόθεσης Nd αξιολογήθηκαν. Τέλος, οι ηλεκτραποθέσεις υποβλήθηκαν σε ανάλυση SEM-EDS και η παρουσία μεταλλικού Nd επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία XPS.

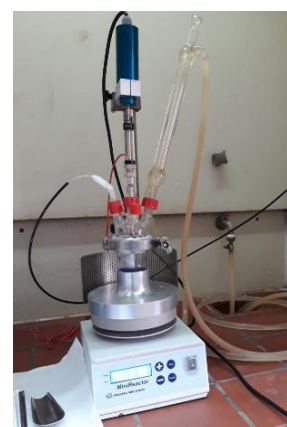
8.2 ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ

8.2.1. ΔΟΚΙΜΕΣ ΔΙΑΛΥΣΗΣ ΤΟΥ NdCl_3 ΣΕ DMSO ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ

Τα μέταλλα σπανίων γαιών είναι γνωστό ότι σχηματίζουν ισχυρά σύμπλοκα με ανιόντα αλογονιδίων, καθιστώντας τη διάλυσή τους μια δύσκολη εργασία [1], [2]. Τα άλατα αλογονιδίων σε μη υδατικούς ηλεκτρολύτες παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον για εφαρμογές ηλεκτραπόθεσης, διότι οξειδώνονται σε ήπια ανοδικά δυναμικά προ της οξείδωσης του ηλεκτρολύτη, αποτρέποντας έτσι την ανοδική αποσύνθεσή του. Το πρώτο σημείο που έπρεπε να αποσαφηνιστεί στο υπό εξέταση σύστημα ήταν η διάλυση του αλογονούχου άλατος στον οργανικό διαλύτη που επιλέχθηκε ως ηλεκτρολυτικό μέσο. Αποφασίστηκε η διερεύνηση της διάλυσης του NdCl_3 σε DMSO. Τα πειράματα διάλυσης πραγματοποιήθηκαν σε μίνι αντιδραστήρα όγκου εργασίας $V = 60$ ml, υπό συνεχή παροχέτευση αργού, με ανάδευση ρυθμισμένη στις 300 rpm για συνολική διάρκεια 24 h. Η ποσότητα του NdCl_3 που προστέθηκε στον μίνι αντιδραστήρα προσδιορίστηκε ότι είναι ίση με την ποσότητα που απαιτείται για να σχηματιστεί ένα διάλυμα συγκεντρώσεως 1 M Nd, εάν συνέβαινε η συνολική του διάλυση. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν για 3 επιλεγμένες θερμοκρασίες (30 °C, 60 °C και 90 °C) και τα δείγματα συλλέχθηκαν μετά την 1η, 3η, 6η ώρα και στο τέλος του πειράματος προκειμένου να αναλυθούν με ICP-OES και να μετρηθεί η συγκέντρωση Nd στο διάλυμα. Η χημική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε, έδειξε ότι από την πρώτη ώρα σχεδόν η συνολική ποσότητα Nd που προστέθηκε σε DMSO έχει διαλυθεί (Σχ. 8.1). Η συγκέντρωση του Nd είναι σταθερή μετά από 3 ώρες. Η συγκέντρωση Nd στο τελικό διάλυμα που παράχθηκε στους 90 °C & 60 °C ήταν 1 M, ενώ ήταν ελαφρώς χαμηλότερη για το διάλυμα που παράχθηκε στους 30 °C (0,96 M).



(α)

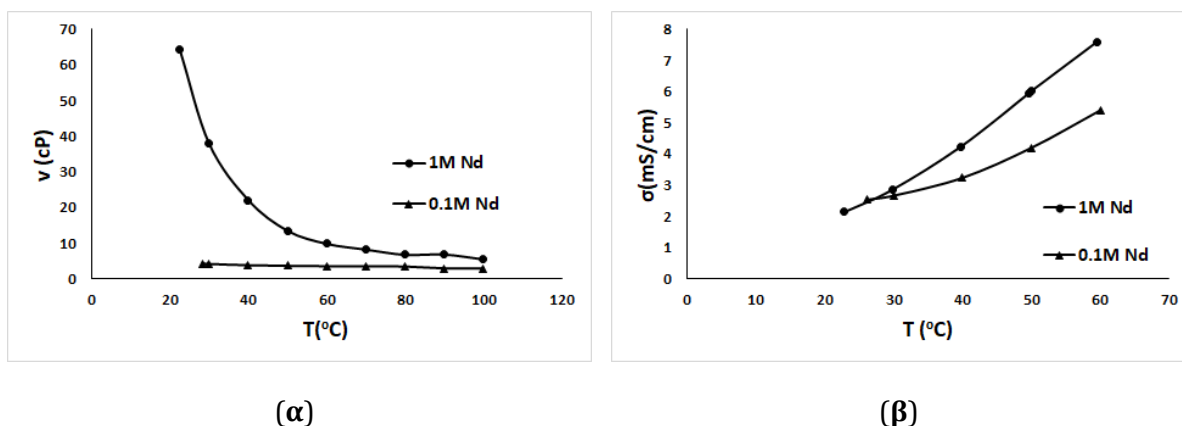


(β)

Σχ. 8.1. (α) Η συγκέντρωση Nd που μετρήθηκε με ICP-OES για τα παρασκευασθέντα διαλύματα και (β) τον μίνι αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα διάλυσης.

8.2.2. ΜΕΛΕΤΗ ΙΞΩΔΟΥΣ ΚΑΙ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ NdCl_3 ΣΕ DMSO

Η αγωγιμότητα και το ιξώδες των διαλυμάτων που παράγονται μετά τα πειράματα διάλυσης μελετήθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες. Το Σχ. 8.2α παρουσιάζει τα αποτελέσματα για τις μετρήσεις ιξώδους που πραγματοποιήθηκαν για τα διαλύματα που παρήχθησαν προηγουμένως και για ένα αραιό διάλυμα 0,1 M Nd. Αποκαλύφθηκε ότι τα περισσότερο πυκνά διαλύματα παρουσιάζουν υψηλότερο ιξώδες. Το διάλυμα με συγκέντρωση 1 M Nd, όπως αναμενόταν, παρουσίαζε σημαντικό ιξώδες, ενώ το αραιό διάλυμα 0,1 M Nd σε θερμοκρασία δωματίου ήταν σχεδόν 16 φορές λιγότερο ιξώδες από το πυκνό. Εκτιμάται ότι η υψηλότερη συγκέντρωση Nd οδηγεί στην συμπλοκοποίηση του Nd με τα μόρια του διαλύτη και τον επακόλουθο σχηματισμό χημικών ειδών που συμβάλλουν στην αύξηση του ιξώδους του υπό μελέτη συστήματος. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, ωστόσο, το ιξώδες του διαλύματος 1 M Nd μειώνεται δραστικά και σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 80 °C είναι σχεδόν συγκρίσιμο με το ιξώδες του αραιού διαλύματος 0,1 M Nd. Η αύξηση της θερμοκρασίας επηρεάζει κυρίως το πυκνό διάλυμα και όχι τόσο το αραιό, αφού για το τελευταίο το ιξώδες σε θερμοκρασία δωματίου είναι ήδη ουσιαστικά χαμηλό και δεν μπορεί να μειωθεί δραστικά περαιτέρω. Από την άλλη πλευρά, οι μετρήσεις αγωγιμότητας που πραγματοποιήθηκαν για το πυκνό διάλυμα (1 M) και το αραιό (0,1 M) και παρουσιάζονται στο σχήμα 8.2β, δείχνουν ότι σε θερμοκρασία δωματίου η αγωγιμότητα των δύο διαλυμάτων είναι πλήρως συγκρίσιμη. Παρόλα αυτά, καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται πάνω από 30 °C, τα πιο πυκνά διαλύματα παρουσιάζουν μεγαλύτερη αγωγιμότητα σε σύγκριση με το αραιό διάλυμα. Προφανώς, η υψηλότερη αγωγιμότητα οφείλεται στον αυξημένο αριθμό φορτισμένων ειδών που υπάρχουν στο διάλυμα. Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως συνέπεια την επακόλουθη μείωση του ιξώδους του συστήματος, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, και επομένως τα φορτισμένα είδη παρουσιάζουν μεγαλύτερη κινητικότητα και εφόσον στα πυκνά διαλύματα υπάρχουν σε υψηλότερες ποσότητες οδηγούν στην τελική αύξηση της αγωγιμότητας των συστημάτων αυτών.

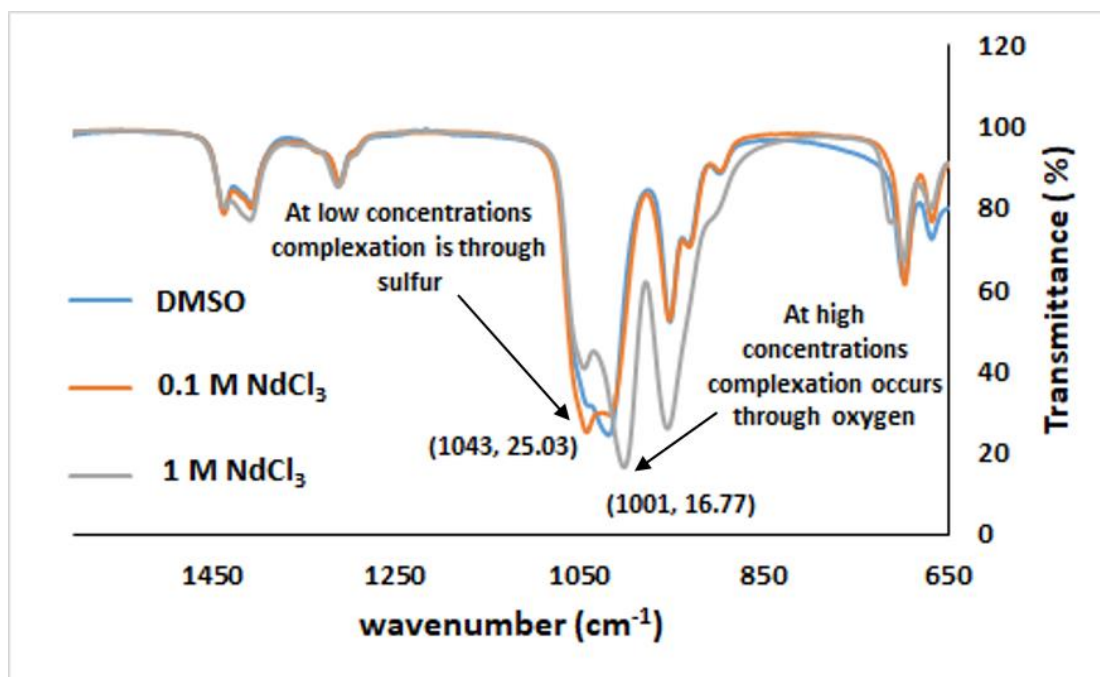


Σχ.8.2: (α) Μετρήσεις ιξώδους σε σχέση με τη θερμοκρασία (T). (β) Μετρήσεις αγωγιμότητας σε σχέση με τη θερμοκρασία (T).

8.2.3. ΜΕΛΕΤΗ FT-IR ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ NdCl₃ ΣΕ DMSO

Αναγνωρίζεται έντονα ότι η συμπλοκοποίηση των κατιόντων σε ένα διάλυμα διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες και στα χαρακτηριστικά ενός δυνητικού ηλεκτρολύτη [2], [3]. Το επόμενο βήμα της μελέτης ήταν ο προσδιορισμός της συμπλοκοποίησης του Nd στα παρασκευασμένα διαλύματα με φασματοσκοπία υπέρυθρου. Τα φάσματα υπέρυθρης ακτινοβολίας συλλέχθηκαν στην περιοχή από 4000 έως 650 cm⁻¹. Τα φάσματα παρουσιάζονται στο Σχ. 60 για το καθαρό DMSO, 0.1 M NdCl₃ σε DMSO, 1 M NdCl₃ σε DMSO. Το διμεθυλοσουλφοξείδιο έχει μια σουλφονυλική ομάδα και η κανονική απορρόφηση του δεσμού S = O συμβαίνει στα 1050 cm⁻¹ [3], [4], όπως επιβεβαιώνεται στο σχήμα 8.3. Τα μέταλλα μπορούν να συνδεθούν με το DMSO είτε μέσω του οξυγόνου είτε του θείου [3], [5]. Εάν η συμπλοκοποίηση είναι με το θείο, το μέταλλο δίνει ηλεκτρόνια από τα π τροχιακά του μέσα σε ένα κενό π τροχιακό στον προσδέτη DMSO, αυξάνοντας έτσι τη σειρά δεσμών S-O. Έτσι, αν το μέταλλο συνδέεται με το DMSO στο θείο, η συχνότητα της απορρόφησης S = O αυξάνεται. Εάν η σύνδεση είναι στο οξυγόνο του DMSO, το μέταλλο σχηματίζει δεσμό με ένα από τα μονήρη ζεύγη στο οξυγόνο και έτσι αποσύρει ηλεκτρονιακή πυκνότητα από το οξυγόνο [3]. Επομένως, η σειρά δεσμών S = O μειώνεται και η απορρόφηση S = O εμφανίζεται σε χαμηλότερη συχνότητα.

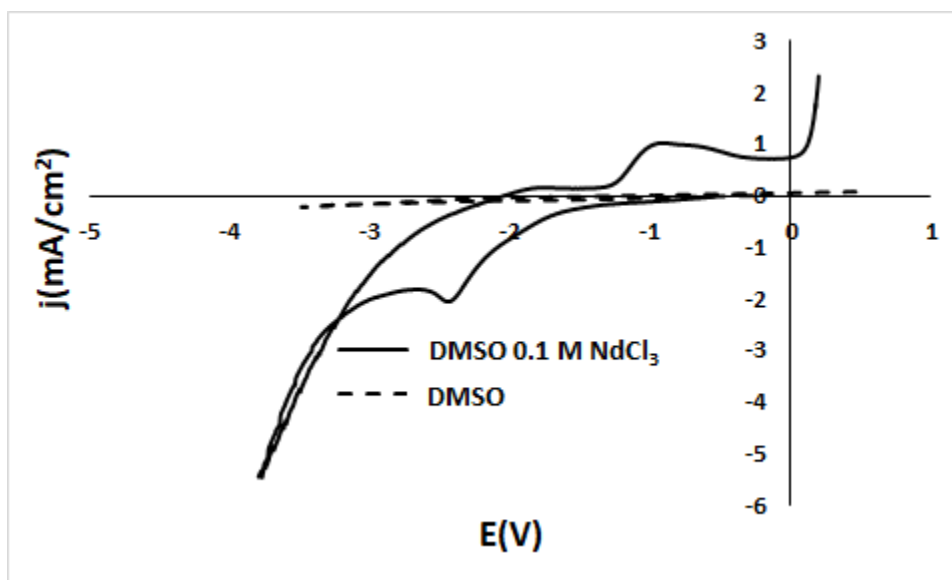
Λαμβάνοντας αυτό υπόψη και τα φάσματα FTIR που παρουσιάζονται στο Σχ. 8.3 για τις διάφορες συγκεντρώσεις Nd, υποδηλώνεται ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις Nd, τα κατιόντα Nd συμπλοκοποιούνται μέσω θείου, καθώς παρατηρείται στο φάσμα μια μετατόπιση προς αυξημένες συχνότητες. Ωστόσο, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις Nd (1 M) παρατηρείται μια διαφορά στην τάση συμπλοκοποίησης και η κορυφή διαπερατότητας εμφανίζεται σε ένα χαμηλότερης συχνότητας κυματαριθμό, υποδηλώνοντας ότι η συμπλοκοποίηση, στην περίπτωση αυτή, συμβαίνει μέσω οξυγόνου.



Σχ. 8.3. Φάσματα υπέρυθρου για καθαρό DMSO (σε κυανή γραμμή), DMSO_0,1 M NdCl₃ (σε πορτοκαλί γραμμή) και DMSO_1M NdCl₃ (γκρίζα γραμμή).

8.2.4. ΚΥΚΛΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑ ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ NdCl₃ ΣΕ DMSO

Το εξαιρετικά καθοδικό δυναμικό αναγωγής, το E_{red} του Nd³⁺ επιβάλλει σοβαρούς περιορισμούς στη διαδικασία ηλεκτραπόθεσης. Περιορίζει τον υποψήφιο ηλεκτρολύτη σε απρωτικά μέσα, επειδή το εφαρμοζόμενο δυναμικό, που είναι απαραίτητο για την ηλεκτραπόθεση αυτού του στοιχείου, θα οδηγήσει σε έντονη αναγωγή του νερού ή άλλων πρωτικών διαλυτών. Το DMSO έχει χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης σε μη υδατική πολαρογραφία και βολταμετρία και αρκετές καθοδικές διεργασίες έχουν αναφερθεί να λαμβάνουν χώρα [6], [7], [8], [9]. Ως εκ τούτου, το DMSO επιλέχθηκε ως μέσο ηλεκτρολύτη επειδή είναι σταθερό σε καθοδικά δυναμικά αναγωγής και είναι ένας ισχυρός πολικός διαλύτης [10], [11], [12], [13]. Στο Σχ. 8.4 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμογράφημα που καταγράφηκαν με ρυθμό σάρωσης 20 mV/s σε θερμοκρασία δωματίου για το καθαρό DMSO και το διάλυμα 0,1 M Nd σε DMSO. Το κυκλικό βολταμογράφημα του διαλύματος 0,1 M NdCl₃ σε DMSO παρουσιάζει ένα αναγωγικό βρόγχο που αρχίζει όταν σαρώνει το δυναμικό σε τιμές πιο καθοδικές από -1,8 V και σχηματίζει μια κορυφή στα -2,45 V έναντι αναφοράς που αποδίδεται στην αναγωγή των τρισθενών κατιόντων Nd στην ουδέτερη κατάσταση. Επιπλέον, παρατηρείται οξειδωτική κορυφή στην αντίστροφη σάρωση στο -1,1 V που αποδίδεται στην οξείδωση του αποτιθέμενου μεταλλικού Nd.



Σχ. 8.4: Κυκλικό βολταμόγραμμα του DMSO_0.1M NdCl₃ (συνεχής γραμμή) και DMSO (διακεκομμένη γραμμή).

8.3 ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ

Στη δεύτερη φάση, μελετήθηκαν οι παράμετροι που επηρεάζουν την ηλεκτρόλυση του Nd από τα διαλύματα NdCl₃ στο DMSO, με σκοπό να καθοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες για την ηλεκτρονική Nd. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν ο τρόπος ηλεκτρόλυσης, η χρήση φέροντος ηλεκτρολύτη, η συγκέντρωση, η θερμοκρασία και η ανάδευση. Τα κριτήρια προκειμένου να συμπεράνουμε τις βέλτιστες συνθήκες ήταν η παρουσία επιμολύνσεων στην ηλεκτραπόθεση και η μάζα του ηλεκτραποτιθέμενου υλικού που παράγεται με την ηλεκτρόλυση.

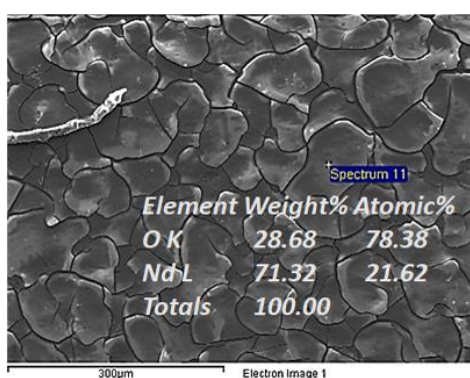
8.3.1 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΕΩΣ

Η ηλεκτρόλυση διεξήχθη είτε γαλβανοστατικά, ποτενσιοστατικά και με επιβολή παλμών δυναμικού ή ρεύματος. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με αραιά διαλύματα, δηλ. 0,1 M NdCl₃ σε DMSO. Διεξήχθησαν τέσσερα πειράματα έτσι ώστε να καταλήξουν στο πιο αποδοτικό τρόπο ηλεκτρόλυσης, όλα τα πειράματα εκτελέστηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για συνολική διάρκεια 24 ωρών. Η γαλβανοστατική ηλεκτρόλυση πραγματοποιήθηκε σε -0,8 μΑ. Η ποτενσιοστατική ηλεκτρόλυση διεξήχθη σε -2 V. Για ηλεκτρόλυση παλμών ρεύματος χρησιμοποιήθηκαν παλμοί ρεύματος στα -2 mA για t = 1 s και -0,1 μΑ για t = 3 s. Τέλος, για ηλεκτρολύση με ποτενσιοστατικούς παλμούς, παλμοί δυναμικού στα -2,3 V και -1,5 V για τα ίδια χρονικά διαστήματα. Μετά το τέλος κάθε δοκιμής ηλεκτρόλυσης, η κάθοδος εκπλύθηκε επιμελώς με ακετόνη για να απομακρυνθεί ο ηλεκτρολύτης και ζυγίστηκε. Η διαφορά μεταξύ της μάζας της καθόδου πριν και μετά το τέλος της ηλεκτρόλυσης θεωρείται η μάζα της ηλεκτραπόθεσης και αναφέρεται στον πίνακα 8.1.

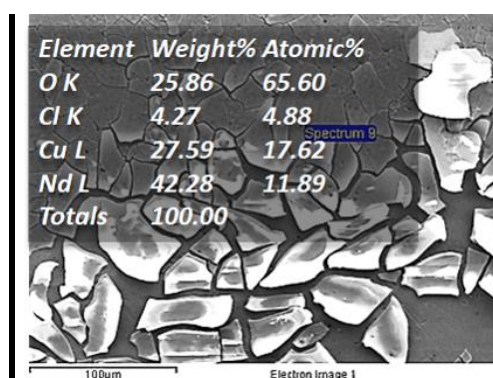
Πίνακας 8.1. Η μάζα της απόθεσης (σε mg) για κάθε πραγματοποιούμενη ηλεκτροχημική δοκιμή.

Ηλεκτροχημική δοκιμή	Γαλβανοστατική πόλωση	Ποτενσιοστατική πόλωση	Ηλεκτρόλυση με Παλμούς Δυναμικού	Ηλεκτρόλυση με Παλμούς Ρεύματος
Μάζα	3	3	8	12

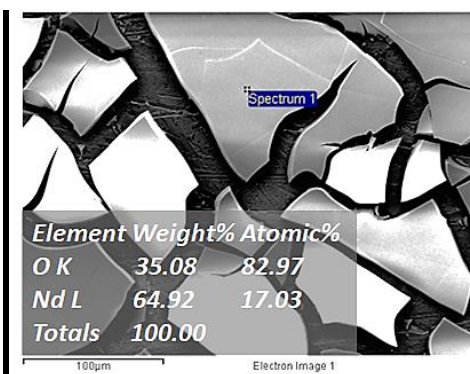
Οι ηλεκτραποθέσεις αποτιμήθηκαν με ανάλυση SEM-EDS προκειμένου να ταυτοποιηθούν. Για τον καθορισμό των βέλτιστων συνθηκών για ηλεκτρόλυση, αποφασίστηκε να ληφθεί υπόψη τόσο η μάζα όσο και η ποιότητα της απόθεσης (παρουσία επιμολύνσεων στο ηλεκτροαποτιθέμενο μέταλλο).



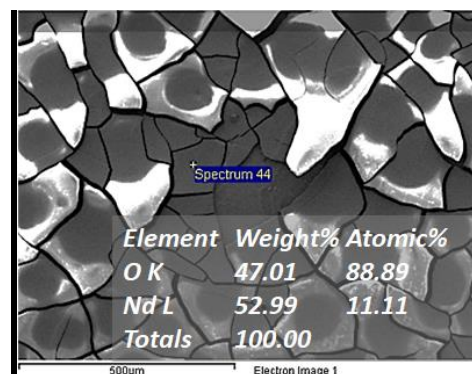
(α)



(β)



(γ)



(δ)

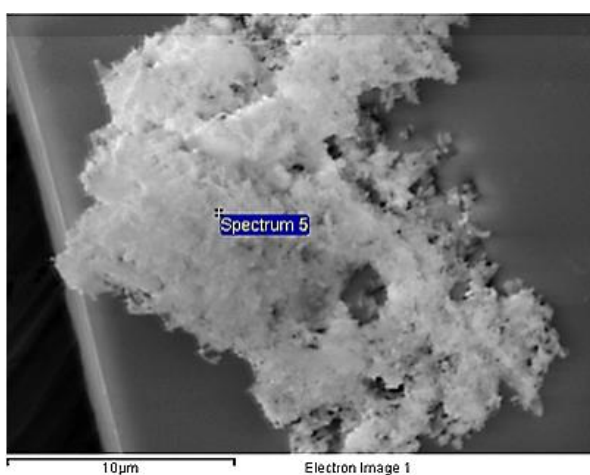
Σχ. 8.5: Ανάλυση SEM-EDS των ηλεκτραποθέσεων που παράγονται από (α) Γαλβανοστατική πόλωση (β) Ποτενσιοστατική πόλωση (γ) Ηλεκτρόλυση παλμών δυναμικού (δ) Ηλεκτρόλυση παλμών ρεύματος.

Συνεπώς, μετά το πέρας κάθε δοκιμής ηλεκτρολύσεως, έκπλυσης και ζύγισης, η κάθοδος απομακρυνόταν από το θάλαμο αδρανών συνθηκών για να προχωρήσει η ανάλυση SEM-EDS. Παρ' όλα αυτά, η επαφή με τις συνθήκες περιβάλλοντος προκάλεσε την άμεση οξείδωση του ηλεκτραποτιθέμενου μετάλλου σχηματίζοντας ένα γκριζωπό φιλμ. Η οξειδωμένη φάση ταυτοποιήθηκε με ανάλυση SEM-EDS και τα αποτελέσματα της ανάλυσης EDS για τις ηλεκτραποθέσεις αναφέρονται στο σχήμα 8.5.

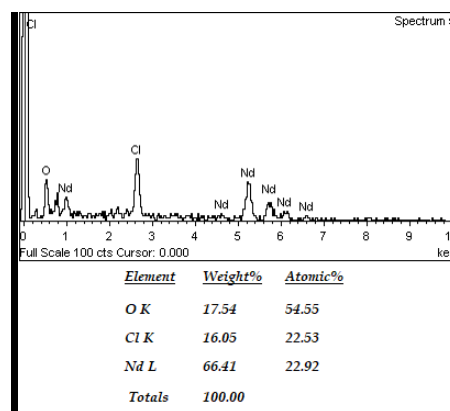
Η ανάλυση EDS επιβεβαίωσε την παρουσία των Nd και O, επιτρέποντας έτσι την παραδοχή ότι το μέταλλο νεοδυμίου ηλεκτραποτίθεται και οξειδώνεται μετά την απομάκρυνση του ηλεκτρολύτη. Προκύπτει επομένως από την ανάλυση SEM-EDS και από τη μάζα της ηλεκτραπόθεσης ότι ο βέλτιστη μέθοδος ηλεκτρόλυσης είναι η ηλεκτρόλυση με γαλβανοστατικούς παλμούς, καθώς οι αποθέσεις ήταν μεγαλύτερης μάζας και υψηλότερης καθαρότητας.

8.3.2 ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΦΕΡΟΝΤΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το DMSO είναι ένας πολικός οργανικός διαλύτης και τα διαλύματα αλάτων μπορούν να εμφανίζουν σημαντική αγωγιμότητα. Ωστόσο, δοκιμάστηκε η χρήση φέροντος ηλεκτρολύτη προκειμένου να εξεταστεί εάν η προσθήκη του μπορεί να ενισχύσει την ηλεκτροαπόθεση του Nd. Το Aliquat 336 αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθεί ως φέρον ηλεκτρολύτης. Το Aliquat 336 είναι ένα κοινό ιοντικό υγρό που παρουσιάζει ηλεκτροχημική σταθερότητα, η οποία είναι απαραίτητη προϋπόθεση σε αυτή την εφαρμογή [14], [15]. Επιπλέον, το Aliquat 336 μοιράζεται το ίδιο ανιόν με τα άλατα Nd στο υπο εξέταση σύστημα, το οποίο είναι το χλωριούχο ανιόν, εξαλείφοντας έτσι την εισαγωγή νέων φορτισμένων ειδών. Στο σύστημα DMSO 0,1 M NdCl₃ Aliquat 336 προστίθεται ως φέρον ηλεκτρολύτης σε ογκομετρική αναλογία 5:1 ($V_{\text{DMSO}} / V_{\text{Aliquat}} = 5/1$) και διεξήχθη ηλεκτρόλυση επιβάλλοντας παλμούς ρεύματος στα -1,8 mA για 1 s και -0,1 μA για 3 s.



(α)



(β)

Σχ. 8.6: (α) Εικόνα SEM και (β) ανάλυση EDS της ηλεκτραπόθεσης.

Η συνολική διάρκεια του πειράματος ήταν 24 ώρες. Μετά το τέλος της ηλεκτρόλυσης, η ηλεκτραπόθεση εκπλύθηκε διεξοδικά, μετρήθηκε η μάζα της και ακολούθως υποβλήθηκε σε ανάλυση SEM-EDS (Σχ. 8.6).

Η ανάλυση EDS έδειξε την παρουσία υψηλών ποσοτήτων χλωρίου που υπάρχουν στην ηλεκτραπόθεση, υποδηλώνοντας την επιμόλυνση από τον ηλεκτρολύτη. Συμπεραίνεται ότι η χρήση του εν λόγω φέροντος ηλεκτρολύτη ήταν εν τέλει επιβλαβής για τη διεργασία.

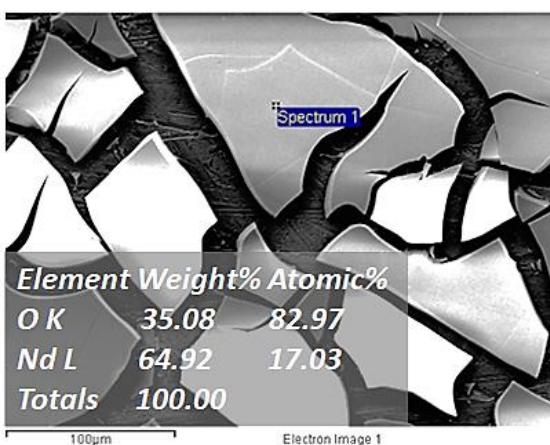
8.3.3 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ

Η ηλεκτρόλυση πραγματοποιήθηκε με επιβολή παλμών ρεύματος -2 mA για 1 s και -0.1 mA για 3 s σε θερμοκρασία δωματίου για συνολική διάρκεια ηλεκτρόλυσης 24 h σε τρία διαφορετικά διαλύματα συγκέντρωσης 0,1, 0,5 και 1 M, αντίστοιχα. Οι ηλεκτραποθέσεις ζυγίστηκαν και εξετάστηκαν με ανάλυση SEM-EDS μετά το τέλος της ηλεκτρόλυσης. Το νεοδύμιο που έχει ηλεκτραποθεθεί σε κάθε δοκιμή ηλεκτρόλυσης αναφέρεται στον Πίνακα 8.2.

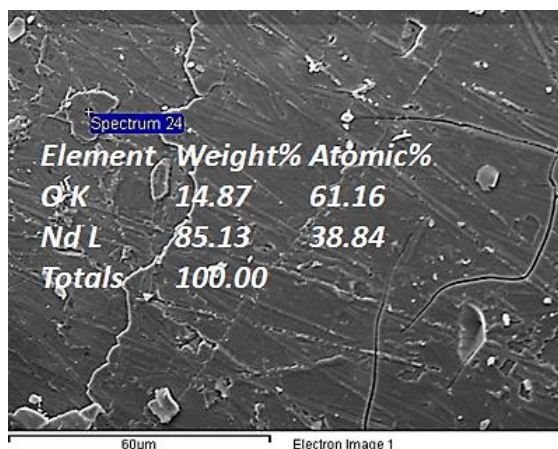
Πίνακας 8.2. Η μάζα της απόθεσης (σε mg) για τα τρία διαφορετικά διαλύματα συγκέντρωσης (σε M).

Συγκέντρωση	0.1	0.5	1
Μάζα	12	14	19

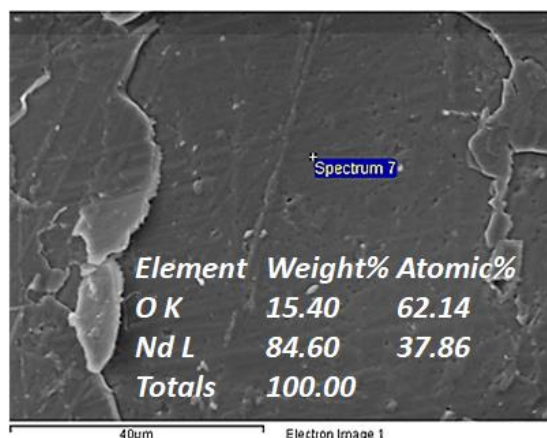
Οι πιο μαζικές ηλεκτραποθέσεις βρέθηκαν για τα πιο πυκνά διαλύματα όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 8.2. Η ανάλυση SEM-EDS επιβεβαίωσε την παρουσία Nd και O λόγω της οξείδωσης του μετάλλου όταν έρχεται σε επαφή με τον αέρα (Σχ. 8.7).



(α)



(β)



(γ)

Σχ. 8.7: Ανάλυση SEM-EDS των ηλεκτροαποθέσεων για τα τρία διαφορετικά διαλύματα συγκέντρωσης (α) 0,1 M (β) 0,5 M (γ) 1 M.

8.3.4 ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

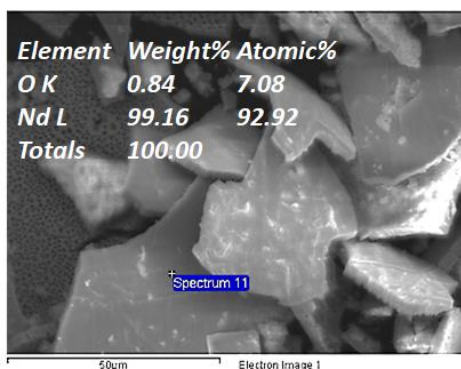
Η ηλεκτρόλυση εκτελέστηκε στους 30 °C, 50 °C και 70 °C. Η ηλεκτρόλυση πραγματοποιήθηκε με επιβολή παλμών ρεύματος στα -2 mA για 1 s και -0.1 µA για 3 s για συνολική διάρκεια 5 h και το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε για ηλεκτρόλυση ήταν 1 M NdCl₃ σε DMSO. Το DMSO έχει σημείο βρασμού στους 189 °C που επιτρέπει την αύξηση της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Παρ' όλα αυτά, υπάρχει μια αναπόφευκτη εξάτμιση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες που θα μπορούσε να μεταβάλει τον όγκο και κατά συνέπεια τη συγκέντρωση του διαλύματος. Αυτός είναι ο λόγος που η ηλεκτρόλυση διεξήχθη για 5 ώρες όταν μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας, αντί για 24 ώρες. Οι 24 ώρες θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν με τη χρήση ενός συμπακνωτήρα ο οποίος θα καθιστούσε μάλλον δύσκολη την εγκατάσταση μέσα στο θάλαμο αδρανών συνθηκών. Η μάζα των ηλεκτροαποθέσεων παρουσιάζεται στον Πίνακα 8.3.

Πίνακας 8.3. Η μάζα της απόθεσης (σε mg) που παράγεται στις τρεις θερμοκρασίες (σε °C).

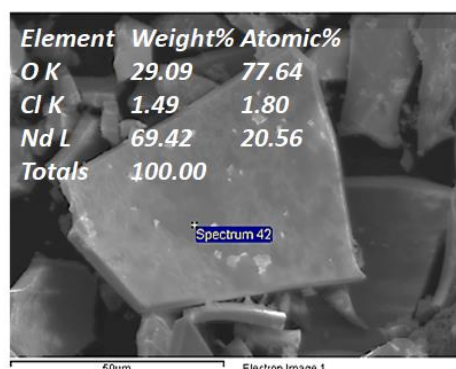
Θερμοκρασία	30	50	70
Μάζα	4	4	3

Όπως αναφέρθηκε, το DMSO έχει σημείο βρασμού στους 189 °C που επιτρέπει την αύξηση της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Επιπλέον, η αύξηση της θερμοκρασίας θεωρείται ένας απλός τρόπος για να ενισχυθεί ο ρυθμός μιας αντίδρασης που λαμβάνει χώρα. Ωστόσο, στο υπό μελέτη σύστημα παρατηρείται ότι σε θερμοκρασίες άνω των 50 °C η τελική μάζα της ηλεκτροαπόθεσης μειώνεται υποδηλώνοντας ότι συμβαίνουν είτε φαινόμενα πυρόλυσης, αποκόλλησης είτε κάποια ανταγωνιστική αντίδραση, όπως η αποσύνθεση του ηλεκτρολύτη [12]. Μεταξύ των τριών ηλεκτροαποθέσεων μετρήθηκε η υψηλότερη μάζα για την ηλεκτροαπόθεση που παρήχθη στους 50 °C.

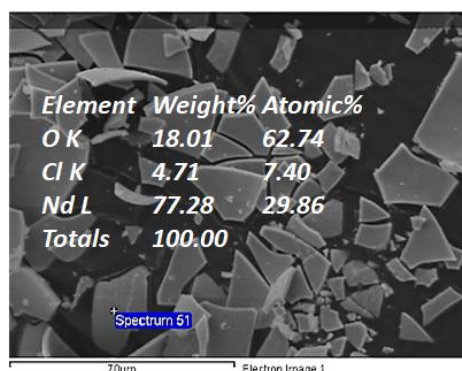
Παρ' όλα αυτά, η ανάλυση EDS που πραγματοποιήθηκε και στις ηλεκτραποθέσεις και των τριών δοκιμών αποκάλυψε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας στους 50 °C και στους 70 °C είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση των προσμίξεων που βρέθηκαν στην ηλεκτραπόθεση, πράγμα που είναι επιζήμιο για τη διεργασία (Σχ. 8.8). Ως εκ τούτου, προέκυψε από την ανάλυση SEM-EDS ότι οι υψηλότερες θερμοκρασίες αυξάνουν την ενσωμάτωση ακαθαρσιών από τον ηλεκτρολύτη και η προτιμώμενη θερμοκρασία για ηλεκτρόλυση είναι $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$.



(α)



(β)

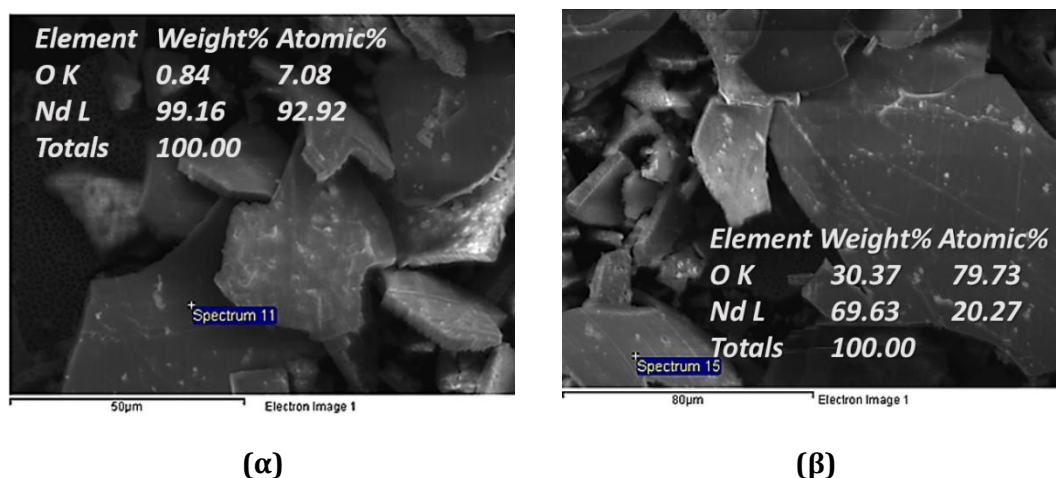


(γ)

Σχ. 8.8: Ανάλυση SEM-EDS των ηλεκτροδοσμευμάτων που παράγονται σε (α) 30 °C, (β) 50 °C και (γ) 70 °C.

8.3.5 ΑΝΑΔΕΥΣΗ

Η τρέχουσα παλμική ηλεκτρόλυση πραγματοποιήθηκε σε 1 M NdCl_3 σε DMSO, στα -2 mA για 1 s και -0,1 μA για 3 s για συνολική διάρκεια 24 h σε $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Υπό ήπια ανάδευση, 21 mg Nd ηλεκτραποτέθηκαν με επιτυχία, ενώ χωρίς ανάδευση η τιμή αυτή ήταν 19 mg. Όπως αναμενόταν, η ανάδευση βελτίωσε τον ρυθμό ηλεκτραπόθεσης, ενώ η απόθεση και στις δύο περιπτώσεις δεν παρουσίαζε επιμολύνσεις από τον ηλεκτρολύτη (Σχ. 8.9).

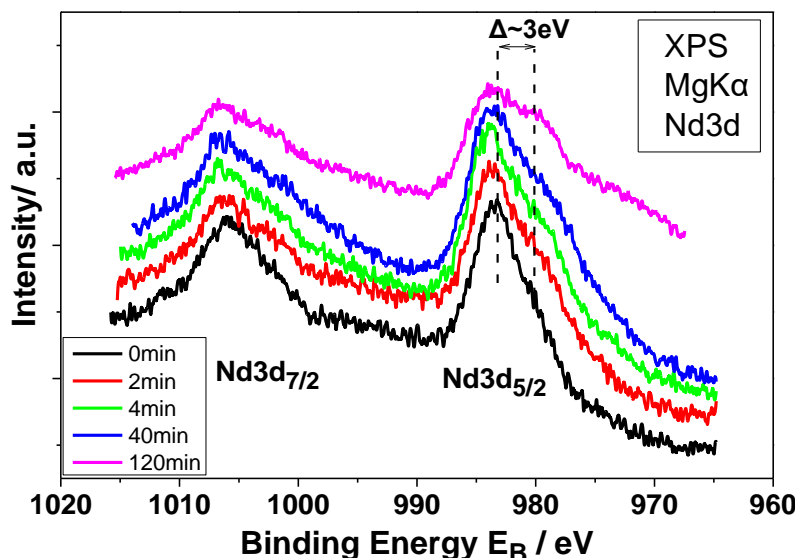


Σχ. 8.9: Ανάλυση SEM-EDS των παραγόμενων ηλεκτροαπορρόφησης (α) χωρίς και (β) με ανάδευση.

8.4 ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα της μελέτης των ηλεκτροχημικών παραμέτρων καθορίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες για ηλεκτρόλυση. Η παλμική ηλεκτρόλυση παρείχε τα πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα, ενώ η χρήση φέροντος ηλεκτρολύτη δεν βελτίωσε τη συμπεριφορά του συστήματος. Τα πιο πυκνά διαλύματα παρήγαγαν πιο μαζικές αποθέσεις. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες αυξάνουν την ενσωμάτωση ακαθαρσιών από τον ηλεκτρολύτη, έτσι η προτιμώμενη θερμοκρασία ήταν $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, ενώ η ανάδευση ενίσχυσε την ηλεκτροαπόθεση του Nd. Η ηλεκτρόλυση διεξήχθη υπό τις βέλτιστες συνθήκες και η ηλεκτραπόθεση εξετάστηκε με φασματοσκοπία φωτοεκπομπής ακτίνων X προκειμένου να επιβεβαιωθεί η μεταλλική ηλεκτραπόθεση Nd. Αυτή τη φορά η απόθεση, μετά το τέλος της ηλεκτρόλυσης, εκπλύθηκε και αποθηκεύτηκε μέσα στο θάλαμο αδρανών συνθηκών υπό αδρανείς συνθήκες σε ερμητικά σφραγισμένες φιάλες, για να πραγματοποιηθούν μετρήσεις XPS. Η έρευνα φωτοεκπομπής έδειξε την παρουσία των ατόμων Nd, O, C, S. Για το λόγο αυτό διεξήχθησαν κύκλοι ψεκασμού/βομβαρδισμού Ar^+ (2 kV , $1,2 \times 10^{-6}\text{ mbar Ar}$), προκειμένου να αφαιρεθούν τα πρώτα ατομικά στρώματα και μετά τον πρώτο κύκλο δεν ανιχνεύθηκε θείο ή άνθρακας, αποκαλύπτοντας έτσι ότι η παρουσία τους οφειλόταν σε ανεπαρκή απομάκρυνση του ηλεκτρολύτη από την επιφάνεια της ηλεκτραπόθεσης και δεν οφειλόταν σε επιμόλυνση της ίδιας της απόθεσης. Στο Σχ. 8.10 το φάσμα με μαύρη γραμμή, το οποίο συλλέγεται πριν από τους κύκλους ιοντοβολής, δείχνει την κορυφή Nd 3d του δείγματος και η ενέργεια δέσμευσης του Nd3d 5/2 είναι στα $983,3\text{ eV}$ που αποδίδεται στη χημική κατάσταση Nd_2O_3 . Είναι προφανές ότι η σφράγιση των δειγμάτων μετά την παρασκευή τους στις φιάλες καθώς και η εισαγωγή στον θάλαμο UHV με τη χρήση ειδικού θαλαμίσκου αδρανών συνθηκών (glove bag) δεν αρκεί για να αποφευχθεί η μερική οξείδωση της επιφάνειας. Ο ψεκασμός προκάλεσε την εμφάνιση μιας δεύτερης κορυφής στοιχείου που αποδίδεται στο Nd^0 όπως φαίνεται από τις μετρήσεις XPS. Στο Σχ. 8.10 παρουσιάζονται τα φάσματα του Nd3d που συλλέχθηκαν μετά από διαφορετικές περιόδους των κύκλων ψεκασμού/βομβαρδισμού του δείγματος και δείχνουν ότι εμφανίστηκε μια δεύτερη κορυφή

σε χαμηλότερη συνδυαστική ενέργεια ~ 3 eV, η οποία αποδίδεται στη χημική κατάσταση Nd^0 [16], επιβεβαιώνοντας έτσι ότι μεταλλικό Nd ηλεκτραποτίθεται.



Σχ. 8.10: Φασματοσκοπία στάθμης πυρήνα XPS του $\text{Nd}3d$ της ηλεκτροδεσπότης μετά την εισαγωγή σε UHV πριν και μετά από ιοντοβολή για 2 λεπτά, 4 λεπτά, 40 λεπτά και 120 λεπτά.

8.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα μελέτη, η χρήση ενός οργανικού διαλύτη έχει διερευνηθεί ως ένα πιθανό ηλεκτρολυτικό μέσο για την αναγωγή δραστικών μετάλλων, υψηλής τεχνολογικής και οικονομικής σημασίας, όπως είναι το Nd. Η ηλεκτρόλυση τετηγμένων αλάτων υψηλών θερμοκρασιών που είναι η σημερινή τεχνολογία που χρησιμοποιείται για την παραγωγή Nd είναι μια ιδιαίτερα ενεργοβόρα διεργασία με σοβαρό περιβαλλοντικό αντίκτυπο. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι το NdCl_3 μπορεί να διαλυθεί γρήγορα στον απρωτικό οργανικό διαλύτη DMSO και να παραχθούν με ευκολία πυκνά διαλύματα. Στο πρώτο μέρος της μελέτης παρουσιάστηκε η μελέτη για το ιξώδες, την αγωγιμότητα και τον τρόπο συμπλοκοποίησης του Nd με τον ηλεκτρολύτη καθώς και την ηλεκτροχημική συμπεριφορά του ηλεκτρολυτικού συστήματος, ενώ στο δεύτερο μέρος η έρευνα επικεντρώθηκε στον καθορισμό των βέλτιστων συνθηκών ηλεκτρόλυσης. Η μελέτη των παραμέτρων της ηλεκτρόλυσης αποκάλυψε ότι η παλμική ηλεκτρόλυση, σε χαμηλές θερμοκρασίες, υπό ανάδευση, επέδειξε τα καλύτερα αποτελέσματα και η παραγόμενη απόθεση προσδιορίστηκε με ανάλυση XPS και επιβεβαιώθηκε ότι μεταλλικό Nd ηλεκτραποτίθεται υποδεικνύοντας ότι η υπό εξέλιξη μεταλλουργική διεργασία είναι πολλά υποσχόμενη.

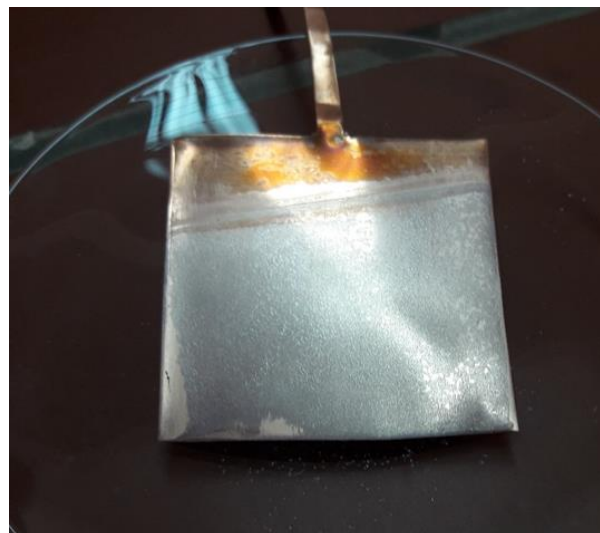
8.6 ΜΕΓΑΛΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ

Το αποτέλεσμα της μελέτης ηλεκτροχημικών παραμέτρων χρησιμοποιήθηκε για να εκτελεστούν δοκιμές ηλεκτρολύσεως μεγάλης κλίμακας. Χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρολύτης ένα διάλυμα από 0,2l DMSO 1M NdCl_3 (Σχήμα 8.11α) και οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης ήταν οι

ακόλουθες: Γαλβανικοί παλμοί σε -15 mA για 1 s και $-0,1\text{ }\mu\text{A}$ για 3 s , για συνολική διάρκεια $t = 24\text{ h}$, $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$ υπό ανάδευση. Η κάθοδος ήταν φύλλο χαλκού και η άνοδος ήταν σύρμα Pt. Μετά το πέρας της ηλεκτρόλυσης η κάθοδος εκπλύθηκε, η απόθεση ζυγίστηκε και βρέθηκε ότι $0,1\text{ g Nd}$ είχαν ηλεκτροαποτεθεί στην επιφάνεια της καθόδου. (Σχ. 8.11β).



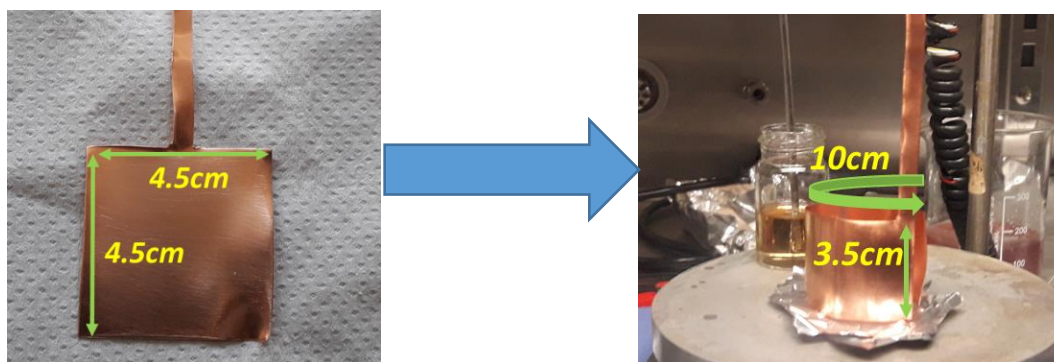
Σχ. 8.11α: 0.2L DMSO_1M NdCl₃.



Σχ.8.11β: Ηλεκτραπόθεση Nd.

Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης καταγράφονταν συνεχώς το ρεύμα, το δυναμικό της καθόδου και η τάση του κελιού. Αυτό επέτρεψε να γίνει μια συνοπτική εκτίμηση για την κατανάλωση ενέργειας αυτής της διαδικασίας, η οποία βρέθηκε ίση με $3,4\text{ kWh/Kg}$.

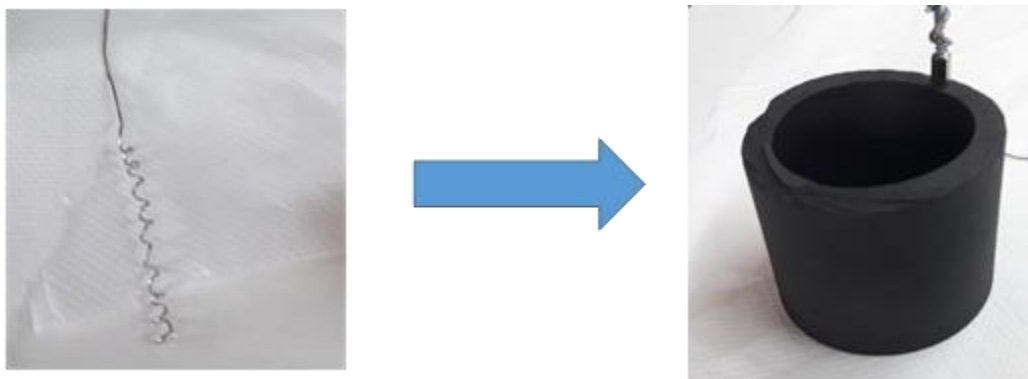
Προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η διαδικασία αξιολογήθηκαν τα υλικά και η γεωμετρία του ηλεκτροδίου. Αποφασίστηκε ότι η κάθοδος που θα χρησιμοποιηθεί να συνεχίσει να είναι από χαλκό, αφού είναι ένα αποτελεσματικό υπόστρωμα, είναι αρκετά χαμηλού κόστους και μπορεί να διαμορφωθεί εύκολα. Η διαφορά με την προηγούμενη διάταξη είναι ότι το φύλλο χαλκού αντικαταστάθηκε από έναν κύλινδρικό δακτύλιο χαλκού (Σχ. 8.12).



Σχ.8.12: Προηγούμενη και νέα διάταξη της καθόδου.

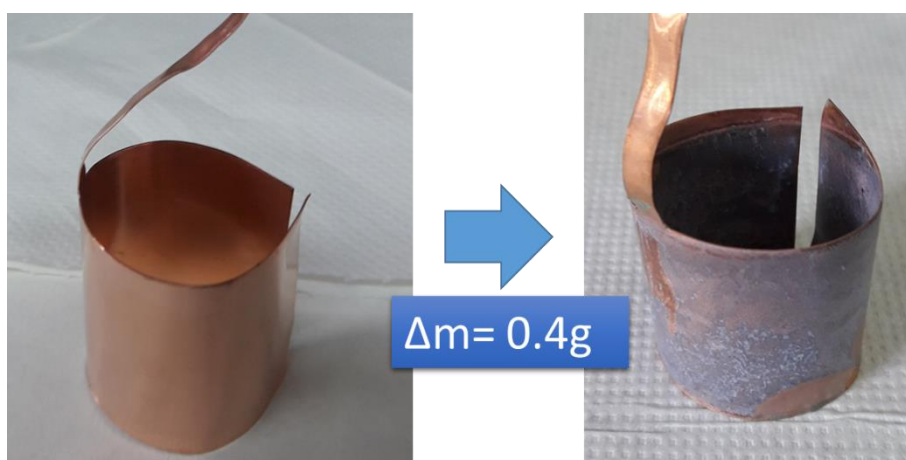
Όσον αφορά την άνοδο, ήταν πολύ σημαντικό να καθοριστεί το υλικό της ανόδου και η γεωμετρία της. Το σύρμα Pt που είχε χρησιμοποιηθεί προηγουμένως είναι ένα πολύ αποτελεσματικό υπόστρωμα για ανοδικές αντιδράσεις. Παρ'όλα αυτά, ο λευκόχρυσος (Pt)

είναι ένα υλικό υψηλού κόστους και δεν μπορεί εύκολα να χρησιμοποιηθεί σε πειράματα μεγαλύτερης κλίμακας. Έτσι, αποφασίστηκε η χρήση ενός κυλίνδρου γραφίτη ως ανόδου (Σχ. 8.13), η οποία είναι σημαντικά χαμηλότερου κόστους και είναι αδρανής σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ο γραφίτης επέτρεψε τη χρήση μεγαλύτερων ανοδικών ηλεκτροδίων για τη μείωση φαινομένων υπέρτασης. Το ανοδικό ηλεκτρόδιο στη νέα διάταξη περιβάλλει την κάθοδο, δημιουργώντας έτσι ένα ομοιογενές ηλεκτρικό πεδίο.



Σχ. 8.13: Προηγούμενη και νέα σχεδίαση της ανόδου.

Μια νέα δοκιμή ηλεκτρολύσεως πραγματοποιήθηκε με τη νέα πειραματική διάταξη. Ένα διάλυμα από 0.2l DMSO 1 M NdCl_3 χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρολύτης και οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης ήταν οι ακόλουθες: Ποτενσιοστατικοί παλμοί σε -2,3 V για 1 s και -1 V για 3 s, για συνολική διάρκεια $t = 24$ h, $T = 30$ °C υπό ανάδευση. Μετά το τέλος της ηλεκτρόλυσης η κάθοδος εκπλύθηκε, η απόθεση ζυγίστηκε και βρέθηκε ότι 0,4 g Nd (Σχ. 8.14) είχαν ηλεκτραποτεθεί, ενώ και η κατανάλωση ενέργειας εκτιμήθηκε σε 3,3 kWh/kg, βελτιώνοντας τη συνολική διεργασία.



Σχ. 8.14: Nd ηλεκτροαπόθεση.

8.7 ΣΥΝΟΨΗ

Οι οργανικοί διαλύτες και ειδικότερα το DMSO αποδείχθηκε ότι είναι ένας ελπιδοφόρος ηλεκτρολύτης όχι μόνο για εργαστηριακή δοκιμή αλλά και για εφαρμογές μεγαλύτερης κλίμακας, δεδομένου ότι ήταν δυνατή η ηλεκτραπόθεση Nd ίση με 0,4g με κατανάλωση ενέργειας 3,3 KWh/Kg. Η αναθεωρημένη διάταξη παρείχε καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά τη μάζα του ηλεκτραποτιθέμενου μετάλλου και την κατανάλωση ενέργειας. Το κόστος των υλικών μειώθηκε αντικαθιστώντας το σύρμα λευκόχρυσου με κυλινδρικό δακτύλιο γραφίτη.

9. ΑΝΑΓΩΓΗ Sc ΑΠΟ ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ

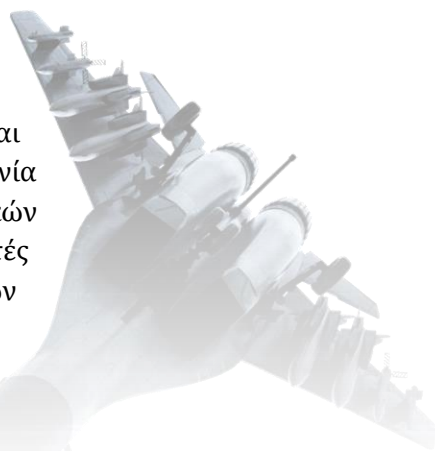
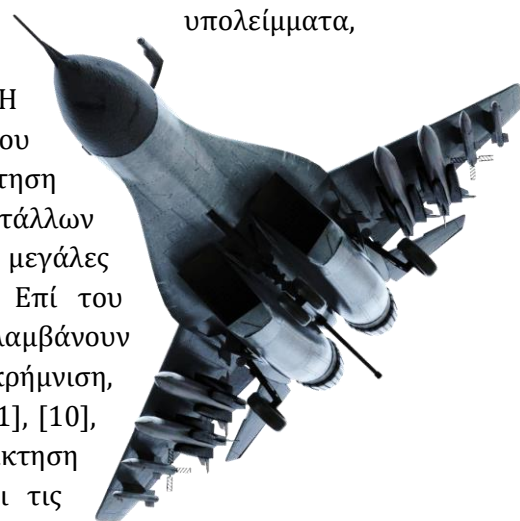
9.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το σκάνδιο (Sc) είναι ένα από τα υψηλότερα αποτιμώμενα στοιχεία του περιοδικού πίνακα και ένα στοιχείο το οποίο συγκαταλέγεται στις σπάνιες γαίες καθώς μοιράζεται πολλά κοινά χαρακτηριστικά με το ύτριο [1]. Η χρήση του σκανδίου ξεκίνησε στη δεκαετία του '70. Μία από τις πιο σημαντικές χρήσεις του είναι η παρασκευή κραμάτων Al-Sc, στα οποία τα τελευταία χρόνια έχει εισαχθεί ως ισχυρό στοιχείο κράματος σε διάφορα κράματα αλουμινίου (π.χ. Al5052 και Al7075) για δραστικές βελτιώσεις στα μηχανικά και φυσικά χαρακτηριστικά τους [2]. Έχει καταστεί δυνατή η επίτευξη ενός ιδανικού συνδυασμού αντοχής, πυκνότητας και θερμικής σταθερότητας εξαιτίας των μοναδικών χαρακτηριστικών διαβροχής-



σκληρυνσης του σκανδίου. Αυτά τα κράματα κερδίζουν μεγάλη δημοτικότητα στον κλάδο της αεροναυπηγικής, της αυτοκινητοβιομηχανίας και των μεταφορών [1], [2]. Με το πέρασμα του χρόνου και τις νέες εξελίξεις, το σκάνδιο έχει βρει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Οι πιθανές εφαρμογές της αεροδιαστημικής περιλαμβάνουν κεφαλές χύδην, ασπίδες θερμότητας, σφυρήλατα και εξωθήσεις για τροχιές καθισμάτων, τροχούς, μηχανισμούς κίνησης και συστήματα καυσίμου και εξάτμισης [2], [3]. Τα κράματα σκανδίου θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για εφαρμογές αυτοκινήτων και αερομεταφορών λόγω της ικανότητάς τους να μειώνουν το βάρος σε κρίσιμα κινούμενα μέρη. Τα κράματα σκανδίου θα μπορούσαν επίσης να χρησιμοποιηθούν σε τροχούς, προφυλακτήρες, πλαίσια, έμβολα και δοχεία αερόσακων [2], [3], [4]. Το σύρμα συγκόλλησης αλουμινίου σκανδίου παρέχει πολύ ισχυρή συγκόλληση κατά τη συγκόλληση αλουμινίου. Αυτό το κράμα θα μπορούσε επίσης να χρησιμοποιηθεί στους κυλίνδρους των πετρελαιοκινητήρων. Λόγω της υψηλής ανθεκτικότητας σε διάβρωση που δείχνουν οι πρόσφατες μελέτες, το κράμα σκάνδιου - αλουμινίου θα μπορούσε επίσης να χρησιμοποιηθεί σε ένα περιβάλλον θαλάσσιου νερού (π.χ. σωλήνες εναλλάκτη θερμότητας σε μονάδες αφαλάτωσης). Μια άλλη βασική χρήση αυτού του κράματος είναι στην κατασκευή διαφόρων αθλητικών ειδών, όπως μπαστούνια μπέιζμπολ, μπαστούνια λακρός και ποδήλατα. Μια κορυφαία αθλητική εταιρεία χρησιμοποίησε με επιτυχία κράματα σκάνδιου για την παραγωγή μπαστουνιών σόφτμπολ και μπέιζμπολ. Η επιτυχία αυτή ακολουθήθηκε από την κατασκευή πλαισίων και εξαρτημάτων ορεινών και οδικών ποδηλάτων [1], [2], [3], [4], [5]. Τα πλαίσια ποδηλάτων

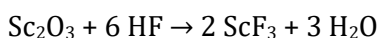
έδειξαν μείωση κατά 12% σε βάρος, αύξηση κατά 50% στην ισχύ της απόδοσης και βελτίωση κατά 24% ανθεκτικότητας σε κόπωση επιπλέον από το ποδήλατο αλουμινίου με τις καλύτερες πωλήσεις [1], [2], [4]. Το Sc χρησιμοποιείται επίσης σε λαμπτήρες ατμών υδραργύρου για την απομίμηση φυσικού ηλιακού φωτός. Αυτοί οι λαμπτήρες βοηθούν τις τηλεοπτικές κάμερες να αναπαράγουν το χρώμα τους καλά σε λήψεις εσωτερικού χώρου ή κατά τη διάρκεια της νύχτας (προσθήκη ως μέταλλο και ιωδίδιο σε λαμπτήρα αλογονιδίων υψηλής έντασης για να παρασκευαστεί φάσμα φωτός που ομοιάζει με το ηλιακό φως) και έχει εφαρμογές στην έρευνα λέιζερ [1], [2]. Το ραδιενεργό ισότοπο σκάνδιο-46 χρησιμοποιείται ως ιχνηθέτης σε διύλιση πετρελαίου για την παρακολούθηση της κίνησης διαφόρων κλασμάτων. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί σε υπόγειους σωλήνες για την ανίχνευση διαρροών. Όλες αυτές οι εφαρμογές έχουν αυξήσει τη ζήτηση για Sc τόσο σε ποσότητα όσο και σε ποιότητα. Ωστόσο, εξακολουθεί να είναι δύσκολο να επιτευχθεί επειδή απαντάται σε ισχνές ποσότητες σε φυσικά ορυκτά και οι πόροι των ορυκτών αποθεμάτων Sc βρίσκονται συχνά σε περίπλοκες ορυκτές μορφές [6], [7], [8]. Οι πυρομεταλλουργικές διεργασίες είναι κατάλληλες για την ανάκτηση του σκάνδιο από τα μεταλλεύματα του με υψηλή περιεκτικότητα σε σκάνδιο. Ωστόσο, η κατανάλωση ενέργειας είναι πολύ υψηλή. Το σκάνδιο υπάρχει συχνά σε σημαντικές ποσότητες σε σκωρίες, υπολείμματα, απορρίμματα και υγρά απόβλητα και παράγεται κυρίως ως παραπροϊόν κατά την επεξεργασία διαφόρων μεταλλευμάτων. Η καταβύθιση αδιάλυτων ενώσεων σκάνδιο από διαλύματα που περιέχουν σκάνδιο είναι η ευκολότερη μέθοδος για την ανάκτηση του σκάνδιο. Ωστόσο, η ταυτόχρονη καταβύθιση κι άλλων μετάλλων το καθιστά ακατάλληλο για ανάκτηση από διαλύματα με μεγάλες ποσότητες επιμολύνσεων σε μεταλλικά στοιχεία [8], [9]. Επί του παρόντος, οι υδρομεταλλουργικές διεργασίες, οι οποίες περιλαμβάνουν κυρίως την έκπλυση, την εκχύλιση με διαλύτη και την κατακρήμνιση, χρησιμοποιούνται συνηθέστερα για την ανάκτηση σκάνδιο [1], [10], [11]. Οι πολυπλοκότητες των διαγραμμάτων ροής για την ανάκτηση σκάνδιο εξαρτώνται από τους διαφορετικούς τύπους και τις ποσότητες προσμίξεων.



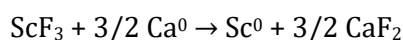
9.2 ΣΤΟΧΟΣ

Το σκάνδιο χρησιμοποιείται κυρίως σε κεραμικά, λέιζερ, φωσφόρους και ορισμένα κράματα υψηλής απόδοσης για την αεροναυπηγική βιομηχανία και δίνεται όλο και μεγαλύτερη προσοχή πρόσφατα λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων του και των πιθανών εφαρμογών του. Υπήρχαν αρκετές μέθοδοι για την παραγωγή μεταλλικού σκάνδιο, όπως εκείνη των Schmidt και Carlson (1974) [1] με αναγωγή του τριχλωριούχου σκάνδιο με ασβέστιο και / ή μαγνήσιο. Το ασβέστιο και το μαγνήσιο από το ανηγμένο σκάνδιο απομακρύνονταν με θερμική επεξεργασία υπό κενό. Το ύτριο και το σκάνδιο από κράματα με μαγνήσιο θα τετηγθούν σε θερμοκρασίες αντίδρασης που είναι σημαντικά χαμηλότερες από τα σημεία τήξης του ύτριο και του σκάνδιο. Ως εκ τούτου, είναι δυνατόν να γίνει ο καθαρισμός μέσω του διαχωρισμού σκωρίας-μετάλλου. Ωστόσο, επί

του παρόντος το Sc, το οποίο έχει υψηλό σημείο τήξης, λαμβάνεται με αναγωγή των φθοριδίων του με Ca στους 1500-1600 °C. Η αναγωγή πραγματοποιείται σε χωνευτήρια τανταλίου υπό ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου ή υπό κενό. Η θερμοκρασία αντίδρασης μπορεί να μειωθεί με την προσθήκη ενός "ενισχυτικού" όπως το ιώδιο, το οποίο δίνει σκωρία με καλές ιδιότητες ροής που διαχωρίζονται καθαρά από το μέταλλο. Αναλυτικότερα, το Sc παράγεται με τη μορφή οξειδίου (Sc₂O₃) ως παραπροϊόν της τήξης ουρανίου (U), βολφραμίου (W) ή τανταλίου (Ta). Το Sc₂O₃ μετατρέπεται σε ScF₃ επειδή είναι θερμοδυναμικά σταθερό στο 600 °C

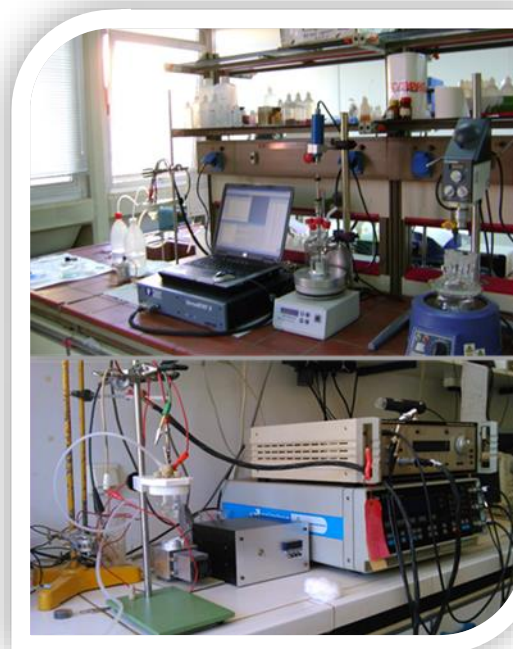


Κατά συνέπεια το φθοριούχο σκάνδιο ανάγεται σε μεταλλικό σκάνδιο σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση που λαμβάνει χώρα στο 1600 °C.



Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ένα ιδιαίτερος υψηλό κόστος παραγωγής λόγω μιας δαπανηρής διάταξης αντίδρασης που απαιτείται για το χειρισμό των ενώσεων και συμπλοκών φθορίου [1], [2], [3]. Επιπλέον, η μόλυνση από το χωνευτήριο δεν μπορεί να προληφθεί λόγω της αντίδρασης σε υψηλή θερμοκρασία, η οποία αναπόφευκτα προστίθεται στο συνολικό κόστος της διαδικασίας. Τέλος, υπάρχουν πολλά περιβαλλοντικά ζητήματα που σχετίζονται με την παραγωγή σκανδίου. Η Κινεζική Εταιρεία Σπάνιων Γαιών δήλωσε ότι κάθε τόνος σπανίων γαιών παράγει περίπου 8,5 kg φθορίου και 13 kg σκόνης [4].

Στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, μελετήθηκε μια ευέλικτη ηλεκτροχημική προσέγγιση-τεχνολογία προκειμένου να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να ηλεκτραποθέσει μεταλλικό σκάνδιο από διαλύματα ιοντικών υγρών σε θερμοκρασία από το περιβάλλον έως τους 100 °C. Το προτιμώμενο ιοντικό υγρό για χρήση ως ηλεκτρολύτης είναι το υδρόφοβο ιοντικό υγρό που αναφέρθηκε εκτενώς και στη μελέτη αναγωγής κι ηλεκτραπόθεσης Nd, το BMPTFSI που ανήκει στην οικογένεια των αλάτων πυρρολιδινίου και προσφέρει υψηλή ηλεκτροχημική σταθερότητα, όπως έχει αποδειχθεί πειραματικά στο εργαστήριο.

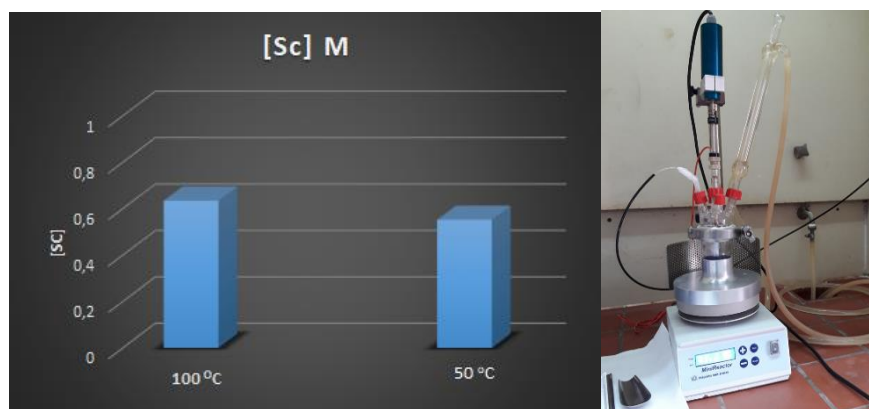


Επί του παρόντος λοιπόν, το Sc, το οποίο έχει υψηλό σημείο τήξεως, λαμβάνεται με αναγωγή σε χωνευτήρια τανταλίου υπό αδρανές αέριο ή υπό κενό [1],[3],[4]. Στην παρούσα μελέτη διερευνάται η ηλεκτροαπόθεση σκανδίου από ιοντικά υγρά, ως εναλλακτική λύση στην ηλεκτρόλυση τετηγμένων αλάτων υψηλής θερμοκρασίας. Αναλυτικότερα, μελετάται η

διάλυση του Sc σε μορφή χλωριούχου άλατος στο ιοντικό υγρό. Τα παρασκευασθέντα διαλύματα χαρακτηρίζονται από την άποψη της αγωγιμότητας και του ιξώδους και η αναγωγή του Sc από το διάλυμα που παρασκευάζεται διερευνάται με κυκλική βολταμετρία. Επιπλέον, διεξάγονται πειράματα χρονοαμπερομετρίας, χρονοποτενσιομετρίας κι επιβολής παλμών ρεύματος και δυναμικού για την ηλεκτροπόθεση μεταλλικού σκανδίου, που εξετάστηκε και ταυτοποιήθηκε με ανάλυση SEM-EDS, φασματοσκοπία Raman και ανάλυση XPS. Στόχος της παρούσας μελέτης είναι η μελέτη αναγωγής σκανδίου στην μεταλλική κατάσταση από διαλύματα ιοντικών υγρών κι η επακόλουθη ηλεκτροπόθεση του.

9.3 ΔΟΚΙΜΕΣ ΔΙΑΛΥΣΗΣ ΤΟΥ ScCl_3 ΣΤΟ BMPTFSI

Τα μέταλλα σπανίων γαιών είναι γνωστό ότι σχηματίζουν ισχυρά σύμπλοκα με ανιόντα αλογονιδίων, καθιστώντας τη διάλυση τους μια δύσκολη εργασία. Τα άλατα αλογονιδίων σε μη υδατικούς ηλεκτρολύτες παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον για εφαρμογές ηλεκτροπόθεσης, επειδή προσφέρουν εύκολη ανοδική οξείδωση, αποτρέποντας έτσι την ανοδική αποσύνθεση του ηλεκτρολύτη. Το πρώτο σημείο που έπρεπε να αποσαφηνιστεί στο υπό εξέταση σύστημα ήταν η διάλυση του αλογονιδιακού άλατος στο ιοντικό υγρό που επιλέχθηκε ως το ηλεκτρολυτικό μέσο, που σημαίνει τη διάλυση του ScCl_3 στο BMPTFSI. Τα πειράματα διάλυσης διεξήχθησαν σε έναν μίνι-αντιδραστήρα με όγκο εργασίας $V = 60 \text{ ml}$, υπό συνεχή καθαρισμό με αργό, με ανάδευση ρυθμισμένη στις 300 rpm για συνολική διάρκεια 24 h. Η ποσότητα του ScCl_3 που προστέθηκε στον μίνι αντιδραστήρα προσδιορίστηκε ότι είναι ίση με την ποσότητα που απαιτείται για να σχηματιστεί ένα διάλυμα συγκέντρωσης 1 M [Sc] εάν συνέβαινε συνολική διάλυση. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε δύο επιλεγμένες θερμοκρασίες (50 °C και 100 °C) για συνολική διάρκεια 24 ωρών. Μετά το πέρας του πειράματος, το διάλυμα διηθήθηκε για να αναλυθεί με ICP-OES και για να μετρηθεί η τελική του συγκέντρωση στο Sc (Σχ. 9.1) που βρέθηκε ίση με 0,6 M για τη διάλυση σε 100 °C και 0,5 M για τη διάλυση σε 50 °C.

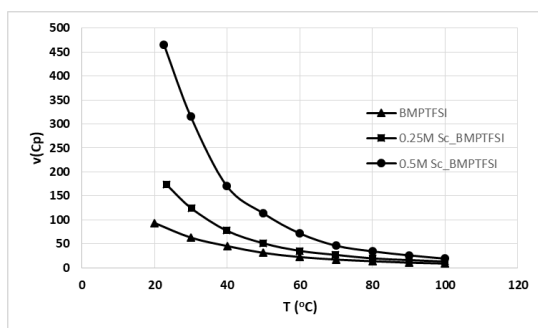


Σχ. 9.1: Συγκέντρωση [Sc] μετρημένη στο ICP-OES για τα διαλύματα που προέκυψαν από τις δοκιμές διάλυσης ScCl_3 .

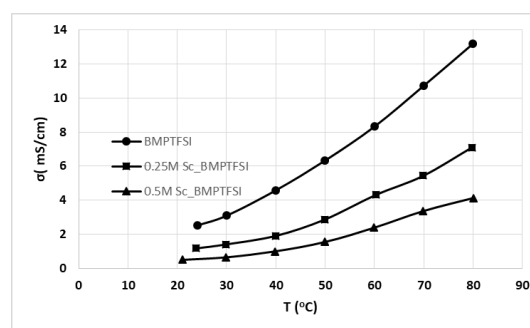
9.4 ΜΕΛΕΤΗ ΙΞΩΔΟΥΣ – ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Η αγωγιμότητα και το ιξώδες των διαλυμάτων που παράγονται μετά τα πειράματα διάλυσης μελετήθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες. Στο Σχ. 9.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τις μετρήσεις ιξώδους που εκτελούνται στα διαλύματα 0,5M, 0,25M συγκέντρωσης [Sc] και για το καθαρό ιοντικό υγρό BMPTFSI. Αποδείχθηκε ότι τα πιο πυκνά σε σκάνδιο διαλύματα παρουσιάζουν υψηλότερο ιξώδες. Το διάλυμα 0,5 M, όπως αναμενόταν, παρουσιάζει σημαντικό ιξώδες, ενώ το αραιό διάλυμα 0,25 M σε θερμοκρασία δωματίου είναι σχεδόν 5 φορές λιγότερο ιξώδες από το πυκνό. Η συμπεριφορά αυτή κρίνεται αναμενόμενη και συνάδει με τη μελέτη ιξώδους σε διαλύματα ιοντικών υγρών που παρουσιάστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Τα ιοντικά υγρά, όπως έχουμε ήδη αναφέρει παρουσιάζουν φαινόμενα ισχυρής ιοντικής συσχέτισης, λόγω του ότι αποτελούνται εξ' ολοκλήρου από ιόντα. Η ιοντική συσχέτιση επιτείνεται με τη διάλυση νέων ιοντικών φορέων στον όγκο του ιοντικού υγρού, δημιουργώντας και νέα σύμπλοκα, αυξάνοντας κατ' αυτόν τον τρόπο δραστικά το ήδη υψηλό ιξώδες που παρουσιάζουν τα ιοντικά υγρά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ωστόσο καθώς η θερμοκρασία αυξάνει η ιοντική ευκινησία αυξάνει επίσης αμβλύνοντας τις διαφορές του ιξώδους στα διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων σκανδίου.

Οι μετρήσεις αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκαν για το πυκνό διάλυμα (0,5 M) και το αραιό (0,25 M) καθώς και για το καθαρό ιοντικό υγρό BMPTFSI και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχ. 9.3 και δείχνουν ότι σε θερμοκρασία δωματίου η αγωγιμότητα των δύο διαλυμάτων είναι εντελώς συγκρίσιμη. Ωστόσο, καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται πάνω από 30 °C, τα λιγότερο πυκνά διαλύματα των 0,25 M εμφανίζουν ελαφρώς υψηλότερη αγωγιμότητα σε σύγκριση με το διάλυμα 0,5 M, λόγω του χαμηλότερου ιξώδους που παρουσιάζει στις αντίστοιχες θερμοκρασίες. Παρ' όλα αυτά, και τα δύο διαλύματα παρουσιάζουν σημαντικά μειωμένη αγωγιμότητα σε σύγκριση με το καθαρό ιοντικό υγρό, λόγω του υψηλού ιξώδους που παρουσιάζουν.



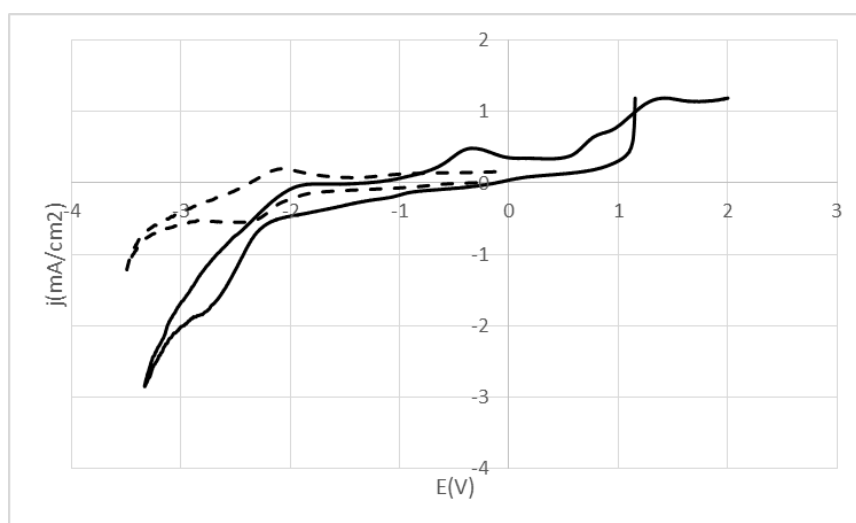
Σχ. 9.2: Μετρήσεις ιξώδους συναρτήσει θερμοκρασίας.



Σχ. 9.3: Μετρήσεις αγωγιμότητας συναρτήσει θερμοκρασίας.

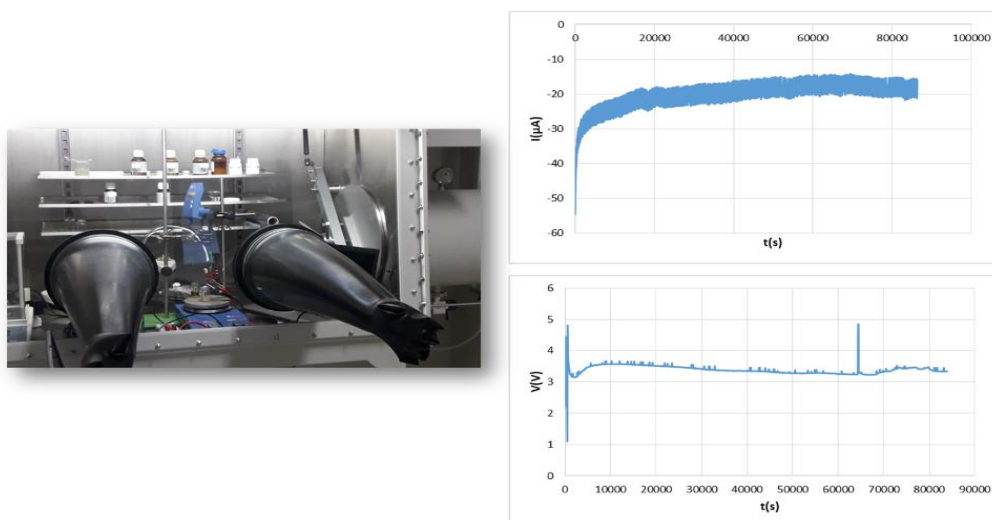
9.5 ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ BMPTFSI/ScCl₃ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΑΠΟΘΕΣΗΣ

Το διάλυμα BMPTFSI με 0.5 M ScCl₃ διαλυμένο μελετήθηκε με όρους κυκλικής βολταμετρίας. Σκοπός ήταν να διερευνηθεί εάν η αναγωγή του σκανδίου μπορεί να συμβεί από το παραγόμενο διάλυμα. Το κυκλικό βολταμογράφημα καταγράφηκε σε θερμοκρασία δωματίου με ρυθμό σάρωσης 20 mV/s σε ένα ηλεκτρόδιο εργασίας Pt έναντι του αντιστρεπτού ζεύγους fc/fc⁺. Το ηλεκτροχημικό παράθυρο του ιοντικού υγρού είχε καθοριστεί στις ίδιες συνθήκες. Το κυκλικό βολτομαγράφημα αποκάλυψε ότι όταν το δυναμικό σάρωσης κινήθηκε σε αρνητικές τιμές μετά από -2 V, καταγράφηκε ένα καθοδικό ρεύμα με μία κορυφή αναγωγής στο -2.6 V που αποδόθηκε στην αναγωγή των τρισθενών κατιόντων σκανδίου στο μηδενικό σθένος (Σχ. 9.4). Λόγω της απουσίας μιας αντίστοιχης ανοδικής κορυφής, η αναγωγή θεωρήθηκε ως μη αντιστρεπτή αντίδραση.



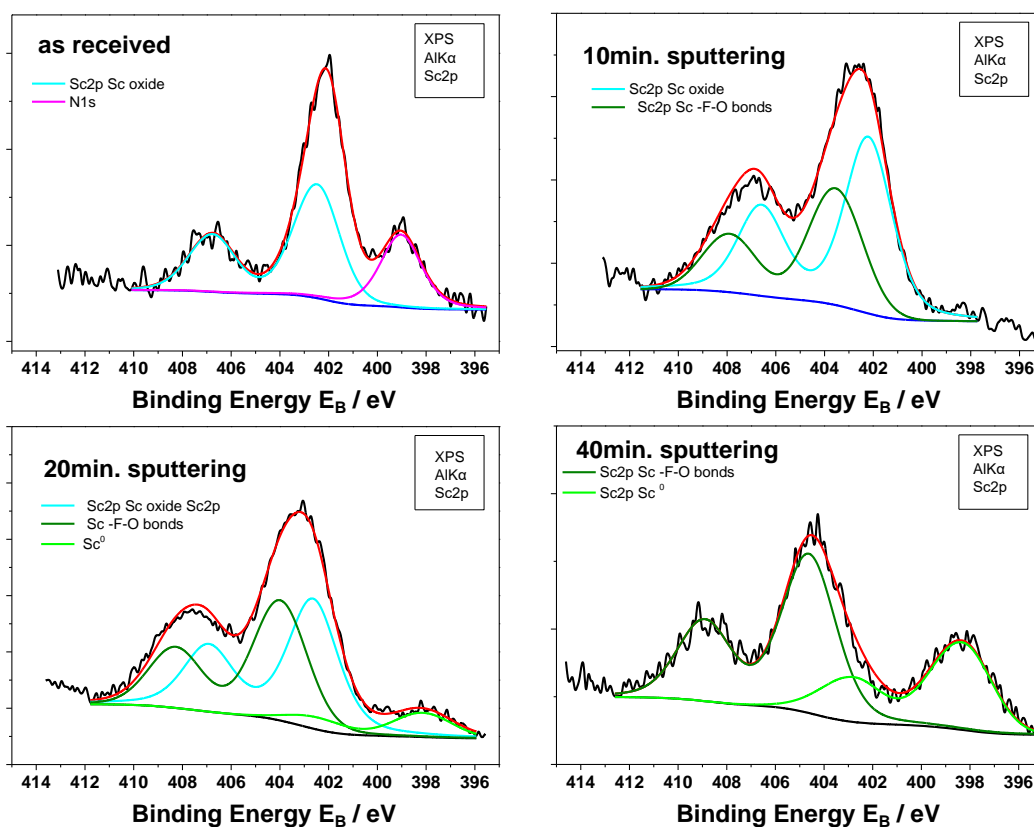
Σχ. 9.4: Κυκλικό βολταμογράφημα του 0.5M ScCl₃ BMPTFSI (συνεχής γραμμή) και κυκλική βολταμετρία του ιοντικού υγρού BMPTFSI (διακεκομμένη γραμμή).

Το διάλυμα χρησιμοποιήθηκε σε συνθήκες ποτενσιοστατικής πόλωσης σε δυναμικό εργασίας -2,9 V για συνολική διάρκεια 24 ωρών προκειμένου να διερευνηθεί η ηλεκτραπόθεση Sc. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε ένα φύλλο Cu επιφάνειας 1 cm² και ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ψευδοαναφορά Pt βαθμονομημένη έναντι fc/fc⁺. Το ρεύμα λειτουργίας του ηλεκτροχημικού κελιού σταθεροποιήθηκε μετά τις πρώτες πέντε ώρες στα -20 μΑ, ενώ η τάση του κελιού σταθεροποιήθηκε μετά τις δύο πρώτες ώρες σε σχεδόν 3,5 V (Σχ. 9.5).



Σχ. 9.5: Η απόκριση τάσης και ρεύματος ηλεκτρολυτικού κελιού σε δυναμικό πόλωσης - 2.9V έναντι fc/fc^+ .

Μετά το τέλος της ηλεκτρόλυσης το ηλεκτρόδιο εργασίας εκπλύθηκε διεξοδικά με μεθανόλη προκειμένου να απομακρυνθεί ο προσροφημένος ηλεκτρολύτης και αποθηκεύτηκε μέσα στο θάλαμο αδρανών συνθηκών υπό αδρανείς συνθήκες σε ερμητικά σφραγισμένες φιάλες, για να πραγματοποιηθούν μετρήσεις XPS και να προσδιοριστεί εάν μεταλλικό Sc έχει ηλεκτραποτεθεί στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας. Το ηλεκτρόδιο με βοήθεια ειδικής διάταξης εισαγωγής, έναν θαλαμίσκο αδρανών συνθηκών (glove bag) τροφοδοτήθηκε στο όργανο XPS. Η προς εξέταση επιφάνεια υποβλήθηκε σε επαναλαμβανόμενους κύκλους ιοντοβολής μέσω βομβαρδισμού της επιφάνειας με χρήση ιόντων Ar. Η διαδικασία ιοντοβολής που πραγματοποιήθηκε προκειμένου να αφαιρεθούν στρώματα επιφανειακής οξειδωσίας ή επιμόλυνσης της απόθεσης είχε σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση στο φάσμα φωτοεκπομπής μιας κορυφής που αποδίδεται στην ύπαρξη μεταλλικού σκανδίου Sc^0 . Στην ιδανική περίπτωση, η διαδικασία ιοντοβολής θα επιτύχει την αφαίρεση των πρώτων ατομικών στρώματων ενός στερεού και κατά συνέπεια η επιφάνεια θα διαβρωθεί στρώμα-με-στρώμα μέσω του βομβαρδισμού ιόντων Ar. Αυτό σημαίνει ότι κατά τη διάρκεια της ιοντοβολής το Sc_2O_3 αφαιρείται και καθώς αυξάνεται ο χρόνος διασκορπισμού, εμφανίζεται το υποκείμενο στρώμα μεταλλικού σκανδίου (Sc^0). Από τα φάσματα φωτοεκπομπής γίνεται σαφές πως η απόθεση επιφανειακά παρουσιάζει οξειδωμένες φάσεις σκανδίου Sc_2O_3 καθώς κι επιμολύνσεις από τον ηλεκτρολύτη. Το γεγονός αυτό σημαίνει πως παρά τα μέτρα που ελήφθησαν προκειμένου να αποφευχθεί η οξειδωσία του μετάλλου, επιφανειακά μέρος της απόθεσης οξειδώθηκε. Ακόμη προκύπτει πως η έκπλυση της απόθεσης δεν ήταν επαρκής καθώς ανιχνεύθηκε η παρουσία ηλεκτρολύτη στο προς εξέταση δείγμα.

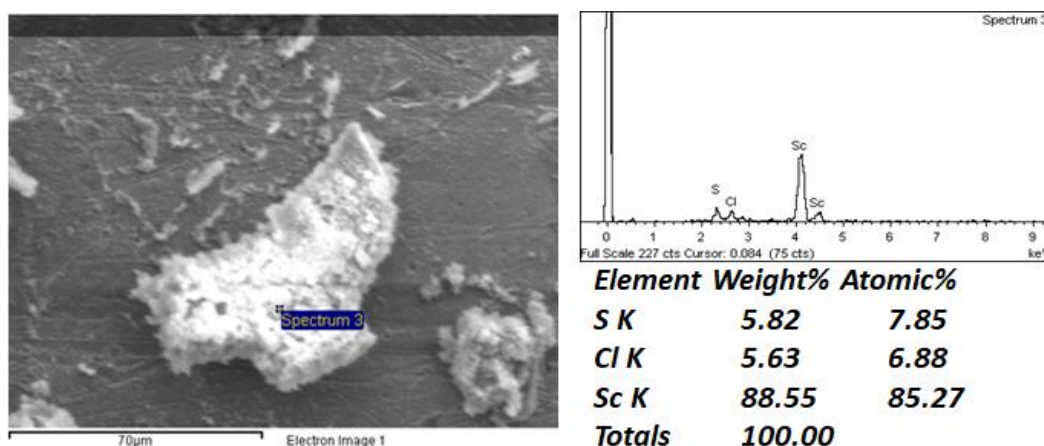


Σχ. 9.6: Φασματικά επίπεδα πυρήνα XPS του συνδυασμένου παραθύρου Sc2p-N1s του λαμβανόμενου δείγματος και του δείγματος κατόπιν ιοντοβολής.

Πιο αναλυτικά, στο Σχήμα 9.6 παρουσιάζεται το παράθυρο συνδυασμού XP Sc2p-N1s για το λαμβανόμενο φάσμα μετά από ιοντοβολή 10 λεπτών, 20 λεπτών, 40 λεπτών. Στο δείγμα που ελήφθη ως έχει, υπάρχει μία χημική κατάσταση που αντιστοιχεί στο οξείδιο Sc, λόγω της ύπαρξης επιφανειακής οξειδωσης που δεν κατέστη εφικτό να αποτραπεί. Μετά από 10 λεπτά ψεκασμού Ar ένα δεύτερο συστατικό εμφανίστηκε αποδιδόμενο με Sc-F-O δεσμούς. Μετά από 20 λεπτά ιοντοβολής υπάρχει ένα τρίτο συστατικό που αποδίδεται στο Sc⁰. Μετά από 40 λεπτά ιοντοβολής εξαφανίζεται η κορυφή που αποδίδεται στο οξείδιο σκανδίου και υπάρχουν μόνο κορυφές που αποδίδονται σε δεσμούς Sc-F-O και Sc⁰. Από το Σχ. 82 γίνεται επιπλέον αντιληπτό πως παρουσιάζονται ισχυρές κορυφές που αποδίδονται στα τρισθενή κατιόντα του Sc, πράγμα που σημαίνει ότι το Sc είχε μερικώς οξειδωθεί. Τα ευρήματα του XPS επιβεβαιώνουν την ηλεκτραπόθεση μεταλλικού σκανδίου καθώς και την ανεπαρκή απομάκρυνση του ηλεκτρολύτη από την εξεταζόμενη επιφάνεια. Το σημείο που παρουσιάζει ενδιαφέρον είναι πως κατόπιν επαναλαμβανόμενων κύκλων ιοντοβολής συνολικά 40 λεπτών η κορυφή που αποδίδεται σε οξείδιο του σκανδίου εξαφανίζεται ενώ η κορυφή που αποδίδεται στην ύπαρξη ηλεκτρολύτη στην επιφάνεια κι οφείλεται σε δεσμούς Sc-F-O εξακολουθεί να παρατηρείται. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα πως πιθανότατα απαιτούνταν επιπλέον κύκλοι ιοντοβολής καθώς ο ηλεκτρολύτης με τη μέθοδο έκπλυσης που εφαρμόστηκε στο εργαστήριο δεν απομακρύνθηκε επιτυχώς. Το γεγονός πως η ανίχνευση του ηλεκτρολύτη με τη μορφή δεσμών Sc-F-O ανιχνεύεται και μετά την απομάκρυνση των επιφανειακά οξειδωμένων στρωμάτων ενισχύει την ιδέα πως η

ανεπιτυχής έκπλυση δεν απομάκρυνε τον ηλεκτρολύτη που βρισκόταν στην επιφάνεια της απόθεσης ή και σε κανάλια και κοιλάδες του αποτιθέμενου μετάλλου και καθώς αυτό οξειδώθηκε επιφανειακά τα ίχνη αυτά του ηλεκτρολύτη εγκλωβίστηκαν με τη μορφή εγκλεισμάτων στον κύριο όγκο της απόθεσης. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί πως η έκπλυση του ηλεκτρολύτη γίνεται με τη χρήση μεθανόλης εντός του θαλάμου αδρανών συνθήκων, ενόσω στο θάλαμο γίνεται συνεχής παροχέτευση αδρανούς αερίου για να περιοριστούν οι επιμολύνσεις που αναπόφευκτα επισυμβαίνουν από την εισαγωγή ενός οργανικού, ιδιαιτέρως πτητικού διαλύτη στο θάλαμο. Προκειμένου οι επιμολύνσεις από την εισαγωγή του διαλύτη να μην είναι καταστροφικές για την απόθεση και για την ατμόσφαιρα του θαλάμου, η συνολική διαδικασία έκπλυσης και σφάγισης του δείγματος στα αεροστεγή φιαλίδια υπόκειται σε χρονικό περιορισμό, γεγονός που εξηγεί και την ανεπαρκή απομάκρυνση ηλεκτρολύτη.

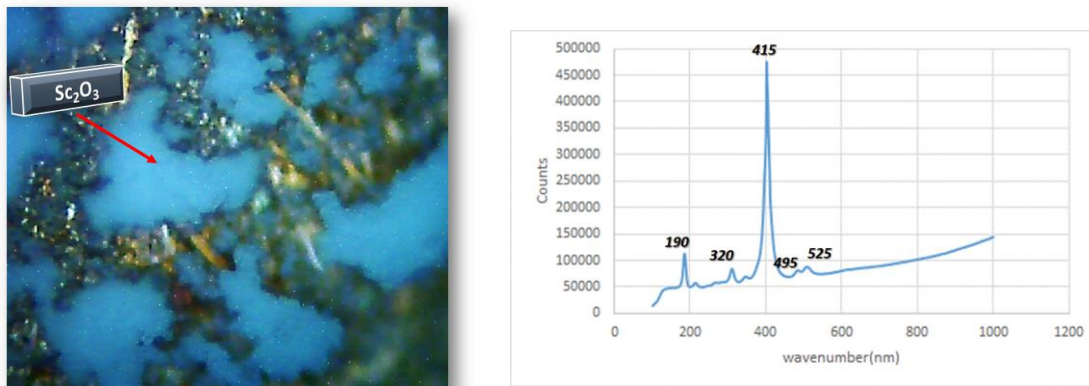
Μετά τις μετρήσεις XPS, το δείγμα αφαιρέθηκε από το θάλαμο κενού, οδηγώντας στην οξείδωση της ηλεκτραπόθεσης, δίνοντάς του ένα λευκό-γκριζωπό χρώμα. Στη συνέχεια, η ηλεκτραπόθεση υποβλήθηκε σε ανάλυση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης και στοιχειακή ανάλυση SEM-EDS (Σχ. 9.7). Η ανάλυση SEM έδειξε ότι η ηλεκτραπόθεση ήταν σπογγώδης και παρουσίαζε ρωγμές πιθανώς λόγω της γρήγορης και ανεξέλεγκτης οξείδωσης. Τα φάσματα EDS επιβεβαίωσαν τα ευρήματα XPS που δείχνουν σημαντικές ποσότητες Sc και O₂ αφού η ηλεκτραπόθεση οξειδώθηκε κατά την επαφή της με τον περιβαλλοντικό αέρα καθώς και ίχνη επιμολύνσεων από τον ηλεκτρολύτη που προκύπτει κυρίως από την ανίχνευση ποσοστών S στο δείγμα. Η ύπαρξη του S στην ηλεκτραπόθεση δικαιολογείται από την ανεπαρκή απομάκρυνση του ηλεκτρολύτη που συζητήθηκε παραπάνω.



Σχ. 9.7: SEM εικόνα της ηλεκτραπόθεσης και το φάσμα EDS.

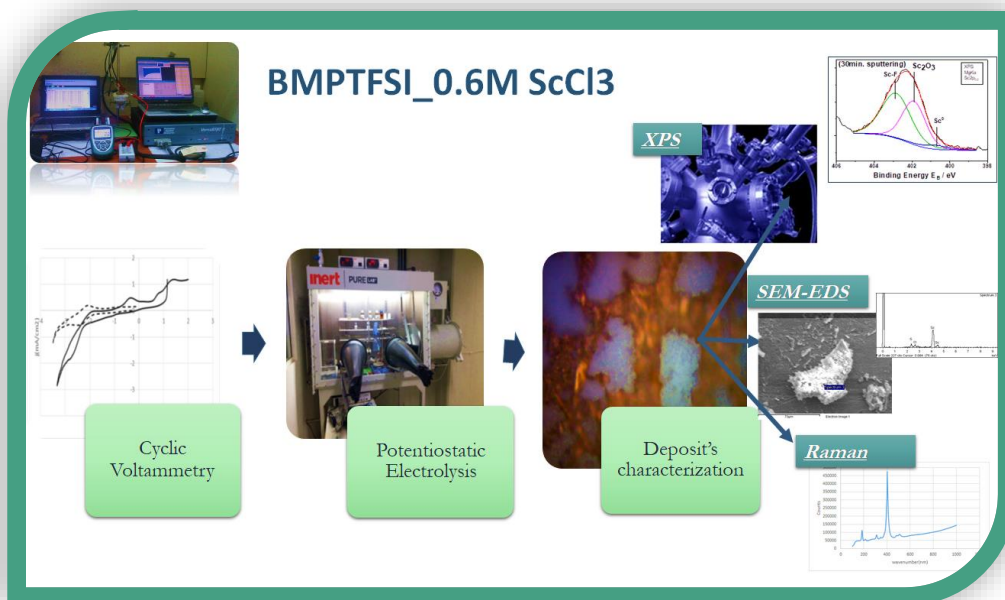
Τέλος, το δείγμα της απόθεσης μελετήθηκε με φασματοσκοπία Raman για να επιβεβαιωθούν τα αποτελέσματα των προηγούμενων μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν. Τα φάσματα Raman της απόθεσης πρέπει να παρουσιάζουν όλες τις χαρακτηριστικές κορυφές του Sc₂O₃, δεδομένου ότι όπως αναφέρθηκε το μέταλλο οξειδώθηκε κατά την επαφή του με τον αέρα. Στο Σχ. 9.8 παρουσιάζεται μία εικόνα της απόθεσης μετά την οξείδωση της και το αντίστοιχο φάσμα Raman. Το φάσμα δείχνει κορυφές στα 190, 320, 495, 525 nm και την κύρια κορυφή

στα 415 nm, τα οποία είναι οι κορυφές που αποδίδονται βιβλιογραφικά στο Sc_2O_3 [12], [13] επιβεβαιώνοντας έτσι ότι μεταλλικό σκάνδιο έχει ηλεκτραποτεθεί και το οξυγόνο που υπάρχει στα φάσματα EDS οφείλεται στην οξείδωση της απόθεσης όταν έρχεται σε επαφή με τον αέρα.



Σχ. 9.8: Εικόνα της απόθεσης από το μικροσκόπιο Raman και το αντίστοιχο φάσμα.

Η πειραματική προσέγγιση που ακολουθήθηκε συνοψίζεται στο Σχ. 9.9 και από την ανάλυση των δεδομένων έχουμε την επιβεβαίωση ότι μεταλλικό Sc έχει ηλεκτραποτεθεί επιτυχώς σε θερμοκρασία δωματίου από διάλυμα ScCl_3 και του ιοντικού υγρού BMPTFSI.



Σχ. 9.9: Σχηματική απεικόνιση της προσέγγισης για τη διερεύνηση της ηλεκτραποθέσεως Sc από το ιοντικό υγρό BMPTFSI.

9.6 ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ

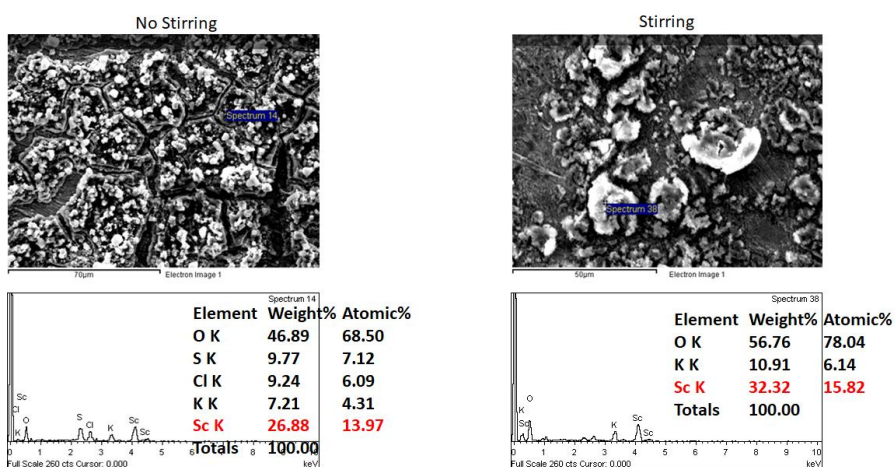
Μέχρι στιγμής έχει μελετηθεί ένα ηλεκτροχημικό σύστημα στο οποίο το σκάνδιο δύναται να διαλυθεί εύκολα με τη μορφή χλωριούχου άλατος. Ο ηλεκτρολύτης βρέθηκε σταθερός ηλεκτροχημικά κι άρα κατάλληλος για την αναγωγή κατιόντων σκανδίου. Τέλος στην παραγόμενη ηλεκτραπόθεση ανιχνεύθηκε μεταλλικό σκάνδιο. Στη συνέχεια οι παράμετροι ηλεκτρολύσεως (Σχ. 9.10) αποφασίστηκε να αποτελέσουν το επόμενο αντικείμενο μελέτης προκειμένου να καθοριστούν οι βέλτιστες πειραματικές συνθήκες για τη διεργασία ηλεκτραπόθεσης σκανδίου. Προτάθηκε να μελετηθεί η επίδραση πέντε παραμέτρων: ανάδευση, ηλεκτροχημική μέθοδος, συγκέντρωση, θερμοκρασία καθώς και το υπόστρωμα της καθόδου. Τα πειράματα ηλεκτρολύσεως αποφασίστηκε να εκτελεστούν για συνολική διάρκεια 5 ωρών. Τα κριτήρια προκειμένου να συμπεράνουμε τις βέλτιστες συνθήκες ήταν η παρουσία επιμολύνσεων στην ηλεκτραπόθεση και η μάζα του ηλεκτραποτιθέμενου υλικού που παράγεται με την ηλεκτρόλυση. Η μάζα της ηλεκτραπόθεσης μετρήθηκε μετά την ηλεκτρόλυση και η ποιότητα της ηλεκτραπόθεσης καθορίστηκε με ανάλυση SEM-EDS. Στο τέλος αυτής της μελέτης πραγματοποιήθηκε ηλεκτρόλυση στις συνθήκες που προέκυψαν ως βέλτιστες και η απόθεση αξιολογήθηκε με φασματομετρία XPS, SEM-EDS και Raman.



Σχ. 9.10: Σχηματική απεικόνιση της μελέτης παραμέτρων ηλεκτρόλυσης.

9.6.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ

Η πρώτη παράμετρος που εξετάστηκε ήταν εκείνη της ανάδευσης. Το διάλυμα 0,5 M ScCl₃ BMPTFSI χρησιμοποιήθηκε σε συνθήκες ποτενσιοστατικής πόλωσης σε δυναμικό εργασίας -2,9 V για συνολική διάρκεια 5 ωρών προκειμένου να διερευνηθεί η ηλεκτραπόθεση Sc αρχικά χωρίς τη χρήση ανάδευσης και σε επόμενη δοκιμή με ανάδευση χρησιμοποιώντας μαγνητικό αναδευτήρα. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε και σ' αυτήν την περίπτωση ένα φύλλο Cu επιφάνειας 1 cm² και ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ψευδοαναφορά Pt βαθμονομημένη έναντι fc/fc⁺. Όπως αναμενόταν αποδείχθηκε ότι η ανάδευση ενισχύει σημαντικά την ηλεκτροαπόθεση του Sc. Αναλυτικότερα, η μάζα της ηλεκτραπόθεσης για κάθε δοκιμή μετρήθηκε με το πέρας της ηλεκτρόλυσης απευθείας μετά την έκπλυση της καθόδου σε αναλυτικό ζυγό τοποθετημένο εντός του θαλάμου αδρανών συνηθικών. Από τις μετρήσεις μάζας προέκυψε πως η δοκιμή που πραγματοποιήθηκε με χρήση ανάδευσης παρουσίασε αυξημένη μάζα κατά 20% σε σχέση με την ηλεκτραπόθεση του δείγματος χωρίς ανάδευση. Επιπλέον η χρήση μαγνητικής ανάδευσης θεωρήθηκε ωφέλιμη για τη διεργασία καθώς η παραγόμενη απόθεση παρουσίασε χαμηλότερα ποσοστά επιμολύνσεων, στοιχείων δηλαδή που η παρουσία τους καταμαρτυρά την ύπαρξη ηλεκτρολύτη, σε σχέση με την παραχθείσα απόθεση στο δείγμα που προέκυψε από τη δοκιμή ηλεκτρόλυσης χωρίς ανάδευση (Σχ. 9.11). Πιο συγκεκριμένα από τη στοιχειακή ανάλυση στο δείγμα που προέκυψε από ηλεκτρόλυση με ανάδευση εντοπίστηκαν σημαντικές ποσότητες S και Cl που προέρχονται από τον ηλεκτρολύτη. Αντιθέτως στην απόθεση από το δείγμα που προέκυψε με ανάδευση δεν ανιχνεύθηκαν ποσότητες S και Cl. Γεγονός που υποδηλώνει ότι η ανάδευση ελαχιστοποιεί τα φαινόμενα προσρόφησης του ηλεκτρολύτη επί ηλεκτραποτιθέμενου υλικού κι ευνοεί σημαντικά τη διεργασία της ηλεκτραπόθεσης.



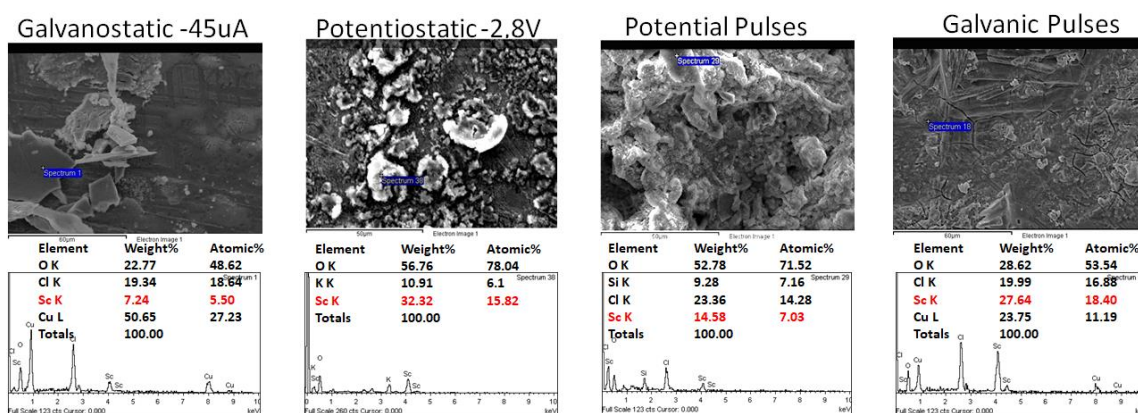
Σχ. 9.11: Ανάλυση SEM-EDS των αποθέσεων που παράγονται με ηλεκτρόλυση χωρίς ανάδευση και ανάδευση.

9.6.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ

Η επόμενη παράμετρος που εξετάστηκε είναι η εφαρμοζόμενη μέθοδος ηλεκτρόλυσης με σκοπό την παραγωγή πιο μαζικής απόθεσης και με χαμηλότερη παρουσία επιμολύνσεων από τον ηλεκτρολύτη. Για το λόγο αυτό η ηλεκτρόλυση πραγματοποιήθηκε σε διάλυμα 0,5 M ScCl_3 BMPTFSI, αρχικά γαλβανοστατικά με επιβολή σταθερού καθοδικού ρεύματος σε -45 μA . Έπειτα σε συνθήκες σταθερού καθοδικού δυναμικού, ήτοι ποτενσιοστατικά στο -2.9 V, ενώ πραγματοποιήθηκαν και δοκιμές επιβολής παλμών δυναμικού και ρεύματος. Η ηλεκτρόλυση καθοδικών δυναμικών παλμών έλαβε χώρα στα δυναμικά -2.8 V για χρόνο επιβολής 1 s και -1 V για χρόνο πόλωσης 3 s. Αντίστοιχα, η ηλεκτρόλυση παλμών ρεύματος εφαρμόστηκε για τιμές ρεύματος -1 mA για διάρκεια 1 s και -10 μA για χρόνο 3 s. Η συνολική διάρκεια όλων των δοκιμών ηλεκτρόλυσης που παρουσιάζονται σε αυτήν την υποενότητα καθορίστηκε στις 5 ώρες.

Οι αποθέσεις που παρήχθησαν με επιβολή σταθερού ρεύματος και δυναμικού έδωσαν χαμηλής μάζας απόθεση με υψηλές συγκεντρώσεις επιμολύνσεων από την ηλεκτρολύτη. Η ηλεκτρόλυση με επιβολή παλμών καθοδικού δυναμικού έδωσε πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα. Η απόθεση ήταν πιο μαζική σε σύγκριση με την ποτενσιοστατική και γαλβανοστατική δοκιμή με μάζα απόθεσης ίση με 0,5 mg έναντι 0,15 mg και 0,25 mg, αντιστοίχως για τις δύο προαναφερθείσες δοκιμές.

Ωστόσο, από την ανάλυση των παραγόμενων αποθέσεων για κάθε μία από τις τέσσερις δοκιμές ηλεκτρολύσης που έλαβαν χώρα, τα πιο ελπιδοφόρα αποτελέσματα δόθηκαν από την ηλεκτρόλυση επιβολής παλμών ρεύματος. Η παλμική ηλεκτρόλυση ρεύματος έδωσε την πιο μαζική ηλεκτροαπόθεση μεταξύ των τεσσάρων δοκιμών με συνολική μάζα απόθεσης ίση με 0,8 mg. Επιπροσθέτως, η στοιχειακή ανάλυση EDS έδειξε ότι η ηλεκτρόλυση με παλμούς ρεύματος είχε καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά την ποιότητα της παραγόμενης απόθεσης, καθώς δεν παρουσίασε υψηλά ποσοστά επιμολύνσεων προερχόμενα από τον ηλεκτρολύτη (Σχ. 9.12).



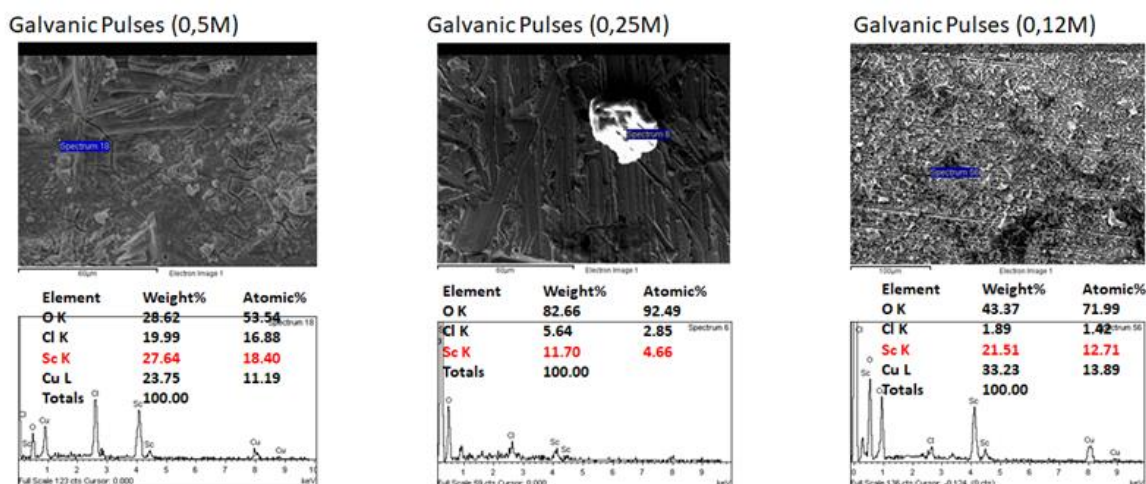
Σχ.9.12: Ανάλυση SEM-EDS των αποθέσεων από τις δοκιμές ηλεκτροχημικής λειτουργίας.

9.6.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ Sc

Η τρίτη παράμετρος που εξετάστηκε στη μελέτη παραμέτρων ηλεκτραπόθεσης σκανδίου ήταν αυτή της συγκέντρωσης Sc με τη μορφή χλωριούχου άλατος εν διαλύσει στο ιοντικό υγρό. Σε προηγούμενη παράγραφο αναφέρθηκε μελέτη επίδρασης της συγκέντρωσης του χλωριούχο σκανδίου στο ιξώδες του παραγόμενου διαλύματος ιοντικού υγρού και διαπιστώθηκε πως η συγκέντρωση Sc στο ιοντικό υγρό μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τόσο το ιξώδες όσο και την αγωγιμότητα του ηλεκτρολυτικού μέσου.

Για το λόγο αυτό, παρασκευάστηκαν τρία διαλύματα με τις ακόλουθες συγκεντρώσεις: 0,5 M, 0,25 M και 0,12 M [Sc]. Τα διαλύματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρολύτες σε γαλβανοστατική παλμική ηλεκτρόλυση υπό ανάδευση για συνολική διάρκεια ηλεκτρόλυσης 5 ώρες. Από τα πειράματα ηλεκτρόλυσης στα τρία διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης προέκυψε πως στην περίπτωση της ηλεκτρόλυσης στο διάλυμα συγκέντρωσης 0,12 M [Sc] η παραγόμενη ηλεκτραπόθεση παρουσίασε τη μεγαλύτερη μάζα. Η μάζα ηλεκτραπόθεσης μετρήθηκε ίση με 1 mg, σχεδόν διπλάσια της ηλεκτραπόθεσης που επιτεύχθηκε με 0,5 M [Sc] και αισθητά βελτιωμένη από τα 0.7 mg ηλεκτραπόθεσης για συγκέντρωση 0, 25M [Sc].

Παρατηρήθηκε ότι η μεγαλύτερη απόθεση επιτυγχάνεται για το λιγότερο πυκνό διάλυμα γεγονός που οφείλεται στην αύξηση του ιξώδους που προκαλείται σε διαλύματα υψηλής συγκέντρωσης που δημιουργούν πεδήσεις σε φαινόμενα μεταφοράς μάζας και διάχυσης ιόντων στην ηλεκτροδιακή διεπιφάνεια καθώς και τη σημαντική μείωση της αγωγιμότητας που επηρεάζει φαινόμενα ηλεκτρομεταφοράς και δυσχεραίνει τις συνθήκες ηλεκτραπόθεσης. Επιπλέον τα φάσματα EDS που παρουσιάζονται στο Σχ. 9.13 έδειξαν επίσης ότι η μείωση της συγκέντρωσης του διαλύματος οδηγεί και σε λιγότερα προσροφημένα είδη στην ηλεκτραπόθεση συμπεράσμα που είναι σε αγαστή σύμπνοια με την αύξηση του ιξώδους των πυκνότερων διαλυμάτων και των πεδήσεων που αυτό προκαλεί στη διάχυση των ιόντων στην ηλεκτροδιακή διεπιφάνεια.

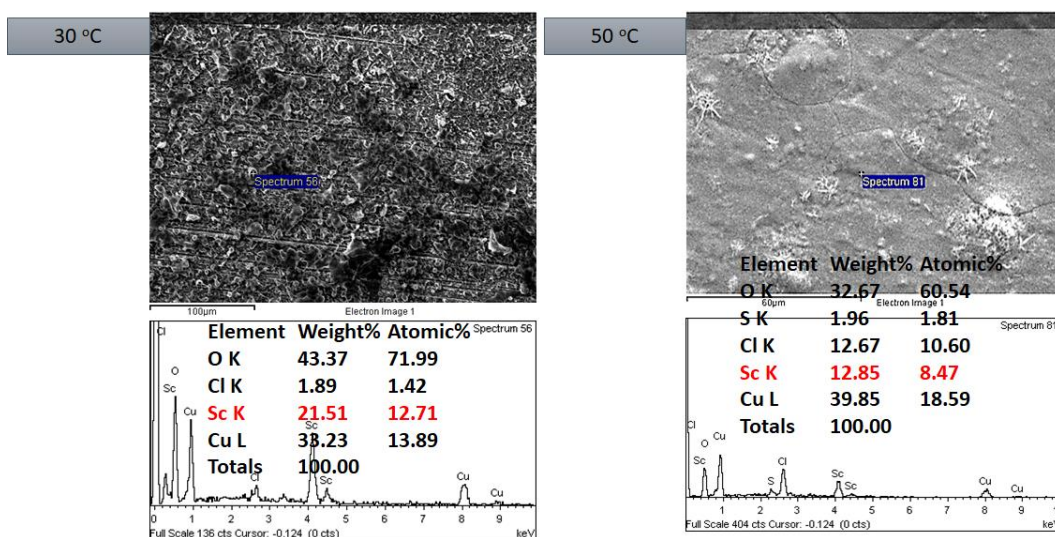


Σχ. 9.13: Ανάλυση SEM-EDS των αποθέσεων από τις δοκιμές συγκέντρωσης Sc.

9.6.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

Η τέταρτη παράμετρος της οποίας η επίδραση στην ηλεκτραπόθεση σκανδίου τέθηκε υπό διερεύνηση ήταν η θερμοκρασία. Η αύξηση της θερμοκρασίας είναι γνωστό πως κατά κανόνα, ωφελεί την χημική κινητική των αντιδράσεων ηλεκτραπόθεσης και συνεπώς λειτουργεί ευεργετικά στο ρυθμό απόδοσης μίας ηλεκτροχημικής αντίδρασης, εφόσον δεν οδηγεί σε θερμική διάσπαση του ηλεκτρολύτη. Τα ιοντικά υγρά ως τηγμένα άλατα διαθέτουν το προνόμιο να παρουσιάζουν εξαιρετικά χαμηλή τάση ατμών και υψηλή χημική σταθερότητα ακόμη και για αρκετά υψηλές θερμοκρασίες κατά πολύ υψηλότερες από τις θερμοκρασίες στις οποίες δύναται να λάβει χώρα ηλεκτρόλυση σε υδατικά διαλύματα, χωρίς να παρουσιάσουν σημάδια θερμικής αποδόμησης τους. Επιπλέον είναι γνωστό και παρουσιάστηκε και προηγουμένως, πως η αύξηση της θερμοκρασίας ωφελεί ιδιαίτερα την ταπείνωση του ιξώδους και την αντίστοιχη αύξηση της αγωγιμότητας του ηλεκτρολυτικού μέσου, ευνοώντας κατ' αυτόν τον τρόπο την επιθυμητή αντίδραση ηλεκτραπόθεσης.

Με βάση την μελέτη ιξώδους-αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη που πραγματοποιήθηκε σε προηγούμενη ενότητα επιλέχθηκαν δύο τιμές θερμοκρασίας: οι 30 °C και 50 °C, αντίστοιχα. Οι δοκιμές ηλεκτρόλυσης πραγματοποιήθηκαν με γαλβανοστατική παλμική ηλεκτρόλυση υπό ανάδευση για συνολική διάρκεια ηλεκτρόλυσης 5 ώρες σε διάλυμα 0,5 M ScCl₃ BMPTFSI. Οι παραγόμενες αποθέσεις μετά την ηλεκτρόλυση δεν παρουσίασαν σημαντικές διαφορές όσον αφορά στην μάζα της ηλεκτραπόθεσης. Παρ' όλα αυτά, η ηλεκτραπόθεση που σχηματίστηκε από την ηλεκτρόλυση στους 50 °C παρουσίασε μεγαλύτερη επιμόλυνση από τον ηλεκτρολύτη (Σχ. 9.14), υποδηλώνοντας πως είναι πιθανό φαινόμενα προσρόφησης ή ανταγωνιστικές αντιδράσεις να είναι επίσης εντονότερα σε υψηλότερες θερμοκρασίες.



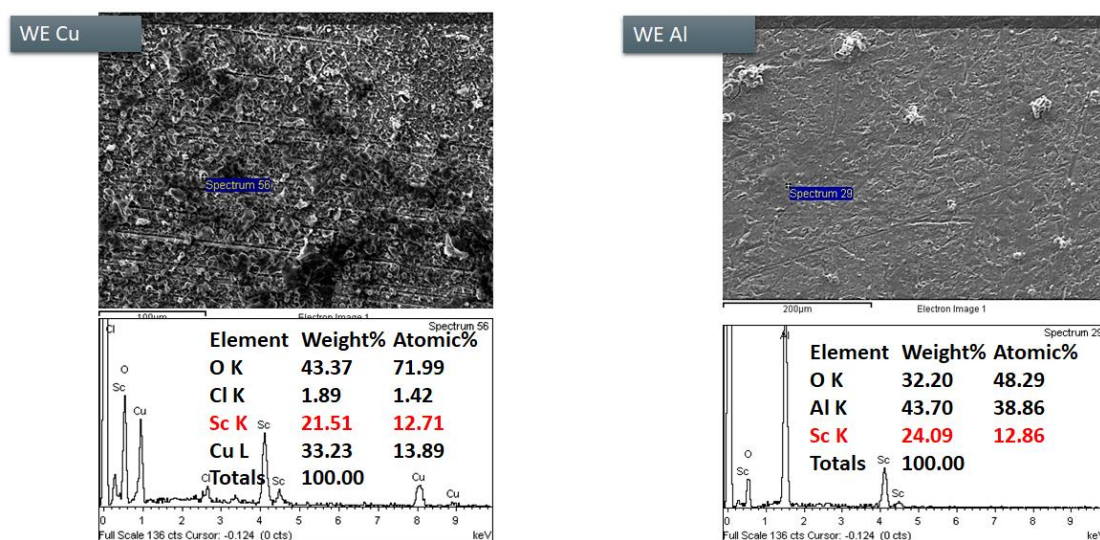
Σχ. 9.14: Ανάλυση SEM-EDS των αποθέσεων από τις δοκιμές θερμοκρασίας.

9.6.5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ

Η τελευταία παράμετρος της μελέτης παραμέτρων ηλεκτρόλυσης καθορίστηκε να είναι εκείνη του υποστρώματος που θα χρησιμοποιούνταν για την ηλεκτραπόθεση, πιο συγκεκριμένα το υλικό της χρησιμοποιούμενης καθόδου. Σε προηγούμενες δοκιμές είχε χρησιμοποιηθεί ο χαλκός, ένα μέταλλο που χρησιμοποιείται κατά κόρον σε εφαρμογές ηλεκτραπόθεσης λόγω των εντυπωσιακών ιδιοτήτων του (μαλακός, όλκιμος και με υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα). Αποφασίστηκε να εξεταστεί ως υποψήφιο για ηλεκτραπόθεση σκανδίου υπόστρωμα, πέραν από το Cu επίσης το Al, το οποίο παρουσιάζει αντίστοιχα μεγάλο ενδιαφέρον ως μέταλλο για διαφορετικούς λόγους από το Cu. Αρχικά το Al πρόκειται για ένα μέταλλο χαμηλού κόστους, χαμηλότερου από εκείνο του Cu, συνεπώς αποτελεί μία ενδιαφέρουσα εναλλακτική. Επιπροσθέτως, η ηλεκτραπόθεση Sc απευθείας σε καθόδους Al εμφανίζει ένα επιπλέον θετικό σημείο. Η επιτυχής ηλεκτραπόθεση Sc απευθείας σε καθόδους Al, θα οδηγούσε σε ευκολότερη παραγωγή της πρώτης ύλης του κράματος Al-Sc, κράμα που παρουσιάζει ζωνρό ενδιαφέρον στη διεθνή παραγωγή.

Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε παλμική ηλεκτρόλυση για συνολική διάρκεια 5 ωρών σε ένα διάλυμα 0,12 M [Sc] στους 30 °C υπό ανάδευση για υποστρώματα Cu και Al, αντίστοιχα. Οι αποθέσεις μάζας που προέκυψαν από τις δύο δοκιμές που έγιναν στις ίδιες συνθήκες χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια Cu και Al έδωσαν συγκρίσιμα αποτελέσματα τόσο από την άποψη του συνολικά ηλεκτραποτιθέμενου υλικού όσο και από την άποψη της ποιότητας της ίδιας της ηλεκτραπόθεσης (Σχ. 9.15).

Κατά συνέπεια, εφόσον τα δύο υποστρώματα παρουσίασαν εφάμιλλα αποτελέσματα, θεωρήθηκε ότι το Al είναι προτιμώμενη κάθοδος συγκριτικά με το Cu, αναλογιζόμενοι τόσο την παράμετρο του κόστους και κυρίως λόγω του εξαιρετικού ενδιαφέροντος που παρουσιάζει το Al ως κάθοδος για την παραγωγή της πρώτης ύλης του κράματος Al-Sc.

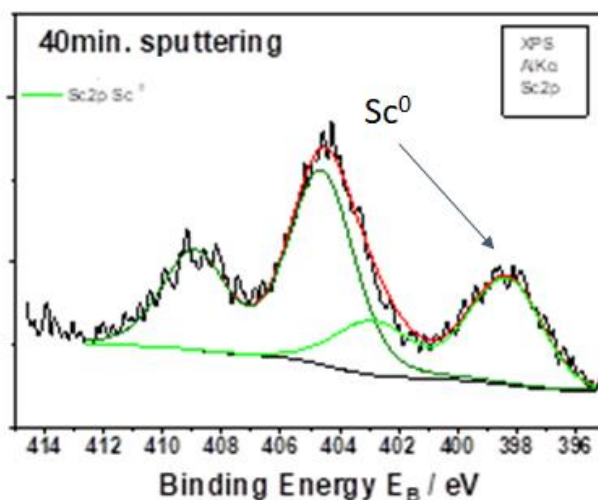


Σχ. 9.15: Ανάλυση SEM-EDS των αποθέσεων σε κάθοδο Cu και Al.

9.7 ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Από τη μελέτη παραμέτρων ηλεκτρόλυσης που παρουσιάστηκε στις αμέσως προηγούμενες υποενότητες προέκυψαν οι βέλτιστες συνθήκες ηλεκτρόλυσης. Ως βέλτιστες θεωρήθηκαν οι συνθήκες που έδωσαν τις πιο μαζικές αποθέσεις, λαμβάνοντας υπόψη την παρουσία επιμολύνσεων στην παραγόμενη απόθεση. Ως βέλτιστες συνθήκες ορίστηκαν η παλμική ηλεκτρόλυση με επιβολή παλμών ρεύματος, σε ένα διάλυμα 0,12 M [Sc], σε θερμοκρασία 30 °C, υπό ανάδευση με χρήση καθόδου Al.

Στις συνθήκες αυτές διεξήχθη πείραμα ηλεκτρόλυσης, με σκοπό η παραγόμενη απόθεση να εξεταστεί με χρήση της τεχνικής XPS, προκειμένου να καταδείξει την παρουσία μεταλλικού Sc και κατ' αυτόν τον τρόπο να αποδείξει πως μεταλλικό Sc έχει ηλεκτραποτεθεί επιτυχώς. Μετά το τέλος του πειράματος ηλεκτρόλυσης στις προαναφερθείσες συνθήκες το ηλεκτρόδιο εργασίας εκπλύθηκε εντός του θαλάμου αδρανών συνθηκών διεξοδικά με μεθανόλη ούτως ώστε να απομακρυνθεί ο προσροφημένος στην επιφάνεια της απόθεσης ηλεκτρολύτης. Κατόπιν τούτου, το ηλεκτρόδιο σφραγίστηκε αεροστεγώς υπό αδρανείς συνθήκες σε φιάλες, προκειμένου να μεταφερθεί με ασφάλεια από την επίδραση περιβαλλοντικών παραγόντων (ύπαρξη οξυγόνου, υγρασίας) για ανάλυση XPS, για να προσδιοριστεί εάν μεταλλικό Sc έχει ηλεκτραποτεθεί. Πριν τη λήψη του φάσματος πραγματοποιήθηκαν διαδοχικοί κύκλοι ιοντοβολής μέσω βομβαρδισμού ιόντων Ar. Η διαδικασία ιοντοβολής είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας κορυφής που αποδίδεται στην ύπαρξη μεταλλικού σκανδίου (Sc^0). Μετά από 20 λεπτά ιοντοβολής ανιχνεύεται κορυφή που αποδίδεται στο Sc^0 , ενώ ύστερα από 40 λεπτά ιοντοβολής εξαφανίζεται η κορυφή που αποδίδεται στο οξείδιο του σκανδίου (Σχ. 9.16) [14]. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει την επιτυχή ηλεκτραπόθεση μεταλλικού Sc σε κάθοδο Al, με στόχο την παραγωγή κράματος Al-Sc.



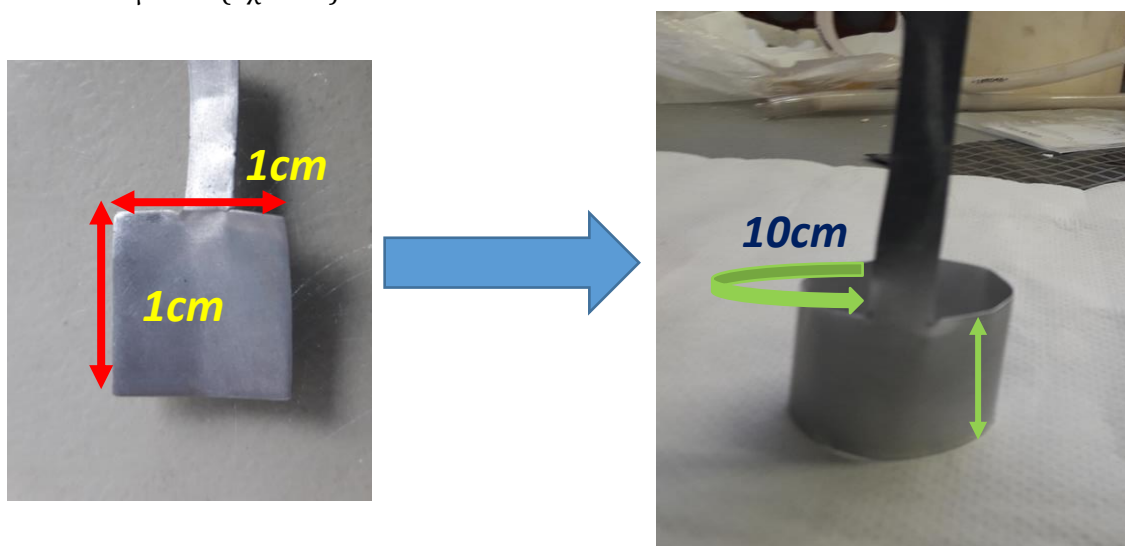
Σχ. 9.16: Φάσματα XPS του Sc^0

9.8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η διερεύνηση ενός αριθμού ιοντικών υγρών που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως εν δυνάμει ηλεκτρολύτες για την ηλεκτραπόθεση Sc είχε μελετηθεί ήδη στο Κεφάλαιο 6. Ένα από τα πιο ελπιδοφόρα ιοντικά υγρά μεταξύ αυτών που δοκιμάστηκαν ήταν το BMPTFSI. Η διάλυση των αλάτων Sc στο συγκεκριμένο ιοντικό υγρό δοκιμάστηκε και επιτεύχθηκε η απευθείας διάλυση ScCl_3 σε υψηλές ποσότητες. Ο παραγόμενος ηλεκτρολύτης μελετήθηκε ως προς το ιξώδες, την αγωγιμότητα και η κυκλική βολταμετρία κατέδειξε την αναγωγή των κατιόντων Sc. Διεξήχθη ποτενσιοστατική ηλεκτρόλυση και Sc ανιχνεύθηκε να ηλεκτραποτίθεται με τη μορφή μεταλλικού Sc. Μελέτη παραμέτρων ηλεκτρόλυσης ακολούθησε για τον καθορισμό των βέλτιστων συνθηκών ηλεκτρόλυσης και η χρήση του Al ως κάθοδος για την ηλεκτραπόθεση Sc βρέθηκε ότι είναι επιτυχής. Η ηλεκτρόλυση διεξήχθη στις βέλτιστες συνθήκες που καθορίστηκαν και στην απόθεση ανιχνεύθηκε μεταλλικό Sc με ανάλυση XPS.

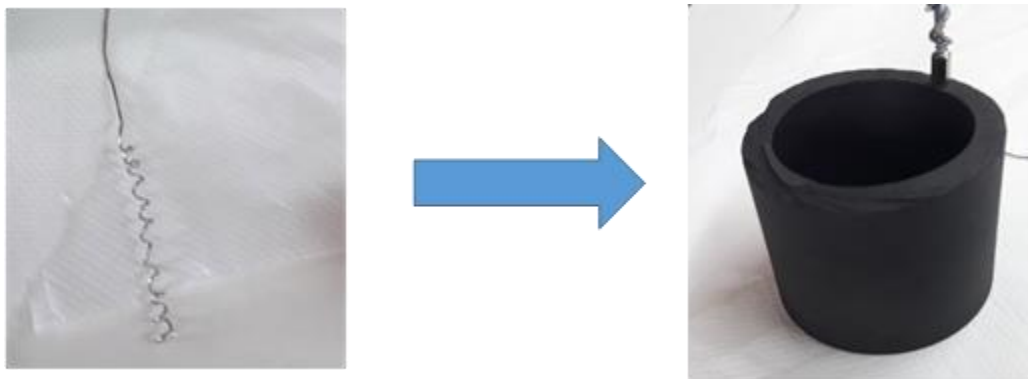
9.9 ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ

Το αποτέλεσμα της μελέτης ηλεκτροχημικών παραμέτρων χρησιμοποιήθηκε για να εκτελεστούν δοκιμές ηλεκτρολύσεως μεγάλης κλίμακας. Χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρολύτης ένα διάλυμα από 0,2 l BMPTFSI 0,12M ScCl_3 και οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης ήταν εκείνες που προέκυψαν από τη μελέτη παραμέτρων ηλεκτρόλυσης που παρουσιάστηκε προηγουμένως. Πιο συγκεκριμένα οι συνθήκες ήταν οι ακόλουθες: Γαλβανικοί παλμοί σε -1 mA για 1 s και -10 μA για 3 s, για συνολική διάρκεια $t = 24$ h, $T = 30$ °C υπό ανάδευση. Η κάθοδος ήταν φύλλο αλουμινίου και η άνοδος αντί για σύρμα Pt αντικαταστάθηκε από έναν κυλινδρικό δακτύλιο γραφίτη. Προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η διαδικασία αξιολογήθηκαν τα υλικά και η γεωμετρία του ηλεκτροδίου. Αποφασίστηκε ότι η κάθοδος που θα χρησιμοποιηθεί να συνεχίσει να είναι από αλουμίνιο, αφού αποδείχτηκε ένα αποτελεσματικό υπόστρωμα, είναι αρκετά χαμηλού κόστους και μπορεί να διαμορφωθεί εύκολα. Η διαφορά με την προηγούμενη διάταξη είναι ότι το φύλλο αλουμινίου αντικαταστάθηκε από έναν κυλινδρικό δακτύλιο αλουμινίου (Σχ. 9.17).



Σχ. 9.17: Προηγούμενη και νέα διάταξη της καθόδου.

Όσον αφορά την άνοδο, ήταν πολύ σημαντικό να καθοριστεί το υλικό της ανόδου και η γεωμετρία της. Το σύρμα Pt που είχε χρησιμοποιηθεί προηγουμένως είναι ένα πολύ αποτελεσματικό υπόστρωμα για ανοδικές αντιδράσεις. Παρ'όλα αυτά, ο λευκόχρυσος (Pt) είναι ένα υλικό υψηλού κόστους και δεν μπορεί εύκολα να χρησιμοποιηθεί σε πειράματα μεγαλύτερης κλίμακας. Έτσι, αποφασίστηκε η χρήση ενός κυλίνδρου γραφίτη ως ανόδου (Σχ. 9.18), η οποία είναι σημαντικά χαμηλότερου κόστους και είναι αδρανής σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ο γραφίτης επέτρεψε τη χρήση μεγαλύτερων ανοδικών ηλεκτροδίων για τη μείωση φαινομένων υπέρτασης. Το ανοδικό ηλεκτρόδιο στη νέα διάταξη περιβάλλει την κάθοδο, δημιουργώντας έτσι ένα ομοιογενές ηλεκτρικό πεδίο.



Σχ. 9.18: Προηγούμενη και νέα σχεδίαση της ανόδου.

Η δοκιμή ηλεκτρολύσεως πραγματοποιήθηκε με τη νέα πειραματική διάταξη (Σχ. 9.19). Ένα διάλυμα από 0,2 l BMPTFSI 0,12 M ScCl_3 χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρολύτης και οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης ήταν οι ακόλουθες: Γαλβανοστατικοί παλμοί σε σε -1 mA για 1 s και -10 μA για 3 s, για συνολική διάρκεια $t = 24$ h, $T = 30^\circ \text{C}$ υπό ανάδευση.



Σχ. 9.19: Πειραματική διάταξη δοκιμής BMPTFSI_0,12M ScCl₃.

Μετά το πέρας της ηλεκτρόλυσης η κάθοδος εκπλύθηκε, η απόθεση ζυγίστηκε και βρέθηκε ότι 0,013 g Sc είχαν ηλεκτραποτεθεί στην επιφάνεια της καθόδου. Μολονότι επιχειρήθηκε η ηλεκτρόλυση στις βέλτιστες συνθήκες το αποτέλεσμα ήταν η απόθεση σκανδίου σε ένα λεπτό φιλμ κι όχι η δημιουργία μαζικής απόθεσης στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Ωστόσο, ενδιαφέρον στοιχείο συνιστά το γεγονός πως και στη δοκιμή σε μεγαλύτερη κλίμακα σκάνδιο ηλεκτραποτέθηκε με επιτυχία απευθείας σε υπόστρωμα αλουμινίου που μπορεί να αποτελέσει την πρώτη ύλη για παραγωγή κραμάτων σκανδίου-αλουμινίου.

10. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

10.1 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Στο πλαίσιο της παρούσας ερευνητικής διατριβής, διερευνήθηκε η παραγωγή μεταλλικών σπανίων γαιών με τη χρήση νέων ηλεκτρολυτών, όπως είναι τα ιοντικά υγρά. Για το λόγο αυτό μελετήθηκε η ηλεκτροχημική συμπεριφορά σημαντικού αριθμού ιοντικών υγρών, με ποικίλους συνδυασμούς οργανικών κατιόντων κι οργανικών ή ανόργανων ανιόντων προκειμένου να πραγματοποιηθεί μία εκτεταμένη κι αποτελεσματική αξιολόγηση της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς και κυρίως της ηλεκτροχημικής σταθερότητας που παρουσιάζουν τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιούμενα ως ηλεκτρολύτες.

Ο στόχος της ηλεκτροχημικής μελέτης των ιοντικών υγρών δεν ήταν να καταλήξει σε ιοντικά υγρά που μπορούν εν γένει να χρησιμοποιηθούν με επιτυχία ως ηλεκτρολύτες για εφαρμογές που αποτελούν πρόκληση ή παρουσιάζουν προβληματική ή χαμηλή απόδοση στην κλασική υδατική ηλεκτροχημεία. Στόχος ήταν να μελετηθεί αν ιοντικά υγρά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρολύτες για αναγωγή σπανίων γαιών, εφαρμογή που αποτελεί πρόκληση ακόμη και για την καλά μελετημένη κι εδραιωμένη ηλεκτρόλυση τηγμάτων.

Λόγω της υψηλής δραστηρότητας που παρουσιάζουν οι σπάνιες γαίες και των πολύ καθοδικών δυναμικών αναγωγής που απαιτούνται για τη μετάβαση τους σε μηδενικό σθένος οξειδωσης το σημαντικότερο χαρακτηριστικό των ιοντικών υγρών που θα χρησιμοποιούνταν ως υποψήφιοι ηλεκτρολύτες ήταν η ηλεκτροχημική τους σταθερότητα, δηλαδή το ηλεκτροχημικό τους παράθυρο. Στη συνέχεια θα λαμβάνονταν υπόψη χαρακτηριστικά όπως η αγωγιμότητα, η ικανότητα διαλύσης κ.α.

Στη φάση ελέγχου κι εξέτασης διαφορετικών ιοντικών υγρών, λαμβάνοντας υπόψη τη φύση των κατιόντων, των ανιόντων καθώς και το συνδυασμό αυτών των δύο ελέγχθηκαν ιοντικά υγρά με κατιόντα πυρολιδινίου, αμμωνίου, ιμιδαζολίου, φωσφονίου με ανιόντα HSO_4^- , Cl^- , BF_4^- , OTf^- , TFSI^- , DCA^- , TCM^- κ.α. Από την ομαδοποιημένη μελέτη των ιοντικών υγρών που παρουσιάστηκε τα ιοντικά υγρά δις (τριφθορομεθυλοσουλφονυλο) αμίδιο του N-βουτυλο-N-μεθυλοπυρρολιδινίου (BMPTFSI), δις (τριφθορομεθυλοσουλφονυλο) αμίδιο τριμεθυλο βουτυλαμμωνίου ($\text{Me}_3\text{NBuTFSI}$) και δις (τριφθορομεθυλοσουλφονυλο) αμίδιο τριαιθυλο-πεντυλο φωσφονίου ($\text{P}_{225}\text{TFSI}$) διαπιστώθηκε πως ήταν τα περισσότερο υποσχόμενα.

Σημειώνεται πως και τα τρία ιοντικά υγρά παρουσιάζουν την ηλεκτροχημική σταθερότητα που απαιτείται (Σχ. 6.10). Ωστόσο μεταξύ των τριών προαναφερθέντων ILs αποφασίσθηκε να προχωρήσουν οι δοκιμές ηλεκτραπόθεσης σπανίων γαιών με το ιοντικό υγρό Δις (τριφθορομεθυλοσουλφονυλο) αμίδιο του N-βουτυλο-N-μεθυλοπυρρολιδινίου (BMPTFSI) και δις (τριφθορομεθυλοσουλφονυλο) αμίδιο του τριμεθυλο βουτυλαμμωνίου ($\text{Me}_3\text{NBuTFSI}$) που παρουσίαζαν πιο εύκολο χειρισμό και χαμηλότερο κόστος.

Σ'αυτά τα δύο ιοντικά υγρά έγιναν δοκιμές ηλεκτραπόθεσης σπανίων γαιών μέσω ποτενσιοστατικής πόλωσης. Η ηλεκτραπόθεση σπανίων γαιών επιχειρήθηκε υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες για 5 ώρες σε δυναμικό -3,1 V σε υπόστρωμα χαλκού σε BMPTFSI και $\text{Me}_3\text{NBuTFSI}$ στους 25 °C. Η μορφολογία, η δομή και το σχήμα των

ηλεκτροαποθέσεων εξετάστηκαν σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης κι η ανάλυση ενεργειακής διασποράς αποκάλυψε την παρουσία σπάνιων γαιών, επιβεβαιώνοντας έτσι την αναγωγή τους. Οι ηλεκτροαποθέσεις των La, Nd, Dy, Sm ηλεκτροαποτέθηκαν στο BMPTFSI και La, Nd, Sm από το $\text{Me}_3\text{NBuTFSI}$.

10.2 ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΑΓΩΓΗΣ Nd ΑΠΟ ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ

Η αξιολόγηση των ιοντικών υγρών κατέληξε στα πιο υποσχόμενα από άποψη ηλεκτροχημικής σταθερότητας ιοντικά υγρά. Στη συνέχεια αυτά τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία σε δοκιμές ηλεκτροπόθεσης σπάνιων γαιών La, Nd, Dy, Sm. Από τις παραπάνω σπάνιες γαίες το ενδιαφέρον επικεντρώθηκε στη διεργασία αναγωγής νεοδυμίου από ιοντικά υγρά, εξαιτίας του υψηλού ενδιαφέροντος και ζήτησης που απολαμβάνει το εν λόγω μέταλλο χάρις στις μοναδικές ιδιότητες που παρουσιάζει και του μεγάλου αριθμού εφαρμογών που συμμετέχει.

Η διάλυση κι εισαγωγή σπανίων γαιών σε ιοντικά υγρά αποδείχτηκε επίπονη και δύσκολη διαδικασία, ενώ τη δυσκολία επέτεινε και το ζήτημα της ανοδικής αντίδρασης. Για το συγκερασμό των διαφορετικών απαιτήσεων και την επίλυση καίριων ζητημάτων βιωσιμότητας της διεργασίας αναγωγής νεοδυμίου από ιοντικά υγρά υιοθετήθηκε ως πιο υποσχόμενη η λύση ενός ηλεκτρολυτικού κελιού δύο διαμερισμάτων.

Η διάταξη χρησιμοποιήθηκε για δοκιμή ηλεκτρόλυσης που διεξήχθη γαλβανοστατικά με εφαρμογή σταθερού ρεύματος $-30 \mu\text{A}$ επί 3 ημέρες στους 70°C . Το καθοδικό δυναμικό ήταν σχεδόν σταθερό κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης σε μία τιμή στην περιοχή $-2,83 \text{ V}$ έως $-2,85 \text{ V}$ έναντι Pt. Στο τέλος της δοκιμής, η κάθοδος Cu εκπλύθηκε με DMSO για να διαλυθεί και έτσι να απομακρυνθεί το παχύ στρώμα του ηλεκτρολύτη $\text{Nd}(\text{TFSI})_3 / \text{BMPTFSI}$. Κατά την απομάκρυνση του προστατευτικού στρώματος ιοντικού υγρού, το παραχθέν μεταλλικό Nd ήρθε σε άμεση επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα και αμέσως οξειδώθηκε σχηματίζοντας τους τυπικούς κρυστάλλους Nd_2O_3 με ανοιχτό γκρι χρώμα.

Προκειμένου να επιβεβαιωθεί ότι μεταλλικό Nd ηλεκτροποτίζεται επιστρατεύθηκε η χρήση της φασματοσκοπίας φωτοεκπομπής ακτίνων X (XPS). Η δοκιμή ηλεκτρόλυσης επαναλήφθηκε στις ίδιες πειραματικές συνθήκες και αυτή τη φορά η απόθεση μετά από το τέλος της ηλεκτρόλυσης εκπλύθηκε σχολαστικά στο θάλαμο αδρανών συνθηκών και αποθηκεύτηκε μέσα σε ερμητικά σφραγισμένες φιάλες για να πραγματοποιηθούν μετρήσεις XPS. Η έρευνα φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας έδειξε την παρουσία των ατόμων Nd, O, C, S, F. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν κύκλοι «ψεκασμού» Ar^+ (2kV , $1,2 \times 10^{-6} \text{ mbar Ar}$) στον θάλαμο υπερυψηλού κενού (UHV) και μετά τον πρώτο κύκλο ψεκασμού δεν εντοπίστηκαν θείο ή φθόριο, αποκαλύπτοντας έτσι ότι η παρουσία τους ήταν όπως είχε υποτεθεί εξαρχής λόγω της προσρόφησης του ηλεκτρολύτη στην επιφάνεια της ηλεκτροπόθεσης και όχι λόγω επιμολύνσεως αυτής. Έπειτα από αρκετούς κύκλους ψεκασμού/διασκορπισμού του δείγματος με Ar, εμφανίστηκε μια δεύτερη κορυφή σε μια χαμηλότερη ενέργεια δέσμευσης $\sim 3\text{eV}$, η οποία αποδίδεται στη χημική κατάσταση Nd^0 [16], επιβεβαιώνοντας έτσι ότι μεταλλικό Nd ηλεκτροποτίζεται.

Προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η καθαρότητα του ηλεκτροχημικά ανακτημένου νεοδυμίου, χρησιμοποιήθηκε διμεθυλαιθέρας τετρααιθυλενογλυκόλης, επίσης γνωστός ως τετραγλύμη (Gm4) και φωσφορικό τριβουτύλιο (TBP). Αυτοί οι δύο παράγοντες συμπλοκοποίησης χρησιμοποιήθηκαν για να μεταβάλλουν τη συμπλοκοποίηση του νεοδυμίου στα ιοντικά υγρά με τελικό στόχο τη βελτιστοποίηση της ηλεκτροπόθεσης

νεοδυμίου και την επαύξηση της αποτελεσματικότητας της συνολικής διεργασίας. Από τις εργαστηριακές δοκιμές η χρήση συμπλοκοποιητών μείωσε την ενεργειακή κατανάλωση της διεργασίας.

Οι βέλτιστες εργαστηριακές συνθήκες χρησιμοποιήθηκαν σε πειράματα μεγαλύτερης κλίμακας για τα οποία κατασκευάστηκε ένας πρωτότυπος ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας με βάση τα αποτελέσματα από τις εργαστηριακές δοκιμές.

Η διάταξη του ηλεκτρολυτικού κελιού 2 διαμερισμάτων δούλεψε αποτελεσματικά στην εργαστηριακή κλίμακα, επιτυγχάνοντας απόδοση 5 KWh / Kg. Η μετάβαση ωστόσο σε μεγαλύτερη κλίμακα αποδείχθηκε πως ήταν προβληματική και τα κυριότερα μειονεκτήματα αναφέρονται επιγραμματικά στα παρακάτω σημεία.

- ❖ Η ισχυρή ιοντική συσχέτιση, η οποία κυριαρχεί στα ιοντικά υγρά καθιστά δύσκολη τη χρήση των κελιών 2 διαμερισμάτων. Πιθανός λόγος φραγής των πόρων της μεμβράνης, η ισχυρή συμπλοκοποίηση των ιόντων.
- ❖ Η μεμβράνη δημιούργησε υψηλή αντίσταση αυξάνοντας σημαντικά την τάση του κελιού. Ο τύπος της μεμβράνης μαζί με το μέγεθος της μεμβράνης μπορεί να είναι ο λόγος αυτής της υψηλής πτώσης τάσης.

10.3 ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΑΓΩΓΗΣ Nd ΑΠΟ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ

Η αναγωγή νεοδυμίου μελετήθηκε και με τη χρήση οργανικών διαλυτών, ως εναλλακτικού δρόμου της χρήσης ιοντικών υγρών στη διατύπωση μιας διεργασίας αναγωγής νεοδυμίου ανταγωνιστικής της παραγωγής νεοδυμίου από ηλεκτρόλυση σε τήγματα αλάτων.

Ειδικότερα, έχει μελετηθεί μια εναλλακτική οδός των ιοντικών υγρών, αυτή του συστήματος DMSO (διμεθυλοσουλφοξείδιο) με διαλυμένο NdCl_3 . Η μελέτη αυτού του ηλεκτρολυτικού συστήματος χωρίστηκε σε δύο στάδια. Αρχικά μελετήθηκαν τα χαρακτηριστικά του ηλεκτρολύτη, η διάλυση του NdCl_3 σε DMSO, η αγωγιμότητα και το ιξώδες των διαλυμάτων NdCl_3 σε DMSO σε διάφορες θερμοκρασίες και η συμπλοκοποίηση Nd στο διάλυμα και, σε δεύτερο χρόνο, οι παράμετροι ηλεκτρολύσεως και η επίδρασή τους στη διεργασία ηλεκτραπόθεσης Nd αξιολογήθηκαν. Οι ηλεκτραποθέσεις υποβλήθηκαν σε ανάλυση SEM-EDS και η παρουσία μεταλλικού Nd επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία XPS.

Το πρώτο σημείο που έπρεπε να αποσαφηνιστεί στο υπό εξέταση σύστημα ήταν η διάλυση του αλογονούχου άλατος στον οργανικό διαλύτη που επιλέχθηκε ως ηλεκτρολυτικό μέσο, δηλαδή της διάλυσης του NdCl_3 σε DMSO. Η κινητική της διάλυσης έδειξε ότι από την πρώτη ώρα σχεδόν η συνολική ποσότητα Nd που προστέθηκε σε DMSO έχει διαλυθεί, ενώ η συγκέντρωση του Nd παραμένει σταθερή μετά τις 3 ώρες. Η συγκέντρωση Nd στο τελικό διάλυμα που παράχθηκε στους 90 °C & 60 °C ήταν 1 M κι ελαφρώς χαμηλότερη για τους 30 °C (0,96 M).

Η αγωγιμότητα και το ιξώδες των διαλυμάτων που παράγονται μετά τα πειράματα διάλυσης μελετήθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες. Αποκαλύφθηκε ότι τα περισσότερο πυκνά διαλύματα παρουσιάζουν υψηλότερο ιξώδες κι είναι εκείνα που ευνοούνται περισσότερο από την αύξηση της θερμοκρασίας. Από την άλλη πλευρά, οι μετρήσεις αγωγιμότητας που πραγματοποιήθηκαν για πυκνά και αραιά διαλύματα δείχνουν ότι σε θερμοκρασία δωματίου η αγωγιμότητα των δύο διαλυμάτων είναι πλήρως συγκρίσιμη.

Παρόλα αυτά, καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται πάνω από 30 °C, τα πιο πυκνά διαλύματα παρουσιάζουν μεγαλύτερη αγωγιμότητα σε σύγκριση με τα αραιά διαλύματα.

Η μελέτη των φασμάτων FTIR που παρουσιάζονται για τις διάφορες συγκεντρώσεις Nd ήταν καθοριστική για την κατανόηση του μηχανισμού συμπλοκοποίησης του νεοδυμίου σε DMSO κι υποδηλώνεται ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις Nd, τα κατιόντα Nd συμπλοκοποιούνται μέσω θείου, καθώς παρατηρείται στο φάσμα μια μετατόπιση προς αυξημένες συχνότητες. Ωστόσο, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις Nd (1 M) παρατηρείται μια διαφορά στην τάση συμπλοκοποίησης και η κορυφή διαπερατότητας εμφανίζεται σε ένα χαμηλότερης συχνότητας κυματαριθμό, υποδηλώνοντας ότι η συμπλοκοποίηση, στην περίπτωση αυτή, λαμβάνει χώρα μέσω οξυγόνου.

Τα κυκλικά βολταμογραφήματα που καταγράφηκαν με ρυθμό σάρωσης 20 mV/s σε θερμοκρασία δωματίου για το καθαρό DMSO και το διάλυμα 0,1 M Nd σε DMSO. παρουσιάζουν ένα αναγωγικό βρόγχο που αρχίζει όταν το δυναμικό σαρώνεται σε τιμές πιο καθοδικές από -1,8 V και σχηματίζει μια κορυφή στα -2,45 V έναντι αναφοράς που αποδίδεται στην αναγωγή των τρισθενών κατιόντων Nd στην ουδέτερη κατάσταση. Επιπλέον, παρατηρείται οξειδωτική κορυφή στην αντίστροφη σάρωση στο -1,1 V που αποδίδεται στην οξείδωση του εναποτιθέμενου μεταλλικού Nd.

Πραγματοποιήθηκε μελέτη παραμέτρων ηλεκτρόλυσης, προκειμένου να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες για την αναγωγή νεοδυμίου. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν : η μέθοδος ηλεκτρόλυσης, η χρήση φέροντος ηλεκτρολύτη, η συγκέντρωση, η θερμοκρασία κι η ανάδευση.

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα της μελέτης των ηλεκτροχημικών παραμέτρων καθορίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες για ηλεκτρόλυση. Η παλμική ηλεκτρόλυση παρείχε τα πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα, ενώ η χρήση φέροντος ηλεκτρολύτη δεν βελτίωσε τη συμπεριφορά του συστήματος. Τα πιο πυκνά διαλύματα παρήγαγαν πιο μαζικές αποθέσεις. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες αυξάνουν την ενσωμάτωση ακαθαρσιών από τον ηλεκτρολύτη, έτσι η προτιμώμενη θερμοκρασία ήταν $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ενώ η ανάδευση ενίσχυσε την ηλεκτροαπόθεση του Nd. Η ηλεκτρόλυση διεξήχθη υπό τις βέλτιστες συνθήκες και η ηλεκτραπόθεση εξετάστηκε με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίου ακτίνων X όποτε και βεβαιώθηκε η μεταλλική ηλεκτραπόθεση Nd.

Το αποτέλεσμα της μελέτης ηλεκτροχημικών παραμέτρων χρησιμοποιήθηκε για να εκτελεστούν δοκιμές ηλεκτρολύσεως μεγάλης κλίμακας. Χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρολύτης ένα διάλυμα από 0,2L DMSO_1M NdCl₃ και οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης ήταν οι ακόλουθες: Γαλβανικοί παλμοί σε -15mA για 1s και -0,1μA για 3s, για συνολική διάρκεια $t = 24\text{h}$, $T = 30^{\circ}\text{C}$ υπό ανάδευση. Η κάθοδος ήταν φύλλο χαλκού και η άνοδος ήταν σύρμα Pt. Στις δοκιμές μεγάλης κλίμακας επιχειρήθηκε κι η βελτιστοποίηση των υλικών και τις γεωμετρίας των ηλεκτροδίων του ηλεκτρολυτικού κελιού. Η αναθεωρημένη διάταξη παρείχε καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά τη μάζα του ηλεκτραποτιθέμενου μετάλλου και την κατανάλωση ενέργειας. Το κόστος των υλικών μειώθηκε αντικαθιστώντας το σύρμα λευκόχρυσου με κυλινδρικό δακτύλιο γραφίτη.

10.4 ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΑΓΩΓΗΣ Sc ΑΠΟ ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ

Η διάλυση του ScCl₃ στο BMPTFSI μελετήθηκε. Τα πειράματα διάλυσης διεξήχθησαν σε έναν μίνι-αντιδραστήρα με όγκο εργασίας $V = 60\text{ ml}$, υπό συνεχή καθαρισμό με αργό, με ανάδευση ρυθμισμένη στις 300 rpm σε δύο επιλεγμένες θερμοκρασίες (50 °C και 100 °C)

για συνολική διάρκεια 24 ωρών. Μετά το πέρας του πειράματος, το διάλυμα διηθήθηκε για να αναλυθεί με ICP-OES και για να μετρηθεί η τελική του συγκέντρωση στο Sc (Σχ.72) που βρέθηκε ίση με 0,6M για τη διάλυση σε 100 °C και 0,5M για τη διάλυση σε 50 °C.

Η αγωγιμότητα και το ιξώδες των διαλυμάτων που παράγονται μετά τα πειράματα διάλυσης μελετήθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες. Αποδείχθηκε ότι τα πιο πυκνά σε σκάνδιο διαλύματα παρουσιάζουν υψηλότερο ιξώδες, το οποίο ελαττώνεται αυξανόμενης της θερμοκρασίας. Οι μετρήσεις αγωγιμότητας δείχνουν ότι σε θερμοκρασία δωματίου η αγωγιμότητα των περισσότερο και λιγότερο πυκνών διαλυμάτων είναι εντελώς συγκρίσιμη. Ωστόσο, καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται πάνω από 30 °C, τα λιγότερο πυκνά διαλύματα εμφανίζουν ελαφρώς υψηλότερη αγωγιμότητα σε σύγκριση με τα περισσότερο πυκνά λόγω του χαμηλότερου ιξώδους που αυτά παρουσιάζουν στις αντίστοιχες θερμοκρασίες.

Το διάλυμα BMPTFSI με 0,5 M ScCl_3 διαλυμένο μελετήθηκε με όρους κυκλικής βολταμετρίας. Το κυκλικό βολτομαγράφημα αποκάλυψε ότι όταν το δυναμικό σάρωσης κινήθηκε σε αρνητικές τιμές μετά από -2 V, δημιουργήθηκε ένα αναγωγικό ρεύμα με μία κορυφή αναγωγής στο -2,6 V που αποδόθηκε στην αναγωγή των τρισθενών κατιόντων σκανδίου στο μηδενικό σθένος. Λόγω της απουσίας μιας αντίστοιχης ανοδικής κορυφής, η αναγωγή θεωρήθηκε ως μη αντιστρεπτή αντίδραση.

Το διάλυμα χρησιμοποιήθηκε σε συνθήκες ποτενσιοστατικής πόλωσης σε δυναμικό εργασίας -2,9 V για συνολική διάρκεια 24 ωρών προκειμένου να διερευνηθεί η ηλεκτραπόθεση Sc. Μετά το τέλος της ηλεκτρόλυσης το ηλεκτρόδιο εργασίας εκπλύθηκε διεξοδικά με μεθανόλη προκειμένου να απομακρυνθεί ο προσροφημένος ηλεκτρολύτης και αποθηκεύτηκε μέσα στο θάλαμο αδρανών συνθηκών υπό αδρανείς συνθήκες σε ερμητικά σφραγισμένες φιάλες, για να πραγματοποιηθούν μετρήσεις XPS και να προσδιοριστεί εάν μεταλλικό Sc έχει ηλεκτραποτεθεί στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας. Από τα φάσματα φωτοηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας γίνεται σαφές πως η απόθεση επιφανειακά παρουσιάζει οξειδωμένες φάσεις σκανδίου Sc_2O_3 καθώς κι επιμολύνσεις από τον ηλεκτρολύτη. Μετά από 40 λεπτά ιοντοβολής εξαφανίζεται η κορυφή που αποδίδεται στο οξείδιο σκανδίου και υπάρχουν μόνο κορυφές που αποδίδονται σε δεσμούς Sc-F-O και Sc^0 .

Στη συνέχεια οι παράμετροι ηλεκτρολύσεως αποφασίστηκε να αποτελέσουν το επόμενο αντικείμενο μελέτης προκειμένου να καθοριστούν οι βέλτιστες πειραματικές συνθήκες για τη διεργασία ηλεκτραπόθεσης σκανδίου. Προτάθηκε να μελετηθεί η επίδραση πέντε παραμέτρων: ανάδευση, ηλεκτροχημική μέθοδος, συγκέντρωση, θερμοκρασία καθώς και το υπόστρωμα της καθόδου. Από την πειραματική εξέταση των παραμέτρων ηλεκτρόλυσης ως βέλτιστες συνθήκες καθορίστηκαν η παλμική ηλεκτρόλυση με επιβολή παλμών ρεύματος, σε ένα διάλυμα 0,12 M [Sc], σε θερμοκρασία 30 °C, υπό ανάδευση με χρήση καθόδου Al. Η ηλεκτρόλυση διεξήχθη εκ νέου στις βέλτιστες συνθήκες που καθορίστηκαν και στην απόθεση ανιχνεύθηκε μεταλλικό Sc με ανάλυση XPS.

Το αποτέλεσμα της μελέτης ηλεκτροχημικών παραμέτρων χρησιμοποιήθηκε για να εκτελεστούν δοκιμές ηλεκτρολύσεως μεγάλης κλίμακας. Χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρολύτης ένα διάλυμα από 0,2 L BMPTFSI 0,12 M ScCl_3 και οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης ήταν εκείνες που προέκυψαν από τη μελέτη παραμέτρων ηλεκτρόλυσης που παρουσιάστηκε προηγουμένως. Πιο συγκεκριμένα οι συνθήκες ήταν οι ακόλουθες: Γαλβανικοί παλμοί σε -1 mA για 1 s και -10 μA για 3 s, για συνολική διάρκεια $t = 24 \text{ h}$, $T =$

30 °C υπό ανάδευση. Η κάθοδος ήταν φύλλο αλουμινίου και η άνοδος αντί για σύρμα Pt αντικαταστάθηκε από έναν κυλινδρικό δακτύλιο γραφίτη.

Προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η διαδικασία αξιολογήθηκαν τα υλικά και η γεωμετρία του ηλεκτροδίου. Αποφασίστηκε ότι η κάθοδος που θα χρησιμοποιήθει να συνεχίσει να είναι από χαλκό, αφού είναι ένα αποτελεσματικό υπόστρωμα, είναι αρκετά χαμηλού κόστους και μπορεί να διαμορφωθεί εύκολα. Η διαφορά με την προηγούμενη διάταξη είναι ότι το φύλλο χαλκού αντικαταστάθηκε από έναν κυλινδρικό δακτύλιο χαλκού. Η ηλεκτρόλυση οδήγησε στην απόθεση μίας λεπτής επικάλυψης σε σκάνδιο, η οποία όμως δεν κατάφερε να σχηματίσει μία μαζική απόθεση αλλά κυρίως ένα λεπτό φιλμ. Ωστόσο, ενδιαφέρον στοιχείο συνιστά το γεγονός πως σκάνδιο ηλεκτραποτέθηκε με επιτυχία απευθείας σε υπόστρωμα αλουμινίου που μπορεί να αποτελέσει την πρώτη ύλη για παραγωγή κραμάτων σκανδίου-αλουμινίου.

11. ΠΡΟΟΠΤΙΚΗ

11.1 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Στο πλαίσιο της παρούσας ερευνητικής διατριβής, διερευνήθηκε η παραγωγή μεταλλικών σπανίων γαιών με τη χρήση νέων ηλεκτρολυτών, όπως είναι τα ιοντικά υγρά. Για το λόγο αυτό μελετήθηκε η ηλεκτροχημική συμπεριφορά ικανού αριθμού ιοντικών υγρών, με πολλαπλούς συνδυασμούς οργανικών κατιόντων κι οργανικών ή ανόργανων ανιόντων προκειμένου να πραγματοποιηθεί μία κατά το δυνατόν ολοκληρωμένη κι αποτελεσματική αξιολόγηση της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς και κυρίως της ηλεκτροχημικής σταθεροτητας που παρουσιάζουν τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιούμενα ως ηλεκτρολύτες.



Τα συμπεράσματα από τις εργαστηριακές δοκιμές μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε άλλα μέταλλα που παρουσιάζουν ερευνητικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον πέραν των σπανίων γαιών.

Οι σπάνιες γαίες, όπως αναφέρθηκε αποτελούν ιδιαίτερος ηλεκτροθετικά στοιχεία καθιστώντας την ηλεκτραπόθεσή τους μία σημαντική ερευνητική πρόκληση. Ωστόσο, την ίδια στιγμή αυτό σημαίνει πως μέταλλα που δεν είναι τόσο ηλεκτροθετικά όσο οι σπάνιες γαίες και δεν μπορούν να αναχθούν μέσω υδατικής ηλεκτρόλυσης θα μπορούσαν να παραχθούν με τη χρήση ιοντικών υγρών. Τα ιοντικά υγρά που εξετάστηκαν με επιτυχία για τις σπάνιες γαίες θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές για μέταλλα με τεχνολογικό ενδιαφέρον όπως είναι το τιτάνιο, το νικέλιο κ.α.

11.2 ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΑΓΩΓΗΣ Nd ΑΠΟ ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ

Αναφορικά με τα ερευνητικά αποτελέσματα αναγωγής νεοδυμίου με τη χρήση ιοντικών υγρών στη μελλοντική εξέλιξη της ερευνητικής εργασίας είναι η εκτενής μελέτη των υποψήφιων μεμβρανών και των ιδιοτήτων τους, προκειμένου να βρεθεί η καταλληλότερη για χρήση στο κελί 2 διαμερισμάτων. Επιπλέον μια πιο διεξοδική μελέτη συμπλοκοποιητών σπανίων γαιών θα παρουσιάζε ενδιαφέρον και πιθανά θα βελτίωνε σημαντικά την απόθεση νεοδυμίου.

Τέλος, θα παρουσίαζε μεγάλο ενδιαφέρον η εξέταση της δυνατότητας χρήσης σκραπ νεοδυμίου (π.χ. από VCMs = Voice Coil Motors) ως θυσιαζόμενη άνοδος. Αυτό θα έλυne τόσο το ζήτημα της ανοδικής δράσης όσο και της εισαγωγής νεοδυμίου στον ηλεκτρολύτη, που οδήγησαν στην ανάγκη χρήσης του κελιού 2 διαμερισμάτων και θα απλοποιούσε σημαντικά τη διάταξη ηλεκτρόλυσης. Ωστόσο το εγχείρημα αυτό παρουσιάζει σημαντικές δυσκολίες κυρίως λόγω πρόσβασης σε σκραπ νεοδυμίου καθώς σπάνια χρησιμοποιείται ως μεμονωμένο στοιχείο.

11.3 ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΑΓΩΓΗΣ Nd ΑΠΟ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ

Μελλοντική συνέχεια της ερευνητικής εργασίας του συστήματος DMSO (διμεθυλοσουλφοξείδιο) με διαλυμένο $NdCl_3$ θα συνιστούσε η εκτενέστερη μελέτη διαφορετικών προγραμμάτων επιβολής παλμών εναλλάσσοντας τόσο τους χρόνους διάρκειας παλμών όσο και την ένταση των γαλβανικών παλμών. Η εισαγωγή ανοδικών παλμών θα μπορούσε ακόμη να εξεταστεί με χρήση κατάλληλου υποστρώματος.



Ακόμη δεδομένης της ικανότητας του συστήματος να λειτουργεί ως ένα αποτελεσματικό μέσω αναγωγής του νεοδυμίου, η εξέταση αναγωγής περισσότερων μετάλλων (που δεν ανήκουν απαραίτητα στην οικογένεια των σπανίων γαιών) θα παρουσίαζε ενδιαφέρον να εξεταστεί.

11.4 ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΑΓΩΓΗΣ Sc ΑΠΟ ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ

Ενδιαφέρον παρουσιάζει στο σύστημα αναγωγής κι ηλεκτροπόθεσης σκανδίου από το ιοντικό υγρό BMPTFSI σε κάθοδο Al και στις συνθήκες που προέκυψαν από τη μελέτη παραμέτρων να εξεταστεί η δυνατότητα κατόπιν επίτηξης της καθόδου Al με το ηλεκτραποτεθιμένο σκάνδιο, εκείνο να συμπεριφέρεται ως κράμα αλουμινίου-σκανδίου. Κατ'αυτόν τον τρόπο θα διαπιστωθεί αν μπορεί με ηλεκτρόλυση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος να παράγεται η πρώτη ύλη που θα χρησιμοποιείται κατόπιν απλής επίτηξης για την παραγωγή του κράματος αλουμινίου-σκανδίου.

12. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

- [1]. Spedding, F.H. (1978) Prologue. In Gschneidner, Jr., K.A. and Eyring, L. (eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 1, pp. xv–xxv, North Holland, Amsterdam.
- [2]. Connelly, N.G., Hartshorn, R.M., Damhus, T. and Hutton, A.T. (2005) *Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC Recommendations 2005*, International Union of Pure and Applied Chemistry, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [3]. Szabadvary, F. (1988) The history of the discovery and separation of the rare earths. In Gschneidner, Jr., K.A. and Eyring, L. (eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 11, pp. 33–80, North Holland, Amsterdam.
- [4]. Weeks, M.E. (1956) *Discovery of the Elements*, 6th edn, American Chemical Society, Easton, PA.
- [5]. Powell, J.E. and Spedding, F.H. (1959b), *Trans. AIME*, **215**: 457.
- [6]. Beaudry, B.J. and Gschneidner, Jr., K.A. (1978) Preparation and basic properties of rare earth metals. In Gschneidner, Jr., K.A. and Eyring, L. (eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 1, pp. 173–232, North Holland, Amsterdam.
- [7]. Lide, D.R. (1997) Abundance of elements in the earth's crust and sea. In Lide, D.R. (ed.) *CRC Handbook of Physics and Chemistry*, 78th edn, p. 14, CRC Press, Boca Raton, FL.
- [8]. Gupta, C.K., Krishnamurthy, N., 2005. *Extractive Metallurgy of Rare Earths*. CRC Press, Boca Raton, FL, pp 1–5.
- [9]. O'Laughlin, J.W. (1979) Chemical spectrometric and polarographic methods. In Gschneidner, Jr., K.A. and Eyring, L. (eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 4, pp. 341–358, North Holland, Amsterdam.
- [11]. Liu S.H. (1978) Electronic structure of rare earth metals 233. In Gschneidner, Jr., K.A. and Eyring, L. (eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 1, pp. 233–336, North Holland, Amsterdam.
- [12]. Huang, C.H. (2011). *Rare earth coordination chemistry: Fundamentals and Applications*, pp 1-38, Singapore.
- [13]. Moeller, T. (1961) Chemistry of rare earths. In Spedding, F.H. and Daane, A.H. (eds.), *The Rare Earths*, John Wiley, New York.
- [14]. Cannon, J.G. (1974) Rare earth elements and metals. In Considine, D.M. (ed.), *Chemical and Process Technology Encyclopedia*, pp. 961–969, McGraw Hill, New York.
- [15]. Gschneidner, Jr., K.A. and Daane, A.H. (1988) Physical metallurgy. In Gschneidner, Jr., K.A. and Eyring, L. (eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 11, pp. 409–484, North Holland, Amsterdam.
- [16]. Gschneidner, Jr., K.A., Beaudry, B.J. and Capellen, J. (1995) Rare earth metals. In *ASM Metals Handbook*, pp. 720–732, ASM International, Metals Park, OH.
- [17]. McGill, I. (1997) Rare earth metals. In Habashi, F. (ed.), *Handbook of Extractive Metallurgy*, Vol. III, pp. 1695–1741, Wiley-VCH, Weinheim.

- [18]. Garg, S.P., Venkataraman, M., Krishnamurthy, N. and Krishnan, R. (1996) *Phase Diagrams of Binary Tantalum Alloys*, pp. 173–189, Indian Institute of Metals, Calcutta.
- [19]. Gupta, C.K., Krishnamurthy, N., 2005. *Extractive Metallurgy of Rare Earths*, CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 1-83.
- [20]. Habermann, C.E. and Daane, A.H. (1961), *J. Chem. Phys.*, **41**: 2818.
- [21]. Pidgeon, L.M. and King, J.A. (1948), *Discuss. Faraday Soc.*, **4**: 197.
- [22]. Gschneidner, Jr., K.A. (1990), *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **11**: 216.
- [23]. Kremers, H.E. (1961) Rare earth metals. In Hampel, C.A. (ed.), *Rare Metals Handbook*, 2nd edn., pp. 393–417, Reinhold, New York.
- [24]. Spedding, F.H. and Daane, A.H. (1968) Metallurgy Division Research and Development Report IS-1900, Ames Laboratory, Springfield, VA.
- [25]. Goldschmidt, H.J. (1967) *Interstitial Alloys*, Plenum, New York.
- [26]. Dennison, D.H., Tschetter, M.J. and Gschneidner, Jr., K.A. (1966a), *J. Less Common Metals*, **10**: 108.
- [27]. Dennison, D.H., Tschetter, M.J. and Gschneidner, Jr., K.A. (1966b), *J. Less Common Metals*, **11**: 423.
- [28]. Moeller, T. (1967) Lanthanide elements. In Hampel, C.A. (ed.), *Encyclopedia of Chemical Elements*, pp. 338–349, Reinhold, New York.
- [29]. Greinacher, E. (1981) History of rare earth applications, rare earth market today: Overview. In Gschneidner, Jr., K.A. (ed.), *Industrial Applications of Rare Earth Elements*, pp. 3–18, ACS Symposium Series 164, American Chemical Society, Washington, DC.
- [30]. Luyckx, L.A. (1981) The rare earth metals in steel. In Gschneidner, Jr., K.A. (ed.), *Industrial Applications of Rare Earth Elements*, pp. 43–78, ACS Symposium Series 164, American Chemical Society, Washington, DC.
- [31]. Linebarger, H.F. and McCluhan, T.K. (1981) The role of rare earth elements in the production of nodular iron. In Gschneidner, Jr., K.A. (ed.), *Industrial Applications of Rare Earth Elements*, pp. 19–42, ACS Symposium Series 164, American Chemical Society, Washington, DC.
- [32]. Wauby, P.E. (1978), *Int. Met. Rev.*, **23** (2): 74.
- [33]. Davies, K.E. (1981) Industrial applications of pure rare earth metals and related alloys. In Gschneidner, Jr., K.A. (ed.), *Industrial Applications of Rare Earth Elements*, pp. 165–175, ACS Symposium Series 164, American Chemical Society, Washington, DC.
- [34]. Kilbourn, B.T. (1988), *J. Metals*, **40** (5): 22.
- [35]. King, A. (2012) *Rare Earth Magnet R&D*, The Ames Laboratory, Alexandria, VA.
- [36]. Constantinides, S. (2012), *51st Annual Conference of Metallurgists*, Niagara Falls, Met. Soc. of CIM.
- [37]. Shaw, S., Constantinides, S. (2012), *8th International Rare Earths Conference*, Hong Kong.
- [38]. Kennard, F.L. (1981) Oxygen sensors. In Gschneidner, Jr., K.A. (ed.), *Industrial Applications of Rare Earth Elements*, pp. 251–263, ACS Symposium Series 164, American Chemical Society, Washington, DC.

- [39]. Molycorp, Inc. (1993) *A Lanthanide Lanthology*, Molycorp, Inc., Mountain Pass, CA.
- [40]. Peters, A.W. and Kim, G. (1981) Rare earths in noncracking catalysts. In Gschneidner, Jr., K.A. (ed.), *Industrial Applications of Rare Earth Elements*, pp. 117–131, ACS Symposium Series 164, American Chemical Society, Washington, DC.
- [41]. Goonan, T.G. (2011) *Rare Earth Elements—End Use and Recyclability*, Scientific Investigations Report 2011–5094, US Department of the Interior, US Geological Survey, Reston, Virginia.
- [42]. European Union (2020), European Commission, Study on the EU'S list of Critical Raw Materials. Final Report (2020). Publications Office of the European Union, Luxembourg, ISBN 978 92 76 21049 8, doi: 10.2873/11619.
- [43]. U.S. Geological Survey (2020), Rare Earths Data Sheet - Mineral commodity summaries 2020: U.S. Geological Survey, 200 p., <https://doi.org/10.3133/mcs2020>. ISBN 978-1-4113-4362-7.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

- [1]. Lucas, J., Lucas, P., Le Mercier, T., Rollat, A., and Davenport, W. (2014). *Rare Earths: Science, Technology, Production and Use*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/C2012-0-02577-X>.
- [2]. Constantinides, S. (2012), *51st Annual Conference of Metallurgists*, Niagara Falls, Met. Soc. of CIM.
- [3]. Okamoto, H. (2006) Fe-Nd Phase Diagram, ASM Alloy Phase Diagrams Center, P. Villars, H. Okamoto and K. Cenzual, <http://www1.asminternational.org/AsmEnterprise/APD>, ASM International, Materials Park, USA.
- [4]. Gupta, C.K., Krishnamurthy, N., (2005), *Extractive Metallurgy of Rare Earths*, CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 328–352.
- [5]. Constantinides, S., (2013). *52nd Annual Conference of Metallurgists*, Met Soc of CIM, Montreal.
- [6]. Wang, C., Liu, Y., He, H., Gao, F., Liu, L., Chang, S., Guo, J., Chang, L., Ouyang, Y., (2013), *J. Rare Earths*, **31** (4): 405.
- [7]. Barin, I., (1993) *Thermochemical Data of Pure Substances*. VCH Publishers, New York.
- [8]. Dent, P.C., (2012a), *J. Appl. Phys.*, **111**: 1.
- [9]. Dent, P., 2012b. Rare earth permanent magnet supply chain and technology advances overview. In: *Rare Earths*. Met Soc of CIM, Montreal, QC, pp. 309–316.
- [10]. Edwards, J.W., Johnston, H.L., Blackburn, P.E., (1951), *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (1): 172.
- [11]. Davies, K.E. (1981) Industrial applications of pure rare earth metals and related alloys. In Gschneidner, Jr., K.A. (ed.), *Industrial Applications of Rare Earth Elements*, pp. 165–175, ACS Symposium Series 164, American Chemical Society, Washington, DC.
- [12]. Gupta, C.K., Krishnamurthy, N., (2013), *Miner. Metall. Proc.*, **30** (1): 38.
- [13]. Habermann, C.E., Daane, A.H., (1964), *J. Chem. Phys.*, **41**, 2818.

[14]. Shin-Etsu, (2012), Manufacturing process/sintering process. Tokyo. Retrieved on August 14, 2013 from, <http://www.shinetsu-rare-earth-magnet.jp/e/masspro/>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

- [1]. Welton, T. (1999), *Chem. Rev.*, **99**: 2071
- [2]. Chiappe, C. and Pieraccini, D. (2005), *J. Phys. Org. Chem.*, **18**: 275.
- [3]. Abbott, A.P. and McKenzie, K.J. (2006), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**: 4265.
- [4]. Xu, W. and Angell, C.A. (2003), *Science*, **302**: 422.
- [5]. Billard, I., Mekki, S., Gaillard, C., Hesemann, P., Moutiers, G., Mariet, C., Labet, A., and Buenzli, J.G. (2004), *Eur. J. Inorg. Chem.*, **6**: 1190.
- [6]. Jarosik, A., Krajewski, S.R., Lewandowski, A., and Radzinski, P. (2006), *J. Mol. Liq.*, **123**: 43.
- [7]. Widegren, J.A., Saurer, E.M., Marsh, K.N., and Magee, J.W. (2005), *J. Chem. Thermodyn.*, **37**: 569.
- [8]. Abbott, A.P., Harris, R.C., and Ryder, K.S. (2007), *J. Phys. Chem. B*, **111**: 4910.
- [9]. Yoshizawa, M., Xu, W., and Angell, C.A. (2003), *J. Am. Chem. Soc.*, **125**: 15411.
- [10]. Walden, P. (1914), *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)*, 1800.
- [11]. Hurley, F.H. and Wier, T.P. (1951), *J. Electrochem. Soc.*, **98**: 203.
- [12]. Hurley, F.H. and Wier, T.P. (1951), *J. Electrochem. Soc.*, **98**: 207.
- [13]. Wier, T.P. and Hurley, F.H., *US Patent*, 2446349.
- [14]. Wier, T.P., *US Patent*, 2446350.
- [15]. Hurley, F.H., *US Patent*, 2446331.
- [16]. Gale, R.J., Gilbert, B., and Osteryoung, R.A. (1978), *Inorg. Chem.*, **17**: 2728.
- [17]. Robinson, J. and Osteryoung, R.A. (1979), *J. Am. Chem. Soc.*, **101**: 323.
- [18]. Gale, R.J. and Osteryoung, R.A. (1979), *Inorg. Chem.*, **17**: 1603.
- [19]. Wilkes, J.S., Levisky, J.A., Wilson, R.A., and Hussey, C.L. (1982), *Inorg. Chem.*, **21**: 1263.
- [20]. Fannin, A.A. Jr., Floreani, D.A., King, L.A., Landers, J.S., Piersma, B.J., Stech, D.J., Vaughn, R.L., Wilkes, J.S., and Williams, J.L. (1984), *J. Phys. Chem.*, **88**: 2614.
- [21]. Wasserscheid, P. and Welton, T. (2003), *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Verlag GmbH.
- [22]. Endres, F. and Zein El Abedin, S. (2006), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**: 2101.
- [23]. Zein El-Abedin, S. and Endres, F. (2002), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**: 1640.
- [24]. Ohno, H. (2005) *Electrochemical aspects of ionic liquids*. Wiley, New Jersey, ISBN 978-0-471-64851-2
- [25]. Endres, F., Abbott, A.P., Mcfarlane D.R. (2008) *Electrodeposition from ionic liquids*, 1st edn. Wiley, Weinheim, pp 47-81
- [26]. Moustafa, E.M., Zein El Abedin, S., Shkurankov, A., Zschippang, E., Saad, A.Y., Bund, A., and Endres, F. (2007), *J. Phys. Chem. B*, **111**: 4693.
- [27]. Gale, R.J. and Osteryoung, R.A. (1980), *Electrochim. Acta*, **25**: 1527.

- [28]. Nanjundiah, C., McDevitt, S.F., and Koch, V.R. (1997), *J. Electrochem. Soc.*, **144**: 3392.
- [29]. Nanjundiah, C., Goldman, J.L., McDevitt, S.F., and Koch, V.R. (1997), *Proc. Electrochem. Soc.*, **96-25**: 301.
- [30]. Baldelli, S. (2005), *J. Phys. Chem. B*, **27**: 109.
- [31]. Rivera-Rubero, S. and Baldelli, S. (2004), *J. Phys. Chem. B*, **108**: 15133.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

- [1]. Li, G., Tong, Y., Liu, G. (2004), *J. Electroanal. Chem.*, **562**: 223.
- [2]. Li, G., Tong, Y., Wang, Y., Liu, G. (2003), *Electrochim. Acta*, **48**: 4061.
- [3]. Stefanov, P., Stoychev, D., Valov, I., Kakanakova-Georgieva, A., Marinova, Ts. (2000), *Mater. Chem. Phys.*, **65**: 222.
- [4]. Martinot, L., Lopes, L., Marien, J., Jerome, C. (2002), *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **253**: 407.
- [5]. Aurbach, D., Gofer, Y., Chusid, O., Eshel, H. (2007), *Electrochim. Acta*, **52**: 2097.
- [6]. Kamada, K., Mukai, M., Matsumoto, Y. (2002), *Electrochim. Acta*, **47**: 3309.
- [7]. Kamada, K., Mukai, M., Matsumoto Y. (2004), *Electrochim. Acta*, **49**: 321.
- [8]. Liu, P., Du, Y.P., Yang, Q.Q., Li, G.R., Tong, Y.X. (2006), *Electrochim. Acta*, **51**: 710.
- [9]. Liu, P., Yang, Q., Tong, Y., Yang Y. (2000), *Electrochim. Acta*, **45**: 2147.
- [10]. Shua, M.F., Wub, T.H., Yang, C.C. (2007), *J. Magn. Magn. Mater.*, **310**: 2486.
- [11]. Kapralova, I.G., Perelygin, Yu.P., Semchenko, T.K. (2003), *Russ. J. Appl. Chem.*, **76**: 1524.
- [12]. Heo, P., Ichino, R., Okido, M. (2006), *Electrochim. Acta*, **51**: 6325.
- [13]. Lade, S.J., Lokhande, C.D. (1997), *Mater. Chem. Phys.*, **49**: 160.
- [14]. Shavkunov, S.P., Strugova, T.L. (2003), *Russ. J. Electrochem.*, **39**: 642.
- [15]. Zhao, Y., VanderNoot, T.J. (1997), *Electrochim. Acta*, **42**: 3.
- [16]. Legrand, L., Tranchant, A., Messina, R. (1996), *Electrochim. Acta*, **41**: 2715.
- [17]. Jiang, T., Chollier Brym, M.J., Dube, G., Lasia, A., Brisard, G.M. (2007), *Surf. Coat. Technol.*, **201**: 6309.
- [18]. D. Yuan, G. Liu, Y. Tong, (2002), *J. Electroanal. Chem.*, **536**: 123.
- [19]. NuLi, Y., Yang, J., Wang, P. (2006), *Appl. Surf. Sci.*, **252**: 8086.
- [20]. Amir, N., Vestfrid, Y., O. Chusid, Gofer, Y., Aurbach, D. (2007), *J. Power Sources*, **174**: 1234.
- [21]. NuLi, Y., Yang, J., Wu, R. (2005), *Electrochem. Commun.*, **7**: 1105.
- [22]. Giridhar, P., Venkatesan, K.A., Srinivasan, T.G., Vasudeva Rao, P.R. (2007), *Electrochim. Acta*, **52**: 3006.
- [23]. Legeai, S., Diliberto, S., Stein, N., Boulanger, C., J. Estager, Papaiconomou, N., Draye, M. (2008), *Electrochem. Commun.*, **10**: 1661.
- [24]. Mukhopadhyay, I., Aravinda, C.L., Borisso, D., Freyland W. (2005), *Electrochim. Acta*, **50**: 1275.
- [25]. Pradhan, D., Reddy, R.G. (2009) *Electrochim. Acta*, **54**: 1874.

- [26]. Zein El Abedin, S., Welz-Biermann, U., Endres, F. (2005), *Electrochem. Commun.*, **7**: 941.
- [27]. Arnould, C., Delhalle, J., Mekhalif, Z. (2008), *Electrochim. Acta*, **53**: 5632.
- [28]. Borisenko, N., Ispas, A., Zschippang, E., Liu, Q., Zein El Abedin, S., Bund, A., Endres, F. (2009), *Electrochim. Acta*, **54**: 1519.
- [29]. Deng, M.J., Chen, P.Y., Sun, I.W. (2007), *Electrochim. Acta*, **53**: 1931.
- [30]. Chen, P.Y., Hussey, C.L. (2007), *Electrochim. Acta*, **52**: 1857.
- [31]. Mann, O., Freyland, W., Raz, O., Ein-Eli, Y. (2008), *Chem. Phys. Lett.*, **460**: 178.
- [32]. Raz, O., (2009), *Electrochim. Acta*, doi:10.1016/j.electacta.2009.01.012.
- [33]. Jayakumar, M., Venkatesan, K.A., Srinivasan, T.G. (2008), *Electrochim. Acta*, **53**: 2794.
- [34]. Aravinda, C.L., Burger, B., Freyland, W. (2003), *Electrochim. Acta*, **48**: 3053.
- [35]. Chen, P.Y., Sun, I.W. (2001), *Electrochim. Acta*, **46**: 1169.
- [36]. Koura, N., Endo, T., Idemoto, Y. J. (1996), *Non-Cryst. Solid*, **205–207**: 650.
- [37]. Ali, M., Nishikata, A., Tsuru, T. (1997), *Electrochim. Acta*, **42**: 1819.
- [38]. Yang, P., An, M., Su, C., Wang, F. (2008), *Electrochim. Acta*, **54**: 763.
- [39]. Bando, Y., Katayama, Y., Miura, T. (2007), *Electrochim. Acta*, **53**: 87.
- [40]. Tai, C.C., Su, F.Y., Sun, I.W. (2005), *Electrochim. Acta*, **50**: 5504.
- [41] Yu, P., Yan, J., Zhang, J., Mao, L. (2007), *Electrochem. Commun.*, **9**: 1139.
- [42] Huang, J.F. Sun, I.W. (2004), *Electrochim. Acta*, **49**: 3251.
- [43]. Hsiu, S.I., Tai, C.C., Sun, I.W. (2006), *Electrochim. Acta*, **51**: 2607.
- [44]. Gou, S.P., Sun, I.W. (2008), *Electrochim. Acta*, **53**: 2538.
- [45]. Deng, M.J., Sun, I.W., Chen, P.Y., Chang, J.-K., Tsai, W.-T. (2008), *Electrochim. Acta*, **53**: 5812.
- [46]. Kazeminezhad, I., Barnes, A.C., Holbrey, J.D., Seddon, K.R., Schwarzacher, W. (2007) *Appl. Phys. A*, **86**: 373.
- [47]. Bhatt, A.I., Bond, A.M. (2008), *J. Electroanal. Chem.*, **619–620**: 1.
- [48]. Dobbs, W., Suisse, J.M., Douce, L., Welter, R. (2006), *Angew. Chem.*, **118**: 4285.
- [49]. Zein El Abedin, S., Saad, A.Y., Farag, H.K., Borisenko, N., Liu, Q.X., Endres, F. (2007), *Electrochim. Acta*, **52**: 2746.
- [50]. Bakkar, A., Neubert, V. (2007), *Electrochem. Commun.*, **9**: 2428.
- [51]. Hsiu, S.I., Huang, J.F., Sun, I.W., Yuan, C.H., Shiea, J. (2002), *Electrochim. Acta*, **47**: 4367.
- [52]. Wang, J.G., Tang, J., Fu, Y.C., Wei, Y.M., Chen, Z.B., Mao, B.W. (2007), *Electrochem. Commun.*, **9**: 633.
- [53]. Abbott, A.P., Capper, G., McKenzie, K.J., Ryder, K.S. (2007), *J. Electroanal. Chem.*, 599 288.
- [54]. Mann, O., Freyland, W. (2007), *Electrochim. Acta*, **53**: 518.
- [55]. Lin, Y.F., Sun, I.W. (1999), *Electrochim. Acta*, **44**: 2771.

- [56]. Koura, N., Suzuki, Y., Idemoto, Y., Kato, T., Matsumoto, F. (2003) *Surf. Coat. Technol.*, **169–170**: 120.
- [57]. Hsiu, S.I., Sun, I.W. (2004), *J. Appl. Electrochem.*, **34**: 1057.
- [58]. Zein El Abedin, S., Moustafa, E.M., Hempelmann, R., Natter, H., Endres, F. (2005), *Electrochem. Commun.*, **7**: 1111.
- [59]. Chang, J.K., Chen, S.Y., Tsai, W.T., Deng, M.J., Sun, I.W. (2007), *Electrochem. Commun.*, **9**: 1602.
- [60]. Jiang, T., Chollier Brym, M.J., Dube, G., Lasia, A., Brisard, G.M. (2006), *Surf. Coat. Technol.*, **201**: 1.
- [61]. Liu, Q.X., Zein El Abedin, S., Endres, F. (2006) *Surf. Coat. Technol.*, **201**: 1352.
- [62]. Jiang, T., Chollier Brym, M.J., Dube, G., Lasia, A., Brisard, G.M. (2006), *Surf. Coat. Technol.*, **201**: 10.
- [63]. Aravinda, C.L., Burger, B., Freyland, W. (2007), *Chem. Phys. Lett.*, **434**: 271.
- [64]. Kamavaram, V., Mantha, D., Reddy, R.G. (2005), *Electrochim. Acta*, **50**: 3286.
- [65]. Zein El Abedin, S., Moustafa, E.M., Hempelmann, R., Natter, H., Endres, F., (2006), *Chem. Phys. Chem.*, **7**: 1535.
- [66]. Abbott, A.P., Eardley, C.A., Farley, N.R.S., Griffith, G.A., Pratt, A. (2001), *J. Appl. Electrochem.*, **31**: 1345.
- [67]. Caporali, S., Fossati, A., Lavacchi, A., Perissi, I., Tolstogouzov, A., Bardi, U. (2008) *Corr. Sci.*, **50**: 534.
- [68]. Yue, G., Lu, X., Zhu, Y., Zhang, X., Zhang, S., (2009) *Chem. Eng. J.*, **147**: 79.
- [69]. Tsuda, T., Hussey, Ch.L. (2008) *Thin Solid Films* **516**: 6220.
- [70]. Deng, M.J., Yu Chen, P., Leong, T.I., Sun, I.W., Chang, J.K., Tsai, W.T. (2008), *Electrochem. Commun.*, **10**: 213.
- [71]. Zhao, Y., Van der Noot, T.J. (1997), *Electrochim. Acta*, **42**: 1639.
- [72]. Jackson, J.E., Olson, D.L., Mishra, B., Lasseigne-Jackson, A.N. (2007), *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**: 3789.
- [73]. Tachikawa, N., Serizawa, N., Katayama, Y., Miura, T., (2008), *Electrochim. Acta*, **53**: 6530.
- [74]. Yang, M.H., Sun, I.W. (2003), *J. Appl. Electrochem.*, **33**: 1077.
- [75]. Pan, G.B., Freyland, W. (2007), *Electrochim. Acta*, **52**: 7254.
- [76]. Fung, Y.S., Zhang, W.B. (1997), *J. Appl. Electrochem.*, **27**: 857.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

- [1]. Ohno, H. (2005) *Electrochemical aspects of ionic liquids*, Wiley, New Jersey.
- [2]. Tsuda, T., Hussey, C.L. (2009) Electrochemistry of room-temperature ionic liquids and melts. In: White RE (ed) *Modern aspects of Electrochemistry*, No 45, Springer, New York, pp 63-174.
- [3]. Bockris, J.O., Reddy, A. (2002) *Modern Electrochemistry Ionics*, Kluwer Academic Publishers, New York, pp 601-654.

- [4]. Ohno, H. (2008) Physical properties of ionic liquids. In: Endres, F., Abbott, A.P., Mcfarlane, D.R., (ed) *Electrodeposition from ionic liquids*, 1st edn. Wiley, Weinheim, pp 47-81.
- [5]. Tsuda, T., Hussey, C.L. (2007) Electrochemical applications of room temperature ionic liquids. *Electrochem Soc Interface*, Spring 42-49.
- [6]. Tian, G., Li J., Hua, Y. (2010), *Trans Nonferrous Met Soc China*, **20**: 513.
- [7]. Park, J., Jung, Y., Kusumah, P., Lee, J., Kwon, K., Kyoung Lee C. (2014), *Int J Mol Sci*, **15**: 15320.
- [8]. Zoski, C.G. (2007), *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier, Amsterdam.
- [9]. Cui, Y., Hua, Y., Lin, Y. (2010), *J. Chongqing Univ: Eng Ed*, **9(4)**: 167.
- [10]. Glukhov, L.M., Greish, A.A., Kustov, L.M. (2010), *Russ J Phys Chem A*, **84(1)**: 104.
- [11]. Bhatt, A.I., May, I., Volkovich, V.A., Collison, D., Helliwell, M., Polovov, I.B., Lewin, R.G. (2005), *Inorg. Chem.*, **44**: 4934.
- [12]. Kurachi, A., Matsumiya, M., Tsunashima, K., Kodama, S., (2012), *J. Appl. Electrochem.*, **42**: 961.
- [13]. Kondo, H., Matsumiya, M., Tsunashima, K., Kodama, S., (2012), *Electrochim. Acta*, **66**: 313.
- [14]. Matsumiya, M., Suda, S., Tsunashima, K., Sugiya M., Kishioka S., Matsuura, H., (2008), *J. Electroanal. Chem.* **622(2)**: 129.
- [15]. Legeai, S., Diliberto, S., Stein, N., Boulanger, C., Estager, J, Papaiconomou, N., Draye, M. (2008), *Electrochem. Commun.*, **10(11)**, 1661.
- [16]. Yamagata, M., Katayama, Y., Miura, T. (2006), *Electrochem. Soc.* **153(1)**: E5.
- [17]. Hussey, C.L., Chou, L.H. (2014), *Inorg. Chem.*, **53**: 5750.
- [18]. Bhatt, A.I., May, I., Volkovich, V.A., Collison, D., Helliwell, M., Polovov, I.B., Lewin, R.G., (2005), *Inorg. Chem.*, **44**: 4934.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

- [1]. European Union: European Commission, Study on the review of the list of critical raw materials. Critical Raw Materials Factsheets. Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2017; pp.403-411, ISBN 978 92 79 72119 9.
- [2]. Rahman, M.A., Slemon, G.R. (1985) *IEEE Trans. Magn.*, **21**: 1712.
- [3]. Le Mercier, T., (2015) Applications of Rare Earth Luminescent Materials. In *Rare Earths, Science, Technology, Production and Use*, 1st ed., Lucas, J., Lucas, P., Le Mercier, T., Rollat, A., Davenport, W.; Elsevier: Amsterdam, Netherlands,; pp. 281-317.
- [4]. Davenport, W., (2015) Metallothermic Rare Earth Metal Reduction. In *Rare Earths, Science, Technology, Production and Use*, 1st ed., Lucas, J., Lucas, P., Le Mercier, T., Rollat, A., Davenport, W., Elsevier: Amsterdam, Netherlands, pp. 109-122.
- [5]. Firdaus, M., Rhamdhani, M.A., Durandet, Y., Rankin, W.J., McGregor, K. (2016), *J. Sustain. Metall.*, **2**: 276.
- [6]. Miao, Y.W., Horng, J.S., Hoh, Y.C. (1989) The International Symposium on Production and Electrolysis of Light Metals, Toronto, Canada.

- [7]. Vogel, H., Friedrich, B., (2018) An estimation of PFC emission by rare earth electrolysis, Martin, O.; The Minerals, Metals & Materials Series, Springer: Cham, Switzerland, pp. 1507-1516, 978-3-319-72283-2.
- [8]. Krishnamurthy, N., Gupta, C.K. (2001), *Min. Proc. Ext. Met. Rev.*, **22**: 477.
- [9]. Krishnamurthy, N., Gupta, C.K., (2005) *Extractive Metallurgy of Rare Earths*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, USA, pp. 333-442.
- [10]. Keller, R. (1998), *Electrochem. Soc. Proc.*, **97-28**: 143.
- [11]. Chiappe, C., Malvaldi, M., Melai B., Fantini S., Bardi, U., Caporali S. (2009), *Green Chem.*, **12**: 77.
- [12]. Brenner, A. (1959), *Electrochem. Soc.* **106**: 2.
- [13]. Eiden, P., Liu, Q., Zein El Abedin, S., Endres, F., Krossing, I. (2009), *Chem. Eur. J.*, **15**:3426.
- [14]. Rocher, N.M., Izgorodina, E.I., Rüther, Forsyth, M., McFarlane, D.R., Rodopoulos, T., Horne, M.D., Bond, A.M. (2009), *Chem. Eur. J.* **15**: 3435.
- [15]. Sasaya, N., Matsumiya, M., Tsunashima, K. (2015), *Polyhedron*, **85**: 888.
- [16]. Otaa, H., Matsumiya, M., Sasayaa, N., Nishihatab, K., (2016), *Electrochim. Acta*, **222**: 20.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

- [1]. Konings, R.J.M., Kovács A. (2003), Thermodynamic Properties of the Lanthanide(III) Halides. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 1st ed.; Gschneidner, K.A., Jr ; Bünzli, J.-C.G.; Pecharsky, V.K., Elsevier Science B.V.: Amsterdam, The Netherlands, Vol. 33, pp 147-248, 0 444 51323 33.
- [2]. Reynolds, W.L., Silesky, H.S. (1960), *J. Chem. Eng. Data*, **5(3)**: 250.
- [3]. Reynolds, W.R., (1970), Dimethyl sulfoxide in inorganic chemistry. In *Progress in Inorganic Chemistry*, 1st ed., Lippard, S.J., Eds., Interscience: New York, USA, Vol. 12, pp. 3-21.
- [4]. Mercer, A., Trotter, J. (1975), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **23**: 2480.
- [5]. Meek, D.W., Straub, D.K., Drago, R.S. (1960), *J. Am. Chem. Soc.*, **82 (23)**: 6013.
- [6]. Maxfield, M., Eckhardt, H., Iqbal, Z., Reidinger, F., Baughman, R.M. (1989), *Appl. Phys. Lett.*, **54 (19)**: 1932-1933.
- [7]. Kolthoff, I.M., Reddy, T.B., (1961), *J. Electrochem. Soc.* **108**: 980.
- [8]. Simka, W., Puszczuk, D., Nawrat, G. (2009), *Electrochim. Acta*, **54**: 5307.
- [9]. Handley, T. H., Cooper, J. (1969), *Anal. Chem.*, **41**: 381.
- [10]. Li, G., Tong Y., Liu G. (2004), *Mater. Lett.* , **58**: 3839.
- [11]. Yuan, D., Liu, G., Tong, Y. (2002), *J. Electroanal. Chem.*, **536**: 123.
- [12]. Li., G., Tong, Y., Wang, Y., Liu, G. (2003), *Electrochim. Acta*, **48**: 4061.
- [13]. Giordano, M.C., Bazan, J.C., Arvia, A.J. (1966), *Electrochim. Acta*, **11**: 741.
- [14]. Giridhar, P., Venkatesan, K. A., Subramaniam, S., Srinivasan, T. G., Vasudeva Rao, P. R. (2006), *Radiochim. Acta* **94**: 415.

- [15]. Litaïem, Y., Dhahbi, M. (2012), *J. Mol. Liq.*, **169**: 54.
- [16]. Otaa, H., Matsumiya, M., Sasayaa, N., Nishihatab, K. (2016), *Electrochim. Acta*, **222**: 20.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

- [1]. Neikov, O. D., Naboychenko, S., Mourachova, I. B., Gopienko, V. G., Frishberg, I. V., Lotsko, D. V. (2009), *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders Technologies and Applications*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp 524-531.
- [2]. Venkateswarlu, K., Das, S.K., Chakraborty, M. and Murty, B. S. (2003), *Mater.Sci.Eng. A* **351**: 237.
- [3]. Geiselman, D., (1962). *J. Less Common Metals*, **4**: 362.
- [4]. Wang, W., Pranolo, Y., Cheng, C. Y. (2011), *Hydrometallurgy* **108**: 100.
- [5]. Kononov, A., Kuznetsov, S., Polyakov E. (1995), *J. Alloys Compd.* **218**: 173.
- [6]. Peiro, L. T., Mendez, G. V. (2013), *JOM*, **65**: 10, DOI: 10.1007/s11837-013-0719-8.
- [7]. Castrillejo, Y., Vega, A., Vega, M., Hernández, P., Rodriguez, J.A., Barrado, E. (2014), *Electrochim. Acta* **118**: 58.
- [8]. Martin, J., Champion, D., Levason, W., Pugh D., Reid, G. (2016), *New J. Chem.*, **40**: 7181.
- [9]. Guo, G., Chen, Y., Li, Y. (1988), *JOM*, **40**: 28.
- [10]. Wakui, Y., Matsunaga, H., Suzuki, T. M. (1989), *Anal. Sci.*, **5**: 189.
- [11]. Yang, X., Gu, Z., Wang, D. (1995), *J. Membr. Sci.*, **106**: 131.
- [12]. Liu, D., Lei, W., Li, Y., Ma, Y., Hao, J., Chen, X., Jin, Y., Liu, D., Yu, S., Cui, Q., Zou, G. (2009) *Inorg. Chem.*, **48**: 8251.
- [13]. Ubaldini, A., Carnasciali, M.M., (2008), *J. Alloys Compd.* **454**: 374.
- [14]. Biesinger, M.C., Lau, L.W.M., Gerson, A.R., Smart, R.St.C. (2010), *Appl. Surf. Sci.*, **257**: 887.