**ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ
ΤΩΝ ΤΗΓΜΕΝΩΝ ΑΛΑΤΩΝ ΤΟΥ ΝΕΟΔΥΜΙΟΥ**

Διδακτορική Διατριβή υποβληθείσα στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών
του Πανεπιστημίου Πατρών υπό την

Ευανθία Στεφανιδάκη

Για την απόκτηση του τίτλου της Διδάκτορος
του Πανεπιστημίου Πατρών

Πάτρα, 2006

ευχαριστίες

Ξεκινώντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο καθηγητή μου Χρίστο Κοντογιάννη για την καθοδήγηση και τη βοήθειά του καθώς και για την ευκαιρία που μου έδωσε να ταξιδέψω σε πολλές χώρες στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος.

Ευχαριστώ επίσης τον καθηγητή Γεώργιο Παπαθεοδώρου για τη δική του συμβολή σε αυτή τη διατριβή.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ τον καθηγητή Terje Østvold ο οποίος με «υιοθέτησε» και με βοήθησε πολύ εκεί όπου δε φαινόταν καμία λύση στην πορεία του διδακτορικού.

Επίσης, ιδιαίτερα ευχαριστώ τον καθηγητή Γεώργιο Κηπουρό για όλη τη βοήθειά του και για τις γνώσεις που μου παρείχε κάθε φορά που είχα μια απορία παρόλο που ο χρόνος του ήταν πολύτιμος.

Ευχαριστώ την Γεωργία Ζήση και τον Θανάση Χρυσανθόπουλο για τη φιλία τους, την υποστήριξή τους και τη βοήθειά τους σε τεχνικά θέματα του εργαστηρίου αλλά και γιατί μου έδωσαν την ευκαιρία να γίνω νονά.

Ευχαριστώ την Ιωάννα Γιακουμέλου για την τόσο όμορφη συνεργασία που είχαμε ως συγκατοικοί στο ίδιο γραφείο, την ιδιαίτερη φιλία της και τη βοήθειά της κάθε φορά που κάτι δεν πήγαινε καλά στο εργαστήριο και έπρεπε να επισκευαστούν διάφορες συσκευές. Δεν ήταν λίγες αυτές οι φορές!...

Ευχαριστώ την Heidi Mediaas, τον Aasmund Vik και τον Alexander Skar για τη βοήθειά τους και την υποστήριξή τους κατά τη διαμονή μου στο Trondheim της Νορβηγίας.

Ευχαριστώ τον Preben Randhol για την υπομονή του, την ακούραστη βοήθειά του και την υποστήριξή του κατά τη διάρκεια του διδακτορικού.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ τον αδερφό μου Μιχάλη Στεφανιδάκη για όλη τη βοήθειά του σε θέματα υπολογιστών και γιατί κάθε φορά που χρειαζόμουν ένα μεταφορικό μέσο ήταν αμέσως διαθέσιμος.

Τελειώνοντας, δεν πρέπει να παραλείψω και εκείνους που έμμεσα βοήθησαν, με το δικό τους τρόπο. Πρώτα απ'όλους, τους γονείς μου για την υποστήριξή τους, ψυχική και οικονομική. Έπειτα, τους sensei Γιώργο Κατσέλη και Σπύρο Φλώρο, γιατί μέσω της εξάχρονης εξάσκησης στις πολεμικές τέχνες με βοήθησαν να αποκτήσω καλύτερη υγεία και να είμαι πιο δυνατή κατά τη διάρκεια των πολυήμερων (συνήθως αποτυχημένων) πειραμάτων. Τέλος, την κυρία Σοφία Πατούχα γιατί χάρη σε αυτήν ανακάλυψα τη μαγεία της ζωγραφικής τα τελευταία τέσσερα χρόνια του διδακτορικού.

Ιούλιος 2006

*Στις δύο οικογένειές μου,
Αυτήν από πάντα και αυτήν που έρχεται...*

*«Η γνώση θα σου δώσει δύναμη
αλλά μόνο ο χαρακτήρας θα σε κάνει σεβαστό»*

Κινέζικο ρητό

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι μέχρι σήμερα μέθοδοι παραγωγής του νεοδυμίου είναι αποδοτικές αλλά όχι βέλτιστες. Η κλασική μέθοδος παραγωγής του νεοδυμίου από αναγωγή του NdF_3 με Ca είναι δαπανηρή. Το ίδιο ισχύει και για τη νεώτερη διαδικασία παραγωγής νεοδυμίου (αρχές της δεκαετίας του 80) από αναγωγή του Nd_2O_3 με Ca ή Na .

Η ηλεκτρόλυση του NdCl_3 σε τήγμα χλωριούχων αλάτων είναι μια πιο οικονομική λύση αλλά αντιμετωπίζει πολλά προβλήματα. Τα χλωριούχα άλατα είναι ιδιαίτερα υγροσκοπικά και ένα σημαντικό ποσοστό του παραγόμενου νεοδυμίου διαλύεται στον ηλεκτρολύτη μειώνοντας την απόδοση της διεργασίας.

Πριν από τη δεκαετία του 80, είχε προταθεί ως αποδοτικότερη λύση η ηλεκτρολυτική μέθοδος παραγωγής του νεοδυμίου από φθοριούχα τήγματα $\text{NdF}_3\text{-MF}_x$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Ba}, \text{Ca}$) τα οποία περιείχαν Nd_2O_3 . Η μέθοδος αυτή υπερερούσε γιατί το παραγόμενο νεοδύμιο δε διαλυόταν τόσο έντονα στο τήγμα φθοριδίων. Ωστόσο, παρουσιάστηκε ένα βασικό μειονέκτημα: το Nd_2O_3 διαλυόταν δύσκολα στον ηλεκτρολύτη. Το πρόβλημα αυτό ήταν αιτία για να μη συνεχιστεί η έρευνα.

Σε αυτή τη διδακτορική διατριβή επανεξετάστηκε η δυνατότητα χρησιμοποίησης τήγματος $\text{NdF}_3\text{-LiF-Nd}_2\text{O}_3$ για παραγωγή Nd .

Στο πρώτο μέρος της διδακτορικής διατριβής διερευνήθηκε με περισσότερη ακρίβεια η διαλυτότητα του Nd_2O_3 σε τήγματα $\text{NdF}_3\text{-LiF}$ και $\text{NdF}_3\text{-LiF-MgF}_2$. Η συγκέντρωση των τηγμάτων και η θερμοκρασία μεταβλήθηκε για τη συλλογή περισσότερων πληροφοριών για το σύστημα. Έτσι, προσδιορίστηκε η διαλυτότητα του Nd_2O_3 σε τήγματα $\text{NdF}_3\text{-LiF}$ (NdF_3 : 15, 23.1, 30 mol%) και σε θερμοκρασιακή περιοχή 750-900°C. Βρέθηκε ότι η διαλυτότητα του οξειδίου ήταν περιορισμένη (μέγιστη τιμή: 1.6 %κ.β. για NdF_3 : 30 mol% και $T=900^\circ\text{C}$). Η διαλυτότητα του οξειδίου δεν επηρεάστηκε αισθητά από την προσθήκη MgF_2 (μέγιστη συγκέντρωση προστιθέμενου MgF_2 : 11.16 mol%). Τα αποτελέσματα της διαλυτότητας χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της ενθαλπίας διάλυσης του οξειδίου στο τήγμα.

Στο δεύτερο μέρος της εργασίας διερευνήθηκε ο ηλεκτροχημικός μηχανισμός της εναπόθεσης του Nd , μέσω κυκλικής βολταμμετρίας, με τελικό σκοπό την παραγωγή κραμάτων Mg-Nd . Κατά την ηλεκτροχημική μελέτη χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρολύτης LiF με προσθήκη ξεχωριστά ή ταυτόχρονα NdF_3 και Nd_2O_3 . Το ηλεκτρόδιο εργασίας

ήταν γραφίτης ή W ενώ το βοηθητικό και το αναφοράς ήταν από γραφίτη. Παρατηρήθηκε ότι τα ιόντα Nd^{3+} ανάγονταν μέσω αντίδρασης ενός βήματος σε Nd^0 μόνο όταν NdF_3 βρισκόταν στον ηλεκτρολύτη. Η παρουσία του Nd_2O_3 προκαλούσε έκλυση CO_x υποδεικνύοντας ότι το Nd_2O_3 καταναλωνόταν κατά την παραγωγή του νεοδυμίου. Με βάση τα ηλεκτροχημικά δεδομένα προτάθηκε μηχανισμός για την ηλεκτροχημική παραγωγή του νεοδυμίου από τα παραπάνω συστήματα.

Στο τρίτο μέρος της διδακτορικής διατριβής πραγματοποιήθηκε μελέτη της ανοδικής αντίδρασης η οποία λαμβάνει μέρος ταυτόχρονα με την ηλεκτρολυτική εναπόθεση του νεοδυμίου. Προϊόν της ανοδικής αντίδρασης πρέπει να είναι ενώσεις CO_2/CO οι οποίες προέρχονται από την κατανάλωση του Nd_2O_3 και όχι ενώσεις C_xF_y οι οποίες προέρχονται από την κατανάλωση του NdF_3 . Τα αέρια C_xF_y έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής από το CO_2 στην ατμόσφαιρα και είναι ισχυρά αέρια θερμοκηπίου καθώς έχουν την ικανότητα να παγιδεύουν την υπέρυθη ακτινοβολία της Γης μέχρι και 9000 φορές περισσότερο από το CO_2 . Κατά την ηλεκτρολυτική μελέτη, το τήγμα αποτελείτο από $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ και το ηλεκτρόδιο στο οποίο εξετάστηκε η ανοδική αντίδραση ήταν από γραφίτη. Προσδιορίστηκε η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος, η μέγιστη ολική τάση και η μέγιστη υπέρταση ανόδου κατά τις οποίες μπορεί ένα σύστημα $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ να λειτουργεί παράγοντας νεοδύμιο χωρίς την έκλυση ενώσεων C_xF_y .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ

ΝΕΟΔΥΜΙΟ - ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΝΕΟΔΥΜΙΟΥ

1.1 Σπάνιες γαίες.....	3
1.2 Χρήσεις των σπανίων γαιών και μαγνητικές ιδιότητες.....	9
1.3 Νεοδύμιο, ιδιότητες και χρήσεις.....	11
1.4 Ιστορική αναδρομή στις μεθόδους παραγωγής σπανίων γαιών.....	12
1.4.1 Μεταλλοθερμική αναγωγή.....	12
1.4.2 Ηλεκτρόλυση σε τήγματα χλωριούχων αλάτων	14
1.4.3 Ηλεκτρόλυση σε τήγματα οξυφθοριούχων αλάτων	16
1.5 Παραγωγή νεοδυμίου.....	19
1.5.1 Μεταλλοθερμική μέθοδος, αναγωγή NdF_3 με ασβέστιο	19
1.5.2 Μέθοδος NEOCHEM, αναγωγή Nd_2O_3 με ασβέστιο ή νάτριο	20
1.5.3 Ηλεκτρολυτική μέθοδος παραγωγής νεοδυμίου σε τήγματα χλωριούχων αλάτων	23
1.5.4 Ηλεκτρολυτική μέθοδος παραγωγής νεοδυμίου σε τήγματα οξυφθοριούχων αλάτων	26
1.6 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των μεθόδων παραγωγής νεοδυμίου	28
1.7 Σκοπός της διδακτορικής διατριβής.....	31

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1 Τήγματα αλάτων	35
2.2 Θερμοδυναμική μελέτη.....	40
2.2.1 Εισαγωγικές έννοιες.....	40
2.2.2 Πρότυπες καταστάσεις αναφοράς.....	44
2.2.3 Μερικές θερμοδυναμικές ποσότητες	47
2.2.4 Διαλυτότητα	48
2.3 Ηλεκτροχημεία.....	49
2.3.1 Εισαγωγικές έννοιες.....	49
2.3.2 Ηλεκτρόδια αναφοράς στα τήγματα αλάτων	50
2.3.3 Κυκλική βολταμμογραφία	54
2.3.4 Βολταμμετρία Απογύμνωσης (stripping voltammetry).....	62

2.4 Ηλεκτρόλυση	65
2.4.1 Εισαγωγικές έννοιες.....	65
2.4.2 Θεωρητικό δυναμικό διάσπασης.....	67
2.4.3 Ισοζύγιο δυναμικού.....	72
2.4.4 Ανοδικό φαινόμενο, κρίσιμο δυναμικό και αντιμετώπιση του φαινομένου	76

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Χημικές ουσίες.....	83
3.1.1 Καθαρισμός και παρασκευή χημικών ουσιών	83
3.1.2 Θάλαμος αδρανούς ατμόσφαιρας	87
3.2 Πειράματα μέτρησης της διαλυτότητας Nd_2O_3	88
3.2.1 Πειραματική διάταξη	88
3.2.2 Πειραματική διεργασία- Ένα τυπικό πείραμα	91
3.2.3 Δειγματοληψία	93
3.2.4 Παρασκευή δειγμάτων για τη μέτρηση της διαλυτότητας του οξειδίου	97
3.2.5 Μέτρηση της διαλυτότητας του οξειδίου. Συσκευή ανίχνευσης οξυγόνου LECO	97
3.3 Ηλεκτροχημική μελέτη τηγμάτων νεοδυμίου	103
3.3.1 Πειραματική διάταξη	103
3.3.2 Γραμμή αδρανούς αερίου και γραμμή κενού.....	109
3.3.3 Πειραματική διεργασία- Ένα τυπικό πείραμα	112
3.4 Μελέτη ανοδικού φαινομένου - Πειράματα ηλεκτρόλυσης	118
3.4.1 Πειραματική διάταξη	118
3.4.2 Πειραματική διαδικασία – Ένα τυπικό πείραμα	125

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ Nd_2O_3

4.1 Βιβλιογραφική ανασκόπηση για τη διαλυτότητα του Nd_2O_3 σε τήγματα φθοριούχων αλάτων	133
---	-----

4.2 Διάγραμμα φάσεων και συγκεντρώσεις για τα πειράματα διαλυτότητας.....	133
Ανάλυση αποτελεσμάτων διαλυτότητας του Nd_2O_3	
4.3 Συγκέντρωση προϋπάρχοντος οξειδίου στο τήγμα.....	135
4.4 Επίτευξη ισορροπίας.....	136
4.5 Διαλυτότητα του Nd_2O_3 σε τήγματα LiF-NdF_3	138
4.6 Προστιθέμενο Nd_2O_3 πριν τον κορεσμό	140
4.7 Προσθήκη MgF_2 σε κορεσμένα με Nd_2O_3 τήγματα $\text{NdF}_3\text{-LiF}$	142
4.8 Σχηματιζόμενα σύμπλοκα.....	144
4.9 Θερμοδυναμική μελέτη του συστήματος. Υπολογισμός της ενθαλπίας διάλυσης του Nd_2O_3	145
4.10 Σχολιασμός αποτελεσμάτων	151

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΓΜΑΤΩΝ ΦΘΟΡΙΟΥΧΩΝ ΑΛΑΤΩΝ ΝΕΟΔΥΜΙΟΥ

5.1 Βιβλιογραφική ανασκόπηση για την ηλεκτροχημεία σε τήγματα φθοριούχων αλάτων	155
5.2 Συγκεντρώσεις μιγμάτων για τα πειράματα κυκλικής βολταμμογραφίας	160
Ανάλυση αποτελεσμάτων ηλεκτροχημικής μελέτης τηγμάτων φθοριούχων αλάτων και φθοριούχου νεοδυμίου	
5.3 Πρώτο Μέρος Πειραμάτων.....	161
5.3.1 Πείραμα A1- Ηλεκτρολύτης LiF	161
5.3.2 Πείραμα A2- Ηλεκτρολύτης LiF-NdF_3	166
5.3.3 Πείραμα A3- Ηλεκτρολύτης $\text{LiF-Nd}_2\text{O}_3$	171
5.3.4 Ανάλυση XRF	176
5.4 Δεύτερο Μέρος Πειραμάτων	177
5.4.1 Πείραμα B1- Ηλεκτρολύτης LiF	177
5.4.2 Πείραμα B2- Ηλεκτρολύτης LiF-NdF_3	179
5.4.3 Πείραμα B3- Ηλεκτρολύτης $\text{LiF-Nd}_2\text{O}_3$	186
5.4.4 Πείραμα B4- Ηλεκτρολύτης $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$	191
5.5 Προτεινόμενος μηχανισμός ηλεκτροχημικής εναπόθεσης Nd	192
5.6 Σχολιασμός αποτελεσμάτων	194

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΤΗΓΜΑΤΩΝ ΦΘΟΡΙΟΥΧΩΝ ΑΛΑΤΩΝ ΝΕΟΔΥΜΙΟΥ

6.1 Βιβλιογραφική ανασκόπηση για την ηλεκτρόλυση οξειδίου του νεοδυμίου	197
6.1.1 Σύσταση αερίων της ανόδου	198
6.1.2 Ηλεκτρόλυση Nd_2O_3 - Παρατηρήσεις και προβλήματα	200
6.2 Συγκεντρώσεις μιγμάτων για τα πειράματα ηλεκτρόλυσης.....	207
Ανάλυση αποτελεσμάτων ηλεκτρόλυσης τηγμάτων φθοριούχων αλάτων	
6.3 Υπολογισμός της περιεκτικότητας του ηλεκτρολύτη σε Nd_2O_3	208
6.4 Μετρήσεις πυκνότητας ρεύματος, ολικής τάσης και υπέρτασης ανόδου	210
6.5 Διάλυση οξειδίου – απαιτούμενος χρόνος για να πραγματοποιηθεί. Μεταβολή της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος με τον χρόνο.....	215
6.6 Μηχανική των αντιδράσεων της ανόδου και ανοδικό φαινόμενο	220
6.7 Μεταβολή της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος με τη θερμοκρασία.....	221
6.8 Μεταβολή της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος με την προσθήκη οξειδίου .	223
6.9 Κρίσιμες τιμές πυκνότητας ρεύματος, ολικού δυναμικού και υπέρτασης ανόδου	227
6.10 Κατανάλωση οξειδίου	230
6.11 Διάλυση παραγόμενου νεοδυμίου στο τήγμα	232
6.12 Πρότυπο θεωρητικό δυναμικό διάσπασης (decomposition potential).....	234
6.13 Έκλυση αερίων CO_2/CO	237
6.14 Υπολογισμός πειραματικού δυναμικού διάσπασης (decomposition potential)	238
6.15 Σφάλματα μετρήσεων, πειραματικό σφάλμα και παρατηρήσεις	241
6.16 Σχολιασμός αποτελεσμάτων	245

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

7.1 Διαλυτότητα του Nd_2O_3 σε τήγματα LiF-NdF_3 και $\text{LiF-NdF}_3\text{-MgF}_2$	249
7.2 Ηλεκτροχημεία τηγμάτων $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$	250
7.3 Ηλεκτρόλυση Nd_2O_3 σε ευτηκτική σύσταση LiF-NdF_3	252

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Επίδραση του χλωρίου στο όζον..... 255

Το Φαινόμενο του Θερμοκηπίου 257

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Διεργασία παραγωγής αλουμινίου, Hall-Héroult

Πιθανά σχηματιζόμενα σύμπλοκα ιόντα..... 262

Ανοδικές αντιδράσεις..... 263

Καθοδικές αντιδράσεις..... 264

Διάλυση και ρυθμός διάλυσης της αλουμίνας 265

Ισοζύγιο ενέργειας, απόδοση ενέργειας και απώλειες θερμότητας 268

Διαλυτότητα του παραγόμενου αλουμινίου στον ηλεκτρολύτη 271

Προστιθέμενες (βελτιωτικές) ουσίες στον ηλεκτρολύτη και δράση αυτών 274

Πως μπορεί να ελεγχθεί η αντίδραση μεταξύ παραγόμενου Al και CO₂ 278

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

Προγράμματα ανακρυστάλλωσης και αφύγρανσης..... 282

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ

Καθαρότητα χημικών ουσιών 287

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε

Ηλεκτρόδιο αναφοράς- Ανεπιτυχείς προσπάθειες κατασκευής του 288

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΣΤ

Υπολογισμοί και μετατροπές της διαλυτότητας του Nd₂O₃ 291

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ζ

Κατανάλωση Nd₂O₃ και παραγωγή Nd 296

Διάλυση παραγόμενου Nd στο τήγμα..... 301

Υπολογισμός πρότυπων θεωρητικών δυναμικών διάσπασης, E^o 302

Βιβλιογραφικές αναφορές..... 303

Βιογραφικό σημείωμα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ ΝΕΟΔΥΜΙΟ - ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΝΕΟΔΥΜΙΟΥ

Το νεοδύμιο ανήκει στην ομάδα των σπανίων γαιών. Στο κεφάλαιο αυτό θα αναφερθούν οι ιδιότητες και οι τομείς στους οποίους βρίσκουν εφαρμογή οι σπάνιες γαίες και ειδικότερα το νεοδύμιο. Στη συνέχεια, θα παρουσιαστούν οι μέθοδοι με τις οποίες έχουν παρασκευαστεί μέχρι σήμερα οι σπάνιες γαίες και αναλυτικότερα, το νεοδύμιο. Ποια μέθοδος είναι αποδοτικότερη και απαιτεί λιγότερο κόστος λειτουργίας; Υπάρχει βέλτιστη μέθοδος; Θα μπορούσε μια καινούργια μέθοδος παραγωγής νεοδυμίου ή κράματος νεοδυμίου να βρει εφαρμογή στη βιομηχανία; Τα παραπάνω ερωτήματα βρίσκουν απάντηση στο τελευταίο μέρος του κεφαλαίου όπου όλες οι μέθοδοι παραγωγής νεοδυμίου παρουσιάζονται συγκριτικά.

1.1 Σπάνιες γαίες

Οι σπάνιες γαίες απαρτίζονται από το σκάνδιο (Sc, $Z = 21$), το ύτριο (Y, $Z = 39$), και τα 15 στοιχεία της σειράς των λανθανιδών, από το λανθάνιο (La, $Z = 57$) έως το λουτέτιο (Lu, $Z = 71$)¹. Η ονομασία «γαίες» είχε αποδοθεί στα οξείδια των παραπάνω στοιχείων λόγω της γαιώδους τους μορφής, ο δε χαρακτηρισμός «σπάνιες» γαίες οφειλόταν στην αρχική αντίληψη ότι τα οξείδια αυτά ήταν ιδιαίτερα σπάνια. Στην πραγματικότητα, οι σπάνιες γαίες απαντώνται σε σχετικά μεγάλη αφθονία. Για παράδειγμα, το δημήτριο (Ce, $Z=58$) το οποίο είναι και το πιο κοινό στοιχείο των σπανίων γαιών, απαντάται σε συγκρίσιμη αναλογία με τον κασσίτερο και σε τριπλάσια σχεδόν αναλογία με αυτή του μολύβδου στο φλοιό της Γης. Επίσης, το θούλιο (Tm, $Z=69$), ως το σπανιότερο της σειράς (με εξαίρεση το προμήθιο, Pm $Z=61$, το οποίο παράγεται μόνο τεχνητός), είναι αφθονότερο από τον άργυρο, τον χρυσό και το κάδμιο (2,3).

Οι σπάνιες γαίες δεν απαντώνται στη φύση με τη στοιχειακή τους μορφή, ούτε στα ορυκτά ως μεμονωμένα στοιχεία, αλλά συναντώνται πάντα ως μίγματα ενώσεων. Έτσι, οι σπάνιες γαίες σχηματίζουν ορυκτά με αμέταλλα στοιχεία. Περισσότερα από 200 ορυκτά με βάση τις σπάνιες γαίες έχουν αναγνωριστεί αλλά μόνο μερικά από αυτά, όπως ο Μοναζίτης ², ο Βασταισίτης ³, ο Ξενοτίμης ⁴ και ο Λοπαρίτης ⁵

¹ Η ορολογία «σπάνιες γαίες» πολλές φορές αποδίδεται μόνο στις λανθανίδες αλλά σύμφωνα με τον ορισμό της International Union of Pure and Applied Chemistry (1960), οι σπάνιες γαίες περιλαμβάνουν εκτός από τις λανθανίδες, το ύτριο και το σκάνδιο (1). Συνήθως οι λανθανίδες ταξινομούνται σε τρεις ομάδες: στις ελαφριές (από το La έως το Nd), στις μεσαίες (από το Sm έως το Dy) και στις βαριές (από το Ho έως το Lu) (2).

² Η ονομασία Μοναζίτης (Monazite) ετυμολογικά προέρχεται από το ελληνικό ρήμα «μονάζω». Ονομάστηκε έτσι λόγω των απομονωμένων κρυστάλλων του και της σπανιότητάς του όταν ανακαλύφθηκε. Διακρίνεται σε τέσσερα είδη, τον Μοναζίτη – (Ce): $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th})\text{PO}_4$, τον Μοναζίτη-(La): $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd})\text{PO}_4$, τον Μοναζίτη-(Nd): $(\text{Nd}, \text{Ce}, \text{La})(\text{P}, \text{Si})\text{PO}_4$ και τον Μοναζίτη-(Sm): SmPO_4 . Ο Μοναζίτης ήταν η κύρια πηγή για ανάκτηση των σπανίων γαιών μέχρι το 1965 όταν αντικαταστάθηκε από τον Βασταισίτη (4).

³ Το όνομα του Βασταισίτη (Bastnasite) προέρχεται από τα ορυχεία Bastnäs της Σουηδίας. Ο Βασταισίτης διακρίνεται σε Βασταισίτη-(Ce): $\text{Ce}(\text{CO}_3)\text{F}$, Βασταισίτη-(La): $\text{La}(\text{CO}_3)\text{F}$ και σε Βασταισίτη-(Y): $\text{Y}(\text{CO}_3)\text{F}$. Ο Βασταισίτης το 1992 αποτέλεσε το 65% της παγκόσμιας παραγωγής σπανίων γαιών (2,4).

χρησιμοποιούνται σε βιομηχανική κλίμακα για την εξαγωγή (διαχωρισμό, ανάκτηση) των σπανίων γαιών. Στο **Σχήμα 1.1** παρουσιάζεται η σχετική περιεκτικότητα των τριών βασικών ορυκτών, Μοναζίτη, Βασταισίτη και Ξενοτίμη σε λανθανίδες (5).

Σχήμα 1.1: Σχετική περιεκτικότητα των Μοναζίτη, Βασταισίτη και Ξενοτίμη σε σπάνιες γαίες (5).

Κύρια πηγή ανάκτησης βαρέων λανθανιδών ¹ και υτρίου είναι ο Ξενοτίμης (5). Η Κίνα διαθέτει το μεγαλύτερο ποσοστό των παγκοσμίων αποθεμάτων σπανίων γαιών (>75%) όπως φαίνεται στον **Πίνακα 1.1** (2,3). Στην περιοχή Bayan Obo της εσωτερικής Μογγολίας, Βασταισίτης και Μοναζίτης συνυπάρχουν σε σιδηρομεταλλεύματα με αναλογία 70/30 επί του συνολικού ποσοστού σπανίων γαιών. Το 1995 τα αποθέματα του Bayan Obo διέθεταν περίπου 36 εκατομμύρια τόνους οξειδίων των σπανίων γαιών (2).

Οι πρώτες σπάνιες γαίες με τη μορφή μιγμάτων σε ορυκτά ανακαλύφθηκαν το 1787 από τον Arrhenius στην πόλη Ytterby της Σουηδίας αλλά ο πρώτος διαχωρισμός στοιχειακής σπάνιας γαίας έγινε 40 χρόνια αργότερα, το 1827, όταν ο

⁴ Ο Ξενοτίμης, Xenotime-(Y): YPO_4 , οφείλει το όνομά του στις ελληνικές λέξεις «ξένος» και «τιμή» από το ρήμα «τιμώ». Περιέχει περίπου 60% κ.β. Y_2O_3 αλλά και άλλα οξείδια σπανίων γαιών σε μικρή σύσταση (4).

⁵ Το όνομα του Λοπαρίτη [Loparite-(Ce): $(Ce, Na, Ca)_2(Ti, Nb)_2O_6$] προέρχεται από τους «Lopar», τους Λάπωνες της χερσονήσου Kola της Ρωσίας, καθώς το ορυκτό αυτό απαντάται σε αφθονία σε αυτό το μέρος (4).

G.G. Mosander παρήγαγε μεταλλικό δημήτριο με αναγωγή CeCl_3 με κάλιο. Το προϊόν περιείχε υψηλό ποσοστό προσμείξεων (1,6).

Πίνακας 1.1: Παγκόσμια αποθέματα σπανίων γαιών (2)

Χώρα	Ποσότητα, $\text{t} \times 10^3$	Κατανομή, %
ΗΠΑ	6471	13.6
Αυστραλία	754	1.6
Ινδία	1939	4.1
Νότιος Αφρική	987	2.1
Κίνα	36000	75.6
Άλλες	1463	3.1
Σύνολο	47614	100

Η ομάδα των λανθανιδών παρουσιάζει την ίδια ηλεκτρονιακή διαμόρφωση στην εξώτατη στιβάδα $6s^2$, ενώ έχει διαφορετική διαμόρφωση στην εσωτερική $4f$ υποστιβάδα. Στον **Πίνακα 1.2** παρουσιάζεται η ηλεκτρονιακή δομή των υψηλότερων ενεργειακά στιβάδων των λανθανιδών (7), του υτρίου και του σκανδίου (8). Επίσης, δίνονται και οι συνήθεις βαθμοί οξείδωσης (oxidation states) των λανθανιδών (7). Το ύτριο, το σκάνδιο και το λανθάνιο αποτελούν τα πρώτα στοιχεία της πρώτης, δεύτερης και τρίτης σειράς, αντίστοιχα, των στοιχείων μεταπτώσεως όπου το πρόσθετο ηλεκτρόνιο εισάγεται σε εσωτερικό τροχιακό d. Οι λανθανίδες δημήτριο έως λουτέτιο συμπληρώνουν την εσωτερική υποστιβάδα $4f$ αυξανόμενου του ατομικού αριθμού και γι αυτό το λανθάνιο το οποίο δεν έχει $4f$ ηλεκτρόνια, θεωρείται πολλές φορές ότι δεν ανήκει στις λανθανίδες (7).

Η +3 οξειδωτική κατάσταση είναι χαρακτηριστική των λανθανιδών τόσο σε στερεές ενώσεις όσο και σε υδατικά ή άλλα διαλύματα (**Πίνακας 1.2**). Ωστόσο, δεν αποκλείεται ο σχηματισμός σταθερών δισθενών (Eu^{2+}) και τετρασθενών (Ce^{4+}) ιόντων (7).

Οι χημικές ιδιότητες των τρισθενών λανθανιδών παρουσιάζουν ομοιότητες λόγω της παρόμοιας ηλεκτρονιακής δομής των ιόντων, αλλά και διαφορές λόγω της λανθανικής συστολής (lanthanide contraction). Το αποτέλεσμα του φαινομένου αυτού είναι η βραδεία αλλά αισθητή μείωση της ατομικής ακτίνας των λανθανιδών

επειδή τα ηλεκτρόνια τα οποία προστίθενται σταδιακά στην υποστιβάδα 4f θωρακίζουν τα 6s ηλεκτρόνια από την έλξη του αυξανόμενου πυρηνικού φορτίου (8). Το ύτριο και το σκάνδιο παρουσιάζουν επίσης ομοιότητες με τις χημικές ιδιότητες των λανθανιδών. Το ύτριο, συγκεκριμένα, παρουσιάζει περισσότερες χημικές ομοιότητες με τις βαριές λανθανίδες (5). Οι μεταξύ των σπανίων γαιών κοινές χημικές ιδιότητες, παρουσιάζουν ένα μόνο μειονέκτημα, ότι καθιστούν δύσκολο το διαχωρισμό και τον καθαρισμό των σπανίων γαιών (9).

Πίνακας 1.2: Ηλεκτρονική δομή των σπανίων γαιών και των ιόντων τους (7). Η δομή του υτρίου και σκανδίου είναι από την αναφορά (8)

Στοιχείο	Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση υψηλότερων ενεργειακά στιβάδων και χαρακτηριστικές οξειδωτικές βαθμίδες (X = άτομο αλογόνου)			
	0	+2	+3	+4
La	5d ¹ 6s ²		4f ⁰ (La ³⁺)	
Ce	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ² (CeCl ₂)	4f ¹ (Ce ³⁺)	4f ⁰ (CeO ₂ , CeF ₄ , Ce ⁴⁺)
Pr	4f ³ 6s ²		4f ² (Pr ³⁺)	4f ¹ (PrO ₂ , PrF ₄ , K ₂ PrF ₆)
Nd	4f ⁴ 6s ²	4f ⁴ (NdI ₂)	4f ³ (Nd ³⁺)	4f ² (Cs ₃ NdF ₇)
Pm	4f ⁵ 6s ²		4f ⁴ (Pm ³⁺)	
Sm	4f ⁶ 6s ²	4f ⁶ (SmX ₂ , SmO)	4f ⁵ (Sm ³⁺)	
Eu	4f ⁷ 6s ²	4f ⁷ (Eu ²⁺)	4f ⁶ (Eu ³⁺)	
Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²		4f ⁷ (Gd ³⁺)	
Tb	4f ⁹ 6s ²		4f ⁸ (Tb ³⁺)	4f ⁷ (TbO ₂ , TbF ₄ , Cs ₃ TbF ₇)
Dy	4f ¹⁰ 6s ²		4f ⁹ (Dy ³⁺)	4f ⁸ (Cs ₃ DyF ₇)
Ho	4f ¹¹ 6s ²		4f ¹⁰ (Ho ³⁺)	
Er	4f ¹² 6s ²		4f ¹¹ (Er ³⁺)	
Tm	4f ¹³ 6s ²	4f ¹³ (TmI ₂)	4f ¹² (Tm ³⁺)	
Yb	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴ (YbX ₂ , Yb ²⁺)	4f ¹³ (Yb ³⁺)	
Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²		4f ¹⁴ (Lu ³⁺)	
Sc	3d ¹ 4s ²		[Ar] (Sc ³⁺)	
Y	4d ¹ 5s ²		[Kr] (Y ³⁺)	

Γενικότερα, οι σπάνιες γαίες είναι ισχυρά οξέα και συνδυάζονται τόσο με ισχυρές όσο και με ασθενείς βάσεις. Τα χλωριούχα, βρωμιούχα άλατά τους και νιτρίδιά τους είναι διαλυτά στο νερό σε αντίθεση με τα οξείδια, φθοριούχα, θειούχα, ανθρακικά και φωσφορικά τα οποία είναι αδιάλυτα στο νερό.

Οι μεταλλικές σπάνιες γαίες έχουν μεγάλη τάση ένωσης με οξυγόνο, θείο, άζωτο, άνθρακα, πυρίτιο, βόριο, φώσφορο και υδρογόνο σε υψηλές θερμοκρασίες

σχηματίζοντας σταθερές ενώσεις. Συγκεκριμένα, λόγω της ισχυρής έλξης του οξυγόνου και του θείου από τις σπάνιες γαίες, οι τελευταίες χρησιμοποιούνται ευρέως στη μεταλλουργία. Για παράδειγμα, το μικτό μέταλλο ή mischmetal ⁶, χρησιμοποιείται για την αποξείδωση και αποθείωση του χάλυβα. Το οξυγόνο και το θείο είναι επιζήμια στις ιδιότητες του χάλυβα ή του χυτοσιδήρου (2,7). Η κινούσα δύναμη για την πραγματοποίηση της αντίδρασης οξείδωσης είναι η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού των οξειδίων. Τα οξείδια των σπανίων γαιών και του υτρίου διαθέτουν τις μεγαλύτερες (αρνητικές) τιμές ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού από όλα τα υπόλοιπα οξείδια όπως φαίνεται στο **Σχήμα 1.2** (5,12). Παρόμοια θερμοδυναμική σταθερότητα παρουσιάζεται και στην περίπτωση των θειούχων ενώσεων και εφόσον πολλά περιβάλλοντα περιέχουν οξυγόνο και θείο, η δράση των δύο στοιχείων μελετάται ταυτόχρονα. Στον **Πίνακα 1.3** καταγράφονται οι χρήσεις των σπανίων γαιών στη μεταλλουργία με βάση την ιδιότητά τους να δεσμεύουν οξυγόνο και θείο (5).

Σε θερμοκρασία δωματίου και παρουσία υγρασίας, οι ελαφριές λανθανίδες (La-Nd) αντιδρούν με το οξυγόνο σχετικά γρήγορα σε αντίθεση με τις μεσαίες και βαριές λανθανίδες (Sm-Lu) (7). Ο ρυθμός οξείδωσης των λανθανιδών είναι μεγαλύτερος όταν ισχύουν οι παρακάτω παράμετροι (12):

- όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό προσμείξεων όπως C, Fe, Ca, Zn, Ga, Ge κλπ.
- όσο μεγαλύτερη είναι η σχετική υγρασία
- όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία
- όσο μικρότερος είναι ο ατομικός αριθμός του στοιχείου.

Οι σπάνιες γαίες σχηματίζουν κράματα με τα περισσότερα μέταλλα. Η σύζευξη αυτή τις καθιστά πυρφόρες ⁷. Η ιδιότητα του πυρφορισμού των σπανίων γαιών, κυρίως του δημητρίου, οδήγησε στην εφεύρεση του τσακμακιού (2).

⁶ Το mischmetal ή μικτό μέταλλο έχει την εξής σύσταση: 51-53% Ce, 22-25% La, 15-17% Nd, 3-4% Pr, 2-3% Sm, 3% Tb, 3% Y και 5% Fe (10). Το μικτό μέταλλο έγινε εξαιρετικά δημοφιλές λόγω της χρήσης του στις τσακμακόπετρες. Στη δεκαετία του 80 χρησιμοποιήθηκε ως προσθετικό συστατικό στον χάλυβα για την παρασκευή υψηλής αντοχής κράματος το οποίο ήταν κατάλληλο για την κατασκευή αγωγών πετρελαίου και αερίου σε αρκτικά περιβάλλοντα (11).

⁷ Πυρφόρος ή πυροφόρος ονομάζεται μία ουσία η οποία έχει την ιδιότητα να αναφλέγεται αυθόρμητα κατά την παραμονή της στον αέρα σε θερμοκρασία δωματίου χωρίς να υποβάλλεται προηγουμένως σε θέρμανση, τριβή ή κρούση (13). Πολλές πυρφόρες ουσίες αντιδρούν απότομα (βίαια) με νερό, υψηλή υγρασία και μπορούν ακόμα και να αναφλεχθούν.

Σχήμα 1.2: Πρότυπες ελεύθερες ενέργειες σχηματισμού, ΔG° , οξειδίων των σπανίων γαιών και άλλων ενώσεων (12)

Πίνακας 1.3: Μεταλλουργικές εφαρμογές με βάση την τάση ένωσης των σπανίων γαιών με οξυγόνο και θείο (5)

Στοιχείο	Εφαρμογές
Δημήτριο	Πυρφόρα κράματα, ταχείας στερεοποίησης κράματα αλουμινίου, υπερκράματα
Έρβιο	Ταχείας στερεοποίησης κράματα τιτανίου
Λανθάνιο	Υπερκράματα
Μικτό μέταλλο	Χυτοσίδηρος, επεξεργασία κραμάτων χάλυβα
Ύτριο	Κράματα ανθεκτικά στην οξείδωση, μηχανικά κραματοποιημένα υπερκράματα

Οι σπάνιες γαίες παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στα σημεία τήξης τους (το λουτέτιο έχει σημείο τήξης 1663°C ενώ το λανθάνιο έχει σημείο τήξης 920°C) όπως και στην τάση ατμών τους. Οι τάσεις ατμών του υττερβίου, Yb Z=70, και του ευρωπίου, Eu Z=63, στους 1000°C είναι κατά εκατομμύρια φορές μεγαλύτερες από εκείνες του λανθανίου και του δημητρίου (3,12).

Η χαρακτηριστική ηλεκτρονιακή δομή των λανθανιδών αποδίδει σημαντικές μαγνητικές ιδιότητες στα στοιχεία αυτά. Οι ιδιότητες αυτές θα εξεταστούν στο επόμενο κεφάλαιο.

1.2 Χρήσεις των σπανίων γαιών και μαγνητικές ιδιότητες

Μία πλήρης αναφορά στους τομείς στους οποίους οι σπάνιες γαίες βρίσκουν εφαρμογή παρουσιάζεται στον **Πίνακα 1.4** (6).

Ένας πρόσφατα εξελιγμένος τομέας αφορά στην κατασκευή μόνιμων μαγνητών με κύρια συστατικά τις σπάνιες γαίες. Το 1935 ανακαλύφθηκε η ιδιότητα του σιδηρομαγνητισμού (ferromagnetism) στο γαδολίνιο (Gd, Z=64) ενώ το 1937 ανακαλύφθηκε η υπεραγωγιμότητα (superconductivity) του λανθανίου (1). Το 1961 (First Rare Earth Research Conference) παρατηρήθηκαν οι μαγνητικές ιδιότητες των λανθανιδών Ho, Er, Tm, Yb και Lu (1). Οι σπάνιες γαίες διαθέτουν μαγνητικές ιδιότητες σε χαμηλές θερμοκρασίες. Οι σταθερές οι οποίες χαρακτηρίζουν αυτές τις ιδιότητες (magnetocrystalline anisotropy constants) είναι από 10 έως και 100 φορές μεγαλύτερες από αυτές άλλων στοιχείων. Ο απόλυτος μαγνητικός κορεσμός (absolute saturation magnetization) είναι μεγαλύτερος στις σπάνιες γαίες απ' ότι στον σίδηρο. Τα ιόντα La^{3+} , Lu^{3+} και Y^{3+} είναι διαμαγνητικά (diamagnetic) λόγω της απουσίας ασύζευκτων ηλεκτρονίων στην εξωτερική τους στιβάδα (**Πίνακας 1.2**). Τα υπόλοιπα ιόντα σπανίων γαιών λόγω των ασύζευκτων 4f ηλεκτρονίων είναι παραμαγνητικά (paramagnetic) και προσδίδουν παραμαγνητικές ιδιότητες τόσο στις στερεές ενώσεις τους όσο και στα διαλύματά τους (7). Το γαδολίνιο διαθέτει τη μεγαλύτερη θερμοκρασία Curie, $T_c = 292.7^\circ\text{C}$, πάνω από την οποία χάνει τις μόνιμες μαγνητικές του ιδιότητες. Για να αυξηθεί η θερμοκρασία Curie, οι σπάνιες γαίες αναμιγνύονται με στοιχεία τα οποία έχουν μεγαλύτερες θερμοκρασίες Curie (higher ordering temperatures), όπως τα στοιχεία μεταπτώσεως σίδηρος, κοβάλτιο ή ψευδάργυρος. Με τον τρόπο αυτό μπορούν να σχηματιστούν ισχυροί μαγνήτες (2).

Πίνακας 1.4: Χρήσεις και εφαρμογές των σπανίων γαιών σε διάφορους τομείς (6).

Τομέας	Εφαρμογές
Μεταλλουργία	Μαγνήσιο, χάλυβας, μέσο κραματοποίησης στον σίδηρο, υπερκράματα, πυρφόρα κράματα, τσακμακόπετρες, καθαρά μέταλλα για έρευνα, αντοχή στη διάβρωση, πολεμικός εξοπλισμός
Υαλικά	Υλικά στίλβωσης, αποχρωματοποιητές, χρωστικά, διορθωτές χρώματος, για ενισχυτές διάθλασης, σταθεροποιητές ακτινοβολίας, για απορρόφηση φωτός, οπτικές ίνες
Κεραμικά	Χρωστικές για υαλώσεις, προστατευτικά γυαλιά όρασης, πυρίμαχα για υψηλές θερμοκρασίες, μηχανές εσωτερικής καύσης, υποκατάστατα μετάλλων, επιστρώματα και σταθεροποιητές
Φωτισμός	Φωσφορικά (έγχρωμη τηλεόραση, οθόνες), λάμπες ατμών υδραργύρου, λαμπτήρες τόξου άνθρακα, αέριοι μανδύες, τριχρωματικές φωσφορικές λάμπες
Ηλεκτρονικά	Πυκνωτές, κάθοδοι, ηλεκτρόδια, ημιαγωγοί, θερμίστορες, GGG για μνήμη υπολογιστών, YAG σε λέιζερς, YIG σε συστήματα καθοδήγησης πυραύλων
Χημικά	Καταλύτες, φαρμακευτικά προϊόντα, επεξεργασία νερού, χημικές διεργασίες και αναλύσεις, λιπάσματα, απορρόφηση και κατακράτηση υγρασίας
Μαγνήτες	Ηλεκτρικοί κινητήρες, εναλλακτήρες, γεννήτριες, εκκινητήρες δίσκων υπολογιστών, επιταχυντές πρωτονίων, εκτυπωτές, μεγάφωνα, ακουστικά
Πυρηνικά	Ράβδοι ελέγχου πυρηνικών αντιδραστήρων, ανιχνευτές και μετρητές, επαναεπεξεργασία καυσίμων, θωράκιση
Άλλες εφαρμογές	Κοσμήματα, στεγνωτικά βαφών και μελανιών, υφάσματα, αποθήκευση ενέργειας υδρογόνου, φωτογραφία, θερμόμετρα, ψυκτικά, λίπανση

Το 1967 κατασκευάστηκαν βιομηχανικά οι μαγνήτες σαμαρίου-κοβαλτίου (SmCo_5 ή $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$) οι οποίοι είχαν $T_c = 700^\circ\text{C}$, ήταν μόνιμοι και απέδιδαν ενέργεια 160 kJm^{-3} , σε αντίθεση με έναν κοινό σιδηρομαγνήτη ο οποίος απέδιδε ενέργεια 32 kJm^{-3} (2). Οι ισχυροί και μικροί σε όγκο καινούργιοι μαγνήτες έδωσαν ώθηση στη βιομηχανία μικροηλεκτρονικών κατασκευών. Σε αυτούς οφείλεται και η λειτουργία των μικρών ακουστικών των περιφημών Walkman τα οποία εμφανίστηκαν στις αρχές της δεκαετίας του 80 (1,2). Μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του '70 οι μαγνήτες SmCo_5 ήταν οι ισχυρότεροι ενεργειακά αλλά το Sm ήταν μια ακριβή πρώτη ύλη. Στα μέσα περίπου της δεκαετίας του '80, μετά την προσθήκη βορίου το οποίο προκαλεί μικροκρυσταλλικότητα (14), κατασκευάστηκαν οι ακόμα πιο ισχυροί μαγνήτες νεοδυμίου-σιδήρου-βορίου ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). Οι μαγνήτες αυτοί ήταν εξίσου μόνιμοι και απέδιδαν ενέργεια $>320 \text{ kJm}^{-3}$. Επιπλέον, χρησιμοποιούσαν φθηνότερες και περισσότερο κοινές πρώτες ύλες από αυτές του σαμαρίου και του κοβαλτίου (1, 2,15). Η αντικατάσταση του σαμαρίου από το νεοδύμιο μείωσε το κόστος των μαγνητών δεδομένου ότι τα κοιτάσματα νεοδυμίου, για παράδειγμα, ήταν το 1990 εννιά φορές περισσότερα από τα κοιτάσματα σαμαρίου (16). Οι μαγνήτες Nd-Fe-B παραμένουν ακόμα και σήμερα στην υψηλότερη βαθμίδα από άποψη απόδοσης ενέργειας.

1.3 Νεοδύμιο, ιδιότητες και χρήσεις

Το νεοδύμιο (Nd, $Z = 60$) είναι το τέταρτο στοιχείο της σειράς των λανθανιδών. Ετυμολογικά προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις «νέος» και «δίδυμος». Ονομάστηκε έτσι όταν το 1885 ο αυστριακός Carl Auer von Welsbach διαχώρισε το διδύμιο, το οποίο αρχικά θεωρούταν ως ένα ξεχωριστό χημικό στοιχείο, σε δύο στοιχεία: το νεοδύμιο και το πρασεοδύμιο (Pr, $Z=59$, «πρασαῖος» δηλαδή πράσινος, λόγω του χρώματος των αλάτων του και «δίδυμος»). Ο Welsbach παρασκεύασε με αμμώνιο τα νιτρικά άλατα του νεοδυμίου και του πρασεοδυμίου από πρώτη ύλη τη διδυμία (δηλαδή το μίγμα των οξειδίων του νεοδυμίου και του πρασεοδυμίου). Κατόπιν, διαχώρισε τα νιτρικά άλατα με επανειλημμένες ανακρυσταλλώσεις (17).

Το νεοδύμιο είναι τρίτο μετά το ύτριο και το δημήτριο κατά σειρά αφθονίας των σπανίων γαιών στον στερεό φλοιό της Γης με αντίστοιχες συγκεντρώσεις 24, 28 και 46 ppm. Στα πυριγενή πετρώματα (ηφαιστειακά, πλουτώνια -όπως γρανίτες- και φλεβικά) παρουσιάζεται σε διπλάσια σχεδόν αναλογία με αυτή του μολύβδου ενώ σε

μισή σε σχέση με αυτή του χαλκού. Το νεοδύμιο αποτελεί συστατικό του Μοναζίτη και του Βαστναϊσίτη (2,17).

Στη θερμοκρασία δωματίου το μεταλλικό νεοδύμιο απαντάται με το εξαγωνικό κρυσταλλικό σύστημα μεγίστης πυκνότητας (hexagonal close packed). Εμφανίζεται συνήθως τρισθενές στις ενώσεις του, χωρίς να αποκλείονται και οι περιπτώσεις δισθενών και τετρασθενών αλάτων του, **Πίνακας 1.2**. Τα κατιόντα Nd^{3+} είναι σταθερά στα υδατικά τους διαλύματα σε αντίθεση με τα Nd^{2+} (7,17).

Οι ισχυροί μαγνήτες Nd-Fe-B έδωσαν τη δυνατότητα στην αυτοκινητοβιομηχανία να χρησιμοποιεί κινητήρες μικρότερων διαστάσεων με μεγαλύτερη ροπή στρέψεως και συνεπώς, μεγαλύτερη αποδοτικότητα. Το νεοδύμιο, ως συστατικό του παραπάνω κράματος, είναι πολύ ενεργό και σχηματίζει σταθερές ενώσεις (18). Οι μαγνήτες νεοδυμίου-σιδήρου-βορίου βρίσκουν επίσης εφαρμογή σε οικιακές συσκευές, εργαλεία, μεγάφωνα, ακουστικά, σκληρούς δίσκους και CD drivers υπολογιστών. Το νεοδύμιο, εκτός από βασικό συστατικό των παραπάνω μαγνητών χρησιμοποιείται στην κατασκευή λυχνιών φθορισμού μακράς διάρκειας επειδή η ένωση NdPO_x παρουσιάζει φαινόμενα φθορισμού. Επίσης, χρησιμοποιείται στην υαλουργία για τον χρωματισμό του γυαλιού (το ακατέργαστο Nd_2O_3 εισάγεται στο γυαλί για να απορροφήσει την πράσινη απόχρωση που προσδίδουν σ' αυτό οι ενώσεις του δισθενούς σιδήρου) καθώς και στην κεραμική, για την κατασκευή σμάλτου. Το καθαρό οξείδιο του νεοδυμίου χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενός πορφυρού γυαλιού το οποίο μπορεί να αντικαταστήσει το ρουμπίνι στις διατάξεις των λέιζερ. Επίσης, επειδή το μίγμα νεοδυμίου και πρασεοδυμίου απορροφά τις επικίνδυνες για τα μάτια κίτρινες ακτινοβολίες D του φάσματος του νατρίου, χρησιμοποιείται στην κατασκευή προστατευτικών γυαλιών για τους υαλουργούς αλλά και για τους ηλεκτροσυγκολλητές (6,17).

1.4 Ιστορική αναδρομή στις μεθόδους παραγωγής σπανίων γαιών

1.4.1 Μεταλλοθερμική αναγωγή

Λόγω της δραστικότητάς τους οι σπάνιες γαίες δε μπορούν να παραχθούν σε μεταλλική μορφή σε υδατικά μέσα, έτσι είναι αναγκαστική η παραγωγή τους σε συνθήκες οι οποίες εξασφαλίζουν την απουσία οξυγόνου και υγρασίας.

Η παρασκευή μεταλλικού καλίου (K) το 1807 από τον Davey ήταν, ουσιαστικά, το πρώτο βήμα για την εφεύρεση της μεταλλοθερμικής μεθόδου, δηλαδή της

αναγωγής μιας χλωριούχου ή φθοριούχου σπάνιας γαίας από ένα ισχυρό αναγωγικό μέσο για την παραγωγή μετάλλου. Έχει αναγνωριστεί ότι το κάλιο είναι ένα από τα πιο κατάλληλα αναγωγικά μέσα δραστικών μετάλλων (12).

Όπως αναφέρθηκε στην **Παράγραφο 1.1**, η πρώτη απόπειρα αναγωγής CeCl_3 με κάλιο υπό διερχόμενο H_2 για την παραγωγή Ce, έγινε το 1827 από τον Mosander. Το προϊόν ήταν ουσιαστικά ένα μίγμα σπανίων γαιών παρά καθαρό Ce.

Περισσότερες προσπάθειες αναγωγής αλάτων των σπανίων γαιών από Na, Cs, ή άλλα μέταλλα έγιναν στη συνέχεια αλλά οι ερευνητές δεν είχαν τη δυνατότητα δημιουργίας προστατευτικής ατμόσφαιρας ή υψηλού κενού όταν ήταν απαραίτητο. Έτσι, το προϊόν είχε τη μορφή σκόνης αντί μετάλλου (12).

Το 1940 έγινε η πρώτη επιτυχής και ολοκληρωμένη μελέτη αναγωγής χλωριούχων αλάτων σπανίων γαιών μέσα σε σφραγισμένους αεροστεγούς σωλήνες γυαλιού (Klemm, Bommer). Το 1934 χρησιμοποιήθηκε ασβέστιο (Ca) ως αναγωγικό μέσο αλλά δεν ήταν εφικτή η 100% απομάκρυνσή του από το τελικό προϊόν. Ωστόσο, ακόμα και σήμερα η πιο συνηθισμένη διαδικασία παραγωγής μεταλλικών σπανίων γαιών είναι με αναγωγή του τρισθενούς φθοριούχου άλατος της αντίστοιχης σπάνιας γαίας από ασβέστιο (12). Η χρησιμοποίηση του τανταλίου (Ta), το οποίο δεν αντιδρά με τις σπάνιες γαίες, ως χωνευτήριο για τη συγκράτηση του τήγματος, αύξησε την καθαρότητα του τελικού προϊόντος έως και 99%. Οι σπάνιες γαίες Sm, Eu και Yb λόγω των πολύ υψηλών τάσεων ατμών τους, δε μπορούν να παραχθούν με την παραπάνω μέθοδο αλλά με αναγωγή των οξειδίων τους με λανθάνιο σε μεταλλική κατάσταση υπό κενό (12).

Με την παραγωγή Sm, η οποία ήταν και η πιο δύσκολη από τεχνικής άποψης, ολοκληρώθηκαν 126 χρόνια από την πρώτη απόπειρα για να παραχθούν όλες οι σπάνιες γαίες σε μεταλλική μορφή (12).

Ωστόσο, η μεταλλοθερμική μέθοδος δε μπορεί να είναι μια συνεχής διεργασία, χρησιμοποιεί ακριβές πρώτες ύλες, εγκαταστάσεις υψηλού κόστους κατασκευής και συντήρησης, ενώ το προϊόν δε μπορεί να απαλλαχθεί εντελώς από τις προσμείξεις ασβεστίου. Εναλλακτική λύση στο πρόβλημα της μη συνεχούς παραγωγής και των προσμείξεων Ca θα μπορούσε να είναι η ηλεκτρόλυση χλωριούχων αλάτων ή οξειδίων των σπανίων γαιών. Και σε αυτή την περίπτωση ο ηλεκτρολύτης δε μπορεί να είναι ένα υδατικό διάλυμα. Η εναπόθεση του μετάλλου γίνεται σε ηλεκτραρνητικότερα δυναμικά από αυτό της παραγωγής H_2 , επομένως το ενεργειακό παράθυρο μεταξύ έκλυσης H_2 και O_2 είναι δεσμευτικό στα υδατικά διαλύματα (9). Σε

αυτή την περίπτωση, ο ηλεκτρολύτης πρέπει να είναι μίγμα χλωριούχων ή φθοριούχων αλάτων των σπανίων γαιών με αλκάλια και αλκαλικές γαίες.

1.4.2 Ηλεκτρόλυση σε τήγματα χλωριούχων αλάτων

Η πρώτη επιτυχής ηλεκτρολυτική μέθοδος παραγωγής λανθανίου, δημητρίου και διδυμίου ($1\text{Pr}-3\text{Nd}$) εφαρμόστηκε το 1875 από τους Hillebrand και Norton (1,6,11), δηλαδή 50 χρόνια περίπου μετά την πρώτη απόπειρα του Mosander να παράγει δημήτριο μέσω αναγωγής CeCl_3 με κάλιο (**Παράγραφος 1.1**). Οι Hillebrand και Norton χρησιμοποίησαν χλωριούχο τήγμα των αντίστοιχων σπανίων γαιών καθώς και μίγμα τηγμάτων χλωριούχου καλίου και νατρίου για ηλεκτρολύτη. Τα δύο τήγματα επικοινωνούσαν μέσω πορώδους πορσελάνης. Η κάθοδος ήταν από σίδηρο. Το προϊόν της ηλεκτρόλυσης περιείχε προσμείξεις από το ηλεκτρόδιο σιδήρου. Χρειάστηκαν άλλα 50 χρόνια περίπου (1931) για να παραχθούν μέταλλα σπανίων γαιών ικανοποιητικής καθαρότητας έτσι ώστε να μπορέσουν να καθοριστούν οι φυσικές τους ιδιότητες (1). Η «ικανοποιητική» καθαρότητα ορίστηκε τότε ως 90% καθαρότητα με σημαντικότερες προσμείξεις υδρογόνο, οξυγόνο, άζωτο και άνθρακα. Επίσης περιλαμβάνονταν μεταλλικές προσμείξεις μέχρι μερικά άτομα επί τοις % (atomic per cent) (1). Τα πρώτα δυαδικά διαγράμματα φάσεων σπανίων γαιών (κυρίως των La, Ce, Pr) εμφανίστηκαν στη δεκαετία του 30 αλλά δεν πρέπει να θεωρούνται σωστά λόγω του ότι ακόμα και η 90% καθαρότητα δε μπορεί να θεωρηθεί ικανοποιητική σήμερα. Στις αρχές της δεκαετίας του 50 και μετά την ανακάλυψη (1947) ότι γειτονικές στον περιοδικό πίνακα σπάνιες γαίες μπορούσαν να διαχωριστούν με ιονανταλλαγή, επομένως οι πρώτες ύλες είχαν λιγότερες προσμείξεις, η καθαρότητα των παραγόμενων σπανίων γαιών αυξήθηκε σε 95-98% (1). Μέχρι το τέλος της δεκαετίας του 60 και ενώ οι τεχνικές διαχωρισμού των σπανίων γαιών εξελίχθηκαν περισσότερο, η καθαρότητα αυξήθηκε ακόμα και σε 99.99% (1).

Από την πρώτη απόπειρα παραγωγής μεταλλικών σπανίων γαιών έγιναν περαιτέρω προσπάθειες σε τήγματα χλωριούχων αλάτων. Χρησιμοποιήθηκαν κάθοδοι από άνθρακα και γραφίτη οι οποίοι όμως έδιναν προσμείξεις καρβιδίου στο τελικό προϊόν. Όταν χρησιμοποιήθηκαν χωνευτήρια από άνθρακα, ο σχηματισμός καρβιδίων καθιστούσε συχνά το τήγμα ιξώδες, γεγονός το οποίο δυσκόλευε τη διεργασία της ηλεκτρόλυσης. Το 1923 έγιναν πειράματα με χωνευτήρια από σίδηρο

τα οποία λειτουργούσαν και ως κάθοδοι. Σε αυτή την περίπτωση παράχθηκε λανθάνιο με 32% σίδηρο κατά βάρος. Όταν απομονώθηκε ηλεκτρικά το χωνευτήριο από σίδηρο και η κάθοδος ήταν από βολφράμιο, ενώ η άνοδος από άνθρακα, το παραγόμενο λανθάνιο περιείχε 0.77 % σίδηρο κατά βάρος. Ο ηλεκτρολύτης ήταν σε αυτή την περίπτωση μίγμα χλωριούχων και φθοριούχων αλάτων (11). Η περιεκτικότητα του σιδήρου σε λανθάνιο μειώθηκε σε 0.006 % κατά βάρος όταν χρησιμοποιήθηκε περιστρεφόμενη κάθοδος από μόλυβδο (1932). Μέχρι τότε, η παραγωγή των μεταλλικών σπανίων γαιών γινόταν σε υγρή φάση και το μέταλλο συλλεγόταν σε ξεχωριστό μέρος κάτω από το χωνευτήριο το οποίο περιείχε τον ηλεκτρολύτη. Ωστόσο, σε θερμοκρασίες υψηλότερες από το σημείο τήξης τους, οι σπάνιες γαίες παρουσίαζαν έντονη δραστηριότητα με τα υλικά του κελιού και τον ηλεκτρολύτη. Το γεγονός αυτό οδήγησε τους ερευνητές στην αναζήτηση κατάλληλων ηλεκτρολυτικών κελιών έτσι ώστε η θερμοκρασία λειτουργίας να είναι μικρότερη του σημείου τήξης και το μέταλλο να εναποτίθεται σε στερεή μορφή στην κάθοδο. Το 1938 παράχθηκαν με αυτόν τον τρόπο λανθάνιο, δημήτριο και πραιοσεόδυμιο με καθαρότητα 99.7, 99.8 και 99.6% αντίστοιχα (11). Γενικά, οι επιστήμονες αντιμετώπιζαν μια σημαντική δυσκολία κατά το σχεδιασμό και την κατασκευή ηλεκτρολυτικών κελιών: την έλλειψη υλικών τα οποία θα μπορούσαν να αντέξουν στη διαβρωτική φύση των σπανίων γαιών και των τηγμένων ηλεκτρολυτών τους. Στη δεκαετία του 50, η διαθεσιμότητα στο εμπόριο των πυρίμαχων μετάλλων όπως το μολυβδαίνιο (Mo), το ταντάλιο και το βολφράμιο (W), τα οποία δε δημιουργούσαν κράματα με τις σπάνιες γαίες, μπόρεσε να δώσει κάποια λύση στο παραπάνω πρόβλημα.

Ήδη από τη δεκαετία του 60, δημήτριο, λανθάνιο και μικτό μέταλλο παράγονταν σε βιομηχανική κλίμακα από την ηλεκτρόλυση άνυδρων χλωριούχων αλάτων των σπανίων γαιών σε τήγματα χλωριούχων αλκαλίων ή χλωριούχων αλκαλικών γαιών σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (18,19). Στην πραγματικότητα, το μικτό μέταλλο είχε ήδη παραχθεί βιομηχανικά από το 1907 (Treibach Chemical Works) με ηλεκτρόλυση κοιτασμάτων Μοναζίτη σε τήγματα χλωριούχων αλάτων (11). Ωστόσο, η παραγωγή στερεών σπανίων γαιών σε μορφή σκόνης, απαιτούσε προσεκτική μεταχείριση λόγω της αναφλεξιμότητάς της και εισήγαγε ένα ακόμη στάδιο στην παραγωγή του μετάλλου το οποίο ήταν η σύντηξη της σκόνης.

Οι ηλεκτρολυτικές δοκιμές σε χλωριούχα άλατα των σπανίων γαιών συνεχίστηκαν και κατά τη διάρκεια των δεκαετιών 70 έως και 90. Ο καθαρισμός των

πρώτων υλών για τη μείωση των προσμείξεων και η προφύλαξη του ηλεκτρολύτη από την επαφή του με το οξυγόνο του αέρα ήταν οι βασικές αρχές μιας πειραματικής διεργασίας. Από τη δεκαετία του 80 η έρευνα προσανατολίστηκε στην παραγωγή κραμάτων σπανίων γαιών με άλλα μέταλλα λόγω των απαιτήσεων της αγοράς (9,20).

1.4.3 Ηλεκτρόλυση σε τήγματα οξυφθοριούχων αλάτων

Η επιτυχία της μεθόδου Hall-Héroult ⁸, η οποία ήδη εφαρμοζόταν από το 1886 για την ηλεκτρολυτική παραγωγή αλουμινίου από ηλεκτρόλυση αλουμίνης σε τήγμα κρυολίθου, έδωσε την ιδέα ότι κάτι αντίστοιχο θα μπορούσε να εφαρμοστεί και για την παραγωγή των σπανίων γαιών από τα οξείδιά τους σε τήγματα φθοριούχων αλάτων. Από το 1900 περίπου, οι πρώτοι ερευνητές σύντομα αντιμετώπισαν πολλά προβλήματα. Τα φθοριούχα άλατα ήταν ιδιαίτερα διαβρωτικά και είχαν υψηλά σημεία τήξεως, γεγονός το οποίο καθιστούσε δύσκολη την επιλογή υλικών για την κατασκευή του ηλεκτρολυτικού κελιού. Επιπλέον, οι φθοριούχοι ηλεκτρολύτες παρουσίαζαν χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και δυσχέραιναν τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης. Για να μειώσουν τη θερμοκρασία λειτουργίας των κελιών, οι ερευνητές προσέθεσαν φθοριούχο κάλιο και νάτριο στα τήγματα φθοριούχων σπανίων γαιών δημιουργώντας έτσι μίγματα με χαμηλότερα σημεία τήξης. Οι προσπάθειες ηλεκτρόλυσης ήταν όμως ανεπιτυχείς γιατί εναποτίθετο μεταλλικό κάλιο και νάτριο αντί των σπανίων γαιών. Το 1911 αναφέρθηκε ότι ο γραφίτης ήταν το μοναδικό υλικό το οποίο μπορούσε να αντεπεξέλθει στη διαβρωτική φύση των φθοριούχων αλάτων σε υψηλές θερμοκρασίες. Η πρώτη επιτυχημένη προσπάθεια παραγωγής σπανίων γαιών σε υγρή φάση (Ce, 99.8%) από το αντίστοιχο οξείδιο σε τήγμα φθοριούχων αλάτων δημητρίου, λιθίου και βαρίου έγινε πολύ αργότερα, το 1951. Το ηλεκτρολυτικό κελί αποτελούταν από χωνευτήριο και άνοδο από γραφίτη καθώς και κάθοδο από μολυβδαίνιο. Τα πειράματα γίνονταν σε ατμόσφαιρα αργού

⁸ Η διαδικασία Hall-Héroult ανακλύφθηκε ανεξάρτητα και σχεδόν ταυτόχρονα το 1886 από τον αμερικανό Charles Hall και τον γάλλο Paul Héroult. Το 1886 ο Hall εγκαίνιασε την πρώτη βιομηχανία παραγωγής αλουμινίου στο Pittsburg. Σύμφωνα με τη διαδικασία αυτή, αλουμίνη (Al_2O_3) διαλύεται σε τήγμα κρυολίθου (Na_3AlF_6) και περίσσειας AlF_3 . Το μίγμα ηλεκτρολύεται και η αλουμίνη διασπάται παράγοντας αλουμίνιο στην κάθοδο. Στην άνοδο εκλύεται CO_2 . Η διεργασία πραγματοποιείται σε λιγότερους από 1000°C . Μοναδική πηγή φυσικού κρυολίθου είναι η Γροιλανδία γι αυτό ο κρυολίθος ο οποίος προορίζεται για τη βιομηχανική παραγωγή αλουμινίου, παρασκευάζεται συνθετικά (21).

για να αποτραπεί η οξειδωση του μολυβδαινίου από τον αέρα (11). Το 1963 χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρολύτης φθοριούχου λιθίου, βαρίου και δημητρίου, χωρίς την προσθήκη οξειδίου, για την παραγωγή δημητρίου. Η ηλεκτρολυτική απόδοση ρεύματος ⁹ ήταν μόνο 30% και επιπλέον παρατηρήθηκε ότι η αποσπώμενη από την άνοδο σκόνη γραφίτη προκαλούσε βραχυκύκλωμα στο κελί. Όταν προστέθηκε οξείδιο του δημητρίου, παράχθηκε δημήτριο με 60% απόδοση ρεύματος ενώ δεν παρατηρήθηκε κανένα πρόβλημα από σκόνη γραφίτη. Η άνοδος και η κάθοδος ήταν από γραφίτη (11).

Η δεκαετία του 60 ήταν η πιο αποδοτική όσον αφορά στα πειράματα παραγωγής σπανίων γαιών από τα αντίστοιχα οξείδια σε τήγματα φθοριούχων αλάτων. Οι βασικότερες δημοσιεύσεις ήταν αυτές του U.S. Bureau of Mines ¹⁰. Το 1964 παράχθηκε δημήτριο σε υγρή φάση υπό συνεχή ηλεκτρόλυση η οποία διήρκεσε πάνω από 3 μέρες. Χρησιμοποιήθηκε κάθοδος από μολυβδαίνιο. Οξείδιο του δημητρίου τροφοδοτούταν στο τήγμα με σταθερό ρυθμό. Με αυτό τον τρόπο παράχθηκαν 12 περίπου κιλά δημητρίου το οποίο είχε προσμείξεις 0.076% μολυβδαινίου (11). Το 1966 πραγματοποιήθηκε η πρώτη μεγάλης κλίμακας ηλεκτρόλυση οξειδίου του λανθανίου σε τήγμα $\text{LaF}_3\text{-BaF}_2\text{-LiF}$ για παραγωγή λανθανίου καθαρότητας 99.81%. Η κατασκευή του κελιού συμπεριλάμβανε ορισμένες τροποποιήσεις από αυτή του ηλεκτρολυτικού κελιού για την παραγωγή δημητρίου. Το κελί λειτούργησε στους 1000°C για 5 μέρες και παράχθηκαν 9 κιλά δημητρίου. Η κάθοδος ήταν από μολυβδαίνιο ενώ 8 ράβδοι από γραφίτη χρησιμοποιήθηκαν ως άνοδοι. Το παραγόμενο μέταλλο συλλεγόταν κατά διαστήματα. Παρατηρήθηκε ότι η τελευταία παρτίδα μετάλλου περιείχε το μικρότερο ποσοστό σε άνθρακα (0.12%) (11,18). Το 1966 επίσης κατασκευάστηκε ένα ηλεκτρολυτικό κελί για να λειτουργεί σε

⁹ Η απόδοση ρεύματος (current efficiency) είναι ένα μέτρο σύγκρισης του κατά πόσο η ηλεκτρόλυση αποκλίνει από τον πρώτο νόμο του Faraday. Η απόδοση ρεύματος είναι στην πραγματικότητα το ποσοστό του παρεχόμενου ρεύματος το οποίο χρησιμοποιείται για την παραγωγή μετάλλου. Η διεργασία παραγωγής αλουμινίου παρουσιάζει την μεγαλύτερη απόδοση ρεύματος, έως και πάνω από 90% (9).

¹⁰ Το U.S. Bureau of Mines ιδρύθηκε το 1910 στις ΗΠΑ ως ένας οργανισμός αντιμετώπισης καταστροφών σε ορυχεία. Στην πορεία, η δράση του επεκτάθηκε σε επιστημονική έρευνα σχετικά με ό,τι είχε σχέση με την εξαγωγή, ανάκτηση, χρήση και συντήρηση του ορυκτού πλούτου της χώρας. Το 1995 το U.S. Bureau of Mines καταργήθηκε και ενσωματώθηκε στο Υπουργείο Ενέργειας ή σε άλλους φορείς (22).

θερμοκρασίες πάνω από 1700°C για την παραγωγή υτρίου, γαδολινίου και δυσπροσίου (Dy, Z=66) σε υγρή φάση. Λόγω όμως της υψηλής δραστικότητας των παραγόμενων μετάλλων με τον ηλεκτρολύτη, η απόδοση ρεύματος της ηλεκτρόλυσης ήταν χαμηλή (11).

Όπως αναφέρθηκε, **Παράγραφος 1.4.2**, από τη δεκαετία του 60 το μικτό μέταλλο παραγόταν με ηλεκτρόλυση τηγμάτων χλωριούχων αλάτων των σπανίων γαιών. Όταν από το 1970 αυξήθηκε η ζήτηση και επομένως και η παραγωγή του μικτού μετάλλου λόγω των βελτιωτικών ικανοτήτων του στις ιδιότητες του σιδήρου και του χάλυβα, άρχισε να αναζητείται μια καινούργια μέθοδος η οποία θα χρησιμοποιούσε φθηνότερες πρώτες ύλες και θα απέτρεπε την έκλυση χλωρίου στο περιβάλλον. Έτσι, εξετάστηκε η παραγωγή μικτού μετάλλου σε βιομηχανική κλίμακα από ηλεκτρόλυση Βαστανισίτη σε τήγμα φθοριούχου λιθίου, βαρίου και άλλων φθοριούχων αλάτων σπανίων γαιών. Αρχικά, είχε γίνει προεπεξεργασία του Βαστανισίτη για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων για την ηλεκτρόλυση προσμείξεων. Μετά την επεξεργασία του το ορυκτό περιείχε κυρίως οξειδία και σε μικρότερο ποσοστό φθοριούχα άλατα των σπανίων γαιών. Η απόδοση ρεύματος της διεργασίας παραγωγής μικτού μετάλλου ήταν μόνο 37% αλλά υπολογίστηκε ότι όλα τα οξειδία των σπανίων γαιών της τροφοδοσίας είχαν καταναλωθεί (11).

Στις επόμενες δεκαετίες, όπως και στην περίπτωση των χλωριούχων αλάτων, η έρευνα στράφηκε στην παραγωγή κραμάτων σπανίων γαιών με άλλα μέταλλα. Οι Morrice et al. παρασκεύασαν κράματα σπανίων γαιών όπου το δεύτερο μέταλλο του κράματος ήταν η κάθοδος η οποία καταναλωνόταν κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης (consumable cathode). Το τηγμένο κράμα συλλεγόταν στο κάτω μέρος του κελιού όπου υπήρχε ένα στρώμα στερεοποιημένου ηλεκτρολύτη. Με αυτό τον τρόπο, οι ερευνητές ήθελαν να αποφύγουν τη «μόλυνση» του προϊόντος από τον άνθρακα του χωνευτηρίου και την τάση επαναντίδρασης του νεοδυμίου με τον ηλεκτρολύτη. Οι κάθοδοι ήταν από σίδηρο, νικέλιο, χρώμιο και κοβάλτιο. Η θερμοκρασία λειτουργίας του ηλεκτρολυτικού κελιού ήταν χαμηλότερη από αυτή του σημείου τήξεως του μετάλλου της καθόδου και υψηλότερη από το σημείο τήξης της ευτηκτικής του σχηματιζόμενου κράματος. Καθώς το κράμα σχηματιζόταν στην κάθοδο, έρρεε από αυτή και, πέφτοντας, άφηνε καινούργιο υλικό καθόδου για το σχηματισμό περαιτέρω κράματος (19). Με τον παραπάνω τρόπο παράχθηκαν κράματα Pr, Ce, Y, Sm, Gd, Dy, La και Nd με Co σε κάθοδο από κοβάλτιο (23). Η απόδοση ρεύματος ήταν 64-95%. Στην περίπτωση του Sm, η ηλεκτρόλυση

παρουσίασε χαμηλή απόδοση ρεύματος (27%) επειδή το Sm αντιδρούσε με το SmF_3 σχηματίζοντας SmF_2 .

Στη συνέχεια, με δεδομένο ότι το ενδιαφέρον της εργασίας στρέφεται προς το νεοδύμιο, θα εξετασθεί η παραγωγή του μετάλλου αυτού.

1.5 Παραγωγή νεοδυμίου

1.5.1 Μεταλλοθερμική μέθοδος, αναγωγή NdF_3 με ασβέστιο

Μέχρι και τα τέλη της δεκαετίας του 80 σχεδόν όλο το νεοδύμιο παραγόταν βιομηχανικά από αναγωγή του NdF_3 με ασβέστιο (calciothermic reduction) μέσω της παρακάτω αντίδρασης:

Σήμερα, ένα μέρος του νεοδυμίου παράγεται ακόμα με αυτή τη μέθοδο. Κατά την αναγωγή του NdF_3 χρησιμοποιείται 10% περίσσεια ασβεστίου από την ποσότητα η οποία αναλογεί στη στοιχειομετρία της αντίδρασης. Το φθοριούχο νεοδύμιο επιλέγεται ως πρώτη ύλη γιατί είναι λιγότερο υγροσκοπικό. Ασβέστιο και φθοριούχο νεοδύμιο αναμιγνύονται σε χωνευτήριο τανταλίου και το σύστημα εισάγεται σε φούρνο όπου και θερμαίνεται σταδιακά μέχρι τους 1450°C σε ατμόσφαιρα αργού. Η αντίδραση αναγωγής του φθοριούχου νεοδυμίου από το ασβέστιο είναι εξώθερμη και πραγματοποιείται μεταξύ $800-1000^\circ\text{C}$. Το σύστημα εξακολουθεί να θερμαίνεται για 15min μεταξύ 1350 και 1450°C για καλύτερο διαχωρισμό μεταξύ του υγρού μετάλλου και της σκωρίας. Μετά την ψύξη του συστήματος, το μέταλλο διαχωρίζεται μηχανικά από τη σκωρία. Το παραγόμενο νεοδύμιο έχει καθαρότητα 97-99% και περιέχει ασβέστιο ως κύρια πρόσμειξη (0.1-2%) αλλά και προσμείξεις τανταλίου (220 έως 300 ppm). Το νεοδύμιο ακολούθως θερμαίνεται στους 1100°C υπό κενό για την απομάκρυνση μέρους του ασβεστίου. Είναι σκόπιμο η αναγωγή να πραγματοποιείται σε όσο το δυνατό χαμηλότερη θερμοκρασία για τη μείωση του ποσοστού του τανταλίου στο τελικό προϊόν. Αντιθέτως, το τελικό προϊόν δε μπορεί να απαλλαχτεί 100% από τις προσμείξεις ασβεστίου (18,24,25,26). Η όλο και αυξανόμενη ζήτηση νεοδυμίου ως βασικό συστατικό των μαγνητών Nd-Fe-B, οδήγησε, στα μέσα περίπου της δεκαετίας του 80, στην εύρεση μιας νέας μεθόδου παραγωγής νεοδυμίου η οποία αντί για NdF_3 χρησιμοποιούσε φθηνότερες πρώτες ύλες. Η μέθοδος αυτή, η οποία εξετάζεται στη συνέχεια, ονομάστηκε NEOCHEM

και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά στο εργοστάσιο της General Motors στο Anderson της Indiana (27).

1.5.2 Μέθοδος NEOCHEM, αναγωγή Nd_2O_3 με ασβέστιο ή νάτριο

Με τη μέθοδο NEOCHEM παράγονται ακόμα και σήμερα μεγάλες ποσότητες κράματος Nd-Fe το οποίο χρησιμοποιείται στην παραγωγή $\text{Nd}_{0.14}\text{-Fe}_{0.78}\text{-B}_{0.08}$ μαγνητών ¹¹. Η μέθοδος NEOCHEM συνίσταται στη διάλυση σκόνης Nd_2O_3 με μηχανική ανάδευση σε τήγμα CaCl_2 και NaCl. Το Nd_2O_3 ανάγεται με ασβέστιο ή νάτριο σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

α) αναγωγή με ασβέστιο στους 710-790°C (28):

ή συνολικά:

Ένα μέταλλο σε διάλυμα των αλάτων του είναι δραστικότερο από το ίδιο το μέταλλο στην καθαρή του μορφή. Επομένως, το Ca σε συνδυασμό με CaCl_2 ή μίγμα $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$, θα αντιδράσει με το Nd_2O_3 ταχύτερα από ότι το καθαρό Ca (18).

Σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 602°C, το προστιθέμενο Ca θα αντιδράσει με το NaCl σύμφωνα με την αντίδραση (28):

Το Ca είναι διαλυτό σε τήγματα $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ με συγκέντρωση CaCl_2 μεγαλύτερη από 70 %κ.β. Για το λόγο αυτό είναι σημαντικό για την κινητική της αντίδρασης [1.4] να χρησιμοποιείται μίγμα $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ με > 70 %κ.β CaCl_2 (28).

β) αναγωγή με νάτριο στους 710°C (27):

Αντίθετα με την αντίδραση [1.4] όπου η μεταβολή της κανονικής ελεύθερης ενέργειας ΔG° είναι αρνητική σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (Σχήμα 1.3), η απευθείας αναγωγή του Nd_2O_3 με Na δεν είναι εφικτή. Όμως, Ca μπορεί να παραχθεί από την αντίδραση:

¹¹ Οι μαγνήτες $\text{Nd}_{0.14}\text{-Fe}_{0.78}\text{-B}_{0.08}$ κατασκευάζονται με τη μέθοδο MAGNEQUENCH, σήμα κατατεθέν της General Motors Corporation (27).

η οποία πάνω από τους 602°C ακολουθεί αντίστροφη πορεία όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Ωστόσο, σε θερμοκρασία περίπου 710°C, είναι δυνατή η συνύπαρξη τήγματος Ca-Na (86-14%κ.β.) με CaCl₂-NaCl (70-30%κ.β.). Αυτό σημαίνει ότι ένα τήγμα με 86% Ca και 14% Na μπορεί να παραχθεί από την αντίδραση [1.6] (18).

Σχήμα 1.3 Πρότυπη ελεύθερη ενέργεια αναγωγικών αντιδράσεων σε συνάρτηση της θερμοκρασίας (27).

Το τήγμα αυτό είναι ικανό να πραγματοποιήσει την αναγωγή του Nd₂O₃ σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

ή, συνολικά της αντίδρασης:

Συνήθως, για την αναγωγή του Nd_2O_3 χρησιμοποιείται μίγμα CaCl_2 - NaCl - KCl .

Η διαδικασία παραγωγής νεοδυμίου γίνεται υπό προστατευτική ατμόσφαιρα αερίου ηλίου. Το χωνευτήριο στο οποίο πραγματοποιείται η αντίδραση αναγωγής είναι από ταντάλιο. Το επόμενο βήμα είναι ο διαχωρισμός του παραγόμενου Nd από τα υπόλοιπα προϊόντα των αντιδράσεων [1.4] και [1.9]. Το παραγόμενο μίγμα διαλύεται σε μεταλλικό τήγμα Nd-Zn ή Nd-Fe σε θερμοκρασίες 702-727°C μέσα σε χωνευτήριο από ταντάλιο. Η πυκνότητα των μετάλλων Nd, Fe, Zn κυμαίνεται περίπου στα 7g/cm³ ενώ αυτή του CaO και του υπόλοιπου τήγματος αλάτων κυμαίνεται αντίστοιχα στα 3 και 1.9g/cm³. Η μεταλλική φάση καταβυθίζεται λόγω της διαφοράς πυκνότητας από το υπόλοιπο τήγμα και συλλέγεται με αναρρόφηση. Το ανακτηθέν κράμα Nd-Fe μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας για την κατασκευή μαγνητών ενώ το Nd πρέπει να διαχωριστεί από το κράμα Nd-Zn με ένα ακόμα πειραματικό βήμα. Στο τελικό βήμα, το Nd το οποίο έχει σημείο τήξης 1021°C (29) διαχωρίζεται από τον Zn ο οποίος έχει σημείο βρασμού 907°C, με απόσταξη υπό κενό (vacuum distillation) στους 1052°C. Το νεοδύμιο το οποίο παράγεται από κράμα Nd-Zn είναι >99% καθαρότητας. Η απόδοση της συνολικής διεργασίας NEOCHEM, δηλαδή το ποσοστό του Nd_2O_3 το οποίο ανακτάται ως μέταλλο Nd, έχει υπολογιστεί ότι είναι μεγαλύτερη από 95% (27,28).

Μετά την αντίδραση αναγωγής του Nd_2O_3 , CaO συσσωρεύεται στον αντιδραστήρα το οποίο πρέπει να απομακρυνθεί. Το 1990 μελετήθηκε η πιθανότητα εκμετάλλευσης του CaO και η επαναχρησιμοποίησή του στη διεργασία NEOCHEM. Η προσπάθεια αυτή περιελάμβανε την ηλεκτρόλυση του CaO σε τήγμα CaCl_2 - CaF_2 με άνοδο από γραφίτη και υγρή κάθοδο Ca-Zn σύμφωνα με τη γενική αντίδραση:

Παρόλο που η θεωρητική ανάλυση της αντίδρασης έδειξε ότι η διεργασία θα μπορούσε να ήταν εφικτή, η απόδοση των πειραμάτων δεν ξεπέρασε το 20%. Αιτία ήταν ο σχηματισμός υποπροϊόντος CaCO_3 μεταξύ του διαλελυμένου CaO και του CO_2 το οποίο δημιουργόταν στην άνοδο. Το CaCO_3 αντιδρούσε με το παραγόμενο Ca (σε μεταλλική μορφή) στην κάθοδο σχηματίζοντας CaCl_2 και CaO και ελαττώνοντας έτσι την απόδοση της αντίδρασης [1.10] (30).

Το 1993 παράχθηκε επιτυχώς CaCl_2 , με απόδοση 96%, από το υποπροϊόν CaO της αναγωγής του Nd_2O_3 σύμφωνα με την αντίδραση:

Το παραγόμενο CaCl_2 χρησιμοποιήθηκε πειραματικά στη διεργασία NEOCHEM με μεγαλύτερη από 95% απόδοση διεργασίας δίνοντας υψηλής ποιότητας κράμα Nd-Fe (31).

Οι μεταλλοθερμικές μέθοδοι αν και αποτελεσματικές δε μπορούν να παράγουν μέταλλα υπό συνεχή λειτουργία. Για να ανακαλυφθεί μία αποδοτική συνεχής διεργασία παραγωγής νεοδυμίου έγιναν διάφορες έρευνες πάνω στην ηλεκτρόλυση τηγμάτων χλωριούχων αλάτων η οποία αναλύεται στην επόμενη παράγραφο.

1.5.3 Ηλεκτρολυτική μέθοδος παραγωγής νεοδυμίου σε τήγματα χλωριούχων αλάτων

Αντίθετα με το δημήτριο, το λανθάνιο και το μικτό μέταλλο τα οποία παράγονται ακόμα και σήμερα βιομηχανικά με ηλεκτρόλυση των αντίστοιχων χλωριούχων αλάτων τους (**Παράγραφος 1.4.2**), το νεοδύμιο δεν παράγεται βιομηχανικά με αυτή τη μέθοδο. Μερικοί σχετικοί ερευνητές έχουν αναφέρει ότι στην Κίνα χρησιμοποιούνται τα τήγματα χλωριούχων αλάτων ως κύριο μέσο παραγωγής νεοδυμίου αλλά δεν υπάρχουν διαθέσιμες βιβλιογραφικές αναφορές.

Ο R.A. Sharma (1987) επισήμανε ότι δε μπορεί να παραχθεί ρευστό μέταλλο Nd μέσω ηλεκτρόλυσης χλωριούχων αλάτων γιατί η διεργασία πρέπει να πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από το σημείο τήξης του Nd, 1021°C (29). Σε αυτή τη θερμοκρασία η απόδοση ρεύματος ενδέχεται να είναι χαμηλή λόγω της διάλυσης του νεοδυμίου στον ηλεκτρολύτη (μίγμα χλωριούχων αλάτων) και της πιθανής ύπαρξης NdCl_2 (18). Οι λανθανίδες είναι διαλυτές στα χλωριούχα τήγματά τους παράγοντας υποχλωριούχα άλατα, δηλαδή χλωριούχα άλατα του νεοδυμίου με οξειδωτική βαθμίδα χαμηλότερη του +3. Το φαινόμενο αυτό μειώνει την απόδοση ρεύματος αφού μέρος του ρεύματος δαπανάται για την πραγματοποίηση της παλινδρομικής αντίδρασης οξείδωσης-αναγωγής των υποχλωριούχων αλάτων χωρίς να οδηγεί στην παραγωγή μετάλλου (32). Επιπλέον, όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία λειτουργίας, τόσο μεγαλύτερες είναι και οι τάσεις ατμών των συστατικών του ηλεκτρολύτη (πάνω από 10 torr στη θερμοκρασιακή περιοχή των 1020°C) με αποτέλεσμα την απώλεια μάζας του (20,32,33).

Ο R.A. Sharma ανέφερε ότι το νεοδύμιο το οποίο παράγεται με ηλεκτρόλυση τηγμάτων χλωριούχων αλάτων μπορεί να περιέχει υψηλά ποσοστά προσμείξεων αλουμινίου και πυριτίου λόγω της αλληλεπίδρασης του ηλεκτρολύτη με τα κατασκευαστικά μέρη του κελιού, όπως ο πυρίμαχος άργιλος (fireclay). Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών μπορεί να χρειαστούν ακριβές ενώσεις, όπως LiF ή φθοριούχα άλατα αλκαλικών γαιών, ενώ απαιτείται NdCl_3 υψηλής καθαρότητας, απαλλαγμένο από NdOCl (18). Το NdCl_3 τείνει να μετατραπεί πολύ εύκολα σε οξυχλωριούχο νεοδύμιο (NdOCl) το οποίο δεν ανάγεται στην κάθοδο, μειώνει την αγωγιμότητα και τη ρευστότητα του ηλεκτρολύτη ενώ αυξάνει τη θερμοκρασία τήξης του (24,32). Η μετατροπή του NdCl_3 σε οξυχλωριούχο νεοδύμιο οφείλεται τόσο στην παρουσία υγρασίας στην ατμόσφαιρα του κελιού της ηλεκτρόλυσης, όσο και στην περιεκτικότητα σε υγρασία και οξυγόνο του μίγματος τροφοδοσίας (32,34). Γι αυτόν ακριβώς το λόγο απαιτείται ένα επιπλέον προπαρασκευαστικό βήμα, η παραγωγή άνυδρου NdCl_3 . Στην πραγματικότητα, το ενυδατωμένο NdCl_3 έχει συνήθως τη μορφή $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και αν δεν ακολουθηθεί σωστή μέθοδος αφυδάτωσης, τείνει να σχηματιστεί NdOCl και $\text{Nd}(\text{OH}_2)\text{Cl}$. Για να είναι απαλλαγμένο το τελικό προϊόν από τις παραπάνω ενώσεις, πρέπει το ενυδατωμένο NdCl_3 να θερμανθεί στους 430°C και στη συνέχεια να ξηραθεί στους 300°C με HCl (35).

Επιπλέον, μια βιομηχανική μονάδα παραγωγής νεοδυμίου θα αντιμετώπιζε πρόβλημα με το εκλυόμενο χλώριο από την άνοδο κατά την εναπόθεση του νεοδυμίου στην κάθοδο. Η έκλυση χλωρίου προκαλεί πολύ σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον (**Παράρτημα Α**).

Αν και η παραγωγή νεοδυμίου με ηλεκτρόλυση τηγμάτων χλωριούχων αλάτων διαφαίνεται προβληματική, θα εξεταστούν στη συνέχεια όλες οι προσπάθειες οι οποίες πραγματοποιήθηκαν για να βρεθεί αν αυτή η μέθοδος μπορεί να είναι εφικτή.

Ήδη από το 1902 άρχισαν οι πρώτες δοκιμές παραγωγής νεοδυμίου με ηλεκτρόλυση χλωριούχου νεοδυμίου σε τήγμα χλωριούχων αλάτων. Τα ηλεκτρολυτικά κελιά περιελάμβαναν άνοδο και κάθοδο από άνθρακα. Όπως και στα άλλα παραγόμενα μέταλλα από τα αντίστοιχα χλωριούχα άλατα, το προϊόν περιείχε προσμείξεις καρβιδίου. Το 1923 παράχθηκε νεοδύμιο με 6.5% σίδηρο αφού χρησιμοποιήθηκε χωνευτήριο από σίδηρο. Το 1933 παράχθηκε ηλεκτρολυτικά νεοδύμιο από τήγμα χλωριούχου νεοδυμίου, καλίου και φθοριούχου ασβεστίου. Το προϊόν περιείχε προσμείξεις λιγότερο από 0.05% πυρίτιο, 0.02% σίδηρο και ίχνη ασβεστίου. Έγιναν ορισμένες προσπάθειες για την παραγωγή μετάλλου σε στερεή

μορφή, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, αλλά δεν ήταν αποδοτικές, γιατί μετά το τέλος του πειράματος δε μπορούσε να διαχωριστεί το μέταλλο από το τήγμα (11).

Στη δεκαετία του 90 εντατικοποιήθηκαν οι μελέτες για την παραγωγή νεοδυμίου λόγω της αυξημένης ζήτησής του στην αγορά. Ωστόσο, η έρευνα στράφηκε περισσότερο στην παραγωγή νεοδυμίου ως κράματος με άλλα μέταλλα (για τη μείωση της θερμοκρασίας της διεργασίας) παρά στην παραγωγή καθαρού νεοδυμίου. Το 1991 παράχθηκε νεοδύμιο σε θερμοκρασία 750°C περίπου, από τήγματα χλωριούχων αλάτων NdCl_3 , KCl και CaCl_2 (με ελάχιστη προσθήκη CaF_2 σε μερικές περιπτώσεις) σε υγρή κάθοδο μαγνησίου (20). Το νεοδύμιο εξακολουθούσε να εναποτίθεται σε ρευστή μορφή. Η μέγιστη απόδοση ρεύματος της διεργασίας ήταν 87.7%. Ωστόσο, παρατηρήθηκε έντονος σχηματισμός οξυχλωριούχων αλάτων με τη μορφή σκωρίας (slag). Το προϊόν μετά το διαχωρισμό ήταν ψαθυρό αλλά είχε ικανοποιητική ανθεκτικότητα στην οξείδωση από τον αέρα. Οι συγγραφείς του άρθρου (20) υποστήριζαν ότι αφού το νεοδύμιο είχε χαμηλότερη τάση ατμών από το μαγνήσιο σε υψηλές θερμοκρασίες, τότε θα ήταν δυνατό να αποσταχθεί το μαγνήσιο και να παραχθεί νεοδύμιο. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν κράματα Mg-Zn , Mg-Cd , και Zn ως υγρές κάθοδοι στο κάτω μέρος του τήγματος (24,36). Η ηλεκτρική σύνδεση των υγρών καθόδων επιτυγχανόταν μέσω σύρματος μολυβδαινίου. Ο ηλεκτρολύτης ήταν μίγμα 50:50 $\text{NdCl}_3\text{-KCl}$ και η ηλεκτρόλυση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία $650\pm 10^\circ\text{C}$. Στην περίπτωση του ψευδαργύρου ως υγρής καθόδου, παρατηρήθηκε ότι ο ψευδάργυρος αναμιγνυόταν με τον ηλεκτρολύτη και η απόδοση ρεύματος ήταν 50% ή και μικρότερη. Σε όλες τις περιπτώσεις ήταν δύσκολος ο διαχωρισμός του στερεού ηλεκτρολύτη από την κάθοδο ψευδαργύρου μετά το τέλος του πειράματος. Το ίδιο πρόβλημα ανάμειξης, αν και σε μικρότερο βαθμό, παρουσιάστηκε και με την κάθοδο Mg-Zn . Επίσης, παρατηρήθηκε ότι σε μεγάλα διερχόμενα ρεύματα (30A) η απόδοση ρεύματος ήταν μόνο 58%. Σε μικρότερα ρεύματα (5A), η απόδοση ρεύματος ήταν 92%. Η Mg-Cd κάθοδος δεν παρουσίασε καμία τάση ανάμειξης με τον ηλεκτρολύτη. Παρατηρήθηκε η ίδια συμπεριφορά ρεύματος και αποδοτικότητας ρεύματος με αυτή της καθόδου Mg-Zn . Η μέγιστη απόδοση ρεύματος (σε ρεύμα 5A) ήταν 81%. Η καθαρότητα του παραγόμενου νεοδυμίου ήταν 99.97%. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν ικανοποιητική και σε μακράς διάρκειας πειράματα με κάθοδο Mg-Cd (24,36). Οι ερευνητές εξήγησαν την αντιστρόφως ανάλογη σχέση ρεύματος και απόδοσης ρεύματος ως εξής: Το παραγόμενο μεταλλικό νεοδύμιο σχημάτιζε κράμα με το μαγνήσιο σε στερεή δένδριτική μορφή. Σε αυτή τη φάση, το νεοδύμιο

«προστατευόταν» από το μαγνήσιο. Σε χαμηλές τιμές έντασης ρεύματος, ο ρυθμός παραγωγής νεοδυμίου ήταν ίσος με το ρυθμό με τον οποίο το νεοδύμιο σχημάτιζε κράμα με το μαγνήσιο. Σε μεγαλύτερες τιμές έντασης ρεύματος, ο πρώτος ρυθμός υπερέβαινε τον δεύτερο με αποτέλεσμα μεταλλικό νεοδύμιο, το οποίο δεν πρόφτανε να σχηματίσει κράμα με το μαγνήσιο, να τήκεται στον ηλεκτρολύτη και να μειώνεται η απόδοση ρεύματος. Διάφορα άλλα κράματα δοκιμάστηκαν επίσης ως υγρές κάθοδοι (όπως ο μόλυβδος και το βισμούθιο) αλλά κανένα δεν έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα όπως το Mg-Cd. Στην περίπτωση του Nd-Fe ως υγρής καθόδου, το κράμα τήχθηκε και αναμείχθηκε πλήρως με τον ηλεκτρολύτη (24).

Ενώ το νεοδύμιο γινόταν όλο και περισσότερο περιζήτητο, δεν είχε βρεθεί ακόμα η αποδοτικότερη και οικονομικά συμφέρουσα διεργασία παραγωγής του. Η έρευνα σύντομα στράφηκε στην παραγωγή νεοδυμίου από ηλεκτρόλυση του οξειδίου του νεοδυμίου σε τήγματα φθοριούχων αλάτων όπως περιγράφεται στη συνέχεια.

1.5.4 Ηλεκτρολυτική μέθοδος παραγωγής νεοδυμίου σε τήγματα οξυφθοριούχων αλάτων

Το 1967 πραγματοποιήθηκαν οι πρώτες εργαστηριακές δοκιμές για παραγωγή νεοδυμίου από οξυφθοριούχα τήγματα. Οι Morrice et al. (26) παρήγαγαν νεοδύμιο καθαρότητας 99.9% από ηλεκτρόλυση Nd_2O_3 σε τήγμα $\text{NdF}_3\text{-LiF}$ υπό αδρανή ατμόσφαιρα ηλίου. Υπολογίστηκε ότι χρησιμοποιήθηκε το 60% του οξειδίου του νεοδυμίου ενώ η περίσσεια οξειδίου καταβυθίστηκε αδιάλυτη στο κάτω μέρος του χωνευτηρίου. Το νεοδύμιο παραγόταν σε υγρή μορφή στους 1000-1100°C και στερεοποιούνταν στην κάτω ζώνη του χωνευτηρίου σε θερμοκρασία 750°C (η ψύξη γινόταν με διερχόμενο αέριο He). Σε αυτή τη ζώνη υπήρχε επίσης ένα στρώμα στερεοποιημένου ηλεκτρολύτη, πάνω από το χωνευτήριο από γραφίτη, για να αποτραπεί η αλληλεπίδραση παραγόμενου μετάλλου και γραφίτη. Η κάθοδος του κελιού ήταν από βολφράμιο ενώ η άνοδος από γραφίτη. Οι βασικές προσμείξεις του προϊόντος ήταν άνθρακας, οξυγόνο και βολφράμιο. Το 1968 οι Morrice et al. (19) χρησιμοποίησαν καθόδους από μόλυβδαίνιο και βολφράμιο για την παραγωγή νεοδυμίου σε υγρή φάση. Οι ερευνητές ήθελαν να αποφύγουν την παραγωγή του νεοδυμίου σε στερεή δένδριτική μορφή για να μην αναμειχθεί το μέταλλο με τον ηλεκτρολύτη και έτσι, να διευκολυνθεί ο διαχωρισμός και η ανάκτησή του. Χρησιμοποίησαν οξείδιο του νεοδυμίου σε τήγμα 50:50 mole% LiF-NdF_3 σε

θερμοκρασία 1098°C. Η απόδοση ρεύματος της διεργασίας η οποία διήρκεσε 2 ώρες ήταν 77%. Το προϊόν είχε καθαρότητα 99.85%. Οι Morrice et al. επίσης παρασκεύασαν κράμα νεοδυμίου-σιδήρου με 72% κ.β. νεοδύμιο. Χρησιμοποίησαν τον ίδιο ηλεκτρολύτη όπως στην παραγωγή νεοδυμίου αλλά κάθοδο από σίδηρο. Σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από αυτή της ευτηκτικής νεοδυμίου-σιδήρου (20% κ.β. Nd), το νεοδύμιο επικαθόταν στον σίδηρο και το κράμα έρρεε από την κάθοδο στάγδην αφήνοντας νέο υλικό καθόδου για τον περαιτέρω σχηματισμό κράματος (19).

Το 1990 οι Tamamura et al. (16) παρήγαγαν κράμα νεοδυμίου-σιδήρου σε συνθήκες ατμόσφαιρας με ηλεκτρολύτη μίγμα LiF-NdF_3 . Η διαδικασία διήρκεσε 12 μήνες και το NdF_3 θεωρήθηκε πρώτη ύλη για το σχηματισμό του κράματος. Οι συγγραφείς σχολίασαν ένα παρόμοιο πείραμα στη βιβλιογραφία και επισήμαναν ότι η ανάλυση των εκλυόμενων αερίων από την άνοδο έδωσε ενώσεις φθοριούχου άνθρακα (C_xF_y). Οι ενώσεις αυτές προέρχονταν από την αντίδραση του παραγόμενου φθορίου με τον άνθρακα της ανόδου κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Οι ενώσεις φθοριούχου άνθρακα, όπως και άλλες χημικές ενώσεις, ευθύνονται για την εμφάνιση του φαινομένου του θερμοκηπίου το οποίο αναλύεται στο **Παράρτημα Α**.

Το 1994 οι Dysinger et al. (37) παρήγαγαν νεοδύμιο 99.8% καθαρότητας από ηλεκτρόλυση Nd_2O_3 σε τήγμα $\text{LiF-NdF}_3\text{-CaF}_2$. Η θερμοκρασία της ηλεκτρόλυσης ήταν 1050°C και η απόδοση ρεύματος της διεργασίας κυμαινόταν μεταξύ 50-60%. Το ηλεκτρολυτικό κελί ήταν κατασκευασμένο από γραφίτη. Η κάθοδος ήταν από βολφράμιο ενώ χρησιμοποιήθηκαν 8 άνοδοι από γραφίτη. Η κάθοδος και οι άνοδοι ήταν αναρτημένες από πυρίμαχο SiO_2 κάλυμμα και εμβαπτιζόνταν στο τήγμα. Το κάτω μέρος του κελιού περιείχε ένα δοχείο από μολυβδαίνιο στο οποίο επικαθόταν το παραγόμενο Nd σε υγρή μορφή. Το παραγόμενο Nd μπορούσε στη συνέχεια να συλλεχθεί από το κάτω μέρος του κελιού με αναρρόφηση, σε συνθήκες βιομηχανικής παραγωγής. Παρατηρήθηκε έντονη διάβρωση των περιοχών του κελιού από γραφίτη μετά από τη διεργασία ηλεκτρόλυσης. Το φαινόμενο αυτό παρουσίασε αρκετά προβλήματα, όπως η δημιουργία σκόνης γραφίτη η οποία συσσωρεύτηκε στην επιφάνεια του τήγματος προκαλώντας βραχυκυκλώσεις. Εναλλακτικά, χρησιμοποιήθηκε ως υλικό κατασκευής του κελιού ανοξείδωτος χάλυβας ο οποίος αποδείχτηκε ανώτερος του γραφίτη. Σε αυτή την περίπτωση, έπρεπε να αποφευχθεί η επαφή Nd και τοιχωμάτων λόγω της αλληλεπίδρασής τους και το σχηματισμό κράματος Nd-Fe. Γενικότερα, οι ερευνητές αντιμετώπισαν διάφορα τεχνικά

προβλήματα όπως η μικρή διαλυτότητα του οξειδίου στον ηλεκτρολύτη, το ανοδικό φαινόμενο ¹², η διαλυτότητα του μεταλλικού νεοδυμίου στον ηλεκτρολύτη, η αλληλεπίδρασή του με τα υλικά του ηλεκτρολυτικού κελιού καθώς και η επανοξείδωση του μετάλλου με τα παραγόμενα αέρια στην άνοδο.

1.6 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των μεθόδων παραγωγής νεοδυμίου

Τα θετικά και αρνητικά σημεία των παραπάνω διεργασιών παραγωγής νεοδυμίου παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον **Πίνακα 1.5**. Όπως φαίνεται, καμία μέθοδος δε μπορεί να χαρακτηριστεί ως βέλτιστη. Μπορεί, για παράδειγμα, οι μεταλλοθερμικές μέθοδοι να είναι οι αποδοτικότερες μέχρι σήμερα, αλλά το κόστος τους είναι αρκετά υψηλό. Από την άλλη μεριά, παρόλο που η ηλεκτρόλυση χλωριούχων αλάτων είναι μια συνεχής μέθοδος, παρουσιάζει αρκετά προβλήματα. Το ερώτημα το οποίο τίθεται είναι αν θα μπορούσε η ηλεκτρόλυση οξειδίου του νεοδυμίου σε τήγμα φθοριούχων αλάτων να χρησιμοποιηθεί σε βιομηχανική κλίμακα παρακάμπτοντας τα δικά της προβλήματα. Θα μπορούσε έτσι να αξιοποιηθεί μια φθηνή πρώτη ύλη, το Nd_2O_3 , με λιγότερο δαπανηρές εγκαταστάσεις. Η παραγωγή θα μπορούσε να είναι συνεχής. Τα φθοριούχα άλατα θα απαιτούσαν λιγότερη προσοχή στο χειρισμό τους αφού δεν είναι τόσο υγροσκοπικά όσο τα χλωριούχα άλατα. Επιπλέον, οι αποδόσεις ρεύματος θα μπορούσαν να είναι υψηλότερες λόγω της μειωμένης πτητικότητας των φθοριούχων αλάτων σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες έναντι των χλωριούχων αλάτων (19,33,39). Η παρουσία αδρανούς ατμόσφαιρας είναι ωστόσο απαραίτητη. Οι έρευνες οι οποίες πραγματοποιήθηκαν μέχρι σήμερα έδειξαν ότι μπόρεσε να παραχθεί μεταλλικό νεοδύμιο ή κράμα νεοδυμίου με άλλα μέταλλα μέσω της ηλεκτρόλυσης οξειδίου του νεοδυμίου.

¹² Το ανοδικό φαινόμενο (anode effect) είναι ένα γνωστό φαινόμενο από την διεργασία Hall-Héroult. Σύμφωνα με αυτό, υπό ορισμένες συνθήκες μπορεί να παρατηρηθεί απότομος μηδενισμός της τιμής του διερχόμενου ρεύματος και απότομη αύξηση της τιμής του δυναμικού (μεγαλύτερη από 20V). Ο μηδενισμός της έντασης ρεύματος οφείλεται στο σχηματισμό στρώματος αερίων ενώσεων φθοριούχου άνθρακα κάτω από την άνοδο η οποία δε διαβρέχεται πια από τον ηλεκτρολύτη. Το ανοδικό φαινόμενο διορθώνεται με την μηχανική επέμβαση η οποία οδηγεί στην απομάκρυνση του αερίου κάτω από την άνοδο. Η έννοια του ανοδικού φαινομένου εισήχθη από τον Wöhler το 1905 ενώ το 1912 ο Flusin μελέτησε το ανοδικό φαινόμενο σε μίγματα κρυολίθου-αλουμίνιας (36,38).

Πίνακας 1.5: Μέθοδοι παραγωγής νεοδυμίου, πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα

Μέθοδος παραγωγής νεοδυμίου	Βιομηχανική παραγωγή	Θετικά σημεία	Δυσκολίες παραγωγής και προβλήματα
Μεταλλοθερμική αναγωγή NdF_3 με Ca	NAI	Πλήρης αναγωγή. Καθαρότητα προϊόντος 97-99%.	Ακριβά NdF_3 , Ca και χωνευτήρια από ταντάλιο. Ασυνεχής παραγωγή. Απαιτείται αδρανής ατμόσφαιρα. Το προϊόν περιέχει προσμείξεις ασβεστίου.
Μεταλλοθερμική αναγωγή Nd_2O_3 με Ca ή Na	NAI	Πλήρης αναγωγή. Απόδοση >95%. Υψηλής καθαρότητας προϊόν.	Ακριβά Ca, Na και χωνευτήρια από ταντάλιο. Ασυνεχής παραγωγή. Απαιτείται αδρανής ατμόσφαιρα. Πολυβηματική διεργασία.
Ηλεκτρόλυση NdCl_3 σε χλωριούχα άλατα	Πιθανώς στην Κίνα	Συνεχής παραγωγή. Μικρότερο κόστος λειτουργίας.	Υγροσκοπικά χλωριούχα άλατα. Απαιτείται αδρανής ατμόσφαιρα. Είναι απαραίτητο πολύ καθαρό NdCl_3 (αποφυγή NdOCl). Παρατηρείται έκλυση Cl_2 . Απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες Υψηλή διάλυση παραγόμενου Nd και σχηματισμός NdCl_2 . Απόλεια μάζας του ηλεκτρολύτη. Χαμηλές αποδόσεις.
Ηλεκτρόλυση Nd_2O_3 σε φθοριούχα άλατα	OXI	Συνεχής παραγωγή. Φθινό Nd_2O_3 . Τα φθοριούχα άλατα είναι λιγότερο υγροσκοπικά.	Τα φθοριούχα άλατα είναι ιδιαίτερα διαβρωτικά σε υψηλές θερμοκρασίες. Απαιτείται αδρανής ατμόσφαιρα. Ακριβό LiF . Ανεπαρκής διάλυση Nd_2O_3 . Ανοδικό φαινόμενο. Διάλυση παραγόμενου Nd. Έκλυση C_xF_y .

Το προϊόν ήταν υψηλής καθαρότητας νεοδύμιο, έως και 99.9% (**Παράγραφος 1.5.4**). Ωστόσο, η απόδοση ρεύματος ήταν χαμηλή αφού κυμάνθηκε μεταξύ 50 και 77%. Είναι γνωστό ότι μια βιομηχανική μέθοδος δε μπορεί να είναι αποτελεσματική όταν η απόδοση είναι μόνο 50-60%. Τα βασικότερα προβλήματα τα οποία αντιμετωπίστηκαν ήταν τα εξής:

α) Μικρή ικανότητα διάλυσης του οξειδίου του νεοδυμίου στον ηλεκτρολύτη.

Όλοι οι ερευνητές οι οποίοι διερεύνησαν την παραγωγή νεοδυμίου σε τήγματα φθοριούχων αλάτων, χρησιμοποίησαν οξείδιο του νεοδυμίου ως πρώτη ύλη για την παραγωγή νεοδυμίου. Όταν η διάλυση του οξειδίου του νεοδυμίου στον ηλεκτρολύτη ήταν αργή ή ανεπαρκής, παρατήρησαν ότι η ηλεκτρόλυση ήταν προβληματική. Ωστόσο, οι Tamamura et al. (16) υποστήριξαν ότι παρόλο που οξείδιο του νεοδυμίου είχε προστεθεί στο τήγμα, δεν ήταν αυτό η πρώτη ύλη για την παραγωγή του Nd, αλλά το NdF_3 , αμφισβητώντας έτσι τις υπόλοιπες εργασίες. Σε κάθε περίπτωση, η παρουσία αδιάλυτου οξειδίου σε μεγάλες ποσότητες στον ηλεκτρολύτη ήταν επιζήμια για την ηλεκτρόλυση. Σύμπλοκα οξειδίων μπορούσαν να καθιζάνουν στο τήγμα και να προκαλέσουν προβλήματα στην λειτουργία της ηλεκτρόλυσης (40).

β) Έκλυση ενώσεων φθοριούχου άνθρακα και ανοδικό φαινόμενο

Η έκλυση ενώσεων φθοριούχου άνθρακα, C_xF_y , (**Παράρτημα Α**) και το ανοδικό φαινόμενο εμφανίζονται σχεδόν ταυτόχρονα. Και τα δύο σχετίζονται με τη μειωμένη και αργή κινητικά διαλυτότητα του οξειδίου του νεοδυμίου στον ηλεκτρολύτη όπως θα αναλυθεί αργότερα, στο σχετικό κεφάλαιο. Όταν το οξείδιο του νεοδυμίου καταναλωθεί ή όταν δεν υπάρχει οξείδιο στο κοντινό περιβάλλον της ανόδου, το δυναμικό της διεργασίας αυξάνεται για να διατηρηθεί σταθερή η ένταση ρεύματος με αποτέλεσμα να αντιδρά το φθόριο με τον άνθρακα της ανόδου σε υψηλότερα δυναμικά.

γ) Διάλυση του μεταλλικού νεοδυμίου στον ηλεκτρολύτη.

Το νεοδύμιο το οποίο έχει ήδη σχηματιστεί στην κάθοδο, μπορεί να επανοξειδωθεί σχηματίζοντας ένα στρώμα οξειδίων (πιθανώς υποοξυφθοριούχων ενώσεων) τα οποία παθητικοποιούν την κάθοδο (41,42). Σε αυτή την περίπτωση, η απόδοση της διεργασίας μειώνεται αφού καταναλώνεται μέρος του σχηματιζόμενου

προϊόντος. Η διάλυση του Nd στον φθοριούχο ηλεκτρολύτη είναι ωστόσο λιγότερο έντονη από τη διάλυση του σε τήγματα χλωριούχων αλάτων.

1.7 Σκοπός της διδακτορικής διατριβής

Η εργασία αυτή αποσκοπεί στο να διερευνηθεί με περισσότερη ακρίβεια η ηλεκτρόλυση του Nd_2O_3 σε τήγμα φθοριούχων αλάτων. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε μίγμα $\text{NdF}_3\text{-LiF}$ σε διάφορες συγκεντρώσεις. Ήδη από τις αρχές του 1900, LiF προστίθετο σε ηλεκτρολύτες φθοριούχων αλάτων για τη μείωση των υψηλών σημείων τήξεως των τελευταίων (11). Επιπλέον, το LiF παρουσιάζει μεγαλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα από άλλα φθοριούχα αλκάλια, όπως τα NaF και KF (34) και η προσθήκη του στον ηλεκτρολύτη ευνοεί τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης.

Η διδακτορική διατριβή περιορίζεται σε πειράματα εργαστηριακής κλίμακας και για αυτό δεν εξετάζει άμεσα την παραγωγή μεταλλικού νεοδυμίου. Διερευνά, όμως, μερικές άλλες παραμέτρους οι οποίες είναι εξίσου σημαντικές και καθοριστικές στη συνολική διεργασία ηλεκτρόλυσης των φθοριούχων αλάτων. Έτσι, στην εργασία αυτή μελετούνται:

- Η διαλυτότητα του Nd_2O_3 σε τήγματα $\text{NdF}_3\text{-LiF}$ διαφορετικής συγκέντρωσης και θερμοκρασίας,
- Η επίδραση του MgF_2 στη διαλυτότητα του Nd_2O_3 ,
- Η θερμοδυναμική της αντίδρασης διάλυσης του Nd_2O_3 ,
- Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του τήγματος φθοριούχων αλάτων με ή χωρίς την προσθήκη οξειδίου του νεοδυμίου,
- Ο μηχανισμός σχηματισμού του νεοδυμίου και,
- Ο μηχανισμός καθώς και οι συνθήκες κάτω από τις οποίες παρατηρείται το ανοδικό φαινόμενο.

Η εργασία αυτή αποτελεί μέρος του ερευνητικού έργου με τίτλο: “Improvement of the Technological Parameters in the Electrochemical Production of Mg-Nd Alloys from Oxyfluoride Media”. Οι συνεργαζόμενοι φορείς ήταν οι παρακάτω:

- ICE/HT-FORTH (Institute of Chemical Engineering and High Temperature Chemical Processes, Ελλάδα),
- IMNR (Institute for Nonferrous and Rare Metals, Ρουμανία),
- GIREDMET (State Institute for Rare Metals, Ρωσία).

Η βιομηχανία η οποία ανέλαβε την παραγωγή των κραμάτων (end user) μέσω της προτεινόμενης μεθόδου ηλεκτρόλυσης σε οξυφθοριούχα τήγματα, ήταν η NEFERAL S.A. (Metallurgical Industrial Unit S.C., Ρουμανία).

Το αντικείμενο του ερευνητικού έργου ήταν η μελέτη όλων των παραμέτρων οι οποίες θα συνέβαλαν στο σχηματισμό κραμάτων Mg-Nd (master alloys) μέσω ηλεκτρόλυσης Nd_2O_3 σε τήγμα $\text{LiF-NdF}_3\text{-MgF}_2$. Στόχος του ερευνητικού έργου ήταν η δημιουργία οικονομικότερων και ευνοϊκότερων ενεργειακά και περιβαλλοντικά συνθηκών για την παραγωγή των παραπάνω κραμάτων. Σήμερα, τα κράματα Mg-Nd παράγονται μέσω πυρομεταλλουργικής μεθόδου με απ' ευθείας σύντηξη των Mg και Nd, μέσω αναγωγής των αλάτων του νεοδυμίου και μέσω ηλεκτρόλυσης του NdCl_3 σε τήγματα χλωριούχων ηλεκτρολυτών. Οι δύο πρώτες μέθοδοι παρουσιάζουν μεγάλη απώλεια μετάλλου λόγω της υψηλής δραστηριότητας των αντιδρώντων ενώ απαιτούν ειδικό εξοπλισμό αδρανούς ατμόσφαιρας και υψηλού κενού. Και οι δύο είναι ασυνεχείς μέθοδοι με μεγάλο κόστος λειτουργίας. Επιπλέον, δεν είναι εύκολος ο έλεγχος της σύστασης του παραγόμενου κράματος. Η τρίτη μέθοδος παρουσιάζει χαμηλή απόδοση (50-60%) λόγω του σχηματισμού υποχλωριούχων αλάτων ενώ αέριο Cl_2 εκλύεται στο περιβάλλον. Η αύξηση της απόδοσης της διεργασίας καθώς και η μείωση των εκπομπών Cl_2 είναι επιτακτική καθώς η ετήσια παραγωγή κραμάτων Mg-Nd αυξάνεται με ταχύ ρυθμό. Στις ΗΠΑ, για την περίοδο 1985-1995 η παραγωγή κραμάτων Mg-Nd αυξήθηκε κατά 10% ενώ στη Ρωσία και στη Ρουμανία η παραγωγή Mg-Nd αναμενόταν να διπλασιαστεί από το 1995 (1000 τόνοι ανά έτος) έως το 2000 (43).

Τα ελαφριά κράματα Mg-Nd μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη βιομηχανία αυτοκινήτων και αεροπλάνων. Είναι γνωστό ότι αν προστεθούν μικρές ποσότητες σπανίων γαιών σε μέταλλα ή κράματα μετάλλων, οι φυσικές ιδιότητες των τελευταίων, όπως η μηχανική τους αντοχή, η ευκαμψία τους και η αντοχή τους στη διάβρωση της ατμόσφαιρας, βελτιώνονται σημαντικά (44).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται όλες οι βασικές έννοιες οι οποίες θα χρησιμοποιηθούν στα μετέπειτα κεφάλαια για την ανάλυση των αποτελεσμάτων. Αρχικά, γίνεται αναφορά στην ιδιαιτερότητα των τηγμένων αλάτων (*molten salts* ή *fused salts*) να είναι αγώγιμα σε υψηλές θερμοκρασίες. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται οι βασικές θερμοδυναμικές έννοιες πάνω στις οποίες θα στηριχτεί ένα θερμοδυναμικό μοντέλο για τη διάλυση του Nd_2O_3 σε τήγματα φθοριούχων αλάτων. Κατόπιν, δίνονται οι βασικές έννοιες για την ηλεκτροχημική μελέτη τηγμάτων αλάτων καθώς και για τη διαδικασία ηλεκτρόλυσης τηγμάτων αλάτων με έμφαση στα οξυφθοριούχα τήγματα.

2.1 Τήγματα αλάτων

Τα τήγματα αλάτων (molten salts ή fused salts) αποτελούν μία ιδιάζουσα μορφή ηλεκτρολυτών. Είναι διαφορετικά από τους ηλεκτρολύτες υδατικών διαλυμάτων και από τα μίγματα των οργανικών υγρών (organic liquids). Στα τήγματα αλάτων, τα οποία αποτελούν ένα σύνολο θετικά και αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων, τα κατιόντα και τα ανιόντα βρίσκονται σε «στενή» επαφή μεταξύ τους ενώ κανένας διαλύτης δεν παρίσταται όπως στην περίπτωση των υδατικών ηλεκτρολυτών. Λόγω των ισχυρών ηλεκτροστατικών ελκτικών δυνάμεων (Coulomb) μεταξύ των αντίθετα φορτισμένων σωματιδίων και λόγω των ισχυρών απωστικών δυνάμεων μεταξύ των όμοια φορτισμένων σωματιδίων, ένα κατιόν θα προτιμά να έχει ως εγγύτερους γείτονες ανιόντα, ενώ ένα ανιόν θα γειτνιάζει με κατιόντα. Στην περίπτωση του NaCl, για να μεταφερθεί ένα Na^+ από μία περιοχή στην οποία περιβάλλεται από Cl^- σε μια περιοχή στην οποία βρίσκονται Na^+ , απαιτείται ενέργεια 800kJ. Συγκριτικά, η ενέργεια η οποία χρειάζεται για να τηχθεί 1mole NaCl είναι 28kJ (45). Στα καθαρά τήγματα αλάτων επίσης παρίστανται και οι κατά πολύ ασθενέστεροι δεσμοί μεταξύ κατιόντος-κατιόντος και ανιόντος-ανιόντος (46). Μακροσκοπικά, τα τήγματα αλάτων εμφανίζονται ως ηλεκτρικά ουδέτερα. Μπορεί να υποθεθεί ότι στα τήγματα αλάτων υπάρχουν δύο ειδών «θέσεις», μία για κατιόντα και μία για ανιόντα, δηλαδή παρατηρείται μία παρόμοια κατάσταση με αυτή των στερεών κρυστάλλων (45).

Κατά κανόνα, τα τήγματα αλάτων κατέχουν μεγαλύτερο όγκο από τις αντίστοιχες κρυσταλλικές τους μορφές. Το NaCl, για παράδειγμα, διαστέλλεται κατά 20% κατά την τήξη του ενώ το AgCl διαστέλλεται λιγότερο από 5%. Είναι γνωστό ότι οι ανομοιογένειες οι οποίες δημιουργούνται στο κρυσταλλικό πλέγμα του AgCl κατά την θέρμανση, είναι διαφορετικές από εκείνες οι οποίες δημιουργούνται στο πλέγμα του NaCl. Επομένως, ακόμα και αν η κρυσταλλική δομή δύο αλάτων ομοιάζει, οι ιδιότητές τους στην τηγμένη μορφή μπορεί να είναι κατά πολύ διαφορετικές (45). Η αύξηση του όγκου κατά την τήξη μπορεί να ερμηνευτεί μερικώς από τη δημιουργία ατελειών, διόδων και μη κατειλημμένων θέσεων στο τήγμα του άλατος. Η αγωγιμότητα των τηγμάτων αλάτων οφείλεται στην κίνηση διαφόρων ομάδων (clusters), τα οποία μπορεί να είναι ιόντα, ζεύγη ιόντων, ή σύμπλοκα ιόντα, διαμέσου των δημιουργούμενων «ανοιγμάτων» στο πλέγμα του τήγματος. Οι ομάδες αυτές αποτελούν μόνο ένα μικρό μέρος από τα συνολικά σωματίδια του τήγματος τα οποία

παραμένουν ακίνητα για μεγάλο χρονικό διάστημα. Οι ομάδες κατέχουν αρκετά υψηλή κινητική ενέργεια έτσι ώστε να πραγματοποιούν μεταπηδήσεις μικρής διάρκειας ζωής από μια κατάσταση ισορροπίας σε μια άλλη. Κατά την παρουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, η κίνηση των παραπάνω ομάδων αποκτά συγκεκριμένη κατεύθυνση. Η κινητικότητα των ομάδων είναι αντιστρόφως ανάλογη με την πυκνότητα των αλάτων ή μεταβολή της οποίας είναι επίσης αντιστρόφως ανάλογη με τη θερμοκρασία.

Αν θεωρηθεί ότι ένα άλας AX διίσταται στα ιόντα του στη θερμοκρασιακή περιοχή 700-1700°C:

τότε, όταν αυξάνεται η θερμοκρασία και μειώνεται η πυκνότητα, η κινητικότητα των ιόντων αυξάνεται μέχρι την ακραία περίπτωση όπου το άλας γίνεται αέριο. Στην αέρια μορφή, ένα άλας δεν είναι αγωγίμο επειδή επικρατεί η δομή συμπλεγμάτων μορίων τα οποία μπορεί να μετακινούνται, αλλά τα ιόντα παρουσιάζουν μικρό ή μηδενικό φορτίο και συνεισφέρουν λίγο στην αγωγιμότητα. Στην αντίθετη περίπτωση μέγιστης πυκνότητας όπου το άλας είναι στερεό, η κίνηση οποιασδήποτε μορφής ιόντων παρεμποδίζεται (46). Μέγιστη αγωγιμότητα παρουσιάζεται μεταξύ αυτών των δύο ακραίων καταστάσεων. Υποστηρίζεται ότι η μέγιστη αγωγιμότητα δε μπορεί να εξηγηθεί μόνο από τη διάσταση του AX σύμφωνα με την εξίσωση [2.1] επειδή στους 700-1700°C ο βαθμός διάστασης και ο αριθμός των ιόντων είναι μικρός (46). Η αυξημένη αγωγιμότητα μπορεί να εξηγηθεί με την ύπαρξη άλλων μεγαλύτερων μοριακών ιόντων (molecule ions) τα οποία δημιουργούνται σύμφωνα με τα σχήματα (46):

Όσο μεγαλύτερο είναι ένα μόριο, τόσο ευκολότερο είναι, από άποψη ενέργειας, να σχηματίσει ιόντα και οι ενέργειες σχηματισμού των αντιδράσεων [2.2], [2.3] και [2.4] είναι μικρότερες από την ενέργεια σχηματισμού της [2.1]. Ο σχηματισμός περισσότερων μοριακών ιόντων αντισταθμίζει και υπερνικά τη μείωση της κινητικότητας λόγω της παρουσίας ογκωδέστερων ιοντικών ομάδων και τελικά, η αγωγιμότητα του τήγματος αυξάνεται (46).

Όταν τα σωματίδια του αλατος δεν είναι σε ιοντική μορφή αλλά δημιουργούν ομάδες μορίων, τότε το τήγμα του δεν είναι αγωγίμο (όπως ο $HgCl_2$). Γενικά, στα

τήγματα αλάτων, το φορτίο των ιόντων δεν είναι ικανό από μόνο του να άγει τον ηλεκτρισμό. Τα ιόντα δε συμμετέχουν στην αγωγιμότητα εκτός και αν έχουν την απαραίτητη κινητική ενέργεια για να υπερνικήσουν τις αλληλεπιδράσεις του περιβάλλοντός τους και να μετατοπιστούν σε ένα άλλο ιοντικό περιβάλλον. Η ενέργεια αλληλεπίδρασης των ιόντων με το περιβάλλον τους παρουσιάζει μικρή μεταβολή με αύξηση της θερμοκρασίας. Η ελάχιστη κινητική ενέργεια η οποία απαιτείται από ένα ιόν για να μετακινηθεί, ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης. Ο αριθμός των ιόντων τα οποία κατέχουν μεγαλύτερη ή ίση ενέργεια από την ενέργεια ενεργοποίησης, αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας και η ηλεκτρική αγωγιμότητα του τήγματος αυξάνεται εκτός από λίγες εξαιρέσεις (HgI_2 , InCl_3 , InBr_3). Επιπλέον, η αύξηση της θερμοκρασίας προσδίδει περισσότερη κινητική ενέργεια στα ιόντα η οποία οδηγεί στην εξασθένηση των δεσμών μεταξύ των διαφορετικών ειδών ιόντων και, μαζί με τη διαστολή του όγκου του τήγματος και τη δημιουργία «ελεύθερου» χώρου, διευκολύνει την κινητικότητα των ιόντων. Η ίδια ενέργεια ενεργοποίησης γενικά δε μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία εκτός από λίγες εξαιρέσεις (BeCl_2 , ZnCl_2) (47).

Η αγωγιμότητα των τηγμάτων αλκαλικών γαιών μειώνεται όταν το μέγεθος του ιόντος αυξάνεται. Οι αντίστοιχες ισοδύναμες αγωγιμότητες των LiCl και CsCl είναι 166 και $66.7 \text{ cm}^2/\text{ohm}$. Οι αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης είναι 2 και 4 kcal/mol (47).

Η αγωγιμότητα και το ιξώδες (viscosity) των τηγμάτων αλάτων είναι αντιστρόφως ανάλογα. Ενώ η αγωγιμότητα κυρίως καθορίζεται από τα περισσότερα ευκίνητα ιόντα, το ιξώδες καθορίζεται από τα λιγότερα ευκίνητα, όπως τα σύμπλοκα ιόντων. Γενικότερα, η αγωγιμότητα δεν έχει σημαντική εξάρτηση από το ιξώδες του τήγματος αλάτων (47).

Λόγω της αγωγιμότητάς τους σε ρευστή κατάσταση, τα τήγματα αλάτων βρίσκουν πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία. Στην πρώτη στήλη του **Πίνακα 2.1** παρουσιάζονται ορισμένες εφαρμογές στις οποίες χρησιμοποιούνται ευρέως τα τήγματα αλάτων. Στη δεύτερη στήλη δίνονται τα αντίστοιχα προϊόντα ή οι συγκεκριμένες διεργασίες οι οποίες πραγματοποιούνται ενώ, στην τρίτη στήλη, οι προτεινόμενες μελλοντικές εφαρμογές (48). Ο πίνακας αυτός συμπληρώθηκε το 1983 και ήδη, μερικές από τις προτεινόμενες εφαρμογές έχουν πραγματοποιηθεί. Στον **Πίνακα 2.2** παρουσιάζονται οι εφαρμογές των τηγμένων μιγμάτων αλογονιδίων στη βιομηχανία (48). Στον **Πίνακα 2.3** παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι φυσικοχημικές

ιδιότητες των τηγμάτων αλάτων (48). Μερικές από αυτές τις ιδιότητες δεν είναι επιθυμητές, όπως η υγροσκοπικότητα και η διαβρωτική τους τάση. Κάθε τηγμένο άλας δεν παρουσιάζει όλες τις ιδιότητες του **Πίνακα 2.3** αλλά μόνο μερικές από αυτές. Διαφορετικά συστήματα τηγμένων αλάτων, όπως χλωριούχα και φθοριούχα τήγματα των αλκαλικών γαιών, παρουσιάζουν μεταξύ τους διαφορετικές ιδιότητες.

Πίνακας 2.1: Εφαρμογές τηγμάτων αλάτων (48)

Διεργασία	Εφαρμογές	Μελλοντικές εφαρμογές
Ανάκτηση μετάλλων	Αλουμίνιο, βηρύλλιο, αλκάλια, αλκαλικές γαίες, πυρίμαχα μέταλλα (refractory), transuranic elements	Στοιχεία μετάπτωσης, λανθανίδες, ευγενή μέταλλα
Καθαρισμός και ανακύκλωση μετάλλων	Αλουμίνιο, βηρύλλιο, μαγνήσιο, λανθανίδες, ακτινίδες	Αλκάλια, αλκαλικές γαίες, ευγενή μέταλλα, στοιχεία μετάπτωσης, πυρίμαχα μέταλλα
Επεξεργασία μετάλλων	Ανόπτηση (annealing), ψύξη δια εμβαπτισμού (quenching), συγκόλληση (welding), χαλκοκόλληση (brazing), κασσιτεροκόλληση (soldering) κλπ	Γαλβανισμός (electroplating), επιμετάλλωση (metalliding), γαλβανοπλαστική (electroforming), ανοδική οξείδωση (anodizing) κλπ
Παραγωγή αμετάλλων	Φθόριο, άλλα αλογόνα, γυαλιά και κεραμικά	Άνθρακας, πυρίτιο, φώσφορος, θείο, ημιαγωγοί
Διεργασίες αμετάλλων και οργανικών ενώσεων	Κατάλυση, οργανική σύνθεση και τροποποίηση, fuel cracking, plastics curing, διάθεση αποβλήτων, πυρόλυση, κλπ	Περισσότερη επέκταση σε αυτόν τον τομέα
Παραγωγή και αποθήκευση ενέργειας	Αποθήκευση θερμικής ενέργειας, μπαταρίες	Κελιά καυσίμων, μετατροπή ηλιακής ενέργειας, πυρηνική ενέργεια κλπ

Πίνακας 2.2: Εφαρμογές τηγμένων αλογονούχων μιγμάτων στη βιομηχανία (48)

Διαλύτης	Εφαρμογή
LiF, BeF ₂ , ZrF ₄	Τεχνολογία πυρηνικών αντιδραστήρων
MgCl ₂ , NaCl, KCl	Πυρηνική διεργασία
LiCl, KCl	Θερμικές μπαταρίες
AlCl ₃ , KCl	Πρωτογενείς και δευτερογενείς μπαταρίες
CaCl ₂ , NaCl	Παραγωγή μεταλλικού Na
LiCl, KCl, TiCl ₄	Παραγωγή τιτανίου
Na ₃ AlF ₆ , Al ₂ O ₃	Παραγωγή αλουμινίου
CuCl, KCl	Οργανικές συνθέσεις
ZnCl ₂ και/ή SbCl ₃	Τήξη άνθρακα (coal liquefaction)
LiF, NaF, KF	Επιμεταλλώσεις (refractory metal plating)
Na ₃ AlF ₆ , SiF ₄	Καθαρισμός πυριτίου
KHF ₂	Παραγωγή φθορίου

Πίνακας 2.3: Τυπικές φυσικοχημικές ιδιότητες των τηγμάτων αλάτων (48)

Φυσικές ιδιότητες	Χημικές / Ηλεκτροχημικές ιδιότητες
Υψηλή θερμική αγωγιμότητα	Ευρεία περιοχή θερμοδυναμικής σταθερότητας
Υψηλή θερμοχωρητικότητα	Καλοί διαλύτες
Χαμηλή πυκνότητα	Υψηλοί ρυθμοί αντίδρασης
Μέτριο ιξώδες	Ικανοποιητική ηλεκτροχημική σταθερότητα
Οπτική διαύγεια (τα καθαρά)	Χαμηλή διαλυτότητα αερίων (εκτός αν υπάρχουν χημικές αλληλεπιδράσεις)
Υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα	Χαμηλές διηλεκτρικές σταθερές
Αμοιβαία αναμιξιμότητα	Ρυθμιζόμενες οξειδοαστικές ιδιότητες
Υψηλή επιφανειακή ενέργεια, καλή διαβροχή με μικρές γωνίες επαφής	Μη υδατικό περιβάλλον
Συμπεριφορά Νευτονίων ρευστών	Τα πρότυπα δυναμικά διαφέρουν από αυτά των υδατικών διαλυμάτων και εξαρτώνται από το εκάστοτε σύστημα τηγμένων αλάτων
Χαμηλές τάσεις ατμών	Διαβρωτικά
	Υγροσκοπικά

Τα φθοριούχα τήγματα δεν έχουν μελετηθεί τόσο όσο τα χλωριούχα τήγματα παρόλο που βρίσκουν ευρέως εφαρμογή στη βιομηχανία παραγωγής αλουμινίου, στον τομέα παραγωγής πυρηνικής ενέργειας, στην παραγωγή βηρυλλίου, νιοβίου, τανταλίου και άλλων μετάλλων καθώς και στις διεργασίες επιμετάλλωσης και χαλκοκόλλησης (brazing). Η βασική αιτία για την περιορισμένη χρήση και μελέτη των φθοριούχων αλάτων είναι η διαβρωτική τους δράση ενώ ιδιαίτερα τα φθοριούχα άλατα του βηρυλλίου έχουν χαρακτηριστεί ως τοξικά (49).

2.2 Θερμοδυναμική μελέτη

2.2.1 Εισαγωγικές έννοιες

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs μιας αντίδρασης, ΔG , σχετίζεται με τη μεταβολή της ενθαλπίας, ΔH , και τη μεταβολή της εντροπίας της αντίδρασης, ΔS , μέσω της εξίσωσης (50):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [2.5]$$

Κατά ανάλογο τρόπο ορίζεται και η μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας Gibbs:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad [2.6]$$

όταν τα αντιδρώντα και τα προϊόντα της αντίδρασης βρίσκονται στην πρότυπη κατάσταση (σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία είναι η μορφή μοναδιαίας ενεργότητας). Το χημικό δυναμικό ενός συστατικού j , μ_j , δίνεται από τη γενική σχέση:

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{p,T,n'} \quad [2.7]$$

όπου p, T, n_j, n' είναι η πίεση, η θερμοκρασία, η σύσταση του j και η σύσταση των υπολοίπων χημικών ειδών η οποία δε μεταβάλλεται. Το χημικό δυναμικό περιγράφει πως μεταβάλλεται η ενέργεια Gibbs καθώς το συστατικό j προστίθεται σε ένα σύστημα, δεδομένου ότι η θερμοκρασία, η πίεση και η συγκέντρωση των υπολοίπων συστατικών παραμένουν σταθερές. Βάσει της εξίσωσης [2.7], το χημικό δυναμικό είναι ουσιαστικά η μερική γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs για ένα μίγμα συστατικών. Η εξίσωση [2.7] προέρχεται από τη θεμελιώδη εξίσωση της θερμοδυναμικής (50):

$$dG = V dp - S dT + \sum_j \mu_j dn_j \quad [2.8]$$

όπου V, S είναι ο όγκος και η εντροπία του συστήματος. Για ένα τέλει αέριο, το χημικό δυναμικό δίνεται από την εξίσωση (50):

$$\mu = \mu^o + RT \ln \frac{p}{p^o} \quad [2.9]$$

όπου $p^o = 1 \text{ bar}$ και το μ^o αναφέρεται σε πρότυπη κατάσταση. R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων ($R = 8.31451 \text{ J/(K mol)}$). Για ένα συστατικό A (διαλύτη ή διαλελυμένης ουσίας) ενός ιδανικού διαλύματος A και B συστατικών, ισχύει ότι:

$$\mu_A = \mu_A^o + RT \ln x_A \quad [2.10]$$

όπου μ_A^o είναι το χημικό δυναμικό του καθαρού A και x_A είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του A . Η πρότυπη κατάσταση για έναν διαλύτη ή μια διαλελυμένη ουσία είναι όταν $x_A = 1$. Για ένα ιδανικό διάλυμα, η διαλελυμένη φάση και ο διαλύτης ακολουθούν τον νόμο του Raoult (50):

$$p_A = x_A p_A^o \quad [2.11]$$

όπου p_A^o και p_A είναι αντίστοιχα οι τάσεις ατμών του καθαρού συστατικού A και του συστατικού A στο μίγμα. Σε αυτή την περίπτωση, η εξίσωση [2.10] γίνεται:

$$\mu_A = \mu_A^o + RT \ln \frac{p_A}{p_A^o} \quad [2.12]$$

Όταν το διάλυμα δεν υπακούει στον νόμο Raoult (όταν δεν είναι ιδανικό διάλυμα), τότε η εξίσωση [2.10] παίρνει τη μορφή:

$$\mu_A = \mu_A^o + RT \ln a_A \quad [2.13]$$

όπου a_A είναι η ενεργότητα του συστατικού A . Η ενεργότητα είναι ένα ειδικό γραμμομοριακό κλάσμα το οποίο εκφράζει την πραγματική συμπεριφορά του διαλύματος. Ο συντελεστής αναλογίας μεταξύ της ενεργότητας και της συγκέντρωσης ονομάζεται συντελεστής ενεργότητας, γ_A :

$$a_A = \gamma_A x_A \quad [2.14]$$

Τότε η εξίσωση [2.13] μετατρέπεται σε:

$$\mu_A = \mu_A^o + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A \quad [2.15]$$

Όλες οι αποκλίσεις από την ιδανική κατάσταση εμπεριέχονται στον όρο $RT \ln \gamma_A$.

Έστω ένα τήγμα NaCl , η ενεργότητα ορίζεται από τη σχέση (51):

$$a_{\text{NaCl}} = x_{\text{Na}^+} \cdot x_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{NaCl}} \quad [2.16]$$

Αν το τήγμα θεωρηθεί ιδανικά αναμεμιγμένο τότε ισχύει ο νόμος του Temkin:

$$a_{\text{NaCl}}^{\text{id}} = x_{\text{Na}^+} \cdot x_{\text{Cl}^-} \quad [2.17]$$

όπου
$$x_{\text{Na}^+} = \frac{n_{\text{Na}^+}}{\sum n_+}, \quad x_{\text{Cl}^-} = \frac{n_{\text{Cl}^-}}{\sum n_-} \quad [2.18]$$

η_+ και η_- είναι το άθροισμα των mole των κατιόντων και των ανιόντων του μίγματος. Η γενική μορφή του νόμου του Temkin είναι:

$$a_{\text{A}_m\text{B}_n}^{\text{id}} = x_A^m \cdot x_B^n \quad [2.19]$$

Ο νόμος του Raoult ισχύει και για ένα πραγματικό, μη ιδανικό μίγμα στην περιοχή όπου η συγκέντρωση του διαλύτη Α προσεγγίζει τη μονάδα, δηλαδή σε χαμηλές συγκεντρώσεις διαλελυμένης ουσίας Β. Μαθηματικά, η περιοχή αυτή εκφράζεται ως (52):

$$\left(\frac{da_A}{dx_A} \right)_{x_A \rightarrow 1} = 1 \quad [2.20]$$

Σε αυτή την περίπτωση ισχύει ότι

$$a_A = x_A \quad [2.21]$$

η οποία είναι μια άλλη μορφή του νόμου του Raoult (53).

Στα πραγματικά διαλύματα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις διαλελυμένης ουσίας Β, η τάση ατμών της διαλελυμένης ουσίας είναι ανάλογη του γραμμομοριακού κλάσματός της αλλά η κλίση δεν είναι ίση με την τάση ατμών του καθαρού συστατικού, όπως στην περίπτωση του νόμου του Raoult. Η διαφορετική αναλογία εκφράζεται από τον νόμο του Henry (50):

$$p_B = x_B k_B \quad [2.22]$$

όπου p_B, x_B είναι η τάση ατμών της διαλελυμένης ουσίας στο μίγμα και το γραμμομοριακό κλάσμα της. Η k_B είναι μια σταθερά αναλογίας με διαστάσεις πίεσης, επιλεγμένη έτσι ώστε η ευθεία της εξίσωσης [2.22] να εφάπτεται στην πειραματική καμπύλη για $x_B=0$, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 2.1** (53). Στο σχήμα αυτό παρουσιάζεται η ενεργότητα του Νι η οποία συνδέεται με την τάση ατμών του Νι μέσω της εξίσωσης:

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^o} \quad [2.23]$$

Μια διαφορετική έκφραση του νόμου του Henry είναι η εξής: η διαλελυμένη ουσία B υπακούει στο νόμο του Henry σε κατάσταση άπειρης αραιώσης όταν η κλίση της καμπύλης της ενεργότητας της έναντι της συγκέντρωσής της ισοδυναμεί με μία μη μηδενική πεπερασμένη τιμή (52):

$$\left(\frac{da_B}{dx_B} \right)_{x_B \rightarrow 0} = \gamma_B^\infty \quad [2.24]$$

ή, $a_B = k_B x_B$ [2.25]

Σχήμα 2.1: Η ενεργότητα του Ni για το σύστημα Fe-Ni στους 1600°C (53)

Ο νόμος του Henry είναι μια υποθετική κατάσταση όπου σε ένα πραγματικό διάλυμα ορίζεται μια «ιδανική» περιοχή μεγάλης αραιώσης. Τα μίγματα τα οποία υπακούουν στο νόμο του Henry ονομάζονται ιδανικά αραιά διαλύματα. Για όλα τα διαλύματα ισχύει ότι για τις συγκεντρώσεις για τις οποίες ο διαλύτης υπακούει στο νόμο του Raoult, η διαλελυμένη ουσία ακολουθεί το νόμο του Henry.

Για μια αντίδραση ενός διαλύματος A και B συστατικών (54):

η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta G = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B \quad [2.27]$$

ή, μέσω της εξίσωσης [2.13]:

$$\Delta G = c\mu_C^o + d\mu_D^o - a\mu_A^o - b\mu_B^o + RT \ln \left(\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) = \Delta G^o + RT \ln \left(\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) \quad [2.28]$$

Εάν το ΔG είναι αρνητικό, τότε η αντίδραση [2.26] τείνει προς πραγματοποίηση και σχηματίζονται τα προϊόντα C και D. Εάν το ΔG είναι θετικό, τότε ευνοείται η αντίστροφη αντίδραση της [2.26] και σχηματίζονται οι ενώσεις A και B. Σε κατάσταση ισορροπίας δεν υπάρχει κινούσα δύναμη για την αντίδραση [2.26] και $\Delta G = 0$ ($\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$):

$$\Delta G = 0 = \Delta G^o + RT \ln \left(\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) = \Delta G^o + RT \ln K^o \quad [2.29]$$

και έτσι ορίζεται η θερμοδυναμική σταθερά της ισορροπίας, K^o , για την αντίδραση [2.26].

2.2.2 Πρότυπες καταστάσεις αναφοράς

Οι πρότυπες καταστάσεις αναφοράς αποτελούν μια σειρά παραδοχών οι οποίες διευκολύνουν το χαρακτηρισμό ενός συστήματος. Οι δύο σημαντικότερες πρότυπες καταστάσεις αναφοράς εξαρτώνται από την φυσική κατάσταση μιας ουσίας:

- α) η πρότυπη κατάσταση αναφοράς ενός καθαρού συστατικού,
- β) η πρότυπη κατάσταση αναφοράς η οποία βασίζεται σε άπειρη αραιώση ενός διαλύματος.

Η ενεργότητα μιας πρότυπης κατάστασης αναφοράς είναι ίση με τη μονάδα:

$$RT \ln a_i^o = \mu_i^o - \mu_i^o = 0 \Rightarrow a_i^o = 1 \quad [2.30]$$

Αναλυτικότερα (54):

- α) Πρότυπη κατάσταση αναφοράς του νόμου Raoult (Raoultian standard state):

$$a_i^R = \gamma_i^R x_i, \gamma_i^R \rightarrow 1 \text{ για } x_i \rightarrow 1 \text{ ή } (\gamma_i^R)_{x_i \rightarrow 1} = 1 \quad [2.31]$$

Αυτό σημαίνει ότι $a_i^R \rightarrow x_i$ όταν $x_i \rightarrow 1$. Ή, απλούστερα, $a_i = 1$ για ένα καθαρό συστατικό.

- β) Πρότυπη κατάσταση αναφοράς του νόμου Henry (Henrian standard state):

$$a_i^H = \gamma_i^H x_i, \gamma_i^H \rightarrow 1 \text{ για } x_i \rightarrow 0 \text{ ή } (\gamma_i^H)_{x_i \rightarrow 0} = 1 \quad [2.32]$$

Αυτό σημαίνει ότι $a_i^H \rightarrow x_i$ όταν $x_i \rightarrow 0$. Η πρότυπη κατάσταση $a_i = 1$ προκύπτει με παρέκταση (extrapolation).

Στο **Σχήμα 2.2** δίνεται η ενεργότητα του Ni σε ένα διάλυμα Fe-Ni στους 1850K με ταυτόχρονη χρήση και των δύο προτύπων καταστάσεων αναφοράς, του νόμου Raoult (αριστερός άξονας y) και του νόμου Henry (δεξιός άξονας y) (52). Όπως φαίνεται, η πρότυπη κατάσταση αναφοράς του νόμου Raoult αντιπροσωπεύει ένα καθαρό συστατικό ενώ η πρότυπη κατάσταση αναφοράς του νόμου του Henry είναι μια υποθετική περίπτωση.

Σχήμα 2.2: Η ενεργότητα του Ni για το τήγμα Fe-Ni στους 1850K σε σχέση με τις πρότυπες αναφορές των νόμων Raoult (αριστερός άξονας y) και Henry (δεξιός άξονας y) (52).

Στο **Σχήμα 2.3** η πρότυπη κατάσταση αναφοράς του νόμου Raoult για το συστατικό B αντιστοιχεί στο σημείο r (53). Αν η διαλελυμένη φάση υπακούει στο νόμο του Henry σε μία πεπερασμένη περιοχή συγκεντρώσεων, τότε, σύμφωνα με την εξίσωση [2.24] ισχύει:

$$a_B = \gamma_B^\infty x_B \quad [2.33]$$

Σε αυτή την περίπτωση, το a_B είναι η ενεργότητα του B στο διάλυμα σε σχέση με την πρότυπη κατάσταση αναφοράς του νόμου Raoult. Το σημείο h του **Σχήματος 2.3** αντιστοιχεί στην πρότυπη κατάσταση αναφοράς του νόμου Henry όπου το συστατικό B είναι στην υποθετική καθαρή του μορφή. Η ενεργότητα του B κατά την πρότυπη κατάσταση αναφοράς του νόμου Henry σε σχέση με την πρότυπη κατάσταση αναφοράς του νόμου Raoult με $a_i^R = 1$, ορίζεται ως:

$$a_B = \gamma_B^\infty \quad [2.34]$$

και αν το μήκος rb στο **Σχήμα 2.3** θεωρηθεί μοναδιαίο, τότε $hb = \gamma_B^\infty$. Ο σταθερός συντελεστής ενεργότητας γ_B^∞ , προσδιορίζει ποσοτικώς τη διαφορά μεταξύ της συμπεριφοράς Raoult του συστατικού B στο διάλυμα από τη συμπεριφορά Henry του B στο διάλυμα (53).

Σχήμα 2.3: Απεικόνιση των προτύπων καταστάσεων αναφοράς Raoult (a-r), Henry (a-h) και 1%κ.β.(a-w) για το συστατικό B ενός διμερούς συστήματος A-B (53).

Η ενεργότητα του B σε ένα διάλυμα σε σχέση με την πρότυπη κατάσταση αναφοράς του νόμου Henry με $a_i^H = 1$ δίνεται από τη σχέση:

$$h_B = f_B x_B \quad [2.35]$$

όπου h_B, f_B είναι αντίστοιχα η ενεργότητα και ο συντελεστής ενεργότητας κατά Henry. Στην περιοχή της συγκέντρωσης όπου η διαλυμένη ουσία B ακολουθεί το νόμο του Henry, $f_B = 1$ και $h_B = x_B$ (53).

Μια τρίτη πρότυπη κατάσταση αναφοράς είναι η 1%κ.β. (1wt%) πρότυπη κατάσταση αναφοράς (53):

$$\frac{h_{B(1wt\%)}}{wt\%B} \rightarrow 1 \text{ όταν } wt\%B \rightarrow 0 \quad [2.36]$$

η οποία βρίσκεται πάνω στην ευθεία Henry στο σημείο όπου η συγκέντρωση του B είναι 1%κ.β. (σημείο w του **Σχήματος 2.3**). Η ενεργότητα του B σε σχέση με την πρότυπη κατάσταση αναφοράς 1%κ.β. με $a_i^{1wt\%}=1$, ορίζεται ως:

$$h_{B(1wt\%)} = f_{B(1wt\%)} wt\%B \quad [2.37]$$

όπου $h_{B(1wt\%)}$, $f_{B(1wt\%)}$ είναι η ενεργότητα και ο συντελεστής ενεργότητας κατά 1%κ.β.. Στην περιοχή όπου το B υπακούει στον νόμο του Henry, $f_{B(1wt\%)}=1$ και $h_{B(1wt\%)} = wt\%B$.

Η παραπάνω θερμοδυναμική ανάλυση είναι απαραίτητη γιατί τα θερμοδυναμικά δεδομένα παράγονται και ταξινομούνται για πρότυπες καταστάσεις καθαρών ουσιών (νόμος Raoult) επομένως, η χρήση θερμοδυναμικών δεδομένων σε άλλες πρότυπες καταστάσεις απαιτεί μετατροπή από τη μια κλίμακα αναφοράς στην άλλη με βάση το **Σχήμα 2.3**.

2.2.3 Μερικές θερμοδυναμικές ποσότητες

Οι μερικές θερμοδυναμικές ποσότητες χρησιμοποιούνται σε μίγματα συστατικών. Μια μερική γραμμομοριακή θερμοδυναμική ποσότητα $\bar{Y}_i$ εκφράζει τη συνεισφορά ενός συστατικού i ενός μίγματος στη συνολική θερμοδυναμική ποσότητα Y του μίγματος. Για το σύνολο των συστατικών ενός μίγματος, οι θερμοδυναμικές ποσότητες Y και $\bar{Y}_i$ συνδέονται μέσω της σχέσης (50,55):

$$Y = \sum n_i \bar{Y}_i \quad [2.38]$$

Έστω ότι ένα συστατικό j με σύσταση n_j προστίθεται σε ένα μίγμα συστατικών με συνολική σύσταση n' . Η μερική γραμμομοριακή θερμοδυναμική ποσότητά του $\bar{Y}_j$, προκύπτει από τη σχέση [2.38]:

$$\bar{Y}_j = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_j} \right)_{P,T,n'} \quad [2.39]$$

όπου T , P είναι η θερμοκρασία και η πίεση του μίγματος. $\bar{Y}$ μπορεί να είναι η μερική γραμμομοριακή ενθαλπία $\bar{H}$, η μερική γραμμομοριακή εντροπία $\bar{S}$, η μερική γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs $\bar{G}$ ή άλλη εκτατική θερμοδυναμική ποσότητα. Το

χημικό δυναμικό ταυτίζεται με τη μερική γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs, εξίσωση [2.7].

Οι μεταβολές των μερικών γραμμομοριακών ποσοτήτων ορίζονται κατά ανάλογο τρόπο. Για παράδειγμα, όταν ένα μίγμα έχει δύο συστατικά A και B, η μεταβολή μιας συνολικής θερμοδυναμικής ποσότητας συνδέεται με τις αντίστοιχες μερικές σύμφωνα με τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\Delta G = x_A \Delta \bar{G}_A + x_B \Delta \bar{G}_B \quad [2.40]$$

$$\Delta H = x_A \Delta \bar{H}_A + x_B \Delta \bar{H}_B \quad [2.41]$$

$$\Delta S = x_A \Delta \bar{S}_A + x_B \Delta \bar{S}_B \quad [2.42]$$

2.2.4 Διαλυτότητα

Εάν μία στερεή ουσία έρθει σε επαφή με έναν διαλύτη, διαλύεται μέχρι να επέλθει κορεσμός. Ο κορεσμός είναι μια κατάσταση ισορροπίας κατά την οποία το χημικό δυναμικό της καθαρής στερεής ουσίας, $\mu_{B(s)}^o$, είναι ίσο με το χημικό δυναμικό της ίδιας ουσίας στο διάλυμα, $\mu_{B(dis)}$, (50):

$$\mu_{B(dis)} = \mu_{B(s)}^o \quad [2.43]$$

Αν υποθεθεί ότι το διάλυμα είναι ιδανικό, τότε ισχύει η εξίσωση [2.12] για το συστατικό B η οποία μέσω της [2.43] γίνεται:

$$\mu_{B(s)}^o = \mu_{B(l)}^o + RT \ln x_B \quad [2.44]$$

ή:

$$\begin{aligned} \ln x_B &= \frac{\mu_{B(s)}^o - \mu_{B(l)}^o}{RT} = -\frac{\Delta_{fus} G^o}{RT} = -\frac{\Delta_{fus} H^o}{RT} + \frac{\Delta_{fus} S^o}{R} = -\frac{\Delta_{fus} H^o}{RT} + \frac{\Delta_{fus} H^o}{RT_{fus}} \Rightarrow \\ \Rightarrow \ln x_B &= -\frac{\Delta_{fus} H^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{fus}} \right) \end{aligned} \quad [2.45]$$

Η παραπάνω εξίσωση υποδηλώνει ότι η διαλυτότητα του B μειώνεται εκθετικά καθώς η θερμοκρασία τήξης του μίγματος μειώνεται σε σύγκριση με το σημείο τήξεώς του.

2.3 Ηλεκτροχημεία

2.3.1 Εισαγωγικές έννοιες

Η διεργασία μεταφοράς φορτίου μεταξύ δύο χημικών φάσεων και οι παράγοντες από τους οποίους αυτή επηρεάζεται, περιγράφουν γενικά τον όρο «ηλεκτροχημεία». Μία από τις δύο χημικές φάσεις είναι ένας ηλεκτρολύτης και σε αυτή την περίπτωση η μεταφορά φορτίου πραγματοποιείται με μετακίνηση ιόντων. Ο ηλεκτρολύτης μπορεί να είναι ένα διάλυμα υγρής φάσης, ένα τηγμένο άλας ή ένα αγωγίμο στερεό όπως το νάτριο β-αλουμίνα (sodium β-alumina) το οποίο έχει ελεύθερα ιόντα νατρίου. Η δεύτερη φάση μπορεί να είναι ένας άλλος ηλεκτρολύτης ή ένα ηλεκτρόδιο, δηλαδή ένα μέταλλο ή ένας ημιαγωγός σε στερεή ή υγρή κατάσταση. Αν η δεύτερη φάση είναι ένα ηλεκτρόδιο, τότε η μεταφορά φορτίου γίνεται με μετακίνηση ηλεκτρονίων. Οι οριακές περιοχές μεταξύ των χημικών φάσεων καλούνται διεπιφάνειες (interfaces). Ένα σύνολο διεπιφανειών συνιστά ένα ηλεκτροχημικό κελί. Το απλούστερο ηλεκτροχημικό κελί αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια (άνοδο και κάθοδο) και έναν ηλεκτρολύτη. Η διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων (ανεξάρτητα από το αν το κελί διαρρέεται από ρεύμα ή όχι), είναι το άθροισμα των διαφορών δυναμικού μεταξύ όλων των φάσεων τις οποίες «συναντά» το ρεύμα κατά τη διέλευσή του κατά μήκος του κελιού. Η ανάπτυξη της διαφοράς δυναμικού μεταξύ δύο διαφορετικών φάσεων γίνεται σχεδόν αποκλειστικά στη διεπιφάνεια κάθε φάσης (56).

Μια ηλεκτροχημική αντίδραση συνίσταται από δύο ημιαντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν μέρος ταυτόχρονα, κάθε μία ξεχωριστά σε ένα από τα δύο ηλεκτρόδια. Συνήθως μόνο η μία ημιαντίδραση είναι υπό μελέτη και το ηλεκτρόδιο στο οποίο αυτή λαμβάνει μέρος ονομάζεται ηλεκτρόδιο εργασίας. Σε αυτή την περίπτωση, το δεύτερο ηλεκτρόδιο ονομάζεται βοηθητικό. Για να μπορέσει να παρακολουθηθεί η αντίδραση υπό μελέτη, εισάγεται ένα τρίτο ηλεκτρόδιο, το ηλεκτρόδιο αναφοράς, το οποίο αποτελείται από διεπιφάνειες υπό σταθερή διαφορά δυναμικού και επομένως το συνολικό δυναμικό του είναι σταθερό. Με τη βοήθεια ενός ποτενσιοστάτη ο οποίος δεν επιτρέπει τη διέλευση ρεύματος μέσω του ηλεκτροδίου αναφοράς, μετρείται η διαφορά δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς δεν συμμετέχει στις ηλεκτροχημικές διεργασίες και δεν απορροφά μέρος του ηλεκτρικού ρεύματος. Το πιο γνωστό

ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι το κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανος, saturated calomel electrode (56):

το οποίο όμως δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί στους ηλεκτρολύτες τηγμένων αλάτων.

Δημιουργώντας ολοένα και περισσότερο αρνητικό δυναμικό στο ηλεκτρόδιο εργασίας, αυξάνεται η ενέργεια των ηλεκτρονίων μέχρις ότου αυτά να φτάσουν σε ένα κατάλληλα υψηλό ενεργειακό επίπεδο έτσι ώστε να μπορούν να καταλάβουν κενές θέσεις των ιόντων του ηλεκτρολύτη. Κατά συνέπεια, προκαλείται ροή ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο στον ηλεκτρολύτη (αναγωγή). Κατά τον ίδιο τρόπο, όταν το δυναμικό του ηλεκτροδίου αντιστραφεί και γίνει περισσότερο θετικό, πραγματοποιείται ροή ηλεκτρονίων από τον ηλεκτρολύτη στο ηλεκτρόδιο (οξειδωση). Το κρίσιμο δυναμικό κατά το οποίο οι παραπάνω διεργασίες λαμβάνουν μέρος υπό μοναδιαία ενεργότητα ονομάζεται πρότυπο δυναμικό, E° (56). Τα πρότυπα δυναμικά για διάφορες αντιδράσεις έχουν μετρηθεί με αναφορά το σταθερού δυναμικού πρότυπο (ή κανονικό) ηλεκτρόδιο υδρογόνου (standard or normal hydrogen electrode) του οποίου όλα τα συστατικά έχουν μοναδιαία ενεργότητα, α (56):

Για το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου ισχύει κατά συνθήκη ότι $E^\circ = 0$, σε όλες τις θερμοκρασίες. Όταν το δυναμικό ενός ηλεκτροδίου μετακινηθεί από την κατάσταση ισορροπίας σε περισσότερο αρνητικά δυναμικά, το συστατικό το οποίο θα αναχθεί πρώτο είναι εκείνο του οποίου η ημιαντίδραση αναγωγής διαθέτει το λιγότερο αρνητικό (ή περισσότερο θετικό) E° . Το πρότυπο δυναμικό μπορεί να αποκλίνει από τη θερμοδυναμικά προβλεπόμενη τιμή όταν μια αντίδραση παρουσιάζει αργή κινητική.

2.3.2 Ηλεκτρόδια αναφοράς στα τήγματα αλάτων

Τα ηλεκτρόδια αναφοράς είναι βοηθητικά ηλεκτρόδια των οποίων το δυναμικό είναι γνωστό σε σχέση ως προς ένα άλλο ηλεκτρόδιο (όπως το ηλεκτρόδιο αναφοράς καλομέλανος σε σχέση με το ηλεκτρόδιο υδρογόνου στα υδατικά διαλύματα). Τα ηλεκτρόδια αναφοράς πρέπει να πληρούν τις παρακάτω προϋποθέσεις: να χαρακτηρίζονται από αντιστρεπτές διεργασίες, να αναπτύσσουν αναπαραγωγίμα

δυναμικά και να μην παρουσιάζουν τεχνικές δυσκολίες και πολυπλοκότητα ως προς την κατασκευή τους. Στα τήγματα αλάτων, οι υψηλές θερμοκρασίες και η διαβρωτική δράση των τηγμένων ηλεκτρολυτών καθιστούν μη πρακτικές τις παραπάνω συνθήκες. Επιπλέον, λόγω της πληθώρας των τηγμένων ηλεκτρολυτών αλάτων, δε μπορεί να βρεθεί ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς ευρείας εφαρμογής για όλα τα τήγματα αλάτων. Ωστόσο, διάφορα ηλεκτρόδια έχουν προταθεί για τη μελέτη ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων τηγμένων αλάτων (47):

α) Μεταλλικά ηλεκτρόδια πρώτου είδους

Τα ηλεκτρόδια Ag/AgCl , Pb/PbCl_2 και Cd/CdCl_2 έχουν παρουσιάσει ικανοποιητική αναπαραγωγιμότητα και αναστρεψιμότητα σε μελέτες ηλεκτροδιακών διεργασιών. Επίσης, ηλεκτρόδιο αλουμινίου έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε τήγμα αλουμινοχων αλογονιδίων. Ωστόσο, η παρεμβολή δυναμικών υγρού συνδέσμου (liquid junction potentials, δυναμικά αναπτυσσόμενα κατά τον συνδυασμό δύο διαφορετικών τηγμάτων ηλεκτρολυτών), τα οποία δε μπορούν να υπολογιστούν ακριβώς, αποτελούν το μοναδικό μειονέκτημα αυτών των ηλεκτροδίων. Σε περιπτώσεις όμως όπου δεν απαιτήθηκε μεγάλη ακρίβεια τιμών δυναμικού, τα παραπάνω ηλεκτρόδια χρησιμοποιήθηκαν ευρέως λόγω, κυρίως, της απλής κατασκευής τους. Μία βελτιωμένη έκδοση ενός ηλεκτροδίου αργύρου παρουσίασε υψηλή αναστρεψιμότητα: μεταλλικός Ag είχε εμβαπτιστεί σε ισομοριακό τήγμα $\text{NaCl} - \text{KCl}$ στο οποίο είχε διαλυθεί AgCl (γραμμομοριακού κλάσματος 1.1×10^{-3}). Το τήγμα είχε τοποθετηθεί σε χαλαζιακό σωλήνα μία άκρη του οποίου είχε σφραγισθεί με αμίαντο (asbestos).

β) Ηλεκτρόδιο υδρογόνου

Ένα σύρμα πλατίνας εμβαπτισμένο σε ένα τήγμα το οποίο περιέχει ιόντα υδρογόνου και το οποίο είναι σε επαφή με αέριο υδρογόνο θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως ένα ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Αυτό το ηλεκτρόδιο έχει χρησιμοποιηθεί σε τήγματα AlCl_3 και AlBr_3 . Ένα μειονέκτημα σε αυτού του τύπου τα ηλεκτρόδια είναι ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο σε πολύ υγροσκοπικά τήγματα τα οποία διατηρούν την υγρασία σε υψηλές θερμοκρασίες (όπως αλογονίδια του μαγνησίου, βηρυλλίου, αλουμινίου και αντιμονίου) επομένως η χρήση του είναι περιορισμένη.

γ) Ηλεκτρόδια αλογόνων (δεύτερου είδους)

Τα ηλεκτρόδια αλογόνων αποτελούνται από ένα αδρανές μέταλλο ή μια ράβδο γραφίτη εμβαπτισμένα σε ένα τήγμα στο οποίο διοχετεύεται αέριο αλογόνο. Ένα

τέτοιο ηλεκτρόδιο είναι αντιστρεπτό σε σχέση με τα αντίστοιχα ανιόντα αλογόνου. Το πιο γνωστό ηλεκτρόδιο αλογόνου είναι αυτό του χλωρίου το οποίο χρησιμοποιήθηκε μόνο σε τήγματα χλωριούχων αλάτων. Ενώ η σταθερότητα των μετρήσεων του ήταν απόλυτη, η πολυπλοκότητα της κατασκευής του δεν επέτρεψαν την ευρεία χρήση του. Βρωμιούχα και ιωδιούχα ηλεκτρόδια έχουν επίσης κατασκευαστεί αλλά δεν παρουσίασαν σταθερά αποτελέσματα κατά την επανάληψη των μετρήσεων.

δ) Ηλεκτρόδιο οξυγόνου

Το ηλεκτρόδιο οξυγόνου αποτελείται από μία μεταλλική ράβδο (πλατίνα, χρυσός) ή ένα τηγμένο μέταλλο εμβαπτισμένα σε αέριο οξυγόνο. Ως ηλεκτρόδιο οξυγόνου έχει χρησιμοποιηθεί Pt σε τηγμένο μίγμα φωσφορικών αλάτων. Το αέριο οξυγόνο το οποίο προσροφείται στον λευκόχρυσο είναι σε ισορροπία με τα ιόντα οξυγόνου στο μίγμα:

Παρόμοια ηλεκτρόδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε άλλα τηγμένα άλατα τα οποία περιέχουν οξυγόνο όπως βορικά, ανθρακικά, πυριτικά κλπ.

Κατά τη διάρκεια μιας ηλεκτρόλυσης (εφαρμογή σταθερής τάσης σε ένα τήγμα), σε μια άνοδο από άνθρακα σχηματίζονται CO και CO₂. Σε σταθερή θερμοκρασία τα παραπάνω αέρια βρίσκονται σε ισορροπία με το οξυγόνο και τον άνθρακα (47):

Όλα τα αέρια προϊόντα τα οποία λαμβάνουν μέρος στην παραπάνω ισορροπία προσροφούνται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και το χημικό δυναμικό του επιφανειακού οξυγόνου στο ηλεκτρόδιο πρέπει να είναι σταθερό. Πράγματι, έχει αποδειχτεί ότι ακόμα και στους 1470°C ο γραφίτης ο οποίος είναι σε επαφή με ένα τήγμα και τα εκλύόμενα αέρια, συμπεριφέρεται πρακτικά ως ένα αντιστρεπτό ηλεκτρόδιο. Για το λόγο αυτό, ένα ηλεκτρόδιο από άνθρακα εμβαπτισμένο σε ένα τήγμα το οποίο περιέχει στοιχεία οξυγόνου μπορεί να θεωρηθεί ως ένα ηλεκτρόδιο οξυγόνου αφού έχει προηγουμένως πολωθεί ανοδικά (δηλαδή, έχει γίνει ηλεκτρόλυση σε θετικά δυναμικά). Το πολωμένο ηλεκτρόδιο άνθρακα-οξυγόνου έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για τη μελέτη τηγμάτων αλουμίνης και κρυόλιθου (Na₃AlF₆).

ε) Ηλεκτρόδια δεύτερου είδους

Τα ηλεκτρόδια αυτά είναι ανάλογα των ηλεκτροδίων καλομέλανος και χλωριούχου αργύρου (Ag/AgCl/KCl, saturated in water) στα υδατικά διαλύματα. Διάφορες προσπάθειες χρησιμοποίησης του ηλεκτροδίου καλομέλανος στα τήγματα αλάτων δεν ήταν επιτυχείς γιατί παρατηρήθηκαν επιπλέον διαφορές δυναμικού μεταξύ των ορίων του ηλεκτροδίου και του τήγματος. Ένα ηλεκτρόδιο της μορφής:

αποδείχτηκε ότι είναι αντιστρεπτό σε σχέση με τα ιόντα χλωρίου. Εναλλακτικά, ως ηλεκτρόδιο δεύτερου τύπου μπορεί να χρησιμοποιηθεί σύρμα Pt. Το ηλεκτρόδιο αυτό χαρακτηρίζεται για τη σταθερότητά του και την ακριβή αναπαραγωγή των μετρήσεων αλλά η ακριβής λειτουργία του δεν έχει γίνει ακόμα γνωστή. Μια προσπάθεια εξήγησης του μηχανισμού για ένα κελί

στους 760-895°C ήταν η εξής: αν θεωρηθεί αμελητέο το δυναμικό υγρού συνδέσμου (ο συμβολισμός του υγρού συνδέσμου είναι «//»), τότε η ηλεκτρεγερτική δύναμη του κελιού θα αντιστοιχεί στην αντιστρεπτή αντίδραση:

Έχει υποστηριχτεί ότι λόγω της θερμικής διάσπασης του KCl, σχηματίζεται μεταλλικό κάλιο του οποίου οι ατμοί προσροφούνται στην επιφάνεια του λευκοχρύσου και ουσιαστικά αυτός συμπεριφέρεται ως ένα αντιστρεπτό ηλεκτρόδιο καλίου. Είναι επίσης πιθανόν ο λευκόχρυσος να συμπεριφέρεται ως ένα ηλεκτρόδιο οξυγόνου λόγω ιχνών υγρασίας η οποία μπορεί να εμπεριέχεται σε πολλά τήγματα αλογονιδίων.

στ) Ηλεκτρόδια υάλου

Ένα ηλεκτρόδιο υάλου το οποίο είχε προταθεί αποτελούταν από αμάλγαμα Hg-Na ή Sn-Na μέσα σε σωλήνα γυαλιού ο οποίος ήταν εμβαπτισμένος σε τήγμα αλογονούχων αλάτων νατρίου και άλλου μετάλλου, ανάλογα με το είδος του μετάλλου του ηλεκτροδίου εργασίας. Το ηλεκτρόδιο αυτό χρησιμοποιήθηκε στους 200-700°C. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες το γυαλί αντικαταστάθηκε από χαλαζία. Όταν το γυαλί νατρίου έρθει σε επαφή με τηγμένο ηλεκτρολύτη ο οποίος περιέχει ιόντα νατρίου, συμπεριφέρεται ως ηλεκτρόδιο νατρίου το οποίο είναι αντιστρεπτό ως προς τα ιόντα νατρίου. Αν το ηλεκτρόδιο υάλου - νατρίου περιγραφεί ως:

τότε το δυναμικό του είναι το άθροισμα των δυναμικών των δύο διεπιφανειών (I) και (II) και έχει αποδειχτεί ότι καθορίζεται από την ενεργότητα (**Παράγραφος 2.2.1**) των ιόντων νατρίου στο αμάλγαμα και από την ενεργότητα των ιόντων νατρίου στον ηλεκτρολύτη. Το ηλεκτρόδιο υάλου συμπεριφέρεται αντιστρεπτά ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις ιόντων νατρίου στον ηλεκτρολύτη έως και 10^{-5} mol%. Ένα άλλο ηλεκτρόδιο υάλου έχει προταθεί και χρησιμοποιηθεί ευρέως:

Ag / διάλυμα 1% AgCl σε LiCl-KCl / glass / ευτηκτική LiCl-KCl. [2.55]

Το δυναμικό του ηλεκτροδίου αυτού είναι ανεξάρτητο από το είδος του γυαλιού. Είναι αντιστρεπτό ως προς τα ιόντα Ag των οποίων η συγκέντρωση μπορεί να θεωρηθεί σταθερή αν υποτεθεί ότι ο συντελεστής ενεργότητας (**Παράγραφος 2.2.1**) είναι ίσος με μονάδα στο διάλυμα με 1% AgCl.

2.3.3 Κυκλική βολταμμογραφία

Η κυκλική βολταμμογραφία (cyclic voltammetry) είναι μια ηλεκτροχημική μέθοδος η οποία βασίζεται στην «κυκλική» γραμμική σάρωση του δυναμικού με το χρόνο (ταχύτητα σάρωσης) μεταξύ δύο επιλεγόμενων σημείων δυναμικού. Κατά τη σάρωση, η οποία πραγματοποιείται διαδοχικά και προς τις δύο κατευθύνσεις, προς αρνητικότερες και θετικότερες τιμές δυναμικού, καταγράφονται διαγράμματα έντασης ρεύματος έναντι δυναμικού. Η μέγιστη και η ελάχιστη τιμή του δυναμικού αποτελούν ένα ηλεκτροχημικό «παράθυρο» μέσα στα όρια του οποίου μπορούν να εξεταστούν πολύπλοκες ηλεκτροδιακές αντιδράσεις. Σε ένα τυπικό πείραμα, η ταχύτητα σάρωσης μπορεί να είναι μερικά mV/s έως μερικές εκατοντάδες V/s (57). Η κυκλική βολταμμογραφία χρησιμοποιείται συνήθως ως αναγνωριστική μέθοδος για όλα τα συστήματα υπό μελέτη. Οι οξειδοαναγωγικές κορυφές οι οποίες εμφανίζονται και εξαφανίζονται κατά την κυκλική σάρωση καθώς και η σχέση τους με τη μεταβολή της ταχύτητας σάρωσης, μπορούν να παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για την ποιοτική μελέτη ενός συστήματος. Στο **Σχήμα 2.4** δίνεται ένα τυπικό κυκλικό βολταμμογράφημα σε ένα σύστημα στο οποίο πραγματοποιείται η αντίδραση (57):

Σε χρόνο $t = 0$ το σύστημα περιέχει μόνο είδη O . Αρχικά, σαρώνοντας προς αρνητικότερες τιμές δυναμικού, δεν παρατηρούνται ρεύματα φαρανταϊκής φύσης

(δηλαδή, μεταφορά ηλεκτρονίων τα οποία μπορούν να προκαλέσουν αναγωγή ή οξειδωση), μέχρι το δυναμικό να προσεγγίσει το πρότυπο δυναμικό E° στο οποίο μπορεί να πραγματοποιηθεί η αντίδραση αναγωγής [2.56]. Στο σημείο αυτό το O ανάγεται σε R δημιουργώντας έλλειμμα O στην περιοχή του ηλεκτροδίου. Η βαθμίδωση συγκέντρωσης η οποία αναπτύσσεται προκαλεί διάχυση O από το κύριο μέρος του ηλεκτρολύτη προς το ηλεκτρόδιο. Η αυξανόμενη βαθμίδωση της συγκέντρωσης προκαλεί αύξηση της τιμής του ρεύματος μέχρι αυτό να αποκτήσει μια μέγιστη τιμή έντασης, I_p^C , Σχήμα 2.4. Στο σημείο αυτό η συγκέντρωση του O στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μηδενίζεται και τα O από το κύριο μέρος του ηλεκτρολύτη μεταφέρονται τόσο γρήγορα όσο η διάχυση μπορεί να τα φέρει κοντά στο ηλεκτρόδιο. Ταυτόχρονα, λόγω της διάχυσης O προς το ηλεκτρόδιο, η βαθμίδωση της συγκέντρωσης αρχίζει να μειώνεται και την ίδια τάση ακολουθεί και το ρεύμα (relaxation effect) μετά τη μέγιστη τιμή του.

Σχήμα 2.4: Ένα κυκλικό βολταμμογράφημα για μια αντιστρεπτή διεργασία. E_e° είναι το πρότυπο δυναμικό E° . I_p^C και I_p^A είναι η μέγιστη ένταση καθοδικού (C) και ανοδικού (A) ρεύματος στα οποία αντιστοιχούν οι μέγιστες τιμές δυναμικού E_p^C και E_p^A . $E_{p_2}^C$ είναι το δυναμικό του μισού καθοδικού κύματος. Το $E_{p_2}^C$ αντιστοιχεί στο ρεύμα το οποίο είναι ίσο με το μισό του οριακού ρεύματος I_p^C (57).

Όταν η πολικότητα του δυναμικού αναστραφεί και η σάρωση γίνει προς αντίστροφη κατεύθυνση, προς θετικότερες τιμές δυναμικού, τότε, στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου βρίσκεται μεγάλη ποσότητα R μέρος της οποίας έχει ήδη αρχίσει να διαχέεται από προηγουμένως προς το κύριο μέρος του ηλεκτρολύτη. Το R θα συνεχίσει να δημιουργείται μέχρι η τιμή του δυναμικού προσεγγίσει την E° κατά την οποία το R θα αρχίσει να οξειδώνεται προς O μέχρις ότου εξαντληθεί πλήρως. Στο σημείο αυτό το ρεύμα θα αποκτήσει πάλι μέγιστη τιμή έντασης (I_p^A) αλλά μικρότερη από αυτή της διαδικασίας αναγωγής του O , **Σχήμα 2.4**. Αιτία για αυτή τη διαφορά είναι ότι λόγω της αρχικής διάχυσης του R προς το κύριο μέρος του ηλεκτρολύτη, δεν οξειδώνεται όλο σε O δημιουργώντας μικρότερη βαθμίδωση συγκέντρωσης και επομένως, μικρότερη τιμή ρεύματος. Το **Σχήμα 2.4** αντιστοιχεί σε κυκλική βολταμμογραφία για έναν συγκεκριμένο κύκλο γραμμικής σάρωσης με μία σταθερή ταχύτητα σάρωσης, u . Η επίδραση της αύξησης της ταχύτητας σάρωσης στη μορφή των κορυφών παρουσιάζεται στο **Σχήμα 2.5** (57).

Σχήμα 2.5: Σειρά βολταμμογραφημάτων με διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης u . E_e° είναι το πρότυπο δυναμικό E° (57).

Σε πολύ αργή ταχύτητα σάρωσης (κατάσταση steady state), η τιμή του ρεύματος παρουσιάζει ένα πλατό εφόσον η συγκέντρωση του O δε μεταβάλλεται (είναι μηδέν)

και το ρεύμα εξαρτάται μόνο από το ρυθμό διάχυσης του O προς το ηλεκτρόδιο και όχι από την περαιτέρω μεταβολή του δυναμικού. Όταν αυξηθεί η ταχύτητα σάρωσης, η περιοχή δίπλα στο ηλεκτρόδιο (Nernst diffusion layer) δεν έχει τον επαρκή χρόνο για να ισορροπήσει και να επεκταθεί προς το κύριο μέρος του ηλεκτρολύτη. Για κάθε δυναμικό, η βαθμίδωση συγκέντρωσης στην επιφάνεια είναι μεγαλύτερη από αυτή της steady state κατάστασης και, επομένως, η τιμή του ρεύματος είναι μεγαλύτερη. Στο **Σχήμα 2.6** παρουσιάζεται και η αντίστροφη σάρωση δυναμικού για διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης, u . Η μορφή των κορυφών των **Σχημάτων 2.4, 2.5** και **2.6** αντιπροσωπεύει ένα αντιστρεπτό σύστημα όπου τα είδη O και R είναι σταθερά, η κινητική των αντιδράσεων είναι γρήγορη και ο ρυθμός μεταφοράς ηλεκτρονίων σε κάθε δυναμικό υπερಿಸχύει του ρυθμού μεταφοράς μάζας.

Σχήμα 2.6: Κυκλικά βολταμμογραφήματα με διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης: (a) u , (b) $10u$, (c) $50u$, (d) $100u$. E° είναι το πρότυπο δυναμικό E° (57).

Στην περίπτωση αυτή, η ισορροπία στην περιοχή του ηλεκτροδίου διατηρείται έτσι όπως υπαγορεύει ο νόμος του Nernst (57):

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_R^{\nu_R}}{a_O^{\nu_O}} \quad [2.57]$$

όπου E είναι το δυναμικό ισορροπίας (ή αντιστρεπτό δυναμικό), R, T, z, F είναι αντίστοιχα, η παγκόσμια σταθερά αερίων ($8.31451 \text{ J/(K mol)}$), η θερμοκρασία, ο αριθμός των ηλεκτρονίων τα οποία απαιτεί η αντίδραση [2.56] και η σταθερά Faraday (96485 J/V). a_R και a_O είναι οι ενεργότητες των R και O . Συνήθως, ορίζεται το τυπικό πρότυπο δυναμικό (formal standard potential) E^o το οποίο εμπεριέχει τους συντελεστές ενεργότητας γ_R και γ_O των R και O (56):

$$E^o = E^o - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\gamma_R^{\nu_R}}{\gamma_O^{\nu_O}} \quad [2.58]$$

και η εξίσωση [2.57] γίνεται:

$$E = E^o - \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_R^{\nu_R}}{c_O^{\nu_O}} \quad [2.59]$$

όπου c_R και c_O είναι οι συγκεντρώσεις των R και O της αντίδρασης [2.56].

Διάφορα κριτήρια μπορούν να πιστοποιήσουν ότι η αντίδραση υπό μελέτη είναι αντιστρεπτή (reversible). Η μέγιστη τιμή έντασης καθοδικού και ανοδικού ρεύματος, I_p^C και I_p^A , οι αντίστοιχες μέγιστες τιμές δυναμικού E_p^C και E_p^A καθώς και το δυναμικό του μισού καθοδικού κύματος $E_{p_2}^C$, **Σχήμα 2.4**, μπορούν χρησιμοποιηθούν για την ανίχνευση της αντιστρεπτότητας μιας αντίδρασης όπως παρουσιάζεται στη συνέχεια (57):

α) Η αναλογία μεταξύ του ανοδικού (anodic, A) και του καθοδικού (cathodic, C) μέγιστου ρεύματος είναι ίση με τη μονάδα:

$$\frac{|I_p^A|}{|I_p^C|} = 1 \quad [2.60]$$

β) Το δυναμικό στο οποίο παρατηρείται μέγιστο ρεύμα, E_p , είναι ανεξάρτητο της ταχύτητας σάρωσης

γ) Η ένταση του μέγιστου ρεύματος είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της ταχύτητας σάρωσης, $I_p \propto u^{\frac{1}{2}}$, σύμφωνα με τις παρακάτω σχέσεις:

Αν η μεταφορά του αντιδρόντος ελέγχεται μέσω της διάχυσης και το προϊόν είναι αδιάλυτο, τότε (58):

$$|I_p| = 0.61 \left[\left((zF)^{\frac{3}{2}} / (RT)^{\frac{1}{2}} \right) \right] c_O^{\infty} D^{\frac{1}{2}} u^{\frac{1}{2}} \quad [2.61]$$

Όταν το αντιδρόν και το προϊόν είναι διαλυτά και η μεταφορά φορτίου είναι ταχεία, τότε (58):

$$|I_p| = 0.4463 \left[\left((zF)^{\frac{3}{2}} / (RT)^{\frac{1}{2}} \right) \right] c_o^{\infty} D^{\frac{1}{2}} u^{\frac{1}{2}} \quad [2.62]$$

όπου c_o^{∞} είναι η συγκέντρωση του O στο κύριο μέρος του ηλεκτρολύτη, D , ο συντελεστής διάχυσης και, u , η ταχύτητα σάρωσης.

δ) Η διαφορά μεταξύ μέγιστου ανοδικού και καθοδικού ρεύματος δίνεται από τη σχέση (59):

$$E_p^A - E_p^C = 2 \left(1.11 \frac{RT}{zF} \right) \quad [2.63]$$

Από τη σχέση αυτή μπορεί να υπολογιστεί ο αριθμός των ηλεκτρονίων τα οποία συμμετέχουν στην αντίδραση υπό μελέτη.

ε) Η διαφορά μεταξύ του δυναμικού της μέγιστης κορυφής και του δυναμικού του μισού κύματος δίνεται από τη σχέση (57):

$$|E_p - E_{p_2}| = 2.2 \frac{RT}{zF} \quad [2.64]$$

Όταν η μεταφορά φορτίου είναι αργή και η μεταφορά μάζας υπερισχύει, η ισορροπία όπως ορίζεται από το νόμο του Nernst δε μπορεί να διατηρηθεί, η διαδικασία τότε ονομάζεται μη αντιστρεπτή (irreversible) και η μορφή των κυκλικών βολταμμογραφημάτων αλλάζει. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι αυτό του **Σχήματος 2.7** (57). Σε χαμηλές ταχύτητες σάρωσης ο ρυθμός μεταφοράς φορτίου είναι γρηγορότερος του ρυθμού μεταφοράς μάζας και η διαδικασία είναι ακόμα αντιστρεπτή. Καθώς η ταχύτητα σάρωσης αυξάνεται, ο ρυθμός μεταφοράς μάζας υπερισχύει και παρατηρείται το χαρακτηριστικό φαινόμενο της μεταξύ τους απομάκρυνσης των κορυφών οξειδοαναγωγής. Το κυκλικό βολταμμογράφημα αποκτά μια πιο «πλατιά» μορφή όπως φαίνεται στο **Σχήμα 2.7**. Αυτή είναι και η αιτία για την οποία μία μη αντιστρεπτή διεργασία παρουσιάζει μικρότερο μέγιστο ρεύμα από εκείνο μιας αντιστρεπτής διαδικασίας (υπό τις ίδιες συνθήκες για μια μονοηλεκτρονιακή αντίδραση, το μη αντιστρεπτό μέγιστο ρεύμα είναι το 78.5% του αντιστρεπτού, (57)). Καθώς η κορυφή είναι περισσότερο «πεπλατυσμένη», η συγκέντρωση του επιφανειακού O μεταβάλλεται με αργότερο ρυθμό έναντι του δυναμικού. Όταν η συγκέντρωση τελικά γίνει μηδέν, το προφίλ της συγκέντρωσης του O είναι εξομαλυσμένο και η διάχυση του O από το κύριο μέρος του ηλεκτρολύτη

προς το ηλεκτρόδιο είναι μικρότερη με αποτέλεσμα να δημιουργείται ρεύμα μικρότερης έντασης.

Σε ακραία μη αντιστρεπτά συστήματα δεν εμφανίζεται κορυφή κατά την αντίστροφη σάρωση. Άμεσο αποτέλεσμα της «επιμήκυνσης» των βολταμμογραφημάτων είναι το δυναμικό όπου παρατηρείται το μέγιστο ρεύμα να εξαρτάται από την ταχύτητα σάρωσης και να μην είναι σταθερό όπως στην περίπτωση ενός αντιστρεπτού συστήματος. Για μια αντίδραση αναγωγής, το μέγιστο δυναμικό E_p^C μετατοπίζεται σε αρνητικότερα δυναμικά όταν η ταχύτητα σάρωσης αυξάνεται, ενώ παρατηρείται γραμμική σχέση μεταξύ E_p^C και $\log u$ (57). Η διαφορά $|E_p - E_{p/2}|$ ομοίως μεταβάλλεται και δίνεται από τη σχέση:

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{1.857 RT}{azF} \quad [2.65]$$

όπου a είναι ο συντελεστής μεταφοράς (transfer coefficient) για την αντίδραση αναγωγής ή οξείδωσης. Ο συντελεστής μεταφοράς παίρνει τιμές μεταξύ 0 και 1 αλλά συνήθως δίνεται η τιμή 0.5.

Σχήμα 2.7: Κυκλικά βολταμμογραφήματα με διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης: (a) 0.13 Vs^{-1} , (b) 1.3 Vs^{-1} , (c) 4 Vs^{-1} , (d) 13 Vs^{-1} . Στις μικρότερες ταχύτητες σάρωσης το βολταμμογράφημα διατηρεί τη μορφή αυτού της αντιστρεπτής διεργασίας. Σε μεγαλύτερες ταχύτητες σάρωσης, ο ρυθμός μεταφοράς ηλεκτρονίων είναι ανεπαρκής και το γράφημα αποκτάει άλλη μορφή. E_e^o είναι το πρότυπο δυναμικό E^o (57).

Η σχέση [2.65] επιτρέπει τον υπολογισμό του αριθμού των συμμετεχόντων ηλεκτρονίων αν ο συντελεστής μεταφοράς είναι κατά προσέγγιση γνωστός. Σε ένα μη αντιστρεπτό σύστημα, η ένταση του μέγιστου καθοδικού ρεύματος είναι ανάλογη της ταχύτητας σάρωσης, $I_p^C \propto u^{\frac{1}{2}}$, όπως και σε ένα αντιστρεπτό σύστημα. Η παραπάνω αναλογία υποδεικνύει ότι η αντίδραση ελέγχεται από το φαινόμενο της διάχυσης (diffusion-controlled) (57).

Μεταξύ των αντιστρεπτών και μη αντιστρεπτών συστημάτων συναντώνται και τα οιονεί αντιστρεπτά συστήματα (quasi-reversible systems). Συνήθως, ένα σύστημα μπορεί να είναι αντιστρεπτό σε χαμηλές ταχύτητες σάρωσης και να μετατραπεί σε μη αντιστρεπτό σε υψηλότερες αφού έχει περάσει μία μεταβατική περιοχή σε ενδιάμεσες ταχύτητες σάρωσης.

Σχήμα 2.8: Διάγραμμα μέγιστης έντασης κορυφής έναντι τετραγωνικής ρίζας ταχύτητας σάρωσης. Διακρίνεται η μετάβαση από μια αντιστρεπτή κατάσταση σε μια μη αντιστρεπτή. $v = u$ (57).

Η μετάβαση από ένα αντιστρεπτό στο μη αντιστρεπτό σύστημα παρουσιάζεται στο **Σχήμα 2.8** (57) μέσω του διαγράμματος της έντασης της μέγιστης κορυφής έναντι της τετραγωνικής ρίζας της ταχύτητας σάρωσης. Όπως και σε ένα μη αντιστρεπτό σύστημα, στο οιονεί αντιστρεπτό το δυναμικό κατά το οποίο

παρουσιάζεται το μέγιστο της καθοδικής κορυφής μετατοπίζεται προς αρνητικότερα δυναμικά κατά την αύξηση της ταχύτητας σάρωσης.

Για λόγους σύγκρισης, τα κυκλικά βολταμμογραφήματα παρουσιάζονται συνήθως ως διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος (current density) συναρτήσει του δυναμικού. Η πυκνότητα ρεύματος, i , ορίζεται ως το πηλίκο της έντασης ρεύματος, I , δια της ενεργής επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας, A :

$$i = \frac{I}{A} \quad [2.66]$$

2.3.4 Βολταμμετρία Απογύμνωσης (stripping voltammetry)

Ηλεκτροχημική απογύμνωση (electrochemical stripping) είναι η απομάκρυνση ατόμων, ιόντων ή ενώσεων από την επιφάνεια ενός αδρανούς ηλεκτροδίου (ή από το σώμα του ηλεκτροδίου όταν πρόκειται για ηλεκτρόδιο υδραργύρου) μέσω αναγωγής (καθοδική απογύμνωση, cathodic stripping) ή οξειδωσης (ανοδική απογύμνωση, anodic stripping). Γενικά, τα άτομα, τα ιόντα ή οι ενώσεις έχουν προηγουμένως συσσωρευτεί στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ως αποτέλεσμα ενός αρχικού βήματος συγκέντρωσής τους. Κατόπιν, τα προϊόντα της ηλεκτροχημικής απογύμνωσης διαλύονται στον ηλεκτρολύτη. Συνήθως, τα προϊόντα της ηλεκτροχημικής απογύμνωσης είναι ίδια ακριβώς με την προς μελέτη ουσία (analyte) πριν από το αρχικό βήμα της συσσώρευσης (60).

Οι ηλεκτροανλυτικές μέθοδοι απογύμνωσης περιλαμβάνουν δύο στάδια: αρχικά, την συσσώρευση μιας διαλελυμένης ουσίας προς μελέτη στην επιφάνεια ή στο σώμα του ηλεκτροδίου εργασίας και, κατόπιν, την απογύμνωση της συσσωρευμένης ουσίας μέσω μιας τεχνικής βολταμμετρίας, ποτενσιομετρίας ή κουλομετρίας. Στη βολταμμετρία απογύμνωσης υπάρχουν δύο ανεξάρτητες γραμμικές σχέσεις: η πρώτη, ανάμεσα στην ενεργότητα της συσσωρευμένης ουσίας και της συγκέντρωσης της προς μελέτη ουσίας και, η δεύτερη, ανάμεσα στο μέγιστο ρεύμα απογύμνωσης και στην ενεργότητα της συσσωρευμένης ουσίας. Έτσι, υπάρχει μια αθροιστική γραμμική σχέση μεταξύ της μέγιστης ανταπόκρισης και της συγκέντρωσης της προς μελέτη ουσίας. Ωστόσο, η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου για τη συσσώρευση της προς μελέτη ουσίας είναι περιορισμένη και η υπόθεση της γραμμικότητας ικανοποιείται κάτω από το όριο του κορεσμού του ηλεκτροδίου (60). Γι αυτό το λόγο, η βολταμμετρία απογύμνωσης κυρίως χρησιμοποιείται για ανάλυση

ιχνών και έτσι, μπορεί να γίνει ιδιαίτερα χρήσιμη για τη μελέτη πολύ αραιών διαλυμάτων, έως και 10^{-11} M (56).

Δεν υπάρχει ουσιαστική διαφορά μεταξύ ανοδικής και καθοδικής βολταμετρίας απογύμνωσης. Η κατεύθυνση της πόλωσης του ηλεκτροδίου εξαρτάται από τις ιδιότητες της συσσωρευμένης ουσίας. Ανοδική πόλωση εφαρμόζεται σε αμαλγάματα, μέταλλα και σε μερικές προσροφόμενες οργανικές ουσίες οι οποίες μπορούν να οξειδωθούν μέσα στα όρια του ηλεκτροδίου εργασίας. Η καθοδική πόλωση είναι κατάλληλη για οξείδια, άλατα υδραργύρου (mercuric and mercurous salts), προσροφόμενα σύμπλοκα μεταλλικών ιόντων και οργανικά μόρια τα οποία μπορούν να αναχθούν (60). Η επιλογή του ηλεκτροδίου εργασίας επίσης εξαρτάται από τις ιδιότητες και τη συγκέντρωση της ουσίας προς ανάλυση. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ηλεκτρόδια υδραργύρου σταγόνας (mercury drop), υδραργύρου μεμβράνης (mercury film), υαλώδη άνθρακα (glassy carbon), ευγενών μετάλλων (noble metals), γραφίτη εμβαπτισμένου με παραφίνη (paraffin-impregnated graphite) και ηλεκτρόδια πάστας άνθρακα (carbon-paste) (60).

Όλες οι βολταμετρικές τεχνικές οι οποίες μπορούν να εφαρμοστούν κατά τη διεργασία απογύμνωσης έχουν ένα κοινό χαρακτηριστικό: την καμπανοειδή μορφή της κορυφής της απόκρισης του ρεύματος η μέγιστη ένταση της οποίας εξαρτάται γραμμικά από την επιφάνεια, τον όγκο ή τη συγκέντρωση της συσσωρευμένης ουσίας. Για παράδειγμα, στη βολταμετρία γραμμικής σάρωσης του δυναμικού, για μια διεργασία ανοδικής απογύμνωσης, η κορυφή αυτή έχει τη μορφή του **Σχήματος 2.9** (61).

Κατά την ανοδική απογύμνωση, τα άτομα μετάλλου οξειδώνονται από το ηλεκτρόδιο σε χαρακτηριστικές τιμές δυναμικού. Έτσι, οι τιμές του δυναμικού των κορυφών απογύμνωσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αναγνώριση των μεταλλικών ειδών σε ένα τήγμα, ενώ το μέγεθος του ρεύματος απογύμνωσης σχετίζεται με τη συγκέντρωση των μεταλλικών ειδών (60). Τρεις παράμετροι είναι σημαντικές στη βολταμετρία απογύμνωσης οι οποίες απεικονίζονται στο **Σχήμα 2.9**: το ρεύμα της κορυφής απογύμνωσης, i_p , η θέση της κορυφής απογύμνωσης σε σχέση με τον άξονα των τιμών του δυναμικού, E_p , και το πλάτος του μισού ύψους της κορυφής απογύμνωσης, $W_{\frac{1}{2}}$ (61).

Στη βολταμμετρία γραμμικής σάρωσης του δυναμικού, η ένταση της κορυφής απογύμνωσης δίνεται από τη σχέση:

$$i_p = \frac{n^2 F^2 S u \Gamma_{R,T}}{4RT} \quad [2.67]$$

όπου $\Gamma_{R,T}$ είναι η επιφανειακή συγκέντρωση του προσροφόμενου αντιδρώντος στο τέλος του αρχικού σταδίου της συσσώρευσης, S είναι η επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας και u είναι η ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού (60).

Η εφαρμογή της βολταμμετρίας απογύμνωσης περιλαμβάνει τη μέτρηση μεταλλικών ιόντων και οργανικών ενώσεων σε ποικίλες χημικές, περιβαλλοντικές, μεταλλουργικές, γεωλογικές, βιολογικές, βιοχημικές και φαρμακευτικές διεργασίες. Επίσης, η τεχνική της απογύμνωσης αποτελεί μια αξιόπιστη και υψηλής ακρίβειας μέθοδο για την αναγνώριση αποτελεσμάτων φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης ή μερικών χρωματογραφικών τεχνικών.

Σχήμα 2.9: Χαρακτηριστικό σχήμα ανοδικής κορυφής βολταμμετρίας απογύμνωσης και σημαντικότεροι παράμετροι: i_p = ρεύμα της κορυφής απογύμνωσης, E_p = θέση της κορυφής απογύμνωσης σε σχέση με τον άξονα των τιμών του δυναμικού και, $W_{\frac{1}{2}}$ = πλάτος του μισού ύψους της κορυφής απογύμνωσης (61).

2.4 Ηλεκτρόλυση

2.4.1 Εισαγωγικές έννοιες

Ένα ηλεκτρολυτικό κελί είναι μια συσκευή η οποία μετατρέπει ηλεκτρική ενέργεια σε χημικό έργο με σκοπό την παραγωγή ενός μετάλλου. Όταν ρεύμα διαρρέει ένα ηλεκτρολυτικό κελί, τότε οι παρακάτω νόμοι του Faraday (19^{ος} αιώνας) περιγράφουν τη σχέση μεταξύ της ηλεκτρικής ενέργειας η οποία καταναλώνεται και της χημικής μεταβολής η οποία πραγματοποιείται κατά την ηλεκτρόλυση (45):

1. Το βάρος των παραγόμενων προϊόντων σε κάθε ηλεκτρόδιο θα είναι ανάλογο με τον αριθμό των ηλεκτρικών φορτίων, coulomb, τα οποία διαρρέουν το κελί, ή αλλιώς, με την ποσότητα του ηλεκτρισμού η οποία διέρχεται από το ηλεκτρολυτικό κελί.

2. Το βάρος κάθε παραγόμενου προϊόντος θα είναι ανάλογο με το χημικό του ισοδύναμο.

Οι νόμοι του Faraday μπορούν να συνδυαστούν σε μία εξίσωση:

$$P = \frac{M}{zF} \cdot I \cdot t \quad [2.68]$$

P = βάρος παραγόμενης ποσότητας στο ηλεκτρόδιο (g)

M = μοριακό βάρος (g/mol)

z = αριθμός ηλεκτρονίων τα οποία συμμετέχουν στην αντίδραση

F = παγκόσμια σταθερά του Faraday (96485 J/V ή 96485C/mol)

I = ένταση ρεύματος (A)

t = διάρκεια ηλεκτρόλυσης (s)

όπου $I = \frac{Q}{t}$ και Q είναι το ηλεκτρικό φορτίο μετρούμενο σε coulomb, C.

Ο όρος $\frac{M}{zF}$ ονομάζεται ηλεκτροχημικό ισοδύναμο μιας ουσίας η οποία παράγεται (μέσω ηλεκτρόλυσης) και συνήθως συμβολίζεται ως K . Η [2.68] γίνεται:

$$P = K \cdot I \cdot t \quad [2.69]$$

Ο θεωρητικός ρυθμός παραγωγής δίνεται από τη σχέση:

$$p_o = \frac{P}{t} = \frac{MI}{zF} \quad (g \cdot s^{-1}) \quad [2.70]$$

Στην πραγματικότητα, κάθε ηλεκτρολυτική παραγωγή παρουσιάζει απώλειες, δηλαδή η παραγόμενη ποσότητα είναι μικρότερη από τη θεωρητική τιμή η οποία προκύπτει

από το νόμο του Faraday. Για να υπάρχει ένα μέτρο σύγκρισης των απωλειών μεταξύ διαφορετικών κελιών και για να μπορεί να χαρακτηριστεί η ηλεκτροχημική απόδοση ενός κελιού, εισάγεται η έννοια της απόδοσης ρεύματος (current efficiency). Η απόδοση ρεύματος είναι ο λόγος του πραγματικού ρυθμού παραγωγής ενός μετάλλου δια τον θεωρητικό ρυθμό παραγωγής ο οποίος καθορίζεται σύμφωνα με τον πρώτο νόμο του Faraday. Η απόδοση ρεύματος παρουσιάζεται ως ποσοστό απόκλισης από την ιδανική περίπτωση όπου όλο το ρεύμα καταναλώνεται για την παραγωγή μετάλλου. Δηλαδή ισχύει ότι:

$$CE = \frac{P}{P_o} \cdot 100 \quad (\%) \quad [2.71]$$

όπου

CE = απόδοση ρεύματος (%)

P = μετρούμενος ρυθμός παραγωγής (g/s)

P_o = θεωρητικός ρυθμός παραγωγής (g/s)

Συνήθως ο μετρούμενος και θεωρητικός λόγος παραγωγής συμβολίζεται ως:

$$\frac{P}{P_o} = x \quad [2.72]$$

όπου $x = 1$ για 100% απόδοση ρεύματος.

Για παράδειγμα, ο μέσος όρος της απόδοσης ρεύματος των βιομηχανικών κελιών παραγωγής αλουμινίου είναι 90 έως 92%, ενώ πολλές μονάδες έχουν βελτιστοποιήσει με σύγχρονα τεχνικά μέσα την απόδοση ρεύματος έως και 95% (45). Η σημαντικότερη αιτία απόκλισης από το νόμο του Faraday είναι ότι το παραγόμενο αλουμίνιο παρουσιάζει μία μικρή αλλά σημαντική διαλυτότητα στο τήγμα του ηλεκτρολύτη, της τάξης του 0.1 % κ.β. Το διαλελυμένο (dissolved) μέταλλο μπορεί να αντιδράσει με το CO₂ στην περιοχή της ανόδου και να επανοξειδωθεί σύμφωνα με την αντίδραση επαναδέσμευσης Al (back reaction):

Η αντίδραση αυτή μειώνει την απόδοση ρεύματος επειδή δαπανά παραγόμενο προϊόν, αυξάνει την κατανάλωση του άνθρακα της ανόδου και είναι υπεύθυνη για το μεγαλύτερο μέρος του παραγόμενου μονοξειδίου του άνθρακα κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του κελιού. Αν υποτεθεί ότι μια ποσότητα (1-x) του παραγόμενου αλουμινίου επανοξειδώνεται σε αλουμίνα, τότε η αντίδραση [2.73] μπορεί να γραφεί ως:

Το x αντιπροσωπεύει τον λόγο του πραγματικού δια τον θεωρητικό ρυθμό παραγωγής αλουμινίου, εξίσωση [2.72]. Όταν το $x = 1$, τότε η εξίσωση [2.74] δεν υφίσταται.

Η διεργασία παραγωγής αλουμινίου, Hall-Héroult, δεν είναι αντικείμενο αυτής της διατριβής. Ωστόσο, επειδή η προτεινόμενη διεργασία παραγωγής νεοδυμίου χρησιμοποιεί την ίδια βάση τηγμάτων και παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με αυτή, θεωρήθηκε σκόπιμο να αναλυθεί εκτενέστερα η μέθοδος Hall-Héroult στο **Παράρτημα Β**.

2.4.2 Θεωρητικό δυναμικό διάσπασης

Έστω μια αντίδραση ηλεκτρόλυσης (αναγωγή) ενός οξειδίου για την παραγωγή του αντίστοιχου μετάλλου και την ταυτόχρονη έκλυση οξυγόνου. Μια τέτοια περίπτωση είναι η αναγωγή της αλουμίνας για την ηλεκτρολυτική παραγωγή Al σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση (45):

Η συνολική ενεργειακή απαίτηση της αντίδρασης [2.75] όταν όλες οι επιμέρους ενώσεις είναι στην πρότυπή τους κατάσταση, εκφράζεται από τη μεταβολή της πρότυπης ενθαλπίας ΔH° . Ισχύει ότι:

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ$$

[2.76]

Αν υποθεθεί ότι μία αντίδραση πραγματοποιείται κατά μία ποσότητα $d\xi$, τότε μία ποσότητα $z d\xi$ ηλεκτρονίων πρέπει να μεταφερθεί από την άνοδο στην κάθοδο. Το συνολικό φορτίο των ηλεκτρονίων είναι $-z d\xi$. Τότε, το έργο το οποίο παράγεται είναι ίσο με (50):

$$dw_e = -z F d\xi \cdot E$$

[2.77]

όπου E είναι η ηλεκτρεγερτική δύναμη ΗΕΔ (emf) ενός αντιστρεπτού κελιού η οποία εμφανίζεται κατά την ανάπτυξη δυναμικού. Το μέγιστο έργο το οποίο μπορεί να πραγματοποιήσει η αντίδραση (αντιστρεπτό κελί) είναι: $dw_e = \Delta G_{\text{reac}} d\xi$, τότε:

$$\Delta G_{\text{reac}} = -z F E$$

[2.78]

όπου ΔG_{reac} είναι η ενέργεια Gibbs της αντίδρασης. Η ηλεκτρεγερτική δύναμη ΗΕΔ του αντιστρεπτού κελιού δίνεται από την εξίσωση Nernst:

$$E = -\frac{\Delta G_{\text{reac}}^{\circ}}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln Q = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln Q \quad [2.79]$$

όπου R = παγκόσμια σταθερά αερίων ($8.31451 \text{ J}(\text{mol K})^{-1}$),

ΔG° = πρότυπη ενέργεια Gibbs αντίδρασης,

E° = πρότυπο δυναμικό του κελιού και

$$Q = \text{πηλίκιο ενεργιοτήτων: } \frac{\prod a_{\text{προϊόντων αναγωγής}}}{\prod a_{\text{αντιδρώντων αναγωγής}}}.$$

Εάν διαπεράσει ένα τηγμένο άλας συνεχές ρεύμα, τότε η δημιουργούμενη ηλεκτρεγερτική δύναμη (ΗΕΔ) αντιτίθεται στο εφαρμοζόμενο δυναμικό. Αν το ηλεκτρολυτικό κελί συνίσταται από αδρανή ηλεκτρόδια, τότε η ηλεκτρόλυση θα ξεκινήσει μόνο όταν η εξωτερικά εφαρμοζόμενη τάση αποκτήσει μία συγκεκριμένη τιμή. Το ελάχιστο δυναμικό το οποίο απαιτείται για συνεχή ηλεκτρόλυση ονομάζεται δυναμικό διάσπασης (decomposition voltage or potential). Όταν στο ηλεκτρολυτικό κελί δεν παρατηρούνται φαινόμενα απόκλισης από την ισορροπία, τότε το δυναμικό διάσπασης είναι ίσο με την ηλεκτρεγερτική δύναμη ΗΕΔ (47). Στην πραγματικότητα όμως, φαινόμενα υπέρτασης (overpotential) και αποπόλωσης (depolarization) συναντώνται συχνά. Τα φαινόμενα αυτά θα εξεταστούν στη συνέχεια του κεφαλαίου.

Στον **Πίνακα 2.4** δίνονται η πρότυπη ενέργεια Gibbs και η πρότυπη ενθαλπία για την αντίδραση [2.75]. Η πρότυπη ενέργεια Gibbs για την α-αλουμίνα αντιστοιχεί σε πρότυπο δυναμικό κελιού ή πρότυπο δυναμικό διάσπασης αν η αντίδραση θεωρηθεί αντιστρεπτή, $E^{\circ} = -2.21 \text{ V}$ το οποίο έχει υπολογιστεί από τη σχέση:

$$E^{\circ} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{zF} \quad [2.80]$$

όπου $z = 3$ είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων τα οποία συμμετέχουν στην αναγωγή της αλουμίνας και $F = 96485 \text{ J/V}$.

Ένα απλοποιημένο μοντέλο ισοζυγίου ενέργειας για μια διεργασία ηλεκτρόλυσης μπορεί να θεωρηθεί η παρακάτω σχέση:

$$W_{\text{el},\text{in}} = n\Delta H_{\text{tot}} + q \quad [2.81]$$

όπου $W_{\text{el},\text{in}}$ είναι η ηλεκτρική ενέργεια η οποία παρέχεται στο ηλεκτρολυτικό κελί ανά μονάδα χρόνου,

n = αριθμός των moles τα οποία αντιδρούν,

ΔH_{tot} = η μεταβολή της ενθαλπίας για τη συνολική αντίδραση παραγωγής μετάλλου και,

q = η απώλεια θερμότητας από το ηλεκτρολυτικό κελί.

Αν η απώλεια θερμότητας δεν περιληφθεί στο ισοζύγιο ενέργειας, τότε η ηλεκτρική ενέργεια η οποία απαιτείται για την πραγματοποίηση της αντίδρασης [2.75] είναι W_{el} = 8.69 kWh/kg Al, ($1\text{J} = 10^{-3}\text{ kWs}$).

Πίνακας 2.4: Πρότυπες τιμές ενθαλπίας και ελεύθερης ενέργειας Gibbs για τις αντίστοιχες αντιδράσεις παραγωγής αλουμινίου (45).

$\frac{1}{2} \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{solid}) = \text{Al} (\text{l}) + \frac{3}{4} \text{O}_2 (\text{g}), \quad 977^\circ\text{C} \quad (\text{από πίνακες JANAF})$		
ένωση	$\Delta H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	845	640
$\frac{1}{2} \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{dissolved}) + \frac{3}{4} \text{C} (\text{s}) = \text{Al} (\text{l}) + \frac{3}{4} \text{CO}_2 (\text{g}), \quad 977^\circ\text{C} \quad (\text{JANAF})$		
ένωση	$\Delta H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	548	342

Σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί, η απαίτηση σε ηλεκτρική ενέργεια μπορεί να μειωθεί με τη χρήση καταναλισκόμενης ανόδου από άνθρακα (consumable anode). Αυτό συμβαίνει γιατί ένα μέρος της ηλεκτρικής ενέργειας εξοικονομείται λόγω του θερμικού ενεργειακού περιεχομένου του άνθρακα (thermal energy content). Όταν, παρουσία αέρα, ο άνθρακας καίγεται απελευθερώνοντας ενέργεια, έτσι και εδώ, αναλογικά, η άνοδος από άνθρακα αντιδρά με το οξυγόνο προσδίδοντας θερμική ενέργεια στο σύστημα η οποία συμβάλλει στη διατήρηση του μίγματος αλάτων σε τηγμένη φάση. Για παράδειγμα, σε ένα κελί Hall-Héroult το ενεργειακό ισοζύγιο πρέπει να δομηθεί με βάση την αντίδραση:

Για έναν ηλεκτρολύτη ο οποίος είναι κορεσμένος και βρίσκεται σε ισορροπία με την α -αλουμίνα ($a_{\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{dissolved})} = 1$) όπως και όταν $P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$, τότε οι τιμές των ΔH° και

ΔG° στους 977°C δίνονται στον **Πίνακα 2.4**. Σε αυτή την περίπτωση και με βάση τις σχέσεις [2.80] και [2.81], υπολογίζεται ότι $E^\circ = -1.18\text{V}$ και $W_{el} = 5.64 \text{ kWh/kg Al}$. Η διαφορά μεταξύ -2.21V και -1.18V αντιπροσωπεύει την αποπόλωση (depolarization) η οποία λαμβάνει μέρος στην άνοδο από άνθρακα μέσω των αντιδράσεων (47):

Η αντίδραση [2.84] είναι γνωστή ως αντίδραση Boudouard και είναι πάντα παρούσα σε ανάλογα συστήματα (62). Η αποπόλωση στους 977°C είναι επομένως -1.03V . Οι αρνητικές τιμές του πρότυπου αντιστρεπτού δυναμικού υποδηλώνουν ότι η αντίδραση δεν είναι αυθόρμητη και ότι για την πραγματοποίησή της απαιτείται εξωτερική ενέργεια.

Σχήμα 2.10: Θερμοδυναμικό διάγραμμα της αναγωγής της αλουμίνας από άνθρακα. Η αντίδραση επανοξειδώσης $(1-x)$ μέρους του παραγόμενου αλουμινίου λήφθηκε υπόψη (45).

Για την ολοκληρωμένη μελέτη σε ενεργειακή απαίτηση μιας διεργασίας ηλεκτρόλυσης οξειδίου, πρέπει επιπλέον να ληφθεί υπόψη η αντίδραση του παραγόμενου μετάλλου με το CO_2 , όπως στην περίπτωση της παραγωγής Al, όπου οι αντιδράσεις [2.74] και [2.82] συνδυάζονται, σύμφωνα με το θερμοδυναμικό

διάγραμμα του **Σχήματος 2.10**. Η συνολική αντίδραση του κελιού Hall-Héroult μπορεί τότε να γραφεί σύμφωνα με το **Σχήμα 2.10** ως:

όπου x είναι ο μετρούμενος δια τον θεωρητικό λόγο παραγωγής αλουμινίου (**Παράγραφος 2.4.1**). Η μεταβολή της ενέργειας Gibbs της παραπάνω αντίδρασης δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta G_{\text{reac}} = \Delta G_{\text{reac}}^o + RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2}^{\frac{3}{4} \left(2 - \frac{1}{x} \right)} P_{\text{CO}}^{\frac{3}{2} \left(\frac{1}{x} - 1 \right)}}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\frac{1}{2}}} = \Delta G_{\text{reac}}^o + RT \ln Q \quad [2.86]$$

ΔG_{reac}^o είναι η μεταβολή της πρότυπης ενέργειας Gibbs όταν όλα τα αντιδρώντα και προϊόντα της αντίδρασης [2.85] είναι στην πρότυπη κατάστασή τους σε θερμοκρασία T . Για την αντίδραση [2.85] ισχύει:

$$\Delta G_{\text{reac}}^o = \frac{3}{4} \left(2 - \frac{1}{x} \right) \Delta G_{\text{CO}_2}^o + \frac{3}{2} \left(\frac{1}{x} - 1 \right) \Delta G_{\text{CO}}^o - \frac{1}{2} \Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^o \quad [2.87]$$

όπου οι ενέργειες Gibbs για τα CO_2 , CO και Al_2O_3 , είναι οι πρότυπες ενέργειες σχηματισμού των αντίστοιχων χημικών ουσιών από τα στοιχεία τους. Στον **Πίνακα 2.5** δίνονται τα αντίστοιχα ΔG^o και η εξίσωση [2.87] γίνεται:

$$\Delta G_{\text{reac}, 1250 \text{ K}}^o = \left(378.4 - \frac{36.1}{x} \right) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad [2.88]$$

Πίνακας 2.5: Πρότυπες ελεύθερες ενέργειες Gibbs σχηματισμού των ενώσεων από τα στοιχεία τους (45).

ένωση	ΔG^o (kJ . mol ⁻¹), 977°C (JANAF)
CO ₂	-396.4
CO	-222.3
α - Al ₂ O ₃	-1279.2

Δεδομένου ότι ισχύει η εξίσωση [2.80] και ότι $z = 3$ για την αντίδραση αναγωγής της αλουμίνης [2.85], η εξίσωση [2.88] γίνεται:

$$E^o = -1.31 + \frac{0.125}{x} \quad [2.89]$$

όπου E° είναι το θεωρητικό πρότυπο δυναμικό διάσπασης. Το θεωρητικό δυναμικό διάσπασης υπολογίζεται αν στη σχέση [2.86] ληφθούν υπόψη τα P_{CO_2} , P_{CO} , και $a_{Al_2O_3}$. Στη συνέχεια, με βάση τις εξισώσεις [2.86] και [2.78] υπολογίζεται το E . Ωστόσο, έχει βρεθεί ότι αυτή η διόρθωση αποκλίνει μόνο 3% από τη θεωρητική τιμή E° και γι αυτό το E μπορεί να υπολογιστεί προσεγγιστικά από τη σχέση [2.89]. Αν υποτεθεί ότι η απόδοση ρεύματος της διεργασίας είναι 100% δηλαδή $x = 1$, τότε $E^\circ = -1.18V$. Η τιμή αυτή είναι ίση με το πρότυπο θεωρητικό δυναμικό διάσπασης το οποίο υπολογίζεται από την αντίδραση [2.82] όταν για $x = 1$ η αντίδραση [2.74] δεν υφίσταται. Αν υποτεθεί ότι η απόδοση ρεύματος της διεργασίας Hall-Héroult είναι 90%, τότε $x = 0.9$ και $E^\circ = -1.17V$ όπως προκύπτει από τη σχέση [2.89].

2.4.3 Ισοζύγιο δυναμικού

Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης ενός οξειδίου, το εφαρμοζόμενο δυναμικό E_{cell} είναι μεγαλύτερο από το θεωρητικό δυναμικό διάσπασης του οξειδίου, έτσι όπως υπολογίζεται με βάση την προηγούμενη παράγραφο. Στην πραγματικότητα, διάφοροι κινητικοί λόγοι και η απόκλιση της ενεργότητας του ηλεκτρολύτη από την ιδανική κατάσταση όπου $a = 1$, δημιουργούν υπερτάσεις. Το εφαρμοζόμενο δυναμικό (ή ηλεκτρεγερτική δύναμη) μπορεί να εκφραστεί ως (42):

$$E_{cell} = E + (\eta_a + \eta_c)_{cathode} + (\eta_a + \eta_c)_{anode} + \eta_{electrode} + \eta_{ohmic} \quad [2.90]$$

Οι υπερτάσεις (overvoltages) είναι τα ενεργειακά «εμπόδια» τα οποία πρέπει να ξεπεραστούν για να λειτουργήσει ένα κελί ηλεκτρόλυσης. Σύμφωνα με την εξίσωση [2.90], το δυναμικό του κελιού πρέπει να υπερβεί:

- την υπέρταση ενεργοποίησης ή αντίδρασης (activation or reaction overvoltage) στην άνοδο και στην κάθοδο, η_a , η οποία εξαρτάται από τη θερμοκρασία, τη σύσταση του ηλεκτρολύτη και την πυκνότητα ρεύματος.
- την υπέρταση συγκέντρωσης ή πόλωσης (concentration overvoltage or polarization) στην άνοδο και στην κάθοδο, η_c , η οποία επίσης εξαρτάται από τη θερμοκρασία, τη σύσταση του ηλεκτρολύτη και την πυκνότητα ρεύματος.
- την υπέρταση ηλεκτροδίων, $\eta_{electrode}$, η οποία περιλαμβάνει την πτώση τάσης λόγω ανόρθωσης ηλεκτρικού ρεύματος και όλες τις αντιστάσεις οι οποίες σχετίζονται με τα

ηλεκτρόδια, τους απαγωγούς ρεύματος (bus bars) και τις μεταξύ τους ηλεκτρικές επαφές.

- την ωμική υπέρταση, η_{ohmic} , ή πτώση iR (iR drop) η οποία οφείλεται στην ηλεκτρική αντίσταση του ηλεκτρολύτη και είναι ανάλογη της πυκνότητας ρεύματος και της ενδοηλεκτροδιακής απόστασης, ενώ είναι αντιστρόφως ανάλογη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη και της επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Αντίθετα με τα υδατικά διαλύματα, η ωμική υπέρταση είναι σημαντική στα τήγματα αλάτων και συνήθως αντιπροσωπεύει το 40% του ολικού δυναμικού του κελιού. Η ωμική υπέρταση οφείλεται επίσης και στην αντίσταση της ζώνης μετάλλου (42).

Οι υπερτάσεις ενεργοποίησης και συγκέντρωσης περιορίζονται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων και σχετίζονται με το μηχανισμό εναπόθεσης και την κινητική των αντιδράσεων (42). Η υπέρταση ενεργοποίησης ονομάζεται και υπέρταση μεταφοράς φορτίου (charge transfer overvoltage) και αντιπροσωπεύει το επιπλέον δυναμικό το οποίο παρέχεται για να επιταχυνθεί ο ρυθμός μεταφοράς φορτίου της ηλεκτροδιακής αντίδρασης. Στη διεργασία Hall-Héroult, η υπέρταση ενεργοποίησης της καθόδου είναι αμελητέα σε σχέση με την υπέρταση ενεργοποίησης της ανόδου. Η παρουσία της μεγάλης ζώνης τηγμένου αλουμινίου και η αμελητέα υπέρταση η οποία δημιουργείται κατά την εναπόθεση του αλουμινίου, επιτρέπουν στην κάθοδο να είναι ένα ψευδο-ηλεκτρόδιο αναφοράς (Al/Al^{3+}) σε σχέση με το οποίο μπορεί να υπολογιστεί το δυναμικό της ανόδου (63).

Η υπέρταση συγκέντρωσης οφείλεται σε αλλαγές της συγκέντρωσης των ηλεκτρικά ενεργών ειδών (electroactive species) στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου λόγω αργών ρυθμών μεταφοράς μάζας διαμέσου του επιπέδου διάχυσης (diffusion layer) γύρω από το ηλεκτρόδιο. Η δημιουργούμενη βαθμίδωση της συγκέντρωσης προκαλεί την εμφάνιση μιας ηλεκτρεγερτικής δύναμης η οποία αντιτίθεται στο εφαρμοζόμενο από την εξωτερική πηγή δυναμικό. Η υπέρταση συγκέντρωσης εξουδετερώνεται όταν υπάρχει επαρκής ανάδευση.

Η τιμή του εφαρμοζόμενου δυναμικού, E_{cell} , στη βιομηχανία παραγωγής αλουμινίου κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 4.0 και 4.6V. Η τιμή αυτή είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από το θεωρητικό δυναμικό διάσπασης το οποίο υπολογίζεται από την εξίσωση [2.89] και είναι ίσο με 1.17V όταν $x = 0.9$ (Παράγραφος 2.4.2). Οι διαφορετικές υπερτάσεις οι οποίες πρέπει να «υπερνικηθούν» για να πραγματοποιηθεί η αναγωγή της αλουμίνης, αναφέρονται στον **Πίνακα 2.6** ενώ στο

Σχήμα 2.11 δίνεται μια τυπική κατανομή του δυναμικού και των ενεργειακών απαιτήσεων ενός κελιού Hall-Héroult. Η διαφορά των 0.6V στην τιμή του εφαρμοζόμενου δυναμικού θεωρείται σημαντική για ένα βιομηχανικό ηλεκτρολυτικό κελί. Στην παραγωγή του αλουμινίου, η απόκλιση αυτή οφείλεται στον διαφορετικό τύπο βιομηχανικών ηλεκτρολυτικών κελιών, στη μέθοδο παραγωγής και στην επιλογή των ορίων του κελιού για την εφαρμογή του ισοζυγίου του δυναμικού.

Πίνακας 2.6: Ενεργειακές απαιτήσεις και κατανομή δυναμικού σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί Hall-Héroult (45).

	Προσεγγιστικές τιμές δυναμικού, V
E ₁ : δυναμικό διάσπασης Al ₂ O ₃	2.21
E ₂ : δυναμικό πόλωσης του C	1.03
E ₃ , E ^o : δυναμικό ισορροπίας (διάσπασης Al ₂ O ₃ με C)	1.18
E ₄ : υπέρταση αντίδρασης στην άνοδο (ενεργοποίησης)	0.5
E ₅ : υπέρταση συγκέντρωσης στην άνοδο	0.02
E ₆ : υπέρταση συγκέντρωσης στην κάθοδο	0.08
E ₅₉ : αντίθετη ΗΕΔ κελιού	1.7
E ₈ : πτώση τάσης ηλεκτρολύτη	1.65
E ₉ : πτώση τάσης ηλεκτρολύτη λόγω φυσαλίδων	0.2
E ₁₀ : πτώση τάσης ανόδου (ή, αντίσταση ανόδου)	0.25
E ₁₁ : πτώση τάσης καθόδου (ή, αντίσταση καθόδου)	0.5
E ₁₂ : εξωτερική πτώση τάσης (αντίσταση)	0.25
	Προσεγγιστικές τιμές ενέργειας σε kWh · (kgAl) ⁻¹
Q ₁ : απαραίτητη ενέργεια για πραγματοποίηση αντίδρασης	6.5
Q ₂ : απώλειες θερμότητας από το ηλεκτρολυτικό κελί	8.1
Q ₃ : εξωτερικές απώλειες ενέργειας (busbar)	0.6

Σχήμα 2.11: Τυπική κατανομή δυναμικού και ενεργειακών απαιτήσεων σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί Hall-Héroult (45). Οι δείκτες των αντίστοιχων δυναμικών εξηγούνται στον **Πίνακα 2.6**.

Από όλες τις παραμέτρους της εξίσωσης [2.90], μόνο η ωμική υπέρταση και η υπέρταση των ηλεκτροδίων μπορούν να μειωθούν με τεχνικά μέσα. Η υπέρταση των ηλεκτροδίων μπορεί να μειωθεί με την εύρεση κατάλληλων υλικών ηλεκτροδίων. Η ωμική υπέρταση μπορεί να ελαττωθεί με αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη ή με μείωση της ενδοηλεκτροδιακής απόστασης. Η πρώτη περίπτωση μπορεί να πραγματοποιηθεί με κατάλληλη τροποποίηση της σύστασης του ηλεκτρολύτη, επηρεάζοντας έτσι διάφορες φυσικοχημικές ιδιότητές του όπως η πυκνότητα και η θερμοκρασία τήξης. Η μείωση της ενδοηλεκτροδιακής απόστασης επιφυλάσσει κινδύνους, όπως αυτός του βραχυκυκλώματος και της αντίδρασης του παραγόμενου μετάλλου με το CO_2 (**Παράγραφος 2.4.1**).

Επιπλέον, αν η ενδοηλεκτροδιακή απόσταση μειωθεί σημαντικά, τότε η θερμότητα η οποία παράγεται από την ωμική αντίσταση του ηλεκτρολύτη και συμβάλλει στη διατήρησή του σε τηγμένη φάση, ελαχιστοποιείται και υπάρχει

πιθανότητα στερεοποίησης του τήγματος ηλεκτρολύτη (42). Με την υπάρχουσα τεχνολογία, η ενδοηλεκτροδιακή απόσταση δε μπορεί να είναι μικρότερη των 4cm.

2.4.4 Ανοδικό φαινόμενο, κρίσιμο δυναμικό και αντιμετώπιση του φαινομένου

Όταν η άνοδος ενός ηλεκτρολυτικού κελιού είναι από άνθρακα και το τήγμα περιέχει σύμπλοκα M-O-F (M = παραγόμενο μέταλλο), η κύρια σύσταση των παραγόμενων αερίων στην άνοδο είναι το CO₂. Το οξυγόνο των ιοντικών συμπλόκων M-O-F τα οποία έχουν μεταφερθεί λόγω διάχυσης στην άνοδο, αντιδρά με τον άνθρακα της ανόδου για το σχηματισμό CO₂. Σύμφωνα με τους Rempel και Khodak (38), ο μηχανισμός της αντίδρασης στην άνοδο μπορεί να περιγραφεί από τα παρακάτω στάδια:

Καθώς το C_xO συσσωρεύεται στην επιφάνεια της ανόδου, απαιτείται όλο και μεγαλύτερη ηλεκτρική ενέργεια (υπέρταση) για να εναποτεθεί περισσότερο οξυγόνο. Αν η τροφοδοσία του τήγματος σε οξείδιο είναι ανεπαρκής ή όταν δεν πραγματοποιείται ανάδευση του τήγματος, παρατηρείται το ανοδικό φαινόμενο (anode effect) το οποίο συνοδεύεται από διακοπή της λειτουργίας του κελιού και απότομη αύξηση του δυναμικού (30 έως και 50V). Σε αυτή την περίπτωση, τα φθοριούχα συστατικά του κελιού διασπώνται ηλεκτρολυτικά σχηματίζοντας κάτω από την άνοδο ένα μονωτικό στρώμα μεγάλων φυσαλίδων αερίων φθοριούχου άνθρακα, CF₄ και C₂F₆ (perfluorocarbons, PFCs) (63,64). Οι ενώσεις (CF)_x δεν είναι αγωγοί του ρεύματος ενώ αποσυντίθενται (decompose) σε CF₄(g), C₂F₆(g) και καπνιά πάνω από τους 420°C (38). Το ανοδικό φαινόμενο εξαφανίζεται μετά από μηχανική ανάδευση του τήγματος για την απομάκρυνση του στρώματος αερίων και μετά από γρήγορη προσθήκη αλουμίνας.

Το ανοδικό φαινόμενο εμφανίζεται σε πολλά συστήματα τηγμένων αλάτων και σε όλα τα αλογονούχα άλατα (halides). Ο μηχανισμός του ανοδικού φαινομένου εμφανίζει πολλά κοινά χαρακτηριστικά σε όλες τις περιπτώσεις. Για ένα σύστημα

φθοριούχων αλάτων, ως τα πιο πιθανά αίτια εμφάνισής του έχουν αναφερθεί τα παρακάτω:

- σχηματισμός ενός μονωτικού στρώματος αερίου γύρω από την άνοδο
- ηλεκτροστατική έλξη των φυσαλίδων $(CF)_x$ αερίων στην άνοδο
- αδιαβροχοποίηση της ανόδου λόγω επιφανειακών φαινομένων (38).

Η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος, **Παράγραφος 2.3.3**, την οποία μπορεί να διατηρήσει ένα σύστημα χωρίς την εμφάνιση του ανοδικού φαινομένου, ονομάζεται κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος (critical current density). Συνήθως, εξετάζεται η ανοδική κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος, δηλαδή η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος η οποία εμφανίζεται σε μια άνοδο.

Η βιομηχανία παραγωγής αλουμινίου είναι σήμερα η κύρια πηγή εκπομπής ενώσεων φθοριούχου άνθρακα. Λόγω των περιβαλλοντικών επιπτώσεων (**Παράρτημα Α**), είναι απαραίτητος ο πλήρης έλεγχος των συνθηκών έκλυσης αυτών των αερίων.

Στη συνέχεια, αναλύεται το ανοδικό φαινόμενο στην περίπτωση της διεργασίας Hall-Héroult. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται όταν το συγκεκριμένο ηλεκτρολυτικό κελί λειτουργεί υπό δυναμικό μεγαλύτερο των 3V (62). Στο **Σχήμα 2.12**, δίνεται η μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος σε σχέση με δύο διαφορετικές διαδρομές (waveforms) δυναμικού, W_1 και W_2 . Στα δυναμικά ηρεμίας $E_1 = E_4 = 0.85V$ (rest potential), το ρεύμα είναι μηδέν ενώ $E_2 = 2V$. Για τη διαδρομή W_1 το δυναμικό E_3 είναι ίσο με 3V ενώ για τη διαδρομή W_2 το δυναμικό E_3 είναι ίσο με 3.5V (a). Η απόκριση του ρεύματος (b), είναι ίδια και για τις δύο διαδρομές μέχρι το δυναμικό 2V. Σε αντίθεση με τη συμπεριφορά του ρεύματος όταν $E_3 = 3V$, το ρεύμα μηδενίζεται ακαριαία όταν η τιμή του δυναμικού γίνει 3.5V (b). Η συμπεριφορά αυτή υποδηλώνει ότι το κρίσιμο δυναμικό E_c , εκεί όπου ξεκινά το ανοδικό φαινόμενο, βρίσκεται μεταξύ 3 και 3.5V. Στο **Σχήμα 2.13 (a)** (63), παρατηρείται ότι στην περιοχή δυναμικού 3-3.5V, η συγκέντρωση του CF_4 αποκτά μέγιστες τιμές, στη συνέχεια μειώνεται μέχρι τα 5V περίπου (**b**) και σε μεγαλύτερα δυναμικά αυξάνεται συνεχώς (**b**). Εκτιμάται ότι αμέσως μόλις εμφανιστεί το ανοδικό φαινόμενο, εκλύονται σημαντικές ποσότητες φθοριούχων ενώσεων οι οποίες γίνονται μέγιστες σε δυναμικό 3.5V. Κατόπιν, σε δυναμικά μεταξύ 3.5 και 4.5V, η συγκέντρωση του CF_4 μειώνεται επειδή σχηματίζεται ένα μονωτικό στρώμα αερίων με υψηλή

ηλεκτρική αντίσταση γύρω από την άνοδο το οποίο παρεμποδίζει την ηλεκτροδιακή διεργασία.

Σχήμα 2.12: Απόκριση ρεύματος σε βηματική επιβολή δυναμικού. $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.15\%$ κ.β. Άνοδος από γραφίτη (62).

Η παρουσία του στρώματος αερίων ωθεί το δυναμικό του κελιού να αυξηθεί. Πάνω από 4.5V η συγκέντρωση του CF_4 αυξάνεται σύμφωνα με την εμπειρική σχέση:

$$\ln c = a + \beta E \quad [2.95]$$

όπου c είναι η συγκέντρωση του CF_4 , E είναι το δυναμικό ανόδου έναντι του ηλεκτροδίου αναφοράς (Al/Al^{3+}) και a και β είναι σταθερές (63). Το ηλεκτρόδιο (άνοδος) γίνεται πάλι φαρανταϊκά ενεργό όταν το δυναμικό μειωθεί κάτω από 3V. Το μονωτικό στρώμα αερίων μπορεί δηλαδή να δημιουργηθεί ή να απομακρυνθεί ρυθμίζοντας ανάλογα το δυναμικό του κελιού. Τα βιομηχανικά κελιά Hall-Héroult είναι γαλβανοστατικά, δηλαδή λειτουργούν σε συνθήκες ελεγχόμενου ρεύματος και

όχι δυναμικού. Ωστόσο, εργαστηριακές μελέτες έχουν οδηγήσει στην εκτίμηση ότι μπορεί το δυναμικό του κελιού να ελεγχθεί μέσω του εφαρμοζόμενου ρεύματος (63). Προτείνεται ότι αν το ρεύμα μειώνεται κλιμακωτά κάθε φορά που το δυναμικό έχει αυξηθεί στην τιμή των 3.1V, τότε είναι δυνατόν να προληφθεί το ανοδικό φαινόμενο.

Σχήμα 2.13: Συγκεντρώσεις CF_4 (steady state) κατά τη διάρκεια ηλεκτρόλυσης με ελεγχόμενο δυναμικό (63).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται αναλυτικά οι διατάξεις οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα διαλυτότητας, ηλεκτροχημείας και ηλεκτρόλυσης. Οι αντίστοιχες πειραματικές διαδικασίες περιγράφονται διεξοδικά. Στην αρχή του κεφαλαίου γίνεται αναφορά σε όλες τις χημικές ουσίες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη διατριβή καθώς και στη διαδικασία καθαρισμού τους.

3.1 Χημικές ουσίες

Οι χημικές συστάσεις των ουσιών οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν σε όλα τα πειράματα της διατριβής καθώς και η χημική σύσταση του υλικού των ηλεκτροδίων αναφοράς και εργασίας για τα πειράματα κυκλικής βολταμμογραφίας και ηλεκτρόλυσης, παρουσιάζονται στον **Πίνακα 3.1**. Όλες οι χρησιμοποιούμενες χημικές ενώσεις αντιδρούσαν εύκολα με το οξυγόνο και την υγρασία της ατμόσφαιρας και γι αυτό ήταν απαραίτητος ο χειρισμός και η αποθήκευσή τους σε αδρανή ατμόσφαιρα. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιήθηκε κατάλληλος θάλαμος ο οποίος περιείχε αδρανή ατμόσφαιρα αργού ή αζώτου (Ar ή N). Η λειτουργία του θαλάμου αδρανούς ατμόσφαιρας περιγράφεται στην **Παράγραφο 3.1.2**.

3.1.1 Καθαρισμός και παρασκευή χημικών ουσιών

LiF: Το φθοριούχο λίθιο, όπως αγοράστηκε από την εταιρία παραγωγής, περιείχε ένα ποσοστό προσμείξεων, κυρίως οξειδίων αλλά και υγρασίας καθώς και οργανικών πτητικών ουσιών, η συγκέντρωση των οποίων μειώθηκε μέσω της διαδικασίας της ανακρυστάλλωσης υπό αδρανή ατμόσφαιρα. Για τη διαδικασία αυτή χρησιμοποιήθηκε αερόψυκτος φούρνος υψηλών θερμοκρασιών Scandia Ovnen AS, Δανία, τύπου T1-75, κατάλληλα προσαρμοσμένος έτσι ώστε η χημική ουσία να μπορεί να σφραγίζεται ερμητικά σε υδρόψυκτο σωλήνα από νικέλιο. Ο σωλήνας αυτός περικλειόταν από τον φούρνο και η ανώτερη θερμοκρασία η οποία μπορούσε να επιτευχθεί ήταν 1100°C. Για τον συγκεκριμένο φούρνο υπήρχε η δυνατότητα προγραμματισμού της θερμοκρασίας με τον χρόνο. Αρχικά, δημιουργούταν κενό (0.09-0.07mbar) και η ουσία θερμαινόταν υπό κενό στους 160°C και κατόπιν στους 400°C για μερικές ώρες έτσι ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία. Η διαδικασία αυτή όπως και το πρόγραμμα αύξησης της θερμοκρασίας κατά την ανακρυστάλλωση περιγράφονται αναλυτικά στο **Παράρτημα Γ**. Μετά από τη διαδικασία αφύγρανσης, ο φούρνος γέμιζε με αέριο αργό και ακολουθούσε αύξηση της θερμοκρασίας έως μία θερμοκρασία μεγαλύτερη του σημείου τήξης του LiF, 848.2°C (29), και κατόπιν αργή και σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας μέχρι τους 800°C περίπου (**Παράρτημα Γ**). Στη συνέχεια, ο φούρνος αφηνόταν να ψυχθεί στη θερμοκρασία δωματίου χωρίς έλεγχο της θερμοκρασίας.

Πίνακας 3.1. Καθαρότητα χρησιμοποιούμενων χημικών ουσιών και ποιότητα των υλικών ηλεκτροδίων

Χημικές ουσίες και Υλικά ηλεκτροδίων	Καθαρότητα	Κατασκευάστρια ή προμηθεύτρια εταιρία
LiF	99%	Merck, Γερμανία
NdF ₃	99.99%	Merck, Γερμανία
NdF ₃	99.99%	Alfa Aesar, Γερμανία
Nd ₂ O ₃	99.99%	Alfa Aesar, Γερμανία
MgF ₂	99.9%	Alfa Aesar, Γερμανία
NaF	99%	Merck, Γερμανία
KF	99%	Merck, Γερμανία
FLiNaK		Παρασκευάστηκε στο εργαστήριο
Nd ₂ (CO ₃) ₃ · xH ₂ O	99.9%	Alfa Aesar, Γερμανία
Ar	99.999%	Air Liquide, Ελλάδα
Ar	99.996%	AGA, Νορβηγία
N ₂	99.999%	Air Liquide, Ελλάδα
He	99.998%	AGA, Νορβηγία
σύρμα Pt		Παρασκευάστηκε σε εργαστήριο χρυσοχοΐας
ράβδος W	99.96%	Alfa Aesar, Γερμανία
γραφίτης	glassy carbon	Carbone Lorraine, Ελλάδα
ράβδοι γραφίτη	grade EK-90 επικαλυμμένες με Pyrolytic Boron Nitride (PBN)	Ringsdorff-Werke GmbH, Γερμανία

Κατά τη σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας (διαδικασία ανακρυστάλλωσης) με αργό ρυθμό (περίπου 1.5°C/ώρα κοντά στη θερμοκρασιακή περιοχή του σημείου τήξης του LiF), οι προσμίξεις οι οποίες είχαν τη μορφή οξειδίου εγκλωβίζονταν στο κέντρο του ημι-στερεοποιημένου υλικού. Στο τέλος της διαδικασίας, οι ακαθαρσίες ήταν εμφανείς στο κέντρο του στερεοποιημένου κρυστάλλου και μπορούσαν να απομακρυνθούν με θραύση του κρυστάλλου στον θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας. Για το LiF, η διαδικασία ανακρυστάλλωσης επαναλαμβανόταν δύο φορές.

Αντιπροσωπευτικό δείγμα από το δύο φορές ανακρυσταλλωμένο LiF εξετάστηκε στη συσκευή LECO (**Παράγραφος 3.2.5**) και βρέθηκε ότι περιείχε 0.0141% κ.β. οξυγόνο. Μετά τη θραύση του κρυστάλλου και την απομάκρυνση των προσμίξεων, οι καθαροί κρύσταλλοι LiF φυλάγονταν στο θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας μέχρι τη χρησιμοποίησή τους. Μια περιγραφή της ποιότητας και του ποσοστού των αρχικών προσμίξεων του LiF δίνεται στο **Παράρτημα Δ**.

NaF-KF: Το φθοριούχο νάτριο και κάλιο καθαρίστηκαν με τον ίδιο ακριβώς τρόπο με τη διαδικασία καθαρισμού του LiF. Στο **Παράρτημα Γ** δίνονται τα αντίστοιχα προγράμματα ανακρυστάλλωσης των NaF και KF.

NdF₃: Το φθοριούχο νεοδύμιο δε μπορούσε να ανακρυσταλλωθεί στο εργαστήριο, γιατί το σημείο τήξης του (1377°C, (29)) ξεπερνούσε τις θερμοκρασιακές προδιαγραφές του φούρνου ανακρυστάλλωσης (μέγιστη θερμοκρασία 1100°C). Για το λόγο αυτό, το NdF₃ αφυγραινόταν σε ειδική γραμμή κενού η οποία περιγράφεται στο **Σχήμα 3.1**. Οι κρύσταλλοι φθοριούχου νεοδυμίου τοποθετούνταν σε κλειστό από το ένα άκρο του σωλήνα από χαλαζία (quartz, υαλώδες οξείδιο του πυριτίου) μέσα στον θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας. Στο ανοικτό άκρο του σωλήνα ήταν συνδεδεμένος σωλήνας pyrex σε σχήμα γωνίας 90° όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3.1**. Στο άλλο άκρο του σωλήνα pyrex ήταν προσαρμοσμένη κατάλληλη στρόφιγγα (stop cock). Η στρόφιγγα συνδεόταν με τη γραμμή κενού και μπορούσε να ανοιχτεί αργά για σταδιακή εκκένωση του σωλήνα. Ο ενδιάμεσος σωλήνας pyrex σε σχήμα γωνίας 90° συνέβαλε στο να είναι ο χαλαζιακός σωλήνας οριζόντιος κατά την φάση της θέρμανσης και, επομένως, να είναι μεγαλύτερη η επιφάνεια της χημικής ουσίας προς αφύγρανση. Στη συνέχεια, ο σωλήνας ο οποίος περιείχε την χημική ουσία εισαγόταν σε φούρνο κατασκευασμένο από δύο ομόκεντρους σωλήνες χαλαζία. Γύρω από τον εσωτερικό σωλήνα περιελισσόταν σύρμα Kanthal (**Παράγραφος 3.2.1**) ηλεκτρικής αντίστασης 9.68Ω/m. Ο εξωτερικός σωλήνας λειτουργούσε ως θερμική και ηλεκτρική μόνωση του φούρνου. Το σύρμα Kanthal συνδεόταν με πηγή παροχής τάσης (VARIAC) για την αύξηση της θερμοκρασίας η οποία μετριοταν στο εσωτερικό μέρος του φούρνου με θερμοστοιχείο τύπου K (Chromel/Alumel). Η αφύγρανση του NdF₃ υπό κενό γινόταν σταδιακά με αύξηση της θερμοκρασίας έως τους 600°C.

Σχήμα 3.1: Γραμμή κενού (αφύγρανσης)

Μετά το τέλος της διεργασίας, ο σωλήνας απομακρυνόταν από τη γραμμή κενού με κλείσιμο της στρόφιγγας και μεταφερόταν για φύλαξη στον θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μεθόδου μέτρησης οξυγόνου (**Παράγραφος 3.2.5**), το NdF_3 περιείχε 0.0795 %κ.β. οξυγόνο. Μια ακριβής περιγραφή της ποιότητας και του ποσοστού των αρχικών προσμίξεων του NdF_3 δίνεται στο **Παράρτημα Δ**.

MgF_2 , Nd_2O_3 : Και οι δύο ενώσεις αφυγράνθηκαν με την ίδια διαδικασία η οποία ακολουθήθηκε για το NdF_3 . Το MgF_2 περιείχε 0.0039 %κ.β. οξυγόνο (**Παράγραφος 3.2.5**).

$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: Το ένυδρο ανθρακικό νεοδύμιο μετατρέπεται σε $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ αν θερμανθεί μέχρι τους 150°C . Σε περαιτέρω θέρμανση μέχρι τους 300°C , μετατρέπεται σε $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 413°C , το $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ διασπάται σταδιακά και στους 700°C έχει μετατραπεί πλήρως σε Nd_2O_3 (65). Το ένυδρο ανθρακικό νεοδύμιο αφυγράνθηκε σταδιακά σε ανοιχτό ως προς την ατμόσφαιρα φούρνο μέχρι τους 350°C σύμφωνα με το πρόγραμμα το οποίο

περιγράφεται στο **Παράρτημα Γ**. Στη συνέχεια αποθηκεύτηκε στον θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας.

FLiNaK: Το FLiNaK (Fluoride LiF-NaF-KF) παρασκευάστηκε με ανάμιξη ανακρυσταλλωμένων LiF, NaF και KF μέσα στο θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας. Το μίγμα είχε την ευτηκτική σύσταση και αποτελούνταν από 46.5 mol% LiF, 11.5 mol% NaF και 42 mol% KF. Το σημείο τήξης της ευτηκτικής είναι 459°C (66).

3.1.2 Θάλαμος αδρανούς ατμόσφαιρας

Ο θάλαμος αυτός ονομάζεται ευρέως glove box ²⁵ γιατί στο κέντρο του είναι προσαρμοσμένα δύο γάντια έτσι ώστε να είναι δυνατός ο χειρισμός των ουσιών σε προστατευτική ατμόσφαιρα. Η συσκευή είναι εξοπλισμένη με μετρητή οξυγόνου και υγρασίας.

Η ατμόσφαιρα του θαλάμου αποτελεί ένα κλειστό κύκλωμα αερίου (αργού ή αζώτου) το οποίο περνάει περιοδικά από μία μονάδα απομάκρυνσης ιχνών υγρασίας και οξυγόνου. Η μονάδα αυτή αποτελείται από γη διατόμων και θερμαινόμενο καταλύτη χαλκού (copper catalyzer). Η συσκευή διαθέτει έναν προθάλαμο εκκένωσης του ατμοσφαιρικού αέρα μέσα στον οποίο τοποθετούνται οι χημικές ουσίες και τα εξαρτήματα τα οποία πρόκειται να εισαχθούν στο θάλαμο χειρισμού. Μετά την εκκένωση, ο προθάλαμος μπορεί να πληρωθεί με αδρανές αέριο και οι χημικές ουσίες να εισαχθούν στο θάλαμο χειρισμού χωρίς να εκτεθούν στον ατμοσφαιρικό αέρα και στην υγρασία. Μετά από συχνή χρήση ενός θαλάμου αδρανούς ατμόσφαιρας και εφόσον τα ποσοστά της υγρασίας και του οξυγόνου έχουν αυξηθεί, είναι απαραίτητη η αναγέννηση του καταλύτη.

²⁵ Παρόλο που ο όρος «glove box» έχει επικρατήσει για την ονομασία του χρησιμοποιούμενου σε αυτή τη διατριβή θαλάμου αδρανούς ατμόσφαιρας, η σωστότερη και ακριβέστερη ονομασία του είναι «dry box». Ένα glove box είναι απλώς ένα «κουτί με γάντια» το οποίο επιτρέπει το χειρισμό ουσιών σε προστατευτική ατμόσφαιρα. Ένα «dry box» παρέχει επιπλέον τη δυνατότητα «ανανέωσης» της προστατευτικής ατμόσφαιρας με αναγκαστική συνεχή διοχέτευση του περιεχομένου αερίου μέσα από στρώμα θερμαινόμενου χαλκού για την απομάκρυνση του οξυγόνου. Ορισμένα «dry boxes» περιλαμβάνουν στρώμα θερμαινόμενου τιτανίου για αποτελεσματικότερη απομάκρυνση του οξυγόνου. Σε όλη τη διατριβή θα χρησιμοποιείται ο όρος «θάλαμος αδρανούς ατμόσφαιρας».

Για τα πειράματα μέτρησης της διαλυτότητας του Nd_2O_3 , χρησιμοποιήθηκε θάλαμος αδρανούς ατμόσφαιρας αργού ενώ για τον χειρισμό των χημικών ουσιών για τα πειράματα ηλεκτροχημείας και ηλεκτρόλυσης, χρησιμοποιήθηκε θάλαμος αζώτου (mBraun labmaster 130). Όταν σε έναν θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας πραγματοποιούνται αντιδράσεις υπό υψηλή θερμοκρασία, είναι προτιμότερο να χρησιμοποιείται αργό αντί για άζωτο. Το άζωτο αντιδρά με τις σπάνιες γαίες όπως και με τα περισσότερα μέταλλα σε υψηλές θερμοκρασίες σχηματίζοντας νιτρίδια, **Παράγραφος 1.1.**

3.2 Πειράματα μέτρησης της διαλυτότητας Nd_2O_3

Τα πειράματα της διαλυτότητας του οξειδίου του νεοδυμίου και η μέτρηση του περιεχομένου στο τήγμα οξυγόνου, πραγματοποιήθηκαν εξ' ολοκλήρου στο τμήμα ανόργανης χημείας του Πανεπιστημίου του Trondheim, στη Νορβηγία υπό την επίβλεψη του καθηγητή Terje Østvold. Κάθε πείραμα διήρκεσε από έναν έως δύο μήνες.

3.2.1 Πειραματική διάταξη

Τα πειράματα μέτρησης της διαλυτότητας του Nd_2O_3 πραγματοποιήθηκαν σε ειδικό φούρνο ο οποίος ήταν αεροστεγώς προσαρτημένος, κάθετα, στο κάτω μέρος ενός θαλάμου αδρανούς ατμόσφαιρας αργού. Η περιεκτικότητα σε υγρασία και οξυγόνο της ατμόσφαιρας του θαλάμου δεν ξεπέρασε κατά τη διάρκεια όλων των πειραμάτων τα 1 και 3 ppm αντίστοιχα. Στο **Σχήμα 3.2** παρουσιάζονται όλα τα μέρη του φούρνου (**α**) καθώς και τα εξαρτήματα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τη δειγματοληψία τήγματος από τον φούρνο (**β**). Στη συνέχεια εξηγούνται όλα τα πειραματικά μέρη του φούρνου με τον αντίστοιχο αριθμό του σχεδιαγράμματος του **Σχήματος 3.2**.

Ο εξωτερικός σωλήνας του φούρνου (**11**) ήταν από Kanthal (Fe-Cr-Al: 72.2-22-5.8% αντίστοιχα), με υψηλό σημείο τήξης (1500°C) και ενισχυμένη αντοχή στη διάβρωση της ατμόσφαιρας σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο σωλήνας από Kanthal, ο οποίος ήταν κλειστός στο κάτω μέρος του, ήταν συνδεδεμένος με το θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας μέσω μιας οπής διαμέτρου 10cm η οποία είχε ανοιχτεί στο κάτω μέρος του θαλάμου.

Σχήμα 3.2: (α) Πειραματική συσκευή (φούρνος) για τη μέτρηση της διαλυτότητας. Ο φούρνος ήταν συνδεδεμένος με θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας. (β) πειραματικές συσκευές για την εξαγωγή δείγματος από τον φούρνο (λεπτομέρεια). (1): χωνευτήριο υαλώδους άνθρακα, (2): τήγμα, (3): καπάκι από γραφίτη, (4): θερμικές ασπίδες από γραφίτη, (5): ράβδος ανάδευσης (το κάτω μέρος της είναι από γραφίτη), (6): δοχείο από χαλαζία για τη ανάρτηση του χωνευτηρίου και των άλλων εξαρτημάτων μέσα στον φούρνο, (7): σωλήνας από ανοξείδωτο χάλυβα, (8): σωλήνας χαλαζία για προσθήκη των χημικών ουσιών, (9): συσκευή συλλογής δείγματος (από γραφίτη), (10): θερμοστοιχείο μέσα σε κλειστό σωλήνα Al_2O_3 , (11): σωλήνας από Kanthal, (12): σύνδεση με ηλεκτρικό αναδευτήρα, (13): συσκευή συλλογής δείγματος (από γραφίτη), (14): φίλτρο από πορώδη γραφίτη, (15): εφαρμογή κενού, (16): προστατευτικός σωλήνας από υαλώδη γραφίτη, (17): επίπεδο αδρανούς θαλάμου

Για να είναι αεροστεγής η σύνδεση φούρνου και θαλάμου, χρησιμοποιήθηκε ένας ελαστικός δακτύλιος (o-ring, τσιμούχα) μεταξύ του σωλήνα από Kanthal και του θαλάμου αδρανούς ατμόσφαιρας. Κατά τον τρόπο αυτό, το εσωτερικό μέρος του φούρνου, ο πειραματικός χώρος, είχε την ίδια ατμόσφαιρα αργού με αυτή του θαλάμου αδρανούς ατμόσφαιρας και όλοι οι χειρισμοί μπορούσαν να γίνουν χωρίς την εισαγωγή υγρασίας στο εσωτερικό του φούρνου. Εσωτερικά του σωλήνα Kanthal περιεχόταν ένας κλειστός στο κάτω μέρος του σωλήνα από ανοξείδωτο χάλυβα (7). Για να μπορούν να αναρτηθούν όλα τα εξαρτήματα μέσα στον φούρνο, ένας κλειστός στο κάτω μέρος του σωλήνα χαλαζία (6) τοποθετούταν μέσα στον σωλήνα από ανοξείδωτο χάλυβα και σταθεροποιούνταν στα τοιχώματα της οπής του θαλάμου αδρανούς ατμόσφαιρας. Για να προστατευτεί ο σωλήνας χαλαζία από τη διαβρωτική δράση των φθοριούχων αλάτων σε υψηλές θερμοκρασίες, περιέκλειε σε όλο το ύψος του, έναν ανοιχτό στο κάτω μέρος του σωλήνα από υαλώδη άνθρακα (16). Ο σωλήνας αυτός είχε πάχος 3mm και διάμετρο 50mm. Ωστόσο, σχεδόν μετά από κάθε πείραμα ο σωλήνας χαλαζία είχε διαβρωθεί και κατά την μετακίνησή του από τον φούρνο έσπαζε. Μέσα στον σωλήνα υαλώδους άνθρακα εισάγονταν όλα τα υπόλοιπα πειραματικά εξαρτήματα. Στο κάτω μέρος τοποθετούταν το χωνευτήριο από υαλώδη άνθρακα (1) μέσα στο οποίο προστίθετο το μίγμα των φθοριούχων αλάτων. Το χωνευτήριο το οποίο είχε εσωτερική διάμετρο 44mm και ύψος 50mm, ήταν καλυμμένο στο πάνω μέρος του από ένα καπάκι από γραφίτη (3) πάνω στο οποίο υπήρχαν δύο υποδοχές για τη στερέωση δύο ράβδων από γραφίτη. Ανάμεσα στις ράβδους ήταν περασμένοι 10 δίσκοι από γραφίτη (4) πάχους 5mm και διαμέτρου 42mm. Οι δίσκοι αυτοί λειτουργούσαν ως θερμικές ασπίδες για τη αποφυγή μεγάλων διακυμάνσεων της θερμοκρασίας κατά μήκος του φούρνου. Κάθε δίσκος απείχε 30mm από τον επόμενο, μέσω 10 σωλήνων από γραφίτη (εξωτερικής διαμέτρου 10mm) οι οποίοι ήταν και αυτοί περασμένοι στις ράβδους ανάμεσα από τις θερμικές ασπίδες. Το καπάκι του χωνευτηρίου όπως και κάθε θερμική ασπίδα, έφερε κατάλληλες οπές έτσι ώστε το θερμοστοιχείο, ο αναδευτήρας, ο σωλήνας προσθήκης και δειγματοληψίας να έχουν πρόσβαση στο χωνευτήριο. Το θερμοστοιχείο τύπου K (Chromel/Alumel) (10) περιεχόταν σε σωλήνα αλουμινίου τύπου U και τοποθετούταν μόλις πάνω από το καπάκι του χωνευτηρίου (δε βυθιζόταν στο τήγμα). Το τήγμα αναδευόταν μηχανικά σε όλη τη διάρκεια του πειράματος εκτός από τα διαστήματα προσθήκης και δειγματοληψίας. Ο αναδευτήρας (5) ήταν μία ράβδος από ανοξείδωτο χάλυβα όπου στο κάτω μέρος της (το σημείο το οποίο εισαγόταν στο τήγμα)

βιδωνόταν μια ράβδος από γραφίτη. Η προσθήκη των χημικών ουσιών γινόταν μέσω ενός σωλήνα από χαλαζία (8) διαμέτρου 10mm. Όταν δε γινόταν καμία προσθήκη, μία ράβδος από γραφίτη αντικαθιστούσε τον σωλήνα χαλαζία για να ελαχιστοποιεί την απώλεια θερμότητας από τις οπές των θερμικών ασπίδων και για να προφυλάσσει το τήγμα από την εισαγωγή ακαθαρσιών. Το τήγμα και όλα τα εξαρτήματα του φούρνου προστατεύονταν από ένα καπάκι από ορείχαλκο το οποίο ήταν τοποθετημένο στο άνοιγμα της οπής του θαλάμου. Το καπάκι έφερε ανάλογες οπές με αυτές των θερμικών ασπίδων έτσι ώστε να εφαρμόζουν όλα τα εξαρτήματα του φούρνου.

3.2.2 Πειραματική διεργασία - Ένα τυπικό πείραμα

Η διαδικασία καθαρισμού και απομάκρυνσης της υγρασίας από όλα τα εξαρτήματα τα οποία θα εισάγονταν στο θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας ήταν ουσιώδης γιατί η μετέπειτα ανάλυση οξυγόνου δεν ήταν δυνατό να διακρίνει αν αυτό προερχόταν μόνο από το περιεχόμενο στο δείγμα οξειδίου ή και από επιφανειακά προσροφόμενη υγρασία. Η διαδικασία καθαρισμού καθώς και η πειραματική διεργασία, η οποία ακολουθήθηκε με τον ίδιο τρόπο για όλα τα πειράματα, περιγράφονται στη συνέχεια:

Όλα τα μέρη από γραφίτη ή υαλώδη άνθρακα (Σχήμα 3.2) καθαρίζονταν με βρασμό σε αραιό διάλυμα HCl για 3-4 ώρες και στη συνέχεια σε απεσταγμένο νερό. Κατόπιν, και εφόσον είχαν στεγνώσει, θερμαίνονταν μέχρι τους 800°C υπό κενό για μία ημέρα για την απομάκρυνση των οργανικών ακαθαρσιών. Στη συνέχεια, ξεπλένονταν με απεσταγμένο νερό και τοποθετούνταν σε πυριαντήριο.

Ο σωλήνας από χαλαζία καθώς και τα υπόλοιπα εξαρτήματα από χαλαζία βυθίζονταν πρώτα σε διάλυμα NaOH 0.1M με μικρή ποσότητα extran (sodium hydroxide) και κατόπιν σε διάλυμα NaCl 0.1M για τουλάχιστον μία ημέρα. Στη συνέχεια ξεπλένονταν καλά με απεσταγμένο νερό και τοποθετούνταν σε πυριαντήριο.

Ο σωλήνας αλουμίνας τύπου U καθαριζόταν όπως τα μέρη από γραφίτη αλλά θερμαινόταν μέχρι τους 800°C στην ατμόσφαιρα.

Κάθε εξάρτημα το οποίο θα εισαγόταν στο θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας παρέμενε στο πυριαντήριο στους 150°C για τουλάχιστον 10 ώρες. Στη συνέχεια, μεταφερόταν γρήγορα και απευθείας στον προθάλαμο εκκένωσης και στη συνέχεια στο θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας.

Πριν από την έναρξη του πειράματος, το συνολικό σύστημα σωλήνα χαλαζία, σωλήνα υαλώδους άνθρακα, θερμικών ασπίδων, χωνευτηρίου κλπ συναρμολογούταν έξω από το θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας και μετά την επαρκή παραμονή του στο πυριαντήριο, εισαγόταν στο θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας και τοποθετούταν μέσα στον φούρνο. Στη συνέχεια, η θερμοκρασία του φούρνου ρυθμιζόταν στους 500°C κατά τη διάρκεια μίας ημέρας. Σκοπός ήταν η ολική απομάκρυνση της προσροφημένης υγρασίας κατά τη μεταφορά των εξαρτημάτων από το πυριαντήριο στον προθάλαμο εκκένωσης του θαλάμου αδρανούς ατμόσφαιρας. Κατόπιν, προστίθετο μέσα στο χωνευτήριο το μίγμα $\text{NdF}_3\text{-LiF}$ μέσω του σωλήνα από χαλαζία και αυξανόταν η θερμοκρασία στην επιθυμητή θερμοκρασία του πειράματος. Συνήθως, η προσθήκη των χημικών ουσιών γινόταν σε δύο μέρη (δόσεις) για να διευκολυνθεί η ομοιογενής τήξη του μίγματος. Αφού είχε τηχθεί η πρώτη δόση, προστίθετο η δεύτερη. Ο σωλήνας από χαλαζία ήταν κατάλληλα ρυθμισμένος έτσι ώστε το κάτω άκρο του μόλις να εισέρχεται στο χωνευτήριο, μέσω του καπακιού του χωνευτηρίου, και έτσι να μη βυθίζεται στο τήγμα. Η εισαγωγή των χημικών έπρεπε να γίνεται με γρήγορο ρυθμό έτσι ώστε να μη θερμανθεί ο χαλαζίας στη θερμοκρασία του φούρνου η οποία ήταν μεγαλύτερη από το σημείο τήξης του μίγματος χημικών. Αν γινόταν το παραπάνω, οι χημικές ουσίες καθώς εισέρχονταν θα μπορούσαν να λιώσουν στα τοιχώματα του χαλαζία και, λόγω της διαβρωτικής τους δράσης, να παρασύρουν SiO_2 πέφτοντας στο τήγμα.

Σκοπός του πειράματος ήταν να μετρηθεί πόσο οξείδιο του νεοδυμίου μπορούσε να διαλυθεί σε τήγμα $\text{NdF}_3\text{-LiF}$ σε διάφορες συγκεντρώσεις του και διαφορετικές θερμοκρασίες. Έτσι, στη συνέχεια και εφόσον ο ηλεκτρολύτης είχε ήδη τηχθεί, προστίθετο οξείδιο του νεοδυμίου σε μικρές ποσότητες. Πριν από την πρώτη προσθήκη οξειδίου λαμβανόταν ένα δείγμα για να προσδιοριστεί η αρχική συγκέντρωση του μίγματος σε οξείδιο. Η τιμή αυτή θα καθόριζε και την περαιτέρω προστιθέμενη ποσότητα του οξειδίου. Όταν το οξείδιο ήταν σε μορφή σκόνης, έπρεπε να σχηματιστεί σε δισκία (pellets) διαμέτρου περίπου 0.5cm, για να μπορεί να εισαχθεί στο τήγμα μέσω του σωλήνα από χαλαζία. Η διεργασία αυτή γινόταν μέσα στο θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας με ειδική συσκευή (πρέσα) για την κατασκευή δισκίων. Επειδή η διαλυτότητα του οξειδίου στο τήγμα ήταν περιορισμένη, μόνο μικρές ποσότητες Nd_2O_3 προστίθεντο όταν ήταν απαραίτητο. Μετά από κάθε προσθήκη οξειδίου γινόταν μηχανική ανάδευση του τήγματος για περίπου 8-10 ώρες

και πριν από κάθε δειγματοληψία το διάλυμα ηρεμούσε για τουλάχιστον 1 ώρα. Η διαδικασία της δειγματοληψίας περιγράφεται στην **Παράγραφο 3.2.3**.

Μετά τον προσδιορισμό της διαλυτότητας του οξειδίου στο τήγμα σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία, η θερμοκρασία του φούρνου ρυθμιζόταν σε μεγαλύτερη τιμή και ακολουθούσε η ίδια διαδικασία: οξείδιο προστίθετο σε μικρές ποσότητες και λαμβάνονταν δείγματα μέχρι να καθοριστεί και σε αυτή την περίπτωση η διαλυτότητα του οξειδίου στο τήγμα. Όταν είχε μελετηθεί και η υψηλότερη θερμοκρασία, ακολουθούσε αντίστροφη θερμοκρασιακή μελέτη, δηλαδή εξεταζόταν πάλι η διαλυτότητα του οξειδίου στις ίδιες χαμηλότερες θερμοκρασίες για πιστοποίηση των αποτελεσμάτων. Η αρχική αναλογία της συγκέντρωσης των $\text{NdF}_3\text{-LiF}$ μπορούσε επίσης να αλλάξει και αυτό αποτελούσε ένα διαφορετικό πείραμα κατά το οποίο ομοίως εξεταζόταν η διαλυτότητα του οξειδίου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

Μια σειρά διαφορετικών πειραμάτων ήταν και η μελέτη της επίδρασης της προσθήκης MgF_2 στην τιμή της διαλυτότητας ενός ήδη κορεσμένου σε οξείδιο του νεοδυμίου τήγματος $\text{NdF}_3\text{-LiF}$. Σε αυτή την περίπτωση προστίθετο διαδοχικά, διαφορετική ποσότητα MgF_2 και σε κάθε βήμα αναλύονταν το ποσοστό του οξειδίου στο τήγμα, λαμβάνοντας δείγματα ύστερα από επαρκή ανάμειξη του μίγματος. Η διαδικασία δειγματοληψίας αναλύεται στην **Παράγραφο 3.2.3**. Ο θερμοκρασιακός παράγοντας ήταν και σε αυτή την περίπτωση υπό εξέταση με διαδοχική αύξηση και μείωση της θερμοκρασίας για συγκεκριμένη προσθήκη ποσότητας MgF_2 .

3.2.3 Δειγματοληψία

Η λήψη δειγμάτων από το τήγμα γινόταν αρχικά μέσω μίας συσκευής λήψης δείγματος από γραφίτη (**Σχήμα 3.2β, 9**) η οποία είχε τη μορφή κοχλιαρίου και βιδωνόταν στο κάτω μέρος ενός σωλήνα από ανοξείδωτο χάλυβα. Πριν από τη λήψη δείγματος, το κοχλιάριο παρέμενε αναρτημένο μέσα στο φούρνο (κοντά στο τήγμα αλλά όχι βυθισμένο σε αυτό) τουλάχιστον για 15 λεπτά έτσι ώστε να αποκτήσει τη θερμοκρασία του φούρνου. Αν δεν ακολουθούταν αυτή η διαδικασία, το ψυχρό κοχλιάριο καθώς θα εισερχόταν στο τήγμα θα μπορούσε να αλλάξει τη σύσταση του γειτονικού μίγματος και συνεπώς να προκαλέσει αποκλίσεις από τις πραγματικές τιμές κατά τις μετρήσεις. Η λήψη του δείγματος γινόταν πάντα από την επιφάνεια του τήγματος για να μη συλλεχθούν αδιάλυτα σωματίδια οξειδίου μαζί με το τήγμα.

Στη συνέχεια, το κοχλιάριο απομακρυνόταν όσο το δυνατό γρηγορότερα από τον φούρνο και ψυχόταν στη θερμοκρασία του θαλάμου αδρανούς ατμόσφαιρας. Στο **Σχήμα 3.3** φαίνεται μία πυρακτωμένη συσκευή λήψης δείγματος η οποία έχει μόλις απομακρυνθεί από το τήγμα θερμοκρασίας 900°C. Επειδή δεν ήταν δυνατό να γίνει ταχεία και απότομη ψύξη (quenching) όπως δεν ήταν δυνατό να γίνει η ψύξη με τον ίδιο ακριβώς ρυθμό για όλα τα δείγματα, ήταν φυσικό να αναμένονται ανομοιογένειες στη σύσταση των δειγμάτων. Ένα δείγμα λαμβανόμενο με αυτή τη μέθοδο ζύγιζε έως 3g περίπου. Μετά από κάθε προσθήκη ή λήψη δείγματος γίνονταν υπολογισμοί για να «διορθωθεί» η ποσότητα του τήγματος. Στη συνέχεια, το δείγμα θραυόταν σε μικρά κομμάτια και αντιπροσωπευτικά μέρη αναλύονταν όπως εξηγείται στην **Παράγραφο 3.2.4**.

Κατά τις αναλύσεις του περιεχομένου ποσοστού οξυγόνου παρατηρήθηκαν μεγάλες αποκλίσεις στα ίδια δείγματα. Οι αποκλίσεις αποδόθηκαν σε αδιάλυτα σωματίδια οξειδίου τα οποία πιθανώς είχαν συλλεχθεί με το κοχλιάριο. Έτσι, θεωρήθηκε περισσότερο ακριβές να χρησιμοποιείται ένα φίλτρο για τη συλλογή του δείγματος. Χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα από γραφίτη με πορώδες 15-40μm (**Σχήμα 3.2β, 14**) τα οποία ήταν τοποθετημένα και ακινητοποιημένα στο κάτω μέρος ενός σωλήνα από γραφίτη (**Σχήμα 3.2β, 13**) ο οποίος, με τη σειρά του, ήταν βιδωμένος σε έναν σωλήνα από ανοξείδωτο χάλυβα. Στο άλλο άκρο του σωλήνα από ανοξείδωτο χάλυβα ήταν προσαρμοσμένη μία σύριγγα με την οποία μπορούσε να δημιουργηθεί κενό χειροκίνητα. Και σε αυτή την περίπτωση πριν γίνει η δειγματοληψία έπρεπε ο γραφίτης να αποκτήσει τη θερμοκρασία του φούρνου. Όταν ο σωλήνας (μαζί με το φίλτρο) ήταν βυθισμένος στο τήγμα, τότε μέσω της σύριγγας εφαρμόζοταν κενό αναγκάζοντας το τήγμα να περάσει μέσα από το φίλτρο και να συλλεχθεί στον σωλήνα από γραφίτη (**Σχήμα 3.2β, 2**). Όμως, ακόμα και αυτή η μέθοδος έδωσε σημαντικές αποκλίσεις σε υψηλές θερμοκρασίες και έτσι, μόνο η συνεχής δειγματοληψία και η ανάλυση πολλών δειγμάτων από το ίδιο τήγμα μπορούσε να δώσει ένα αξιόπιστο αποτέλεσμα.

Τόσο το κοχλιάριο όσο και το σύστημα φίλτρου από γραφίτη ήταν κατάλληλα τροποποιημένα από ράβδους γραφίτη διαμέτρου 9mm, grade CMG από την Svensk Special Grafit, Σουηδία.

Σχήμα 3.3: Φωτογραφία ενός θαλάμου αδρανούς αερίου. Στο κέντρο διακρίνεται η πυρακτωμένη ράβδος η οποία έχει μόλις αποσυρθεί από το τήγμα.

Σχήμα 3.4: Διαδικασία προετοιμασίας των δειγμάτων για τη μέτρηση του οξυγόνου. (α,β): Το δείγμα θραύεται και εισάγεται σε μια κάψουλα κασσιτέρου μέσα στο θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας. (γ): Έξω από το θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας: αν είναι απαραίτητο, η κάψουλα κασσιτέρου εισάγεται σε ένα καλάθι από νικέλιο. (δ): Το δείγμα εισάγεται στη συσκευή μέτρησης οξυγόνου, LECO. (ε): Τα δύο ηλεκτρόδια (άνω και κάτω) της συσκευής LECO.

3.2.4 Παρασκευή δειγμάτων για τη μέτρηση της διαλυτότητας του οξειδίου

Το δείγμα το οποίο λαμβανόταν από το τήγμα έπρεπε να έχει βάρος τουλάχιστον 1.5g για να είναι αντιπροσωπευτικό. Επειδή δεν ήταν δυνατό να ελεγχθεί το βάρος του δείγματος κατά τη λήψη παρά μόνο μετά την ψύξη του, έπρεπε πολλές φορές να επαναληφθεί η δειγματοληψία υπό συνθήκες ίδιας σύστασης τήγματος (δηλαδή πριν γίνει περαιτέρω προσθήκη οξειδίου). Μετά την ψύξη του δείγματος, ο σωλήνας από γραφίτη μαζί με το φίλτρο έπρεπε συνήθως να θραυσθούν για να ληφθεί το στερεό δείγμα. Στη συνέχεια, το δείγμα θραυόταν σε γουδί (**Σχήμα 3.4α**) περίπου σε 4-5 μέρη, μέσα στο θάλαμο αδρανούς αερίου. Από τα μέρη αυτά θραύονταν 5-7 αντιπροσωπευτικά δείγματα βάρους περίπου 0.1g το καθένα και εισάγονταν σε κάψουλες από κασσίτερο, Sn (**Σχήμα 3.4β**). Οι κάψουλες είχαν ύψος 10 mm και διάμετρο 6 mm. Κάθε ένα αντιπροσωπευτικό μέρος του ιδίου δείγματος θα ονομάζεται στη συνέχεια «παράλληλος». Κατόπιν, οι κάψουλες διπλώνονταν καλά στο πάνω ανοιχτό μέρος και κάθε μία αποθηκευόταν ξεχωριστά σε πλαστικό φιαλίδιο με πώμα φέροντας ένα χαρακτηριστικό αριθμό για την αναγνώρισή της. Τα φιαλίδια παρέμεναν συνεχώς μέσα στον θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας και απομακρύνονταν από αυτόν μόνο μερικά λεπτά πριν την ανάλυση των περιεχομένων δειγμάτων. Με αυτόν τον τρόπο, η έκθεση των δειγμάτων στην ατμόσφαιρα ήταν όσο το δυνατό μικρότερη. Ωστόσο, για ελαχιστοποίηση της πιθανότητας προσρόφησης υγρασίας και οξυγόνου κατά το διάστημα της τοποθέτησης των παραλλήλων στη συσκευή ανάλυσης οξυγόνου, ήταν προτιμότερο να χρησιμοποιούνται παράλληλοι σε μορφή κομματιών παρά σε μορφή σκόνης από το θραυσμένο δείγμα.

3.2.5 Μέτρηση της διαλυτότητας του οξειδίου. Συσκευή ανίχνευσης οξυγόνου LECO

Η μέτρηση της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε οξυγόνο πραγματοποιήθηκε στις συσκευές ποσοτικής ανάλυσης οξυγόνου LECO TC-436 και LECO TC-436DR (Dual Range). Η δεύτερη συσκευή, η οποία χρησιμοποιήθηκε περισσότερο, ήταν μεταγενέστερο και πλέον εξελιγμένο μοντέλο από την πρώτη.

Η αρχή λειτουργίας της συσκευής LECO TC-436 και TC-436DR βασιζόταν στην αναγωγή με άνθρακα όλων των οξειδίων τα οποία υπήρχαν στο δείγμα. Το μέρος στο οποίο γινόταν η αναγωγή αποτελούταν από δύο ηλεκτρόδια, το άνω και

το κάτω (**Σχήμα 3.4δ**). Μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων τοποθετούταν ένα χωνευτήριο από άνθρακα (24 mm ύψους και διαμέτρου 12 mm) το οποίο περιείχε σκόνη γραφίτη. Η σκόνη γραφίτη συνέβαλλε στην καλύτερη επαφή μεταξύ του άνθρακα και του δείγματος. Η κάψουλα από κασσίτερο η οποία περιείχε το δείγμα εισαγόταν στον θάλαμο προετοιμασίας ο οποίος βρισκόταν πάνω από το άνω ηλεκτρόδιο της συσκευής (**Σχήμα 3.4δ**). Με την έναρξη της διεργασίας, τα δύο ηλεκτρόδια έκλειναν μηχανικά και αέριο ήλιο (He) διοχετευόταν τόσο στο θάλαμο προετοιμασίας όσο και στο χώρο μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων για να παρασυρθεί ο ατμοσφαιρικός αέρας. Η διαδικασία αυτή διαρκούσε 20-30 δευτερόλεπτα. Στη συνέχεια, για άλλα 60 δευτερόλεπτα και ενώ ακόμα διοχετευόταν αέριο ήλιο, ο χώρος μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων θερμαινόταν σε μεγαλύτερη θερμοκρασία από τη θερμοκρασία ανάλυσης, έτσι ώστε όλο το περιεχόμενο οξυγόνο στο χωνευτήριο και στον γραφίτη να αντιδράσει με μέρος του άνθρακα. Κατόπιν, το χωνευτήριο ψυχόταν και το σύστημα παρέμενε σε αυτή τη φάση άλλα 35 δευτερόλεπτα έτσι ώστε όλο το τυχόν σχηματιζόμενο μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα να παρασυρθεί από το ρεύμα του φέροντος αερίου ηλίου.

Αφού τελείωνε η διαδικασία καθαρισμού, η κάψουλα από κασσίτερο έπεφτε μηχανικά από το θάλαμο προετοιμασίας μέσα στο χωνευτήριο από γραφίτη. Τα δύο ηλεκτρόδια έρχονταν σε επαφή και μέσω της τάσης η οποία αναπτυσσόταν μεταξύ τους, αυξανόταν η θερμοκρασία μέχρι συνήθως τη μέγιστη τιμή (2800°C). Κατά τη διάρκεια αυτή, η οποία κυμαινόταν μεταξύ 40 έως 400 δευτερολέπτων ανάλογα με την ακολουθούμενη μέθοδο ανάλυσης, τόσο η κάψουλα από κασσίτερο όσο και το δείγμα έλιωναν και όλο το περιεχόμενο στο δείγμα οξυγόνο αντιδρούσε με τον άνθρακα του χωνευτηρίου και τη σκόνη γραφίτη. Η αντίδραση αυτή έδινε μονοξείδιο ή διοξείδιο του άνθρακα, αλλά κυρίως μονοξείδιο του άνθρακα, ειδικά όταν το βάρος του δείγματος (επομένως και η ποσότητα οξυγόνου) ήταν μικρότερο σε σχέση με την ποσότητα άνθρακα. Ουσιαστικά, η κάψουλα από κασσίτερο λειτουργούσε ως προστατευτικό υλικό για το δείγμα μέχρι αυτό να εισαχθεί στο χωνευτήριο και, κατόπιν, αφού αυτή είχε χαμηλό σημείο τήξεως (232°C) έλιωνε πριν να αντιδράσει το δείγμα με τον άνθρακα.

Στην περίπτωση της συσκευής LECO TC-436, το μονοξείδιο του άνθρακα λόγω της ροής αερίου ηλίου περνούσε μέσω ενός πύργου CuO και οξειδωνόταν σε διοξείδιο του άνθρακα το οποίο, στη συνέχεια, ανιχνευόταν μέσω υπέρυθρης

ακτινοβολίας (IR) από ένα κελί CO₂. Μαζί ανιχνευόταν και το CO₂ το οποίο είχε τυχόν παραχθεί από την αντίδραση αναγωγής των οξειδίων.

Η συσκευή LECO TC-436DR είχε τη δυνατότητα να ανιχνεύει οξυγόνο μέσω δύο κελιών, CO και CO₂. Το παραγόμενο CO μπορούσε να μην περάσει πλέον από τον πύργο CuO αλλά να ανιχνευθεί απευθείας από το κελί CO μέσω υπέρυθρης ακτινοβολίας:

Η απευθείας χρησιμοποίηση του κελιού CO έπρεπε να γίνεται μόνο όταν είχε πιστοποιηθεί ότι δεν παραγόταν και CO₂ μαζί με CO κατά την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου, διαφορετικά, το αποτέλεσμα του ποσοστού οξυγόνου ήταν μικρότερο από το πραγματικό. Η διαδικασία αυτή ονομαζόταν «CO range» και εφαρμοζόταν για δείγματα με υψηλές συγκεντρώσεις οξυγόνου. Τα όρια ανίχνευσης οξυγόνου ήταν από 10 έως 45000 ppm σε ένα δείγματος βάρους 1g, ενώ η αντίστοιχη ακρίβεια ήταν 5 ppm.

Το κελί CO₂ παρουσίαζε μεγαλύτερη ευαισθησία από αυτό του CO και στην περίπτωση όπου απαιτείτο μεγάλη ακρίβεια, όταν δηλαδή το δείγμα είχε χαμηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο, το CO μπορούσε να μετατραπεί πάλι σε CO₂ μέσω ενός πύργου CuO και να ανιχνευθεί μέσω του κελιού CO₂:

Η διαδικασία αυτή η οποία ακολουθήθηκε στα πειράματα διαλυτότητας του οξειδίου του νεοδυμίου, ονομαζόταν «LOW range», παρουσίαζε ακρίβεια 0.25 ppm και τα όρια ανίχνευσης οξυγόνου ήταν από 0.5 έως 1000 ppm ενός δείγματος βάρους 1g.

Τα IR κελιά CO και CO₂ έπρεπε στην αρχή κάθε κύκλου μετρήσεων να βαθμονομηθούν με κανονικά δείγματα ατσαλιού τα οποία περιείχαν συγκεκριμένη ποσότητα οξυγόνου. Ένα συνολικό σχεδιάγραμμα λειτουργίας της συσκευής LECO φαίνεται στο **Σχήμα 3.5**.

Τα αποτελέσματα, έτσι όπως καταγράφονταν από τη συσκευή LECO, δίνονταν ως σχετική συγκέντρωση CO ή CO₂ συναρτήσει του χρόνου ανάλυσης οξυγόνου ενώ, ταυτόχρονα, καταγραφόταν και η πορεία την οποία ακολουθούσε η θερμοκρασία, **Σχήματα 3.6 και 3.7**. Η επί τοις εκατό περιεκτικότητα του δείγματος σε οξυγόνο δινόταν αυτόματα από την ολοκλήρωση της περιοχής κάτω από την καμπύλη σχετικής συγκέντρωσης CO ή CO₂ έναντι του χρόνου ανάλυσης. Άδειες κάψουλες κασσιτέρου επίσης αναλύονταν με την παραπάνω διαδικασία και το ποσοστό τους σε οξυγόνο έπρεπε να αφαιρεθεί από το τελικό αποτέλεσμα.

Σχήμα 3.5: Σχεδιάγραμμα λειτουργίας και ροής αερίου στη συσκευή LECO.

Στη συνέχεια, με κατάλληλες μετατροπές μπορούσε να υπολογιστεί η περιεκτικότητα του δείγματος σε οξείδιο του νεοδυμίου, και επομένως και η

περιεκτικότητα του τήγματος σε οξείδιο του νεοδυμίου, αφού αυτό θεωρούταν ομογενές.

Σχήμα 3.6: Τυπικό γράφημα αυτόματης μεθόδου: η θερμοκρασία παραμένει σταθερή (ευθεία γραμμή παράλληλη με τον άξονα X) κατά τη διάρκεια της ανάλυσης στην καθορισμένη τιμή (2100°C). Η σχετική συγκέντρωση (relative concentration) είναι συγκέντρωση CO ή CO₂, ανάλογα με τη μέθοδο η οποία ακολουθείται («CO range» ή «LOW range» αντίστοιχα).

Ένα δείγμα μπορούσε να αναλυθεί με τρεις μεθόδους αλλά οι δύο από αυτές ήταν οι βασικότερες (67). Η πρώτη, **Σχήμα 3.6**, ονομαζόταν αυτόματη μέθοδος (AUTO) και πραγματοποιούνταν σε σταθερή θερμοκρασία. Η θερμοκρασία αυξανόταν από την αρχή της ανάλυσης έως μία τιμή η οποία είχε τεθεί πριν από την εκκίνηση της διεργασίας και είχε κριθεί ότι είναι επαρκής για να αναχθεί όλο το οξυγόνο το οποίο υπήρχε στο δείγμα. Ο χρόνος ανάλυσης ήταν 40 δευτερόλεπτα. Με αυτό τον τρόπο όλο το περιεχόμενο στο δείγμα οξυγόνο αντιδρούσε ταυτόχρονα με τον άνθρακα και δε μπορούσε να γίνει διαχωρισμός μεταξύ διαφορετικών ενώσεων οξειδίου. Κατά τη δεύτερη μέθοδο, μέθοδος σάρωσης (SCAN), **Σχήμα 3.7**, η θερμοκρασία αυξανόταν κατά τη διάρκεια της ανάλυσης με σταθερό ρυθμό (συνήθως 7-11°C/sec) μέχρι τη μέγιστη θερμοκρασία (2800°C). Σε αυτή την περίπτωση μπορούσε να γίνει διάκριση μεταξύ διαφορετικών ενώσεων οξειδίου γιατί κάθε μία αντιδρούσε με τον άνθρακα σε ορισμένη θερμοκρασία. Ενώ η

μέθοδος SCAN μπορούσε να δώσει πληροφορίες για τη θερμοκρασία στην οποία γίνονταν διάφορες αντιδράσεις αναγωγής, υστερούσε σε σχέση με την AUTO στο ότι διαρκούσε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα (400 αντί για 40 δευτερόλεπτα). Ωστόσο, η χρησιμοποίηση της αυτόματης μεθόδου δεν ήταν πάντα η σωστή επιλογή γιατί, οξείδια τα οποία αντιδρούσαν με τον άνθρακα σε χαμηλές θερμοκρασίες, μπορούσαν να εξατμιστούν σε υψηλές θερμοκρασίες πριν γίνει η αντίδραση αναγωγής τους. Σε αυτή την περίπτωση η αυτόματη μέθοδος έδινε χαμηλότερες τιμές οξυγόνου από τις πραγματικές. Πριν αποφασιστεί ποια μέθοδος θα ακολουθούταν, έπρεπε να γίνει μια σωστή «αναγνώριση» του εξεταζόμενου υλικού. Η μέθοδος SCAN ήταν αυτή η οποία εξεταζόταν συνήθως πρώτα για το άγνωστο δείγμα και στη συνέχεια δοκιμαζόταν η αυτόματη μέθοδος (AUTO).

```
#239 EVANDF3      01 NDF3MAROP      WT= 0.0719g SCAN      20:09 15-Jan-21
Oxygen= 0.08759 %  Nitrogen= 0.0000 %
Cal=1.1292 Bk= 0.00000 T=400 P= 118  Cal=1.5148 Bk= 0.00000 T= 1 P= 0
Outgas L=5500 H=5500 R= 0 Analysis L=1000 H=5000 R= 15
```

Σχήμα 3.7: Τυπικό γράφημα μεθόδου σάρωσης: η θερμοκρασία αυξάνεται με σταθερό ρυθμό μέχρι τη μέγιστη τιμή (2800°C). Η σχετική συγκέντρωση (relative concentration) είναι συγκέντρωση CO ή CO₂, ανάλογα με τη μέθοδο η οποία ακολουθείται («CO range» ή «LOW range» αντίστοιχα).

Μετά από δοκιμές δειγμάτων χωρίς ή με προσθήκη οξειδίου, αποφασίστηκε να ακολουθηθεί η αυτόματη μέθοδος (AUTO) για την εύρεση της περιεκτικότητας του

τήγματος σε οξυγόνο. Τα οξείδια των σπανίων γαιών αντιδρούν με τον άνθρακα σε υψηλές θερμοκρασίες (68) και επομένως χρησιμοποιήθηκε η μέγιστη θερμοκρασία (2800°C) ως θερμοκρασία ανάλυσης.

Όταν η συγκέντρωση του NdF_3 στο τήγμα αυξήθηκε από 23.1 σε 30 mol%, παρουσιάστηκαν σημαντικές αποκλίσεις στα αποτελέσματα τα οποία ελήφθησαν και με τις δύο παραπάνω μεθόδους. Το πρόβλημα αυτό ξεπεράστηκε όταν η κάψουλα από κασσίτερο η οποία περιείχε το δείγμα, πριν από την εισαγωγή της στο θάλαμο προετοιμασίας, τοποθετούταν σε ένα «καλάθι» νικελίου, Ni (**Σχήμα 3.4, ε**). Το καλάθι νικελίου λειτουργούσε ως συλλίπασμα, διευκολύνοντας την επαφή του δείγματος με τον άνθρακα του χωνευτηρίου. Και σε αυτή την περίπτωση έπρεπε να αναλυθούν καλάθια νικελίου με άδειες κάψουλες κασσιτέρου και να αφαιρεθεί το ποσοστό οξυγόνου τους από το τελικό αποτέλεσμα.

Τα καλάθια νικελίου απαιτούσαν μια συγκεκριμένη διαδικασία καθαρισμού: ένα διάλυμα 75ml οξικού οξέος, 25ml νιτρικού οξέος και 1.5ml υδροχλωρικού οξέος θερμαινόταν στους 50-60°C και τα καλάθια νικελίου βυθίζονταν σε αυτό για 30-60 δευτερόλεπτα. Στη συνέχεια ξεπλένονταν με άφθονο απεσταγμένο νερό και κατόπιν με καθαρή ακετόνη και τοποθετούνταν σε πυριαντήριο. Αν τα καλάθια δε χρησιμοποιούνταν μέσα σε λίγες ώρες, έπρεπε να επαναληφθεί η διαδικασία καθαρισμού τους.

3.3 Ηλεκτροχημική μελέτη τηγμάτων νεοδυμίου

Τα πειράματα ηλεκτροχημείας (κυκλική βολταμετρία) πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Φυσικοχημείας του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών υπό την επίβλεψη του καθηγητή Χ. Κοντογιάννη και του Δρος Κ. Χασιώτη.

3.3.1 Πειραματική διάταξη

Τα πειράματα ηλεκτροχημείας έγιναν σε ειδικά σχεδιασμένο φούρνο ο οποίος έκλεινε ερμητικά και μπορούσε να διατηρήσει αδρανή ατμόσφαιρα αργού κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Ένα σχεδιάγραμμα του φούρνου παρουσιάζεται στο **Σχήμα 3.8**. Στη συνέχεια επεξηγούνται όλα τα μέρη του φούρνου συνοδευόμενα με τον αριθμό ο οποίος αντιστοιχεί στο σχεδιάγραμμα του **Σχήματος 3.8**.

Σχήμα 3.8: Σχεδιάγραμμα του φούρνου για τα πειράματα ηλεκτροχημείας. (1): Κυρίως σώμα του φούρνου. (2): Εσωτερικός σωλήνας από νικέλιο. (3): Σύρμα από Pt. (4): Χωνευτήριο από υαλώδη άνθρακα, περιείχε το τήγμα και αποτελούσε το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος). (5): Ηλεκτρόδιο εργασίας (κάθοδος): ράβδος υαλώδους άνθρακα ή βολφραμίου. (6): Τήγμα, (7): Ηλεκτρόδιο αναφοράς από υαλώδη άνθρακα. (8): Δίσκος από αλουμίνα (9): Θερμικές ασπίδες από ανοξείδωτο χάλυβα. (10): Σωλήνας από αλουμίνα ο οποίος περιείχε το θερμοστοιχείο K. (11): Σύνδεση με ποτενσιοστάτη. (12) Σωλήνας αλουμίνας για την προσθήκη χημικών ουσιών. (13): Στεγανοποίηση του συστήματος μέσω σιλικόνης, (14): Σωλήνας από αλουμίνα. (15): Άνω καπάκι φούρνου. (16): Ενώσεις CAJON ULTRA-TORR. (17): Κάτω καπάκι φούρνου. (18): Είσοδος Ar. (19): Έξοδος Ar. (20): Σωλήνας εκκένωσης.

Η εξωτερική επιφάνεια του φούρνου ήταν κατασκευασμένη από ορείχαλκο ενώ στο εσωτερικό του περιεχόταν ένας σωλήνας από νικέλιο **(2)** μήκους 650mm και εσωτερικής διαμέτρου 63mm. Μεταξύ της εξωτερικής επιφάνειας και του εσωτερικού σωλήνα από νικέλιο παρεμβαλλόταν μια σειρά από θερμομονωτικό και πυρίμαχο υλικό **(1)** καθώς και κατάλληλο σύστημα αντιστάσεων για την ανάπτυξη θερμότητας με τη διέλευση ρεύματος. Η παροχή ρεύματος επιτυγχανόταν μέσω αυτόματου προγραμματιστή Scandia Ovnep A.S. και ενός θερμοστοιχείου τύπου S (Platinum/Rhodium) το οποίο ήταν τοποθετημένο έξω από τον σωλήνα από νικέλιο. Το σύστημα αντιστάσεων αποτελούταν από τρεις ζώνες τοποθετημένες κάθετα κατά μήκος του φούρνου. Υπήρχε η δυνατότητα ένδειξης της τάσης κάθε ζώνης καθώς και της συνολικής έντασης του ρεύματος το οποίο τις διέρρεε.

Ο σωλήνας από νικέλιο ήταν ανοιχτός και στα δύο άκρα του αλλά δυο καπάκια από ορείχαλκο μπορούσαν να σφραγίζουν αεροστεγώς μέσω ελαστικών δακτυλίων (o-rings) και τα δύο άκρα του. Το άνω καπάκι **(15)** έφερε ειδικά ανοίγματα μέσω των οποίων εισέρχονταν οι σωλήνες αλουμίνας οι οποίοι περιείχαν τα ηλεκτρόδια και ο σωλήνας προσθήκης χημικών ουσιών (FRIATEC AG, Germany). Ο χώρος γύρω από τους σωλήνες στεγανοποιούνταν μέσω ελαστικών δακτυλίων (o-rings) και ενώσεων τύπου «CAJON ULTRA-TORR» **(16)**. Το κάτω καπάκι του κεντρικού σωλήνα νικελίου **(17)** συνδεόταν σε αντλία κενού (BALZERS, DUO 016B) μέσω εύκαμπτου ατσάλινου σωλήνα **(20)** και δακτυλίων επίσης της εταιρίας BALZERS. Το άνω καπάκι του φούρνου έφερε δύο βιδωτές ράβδους (ντίζες) από ανοξείδωτο χάλυβα διαμέτρου 3mm. Μέσω των ράβδων ήταν αναρτημένα όλα τα εσωτερικά μέρη του φούρνου. Έτσι, 4 δίσκοι - θερμικές ασπίδες από ανοξείδωτο χάλυβα **(9)** ήταν περασμένοι μέσω των ράβδων για τη διατήρηση της βαθμίδωσης της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Κάθε θερμική ασπίδα χωριζόταν από την προηγούμενη ή την επόμενη μέσω δύο σωλήνων από αλουμίνια (εσωτερικής διαμέτρου 4mm, FRIATEC AG, Germany) οι οποίοι κάλυπταν τις ράβδους από χάλυβα. Το μήκος των σωλήνων αλουμίνας εξαρτιόταν από την επιθυμητή απόσταση μεταξύ των θερμικών ασπίδων. Μεταξύ του τελευταίου και του προηγούμενου δίσκου υπήρχε ένας δίσκος από αλουμίνια **(8)** πάνω στον οποίο στηριζόταν το χωνευτήριο. Με αυτό τον τρόπο το χωνευτήριο δεν ερχόταν σε ηλεκτρική επαφή με τα μεταλλικά μέρη του φούρνου. Το χωνευτήριο **(4)** το οποίο περιείχε το τήγμα ήταν από υαλώδη άνθρακα (Carbone Lorraine, Grèce S.A.) και είχε εσωτερική διάμετρο 34mm και ύψος 41mm. Όλοι οι δίσκοι έφεραν κατάλληλες

οπές έτσι ώστε οι σωλήνες από αλουμίνα να διέρχονται μέσω αυτών. Ο σωλήνας αλουμίνας ο οποίος περιείχε το θερμοστοιχείο τύπου K (Chromel/Alumel) **(10)** ήταν τύπου U στο κάτω άκρο του και ήταν έτσι τοποθετημένος ώστε να βρίσκεται δίπλα στο χωνευτήριο αλλά όχι μέσα σε αυτό. Ο σωλήνας προσθήκης των χημικών ουσιών **(12)** ήταν και αυτός από αλουμίνα (εσωτερικής διαμέτρου 5mm) και κατέληγε ακριβώς πάνω από το χωνευτήριο χωρίς να εισέρχεται στο τήγμα. Το άνω άκρο του ήταν στεγανοποιημένο μέσω ενός ελαστικού σωλήνα και ενός σφιγκτήρα ο οποίος άνοιγε όταν προστίθεντο οι χημικές ουσίες. Οι χημικές ουσίες περιέχονταν σε σωληνάριο από pyrex, κλειστό στο ένα άκρο του, και είχαν τοποθετηθεί μέσα σε αυτό στον θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας. Το άλλο άκρο του σωληναρίου ήταν στεγανοποιημένο με στρόφιγγα (stopcock). Κατά την προσθήκη των χημικών ουσιών, οι οποίες έπρεπε να έχουν τη μορφή κομματιών για να μην κολλήσουν στα τοιχώματα του σωλήνα από αλουμίνα, το σωληνάριο από pyrex συνδεόταν με τον ελαστικό σωλήνα και ανοίγονταν ο σφιγκτήρας και η στρόφιγγα. Κατά τη ρήψη των χημικών ουσιών στο τήγμα, εισαγόταν ελάχιστος όγκος αέρα ο οποίος βρισκόταν μεταξύ στρόφιγγας και σφιγκτήρα. Για να απομακρυνθεί ο αέρας εφαρμοζόταν συνεχής ροή αερίου αργού κατά τη διάρκεια της προσθήκης των χημικών ουσιών.

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς **(7)** ήταν μία ράβδος υαλώδους άνθρακα διαμέτρου 3mm η οποία ήταν στερεωμένη με σύρμα από Pt (διαμέτρου 0.26mm) στο κάτω μέρος του σωλήνα αλουμίνας. Στο σημείο αυτό ο σωλήνας αλουμίνας έφερε κατάλληλη χαραγή για να σταθεροποιείται το ηλεκτρόδιο. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν στην πραγματικότητα ένα ψευδο-ηλεκτρόδιο αναφοράς (pseudo-reference electrode) επειδή δε μπορούσε να δώσει σταθερές τιμές δυναμικού σε επαναληπτικούς κύκλους μετρήσεων. Έτσι, τα πειράματα έδιναν ποιοτικού παρά ποσοτικού τύπου αποτελέσματα. Το ηλεκτρόδιο εργασίας ή κάθοδος **(5)**, ήταν μία ράβδος υαλώδους άνθρακα (διαμέτρου 3mm) ή μια ράβδος βολφραμίου (διαμέτρου 4mm) η οποία ήταν στερεωμένη με τον ίδιο τρόπο στο κάτω μέρος του αντίστοιχου σωλήνα από αλουμίνα. Ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο ή άνοδος, λειτουργούσε το χωνευτήριο από άνθρακα. Κάθε ηλεκτρόδιο συνδεόταν ηλεκτρικά με την εξωτερική πηγή ρεύματος μέσω συρμάτων λευκόχρυσου **(11)**, (διαμέτρου 0.5mm) τα οποία διέρχονταν μέσω των σωλήνων αλουμίνας και έτσι μονώνονταν ηλεκτρικά και προστατεύονταν από τα διαβρωτικά αέρια των φθοριούχων αλάτων. Τα άνω άκρα των σωλήνων αλουμίνας μέσω των οποίων διέρχονταν τα σύρματα Pt **(14)**, σφραγίζονταν ερμητικά με σιλικόνη **(13)**.

Σχήμα 3.9: Φωτογραφία του φούρνου ηλεκτροχημείας. (1): φούρνος, (2): σύστημα ψύξης, (3): άνω καπάκι, (4): σωλήνες από αλουμίνια, (5): σωλήνας εκκένωσης, (6): βαλβίδα, (7): θερμοστοιχείο τύπου S, (8): σύστημα αντιστάσεων τριών ζωνών, (9): αυτόματος προγραμματιστής παροχής ρεύματος, Scandia Ovnén A.S.

Η ψύξη του φούρνου επιτυγχανόταν με συνεχή ροή νερού μέσω χαλκοσωλήνων οι οποίοι ήταν ηλεκτροσυγκολλημένοι σε όλη την εξωτερική του επιφάνεια. Για την προστασία των ελαστικών δακτυλίων, νερό επίσης διερχόταν από τα άνω και κάτω καπάκια του φούρνου μέσω αντίστοιχου συστήματος σωληνώσεων. Ο φούρνος πληρούταν με αέριο αργό κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Η είσοδος του αερίου βρισκόταν στο κάτω μέρος του φούρνου (18) ενώ η έξοδος του στο άνω μέρος του φούρνου (19). Το **Σχήμα 3.9** είναι μια φωτογραφία του φούρνου ο οποίος χρησιμοποιήθηκε.

3.3.2 Γραμμή αδρανούς αερίου και γραμμή κενού

Πριν από κάθε πείραμα, ο φούρνος εκκεωνόταν και στη συνέχεια πληρούταν με αέριο αργό. Οι γραμμές κενού και αερίου αργού παριστάνονται σχηματικά στο **Σχήμα 3.10**. Ο εύκαμπτος σωλήνας εκκένωσης ο οποίος ξεκινούσε από το κάτω μέρος του φούρνου (**Σχήμα 3.9 ή 3.8, 20**) οδηγούσε στην αντλία BALZERS (DUO 016B) μέσω τριών βαλβίδων για σταδιακή ανάπτυξη υποπίεσης και δύο γυάλινων παγίδων για προστασία της αντλίας. Η πρώτη παγίδα περιείχε δισκία NaOH για την απορρόφηση της υγρασίας και η δεύτερη ήταν άδεια για να συγκεντρώνει και συγκρατεί τα τυχόντα δισκία NaOH τα οποία αναρροφιόντουσαν από τη διαφορά πίεσης. Η ένδειξη της πίεσης αναγραφόταν σε αναλογικό μετρητικό κενού. Η συνήθης υποπίεση η οποία μπορούσε να αναπτυχθεί ήταν μεταξύ 0.09 και 0.07mbar.

Μετά τη διαδικασία εκκένωσης ακολουθούσε πλήρωση του φούρνου με αδρανές αέριο. Το χρησιμοποιούμενο αέριο ήταν αργό υψηλής καθαρότητας 99.999%, AIR LIQUIDE HELLAS A.E.B.E.. Το αέριο αυτό περιείχε 5ppm O₂ και 5ppm υγρασία. Για να απομακρυνθεί αρχικά η υγρασία, το αέριο διερχόταν μέσω παγίδας λιθίου, OMI-1 Indicator Tube, SUPELCO. Στη συνέχεια το αέριο διερχόταν από θερμαινόμενο χαλκό και τιτάνιο. Ένας σωλήνας χαλκού ο οποίος περιείχε ψήγματα χαλκού και σύρμα τιτανίου ήταν τοποθετημένος στο σύστημα της ροής του αερίου μέσα σε σωλήνα χαλαζία. Ο σωλήνας από χαλαζία περικλειόταν από έναν φούρνο κατασκευασμένο έτσι όπως περιγράφεται στην **Παράγραφο 3.1.1**. Η θερμοκρασία η οποία αναπτυσσόταν στον φούρνο ήταν 600°C. Οι αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνταν μεταξύ του περιεχομένου οξυγόνου στο αέριο αργό και του χαλκού ή του τιτανίου, ήταν οι παρακάτω:

A βαλβίδα δύο θέσεων

• βαλβίδα ON/OFF

● βαλβίδα

1: SCANDIA OVNEN

2: Φούρνος ηλεκτροχημείας και ηλεκτρόλυσης

Σχήμα 3.10: Γραμμή αερίου Ar και γραμμή κενού.

Η ικανότητα απορρόφησης του περιεχομένου οξυγόνου στο αργό από τον σωλήνα χαλκού και το τιτάνιο μπορεί να υπολογιστεί μέσω των διαγραμμάτων πρότυπης ελεύθερης ενέργειας Gibbs έναντι θερμοκρασίας, Ellingham diagrams (69). Σύμφωνα με αυτά, η μερική πίεση οξυγόνου κατά την οποία ο χαλκός και το τιτάνιο συνυπάρχουν με τα οξειδιά τους είναι αντίστοιχα 10^{-13} και 10^{-46} atm. Το εισερχόμενο στον φούρνο αέριο αργό καθαριζόταν «διπλά» αφού ερχόταν σε επαφή τόσο με τον σωλήνα και τα ψήγματα χαλκού όσο και με το σύρμα τιτανίου. Αν θεωρηθεί ότι πραγματοποιήθηκε μόνο η αντίδραση [3.3], τότε ισχύει ότι η μερική πίεση οξυγόνου του εξερχόμενου αερίου ήταν $P_{\text{O}_2,2} = 10^{-13}$ atm. Σύμφωνα με την καταστατική εξίσωση αερίων, η σύσταση σε οξυγόνο του εξερχόμενου αερίου, $n_{\text{O}_2,2}$, δίνεται από τη σχέση:

$$n_{\text{O}_2,2} = \frac{P_{\text{O}_2,2} \cdot n_{\text{O}_2,1} \cdot T_1}{P_{\text{O}_2,1} \cdot T_2} \quad [3.5]$$

όπου $n_{\text{O}_2,1} = 5\text{ppm}$ ήταν η αρχική σύσταση του αερίου σε οξυγόνο, πριν τη διέλευσή του από τον φούρνο, $T_1 = 298\text{K}$ και $T_2 = 873\text{K}$ η αρχική και τελική θερμοκρασία και, $P_{\text{O}_2,1}$, η αρχική μερική πίεση του οξυγόνου στο Ar. Η $P_{\text{O}_2,1}$ υπολογίζεται από τον νόμο του Dalton:

$$P_{\text{O}_2,1} = X_{\text{O}_2,1} \cdot P_{\text{total}} \quad [3.6]$$

όπου $X_{\text{O}_2,1} = (5/32)/[(5/32) + (999995/39.95)] = 6.24 \times 10^{-6}$ ήταν το γραμμομοριακό κλάσμα του οξυγόνου (O_2 , MB = 32) στο αέριο Ar (MB = 39.95). Η ολική πίεση του αερίου αργού ήταν περίπου 1 atm. Από τις εξισώσεις [3.5] και [3.6] υπολογίζεται ότι η σύσταση του εξερχόμενου από τον φούρνο Ar σε οξυγόνο ήταν $n_{\text{O}_2,2} = 2.74 \cdot 10^{-8}$ ppm. Αν θεωρηθεί ότι πραγματοποιήθηκε η αντίδραση [3.4], τότε $P_{\text{O}_2,2} = 10^{-46}$ atm και εφαρμόζοντας πάλι τις εξισώσεις [3.5] και [3.6] υπολογίζεται ότι η σύσταση του εξερχόμενου από τον φούρνο Ar σε οξυγόνο ήταν $n_{\text{O}_2,2} = 2.74 \cdot 10^{-41}$ ppm. Στην πραγματικότητα, το εξερχόμενο από τον φούρνο καθαρισμού αέριο περιείχε μια ενδιάμεση τιμή οξυγόνου από τις δύο παραπάνω ακραίες περιπτώσεις, $2.74 \cdot 10^{-41} \text{ ppm} < n_{\text{O}_2,2} < 2.74 \cdot 10^{-8} \text{ ppm}$. Το Ti είναι περισσότερο αποτελεσματικό όταν το αέριο προς καθαρισμό έχει ήδη περάσει από έναν ξεχωριστό φούρνο Cu ο οποίος

μπορεί να συγκρατήσει μέρος του οξυγόνου για να μην οξειδωθεί και απενεργοποιηθεί γρήγορα στη συνέχεια ο φούρνος Ti.

Μετά το τέλος του πειράματος, ο φούρνος ο οποίος βρισκόταν υπό υπερπίεση αερίου αργού έπρεπε να αποκτήσει εσωτερική πίεση ίση με 1 ατμόσφαιρα για να μπορέσει να ανοιχτεί. Το αέριο αργό απομακρυνόταν από το πάνω μέρος του φούρνου (**Σχήμα 3.8, 19**) και κατέληγε σε απαγωγό αερίων αφού πρώτα διερχόταν από γυάλινη παγίδα με υπέρκορο διάλυμα NaOH για την κατακράτηση HF, F₂ ή άλλων φθοριούχων αερίων. Επίσης, CO₂ μπορούσε να απορροφηθεί σύμφωνα με τις πιθανές εξισώσεις (70):

Πριν από αυτή την παγίδα υπήρχε μία άδεια παγίδα, τοποθετημένη αντίστροφα από τη ροή αερίου για να συγκρατεί το διάλυμα NaOH στην περίπτωση όπου αυτό αναρροφιόταν από την υπερπίεση του φούρνου.

3.3.3 Πειραματική διεργασία - Ένα τυπικό πείραμα

Αρχικά, τα εξαρτήματα από γραφίτη ή υαλώδη άνθρακα καθαρίζονταν σε αραιό διάλυμα HCl έτσι όπως αναφέρεται στην **Παράγραφο 3.2.2**. Στη συνέχεια, θερμαίνονταν υπό κενό στους 1000°C για 5 ώρες και κατόπιν ξεπλένονταν με απεσταγμένο νερό και φυλάγονταν σε πυριαντήριο μέχρι τη χρήση τους. Τα κεραμικά εξαρτήματα από αλουμίνα καθαρίζονταν όπως τα μέρη από γραφίτη αλλά θερμαίνονταν σε ανοιχτό στην ατμόσφαιρα φούρνο στους 1000°C για 5 ώρες.

Τα ηλεκτρόδια από βολφράμιο βυθίζονταν για μερικά δευτερόλεπτα σε διάλυμα 45% HNO₃-45% H₂O-10% HF και κατόπιν ξεπλένονταν λεπτομερώς με απεσταγμένο νερό και αιθανόλη και τοποθετούνταν αμέσως σε πυριαντήριο. Η διαδικασία αυτή απομάκρυνε τα επιφανειακά οξείδια τα οποία είχαν σχηματιστεί λόγω της αντιδραστικότητας του μετάλλου με τον αέρα. Τα σύρματα από Pt εμβαπτίζονταν σε πυκνό διάλυμα HNO₃ για 3 λεπτά, κατόπιν ξεπλένονταν με απεσταγμένο νερό και αιθανόλη και φυλάγονταν στο πυριαντήριο.

Οι θερμικές ασπίδες από ανοξείδωτο χάλυβα καθώς και ράβδοι (ντίζες) από το ίδιο υλικό καθαρίζονταν μηχανικά για την απομάκρυνση της σκουριάς ή άλλων ουσιών, ξεπλένονταν με απεσταγμένο νερό και αιθανόλη και τοποθετούνταν στο πυριαντήριο.

Σχήμα 3.11: Φωτογραφία του άνω συστήματος του φούρνου. (1): σύρμα Pt , (2): σωλήνας προσθήκης χημικών ουσιών, (3): σωλήνες αλουμίνας για προστασία της Pt, (4):σωλήνας υποδοχής θερμοστοιχείου τύπου K, (5): μετρητικό πίεσης, (6): ένδειξη υπερπίεσης, (7): ένδειξη υποπίεσης (κενού), (8): σύστημα ψύξης, (9): σύνδεση CAJON ULTRA-TORR, (10): σύνδεση με ποτενσιοστάτη.

Όλες οι αναμίξεις και οι ζυγίσεις των χημικών ουσιών γίνονταν σε θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας αζώτου (**Παράγραφος 3.1.2**) με υγρασία <1ppm. Στη συνέχεια, όταν στην τελική φάση του πειράματος οι χημικές ουσίες έπρεπε να τοποθετηθούν στο χωνευτήριο του φούρνου, μεταφέρονταν μέχρι τον φούρνο μέσα σε ξηραντήρα με silica gel και ενδεικτικό υγρασίας (Merck). Για την όσο το δυνατό ελαχιστοποίηση της προσρόφησης ατμοσφαιρικής υγρασίας, οι χημικές ουσίες είχαν την μορφή κομματιών και όχι σκόνης.

Αφού όλα τα εσωτερικά μέρη του φούρνου είχαν καθαριστεί, τα σύρματα από Pt τοποθετούνταν μέσα στους σωλήνες αλουμίνας αφήνοντας κατάλληλο μήκος σύρματος στο άνω άκρο για να μπορέσουν αργότερα να συνδεθούν τα σύρματα με τη συσκευή παροχής τάσης κατά τη διάρκεια του πειράματος. Επίσης, στο κάτω άκρο των σωλήνων αλουμίνας, ένα μικρό τμήμα Pt εξείχε για το «δέσιμο» και τη σταθεροποίηση του εκάστοτε ηλεκτροδίου. Ο σωλήνας αλουμίνας ο οποίος θα συνδεόταν με το χωνευτήριο έφερε μακρύτερο σύρμα Pt στο κάτω άκρο του για να μπορέσει η Pt να «δεθεί» σταθερά στο χωνευτήριο. Ακολούθως, στο άνω άκρο των σωλήνων αλουμίνας τοποθετούταν σιλικόνη και όταν αυτή είχε στερεοποιηθεί, οι σωλήνες αλουμίνας βιδώνονταν στο καπάκι του φούρνου και αυτός σφραγιζόταν και εκκεωνόταν. Με αυτό τον τρόπο μπορούσε να ελεγχθεί αν οι σιλικόνες είχαν ψυχθεί σφραγίζοντας ερμητικά το άνω άκρο των σωλήνων αλουμίνας. Μια φωτογραφία των σωλήνων αλουμίνας και του συστήματος σφράγισης του φούρνου μέσω της σιλικόνης δίνεται στο **Σχήμα 3.11**.

Στη συνέχεια, συναρμολογούνταν όλα τα εσωτερικά μέρη του φούρνου σύμφωνα με το **Σχήμα 3.8** και τα ηλεκτρόδια δένονταν με λεπτό σύρμα Pt στο κάτω μέρος των αντίστοιχων σωλήνων αλουμίνας. Κατόπιν, ρυθμιζόταν η απόσταση των ηλεκτροδίων από τον πυθμένα του χωνευτηρίου. Στην τελική φάση της πειραματικής διαδικασίας, το μίγμα των χημικών ουσιών τροφοδοτούταν στο χωνευτήριο, ο φούρνος έκλεινε και εκκεωνόταν με πολύ αργό ρυθμό έτσι ώστε η διαφορά πίεσης να μην παρασύρει τα μικρότερα κομμάτια του περιεχομένου μίγματος χημικών ουσιών. Η συνεχής ροή του νερού για την ψύξη του φούρνου έμπαινε επίσης σε λειτουργία. Αφού είχε επιτευχθεί κατάλληλη υποπίεση στον φούρνο, το εσωτερικό του θερμαινόταν σταδιακά υπό κενό μέχρι τους 280°C, σύμφωνα με το πρόγραμμα το οποίο περιγράφεται στο **Παράρτημα Γ**. Η διαδικασία αυτή γινόταν για να απομακρυνθεί η επιφανειακή υγρασία από το μίγμα των χημικών ουσιών και από τα εσωτερικά εξαρτήματα του φούρνου.

Συνήθως, η ξήρανση υπό κενό διαρκούσε μία ημέρα. Κατόπιν, διακοπτόταν η διαδικασία εκκένωσης και ο φούρνος πληρούταν με αέριο αργό ενώ η θερμοκρασία αυξανόταν σταδιακά σε διάστημα 5 ωρών έως τους 900°C. Η τελική πίεση μέσα στον φούρνο ήταν ελαφρώς μεγαλύτερη από μία ατμόσφαιρα έτσι ώστε να μη δημιουργείται μεγάλη εσωτερική τάση και κίνδυνος διαρροής από τις σιλικόνες. Το αέριο αργό είχε θερμανθεί προηγουμένως στους 600°C διερχόμενο από τον φούρνο Cu-Ti (**Παράγραφος 3.3.2**). Όλα τα πειράματα ηλεκτροχημείας πραγματοποιήθηκαν στους 900°C. Η σύσταση του ηλεκτρολύτη η οποία περιγράφεται στην **Παράγραφο 3.3.4**, αποτελούταν κατά το κύριο μέρος της από LiF (77-100mol%). Το σημείο τήξης του LiF είναι 848.2°C (29) και γι αυτό το λόγο επιλέχτηκαν ως πειραματική θερμοκρασία οι 900°C. Περίπου 5-6 ώρες μετά την σταθεροποίηση της θερμοκρασίας, τα ηλεκτρόδια συνδέονταν μέσω των συρμάτων Pt με ποτενσιοστάτη EG & G, 366A Bi-Potentiostat και λαμβάνονταν κυκλικά βολταμμογραφήματα σε καταγραφέα YEW, 3033 X-Y RECORDER, Yokogawa Hokushin Electric. Κατά την ανάλυση των αποτελεσμάτων, τα κυκλικά βολταμμογραφήματα μετατράπηκαν σε ψηφιακή μορφή μέσω του προγράμματος UN-SCAN-IT 6.0, Graph Digitizing System, Silk Scientific Corporation.

Η αρχή λειτουργίας ενός ποτενσιοστάτη περιγράφεται στο **Σχήμα 3.12**. Ο ποτενσιοστάτης μπορεί να χαρακτηριστεί και ως ένα “feedback” κύκλωμα όπου το ρεύμα οδηγείται ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας και το βοηθητικό ενώ το ηλεκτρόδιο αναφοράς παραμένει μη πολωμένο. Με αυτό τον τρόπο μετρείται η μεταβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Ο ενισχυτής (operational amplifier) έχει άπειρη σύνθετη αντίσταση (impedance) εισόδου ενώ διαθέτει μηδενική σύνθετη αντίσταση εξόδου. Με τον τρόπο αυτό, μπορεί να δεχτεί δυναμικό από μια εξωτερική πηγή χωρίς να χρησιμοποιήσει το ρεύμα της πηγής αλλά μπορεί και να παρέχει το επιθυμητό ρεύμα στην έξοδο (56).

Πριν από τη λήψη των μετρήσεων, καθορίζονταν (μέσω του ποτενσιοστάτη) τα πιθανά άνω και κάτω όρια του δυναμικού. Στη συνέχεια, γινόταν αναγνωριστική σάρωση του δυναμικού με μία συγκεκριμένη ταχύτητα μεταξύ των δύο ορίων. Η ταχύτητα και η αρχική κατεύθυνση της σάρωσης μπορούσαν να προ-επιλεγθούν. Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο εργασίας από υαλώδη άνθρακα και έγιναν δοκιμές σάρωσης του δυναμικού σε τήγμα 100% LiF για να εξεταστεί το ηλεκτροχημικό «παράθυρο» του καθαρού ηλεκτρολύτη.

α) βασικό σχεδιάγραμμα ποτενσιοστάτη

β) βασικό σχεδιάγραμμα γαλβανοστάτη

Σχήμα 3.12: Διάγραμμα των βασικών λειτουργιών ενός ποτενσιοστάτη και ενός γαλβανοστάτη (56).

Με αυτόν τον τρόπο βρέθηκαν τα άνω και κάτω όρια σάρωσης του ηλεκτρολύτη LiF. Κατόπιν, προστέθηκε NdF_3 σε μορφή κομματιών από τον σωλήνα προσθήκης χημικών ουσιών (**Σχήμα 3.8, 12**) και μετά από 6 ώρες επαναλήφθηκε κυκλική σάρωση του δυναμικού ανάμεσα στα ίδια άνω και κάτω όρια δυναμικού. Στη συνέχεια, μελετήθηκαν αυξανόμενες ταχύτητες σάρωσης ανάμεσα στα συνήθη άνω

και κάτω όρια του δυναμικού, δηλαδή ο βαθμός μεταβολής του δυναμικού με το χρόνο ρυθμιζόταν σε υψηλότερη τιμή μετά την ολοκλήρωση ενός κύκλου.

Ένα διαφορετικό πείραμα με το ίδιο ηλεκτρόδιο εργασίας έγινε με αρχική ανάμειξη LiF και Nd₂O₃ και τοποθέτηση του μίγματος στο χωνευτήριο πριν από την έναρξη του πειράματος. Και σε αυτή την περίπτωση μελετήθηκαν τα άνω και κάτω όρια και ελήφθησαν κυκλικά βολταμμογραφήματα με διαφορετική ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού.

Τα δύο παραπάνω πειράματα επαναλήφθηκαν με ηλεκτρόδιο εργασίας από βολφράμιο. Ένα ευτηκτικό μίγμα NdF₃-LiF με Nd₂O₃ μελετήθηκε επίσης με ηλεκτρόδιο εργασίας από βολφράμιο.

Σε όλα τα πειράματα, ύστερα από κάθε μέτρηση ακολουθούσαν επαναληπτικές μετρήσεις μετά από μία περίοδο ηρεμίας του ηλεκτρολύτη.

3.4 Μελέτη ανοδικού φαινομένου - Πειράματα ηλεκτρόλυσης

Τα πειράματα ηλεκτρόλυσης πραγματοποιήθηκαν, όπως και τα ηλεκτροχημικά πειράματα, στο εργαστήριο Φυσικοχημείας του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών υπό την επίβλεψη των καθηγητών Χ. Κοντογιάννη και Τ. Østvold.

3.4.1 Πειραματική διάταξη

Τα πειράματα ηλεκτρόλυσης έγιναν στην ίδια συσκευή-φούρνο η οποία χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα κυκλικής βολταμμογραφίας (**Παράγραφος 3.3.1**) με ορισμένες τροποποιήσεις ανάλογα με τις απαιτήσεις των πειραμάτων. Στο **Σχήμα 3.13** παρουσιάζεται η τροποποιημένη μορφή του σχεδιαγράμματος του φούρνου εργασίας. Στα πειράματα ηλεκτρόλυσης χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά ηλεκτρόδια αναφοράς και εργασίας ενώ το χωνευτήριο από υαλώδη άνθρακα (Carbone Lorraine, Grèce), το οποίο περιείχε το τήγμα, είχε διάμετρο και ύψος 50mm. Το χωνευτήριο από υαλώδη άνθρακα λειτουργούσε και ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο ή κάθοδος. Το χωνευτήριο στηριζόταν σε έναν δίσκο από νιτρίδιο του βορίου (Boron Nitride, grade HP, Carborundum, USA) (**8**), ο οποίος έφερε κατάλληλη χάραξη έτσι ώστε το χωνευτήριο να είναι σταθεροποιημένο και να μην υπάρχει πιθανότητα επαφής του με τα τοιχώματα του σωλήνα από νικέλιο (**2**).

Σχήμα 3.13: Σχεδιάγραμμα του φούρνου για τα πειράματα ηλεκτρόλυσης. (1): Κυρίως σώμα του φούρνου. (2): Εσωτερικός σωλήνας από νικέλιο. (3): Σύρμα από Pt. (4): Χωνευτήριο από υαλώδη άνθρακα, περιείχε το τήγμα και αποτελούσε το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος). (5): Ηλεκτρόδιο εργασίας (άνοδος). (6): Τήγμα, (7): Ηλεκτρόδιο αναφοράς. (8): Δίσκος από νιτρίδιο του βορίου (9): Θερμικές ασπίδες από ανοξείδωτο χάλυβα. (10): Σωλήνας από αλουμίνια ο οποίος περιείχε το θερμοστοιχείο K. (11): Σύνδεση με ποτενσιοστάτη. (12) Σωλήνας αλουμίνιας για την προσθήκη χημικών ουσιών (δε χρησιμοποιήθηκε). (13): Στεγανοποίηση του συστήματος μέσω σιλικόνης, (14): Σωλήνας από αλουμίνια. (15): Άνω καπάκι φούρνου. (16): Ενώσεις CAJON ULTRA-TORR. (17): Κάτω καπάκι φούρνου. (18): Είσοδος Ar. (19): Έξοδος Ar. (20): Σωλήνας εκκένωσης. (21): Πατώματα από αλουμίνια.

Το ηλεκτρόδιο εργασίας ή άνοδος (**5**), ήταν μία συμπαγής ράβδος από γραφίτη, διαμέτρου 80mm και μήκους 50mm, η οποία, ύστερα από μηχανική επεξεργασία, κατέληγε στο ένα άκρο της σε έναν κώνο συνήθως 45°. Η κατασκευή του ηλεκτροδίου εργασίας περιγράφεται αναλυτικά στο **Σχήμα 3.14** ενώ το **Σχήμα 3.15** είναι μία φωτογραφία του ηλεκτροδίου πριν και μετά τη χρήση του σε ένα πείραμα ηλεκτρόλυσης. Όλο το εξωτερικό μέρος της ράβδου, πλην του κώνου, ήταν επικαλυμμένο με ένα στρώμα πάχους 0.5mm από πυρολυτικό νιτρίδιο του βορίου (Pyrolytic Boron Nitride) ή PBN. Το PBN λειτουργούσε ως ηλεκτρική μόνωση του ηλεκτροδίου αλλά ήταν και αδιαπέραστο από το τήγμα καθώς διέθετε μηδενικό πορώδες (71). Ουσιαστικά, η επιφάνεια εργασίας του ηλεκτροδίου ήταν ένας κώνος, το εμβαδόν του οποίου μπορούσε να υπολογιστεί με βάση την εξίσωση επιφάνειας του κώνου, **Σχήμα 3.14**. Οι ράβδοι γραφίτη (grade EK-90), επικαλυμμένες με PBN είχαν αγοραστεί από την Ringsdorff Werke GmbH, Germany. Το κέντρο της ράβδου είχε τρυπηθεί κάθετα έτσι ώστε ένα σύρμα Pt διαμέτρου 0.5mm να έρχεται σε επαφή με τον γραφίτη και να παρέχει ηλεκτρική σύνδεση μεταξύ ηλεκτροδίου και ποτενσιοστάτη. Στο άνω μέρος του ηλεκτροδίου είχαν κατασκευαστεί κατάλληλες οπές έτσι ώστε το ηλεκτρόδιο να σταθεροποιείται με σύρμα Pt (διαμέτρου 0.26mm) στο κεντρικό σύρμα Pt και στον σωλήνα αλουμίνιας ο οποίος μόνωνε ηλεκτρικά το σύρμα Pt.

Για το ηλεκτρόδιο αναφοράς (**7**) χρησιμοποιήθηκε επίσης μία συμπαγής ράβδος γραφίτη, διαμέτρου 80mm και μήκους 50mm περίπου, επικαλυμμένη με PBN (πυρολυτικό νιτρίδιο του βορίου, πάχους 0.5mm). Η ράβδος ήταν επικαλυμμένη μόνο κατά μήκος της κυλινδρικής της επιφάνειας, ενώ άφηνε ελεύθερο το κάτω άκρο της από γραφίτη, όπως φαίνεται στα **Σχήματα 3.16** και **3.17**. Το εσωτερικό υλικό της ράβδου (από γραφίτη), είχε αφαιρεθεί μηχανικά σχηματίζοντας ένα κοίλωμα το ελάχιστο σημείο του οποίου απείχε 1mm από την εξωτερική επιφάνεια του πυθμένα της ράβδου (**Σχήμα 3.16**). Το εσωτερικό κοίλωμα συγκρατούσε ευτηκτική FLiNaK (46.5mol% LiF- 11.5mol% NaF- 42mol% KF), τα ιόντα της οποίας παρείχαν ηλεκτρική αγωγιμότητα μεταξύ φέροντος ηλεκτρολύτη και ηλεκτροδίου μέσω των πόρων του στρώματος από γραφίτη. Ουσιαστικά, το στρώμα από γραφίτη πάχους 1mm λειτουργούσε ως φίλτρο οι πόροι του οποίου είχαν μέγεθος 7μm (71). Η διάμετρος της εσωτερικής οπής του ηλεκτροδίου αναφοράς ήταν 6.5mm, **Σχήμα 3.16**.

Σχήμα 3.14: Σχεδιάγραμμα ηλεκτροδίου εργασίας (άνοδος).

Σχήμα 3.15: Φωτογραφία ενός «καθαρού» ηλεκτροδίου εργασίας και ενός μετά από πείραμα ηλεκτρόλυσης.

Σχήμα 3.16: Σχεδιάγραμμα ηλεκτροδίου αναφοράς.

Σχήμα 3.17: Φωτογραφία ενός «καθαρού» ηλεκτροδίου αναφοράς και ενός μετά από πείραμα ηλεκτρόλυσης.

Μέσα στο κοίλωμα του ηλεκτροδίου επίσης κατέληγε το άκρο ενός σύρματος Pt (διαμέτρου 0.5mm) το οποίο, διερχόμενο μέσω σωλήνα αλουμίνας, συνέδεε ηλεκτρικά το ηλεκτρόδιο με τον ποτενσιοστάτη. Το άνω άκρο του ηλεκτροδίου έφερε κατάλληλες οπές έτσι ώστε αυτό να αναρτάται σταθερά από το σύρμα Pt και τον σωλήνα αλουμίνας. Όπως στην ηλεκτροχημική μελέτη, έτσι και στα πειράματα ηλεκτρόλυσης το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν ένα ψευδο-ηλεκτρόδιο αναφοράς. Οι μετρήσεις του δυναμικού οι οποίες εξαρτιόνταν από το ηλεκτρόδιο αναφοράς αναμένονταν να εμφανίζουν αποκλίσεις κατά τις επαναληπτικές μετρήσεις. Πριν χρησιμοποιηθεί το παραπάνω ψευδο-ηλεκτρόδιο αναφοράς, πραγματοποιήθηκαν διάφορες δοκιμές για να βρεθεί ένα αντιστρεπτό ηλεκτρόδιο αναφοράς αλλά όλες οι προσπάθειες ήταν ανεπιτυχείς. Οι δοκιμές αυτές αναλύονται εκτενέστερα στο **Παράρτημα Ε**.

Στα πειράματα ηλεκτρόλυσης χρησιμοποιήθηκαν δύο επιπλέον πατώματα από αλουμίνια **(20)** τα οποία μέσω δύο οπών σταθεροποιούσαν κατάλληλα τα ηλεκτρόδια εργασίας και αναφοράς έτσι ώστε αυτά να μην έρχονται σε επαφή, ούτε μεταξύ τους αλλά ούτε και με τα τοιχώματα του χωνευτηρίου. Η ρύθμιση αυτή ήταν απαραίτητη λόγω του μεγαλύτερου όγκου των ηλεκτροδίων εργασίας και αναφοράς από τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια των πειραμάτων ηλεκτροχημείας.

Όλα τα υπόλοιπα μέρη της πειραματικής διάταξης ήταν ακριβώς τα ίδια με τα αντίστοιχα των πειραμάτων κυκλικής βολταμμογραφίας (**Παράγραφος 3.3.1**).

3.4.2 Πειραματική διαδικασία – Ένα τυπικό πείραμα

Όλα τα εξαρτήματα του φούρνου καθαρίζονταν με την ίδια διαδικασία η οποία ακολουθήθηκε για τα πειράματα ηλεκτροχημείας (**Παράγραφος 3.3.3**). Τα ηλεκτρόδια αναφοράς και εργασίας καθαρίζονταν για 3-4 ώρες με βρασμό πρώτα σε αραιό διάλυμα HCl και κατόπιν σε απεσταγμένο νερό. Στη συνέχεια, απαλλάσσονταν από τις οργανικές ουσίες με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας έως τους 900°C υπό κενό. Το πρόγραμμα σταδιακής θέρμανσης των ηλεκτροδίων περιγράφεται στο **Παράρτημα Γ**. Οι θερμικές ασπίδες από αλουμίνια καθώς και τα σύρματα Pt καθαρίζονταν σύμφωνα με τις αντίστοιχες διαδικασίες για κάθε υλικό οι οποίες περιγράφονται στην **Παράγραφο 3.3.3**. Η διαχείριση των χημικών ουσιών γινόταν και σε αυτή την περίπτωση σε θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας αζώτου με υγρασία <1ppm. Ο φέρων ηλεκτρολύτης ήταν μίγμα LiF και NdF₃ με ευτηκτική

σύσταση (77mol%-23mol% αντίστοιχα). Το υλικό πλήρωσης του ηλεκτροδίου αναφοράς ήταν FLiNaK με ευτηκτική συγκέντρωση (46.5mol% LiF- 11.5mol% NaF- 42mol% KF). Το ηλεκτρόδιο αναφοράς πληρούταν με την κατάλληλη ποσότητα FLiNaK (σε μορφή σκόνης) μέσα στο θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας και μαζί με όλα τα προ-ζυγισμένα μίγματα χημικών ουσιών, μεταφερόταν στον φούρνο μέσω ξηραντήρα για όσο το δυνατό συντομότερη έκθεσή τους στην ατμόσφαιρα. Η διαδικασία τοποθέτησης όλων των εξαρτημάτων μέσα στον φούρνο και στεγανοποίησής του με τη χρήση σιλικόνης ήταν όμοια με τη διαδικασία η οποία ακολουθήθηκε στα πειράματα ηλεκτροχημείας (**Παράγραφος 3.3.3**). Το ηλεκτρόδιο εργασίας συνδεόταν με το σύρμα Pt και η ηλεκτρική αντίσταση της ένωσης γραφίτη και Pt εξεταζόταν με ένα πολύμετρο. Το αντίστοιχο σύρμα Pt, διερχόμενο μέσω του σωλήνα αλουμίνας, τοποθετούταν μέσα στο ηλεκτρόδιο αναφοράς και το ηλεκτρόδιο αναρτούταν σταθερά από τον σωλήνα αλουμίνας. Η απόσταση την οποία έπρεπε να έχουν τα ηλεκτρόδια από τον πυθμένα του χωνευτηρίου μετριόταν και τα ηλεκτρόδια τοποθετούνταν στο κατάλληλο ύψος. Στη συνέχεια, το χωνευτήριο πληρούταν με τον ηλεκτρολύτη και ο φούρνος σφραγιζόταν. Η διαδικασία εκκένωσης και ξήρανσης των χημικών ουσιών και του εσωτερικού μέρους του φούρνου γινόταν με τον ίδιο τρόπο με αυτόν ο οποίος περιγράφεται στην **Παράγραφο 3.3.3**. Μετά τη διαδικασία ξήρανσης, ο φούρνος πληρούταν με αέριο αργό, προθερμασμένο σε φούρνο χαλκού-τιτανίου στους 600°C (**Παράγραφος 3.3.2**), και η θερμοκρασία του αυξανόταν έως τους 810°C περίπου, μέσα σε 4 ώρες. Μετά από 6 ώρες περίπου, εξεταζόταν η αντίσταση μεταξύ όλων των ηλεκτροδίων συνδέοντας τα αντίστοιχα σύρματα πλατινών με ένα πολύμετρο. Η μέθοδος αυτή δε μπορούσε να δώσει μία ακριβή μέτρηση της αγωγιμότητας αλλά αποτελούσε μια ένδειξη ότι ο ηλεκτρολύτης ήταν σε ρευστή (και επομένως ιοντική) μορφή, ότι η σύνδεση των ηλεκτροδίων ήταν επιτυχής και ότι τα ιόντα του ηλεκτρολύτη και του FLiNaK είχαν διαπεράσει το φίλτρο από γραφίτη στο κάτω μέρος του ηλεκτροδίου αναφοράς. Αν ίσχυαν όλα τα παραπάνω, τότε μπορούσαν να ληφθούν οι πρώτες μετρήσεις. Τα σύρματα Pt των ηλεκτροδίων αναφοράς, εργασίας και βοηθητικού ηλεκτροδίου συνδέονταν με τις αντίστοιχες θέσεις ενός ποτενσιοστάτη EG & G, 173A Potentiostat/Galvanostat. Ταυτόχρονα, τα ηλεκτρόδια εργασίας και βοηθητικό συνδέονταν με ψηφιακό πολύμετρο SOAR, 3210B στην ένδειξη συνεχούς ρεύματος (DC). Σε αυτή την περίπτωση, η συσκευή Potentiostat/Galvanostat λειτουργούσε ως γαλβανοστάτης ελέγχοντας το ρεύμα διαμέσω του κελιού και όχι το δυναμικό όπως

γινόταν στα πειράματα ηλεκτροχημείας, **Παράγραφος 3.3.3**. Η αρχή λειτουργίας ενός βασικού γαλβανοστάτη φαίνεται στο **Σχήμα 3.12**. Ο γαλβανοστάτης έχει παρόμοια λειτουργία με έναν ποτενσιοστάτη μόνο που το ηλεκτρόδιο εργασίας δεν είναι γειωμένο και έτσι ο υπολογισμός της τάσης γίνεται διαφορετικά (56).

Σε κάθε πείραμα ηλεκτρόλυσης προστέθηκαν διαφορετικές ποσότητες Nd_2O_3 σε ευθηκτικό σύστημα $\text{NdF}_3\text{-LiF}$. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν το ολικό δυναμικό και οι υπερτάσεις ανόδου καθώς και οι αντίστοιχες τιμές των παραπάνω μεγεθών αμέσως πριν την εμφάνιση του ανοδικού φαινομένου (**Παράγραφος 2.4.4**). Μέσω του γαλβανοστάτη παρέχόταν ρεύμα σταθερής έντασης και μετριοίταν η τάση μεταξύ βοηθητικού και ηλεκτροδίου εργασίας από το πολύμετρο. Το δυναμικό αυτό ονομάζεται ολικό δυναμικό (total potential), είναι το δυναμικό μεταξύ ανόδου και καθόδου και περιλαμβάνει όλους τους παράγοντες οι οποίοι παρεμβάλουν, όπως ο παράγοντας iR_{drop} , στον ηλεκτρολύτη, **Παράγραφος 2.4.3**. Σε υψηλότερες εντάσεις ρεύματος, οι τιμές του ολικού δυναμικού παρουσίαζαν διακυμάνσεις. Σε αυτές τις περιπτώσεις σημειωνόταν η μέγιστη και η ελάχιστη τιμή ολικού δυναμικού. Επίσης, η τιμή του ολικού δυναμικού παρουσίαζε συνεχή ανοδική τάση σε υψηλές εντάσεις ρεύματος και πολλές φορές απαιτούσε έως και 14 λεπτά για να σταθεροποιηθεί σε μία μέγιστη και ελάχιστη τιμή. Όταν η τιμή του ολικού δυναμικού μεταξύ βοηθητικού και ηλεκτροδίου εργασίας σταθεροποιούνταν, διακοπτόταν η παροχή ρεύματος και η μεταβολή της τιμής του δυναμικού μεταξύ ηλεκτροδίου εργασίας και αναφοράς σε συνάρτηση με το χρόνο εγγραφόταν σε καταγραφέα YEW, 3033 X-Y RECORDER, Yokogawa Hokushin Electric. Ουσιαστικά, αυτό το οποίο καταγραφόταν ήταν η διαφορά δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς σε δύο καταστάσεις: α) όταν η ένταση του ρεύματος είχε μία συγκεκριμένη τιμή και β) σε κατάσταση μηδενικού ρεύματος. Η διαφορά μεταξύ των δύο τιμών δυναμικού έδινε την υπέρταση (overvoltage) ανόδου. Η υπέρταση ανόδου εκφράζει όλες τις αποκλίσεις από την κατάσταση ισορροπίας στην περιοχή της ανόδου, **Παράγραφος 2.4.3**. Η παραπάνω διαδικασία καταγραφής ολικού δυναμικού και υπέρτασης ανόδου, επαναλαμβανόταν για διαφορετικές τιμές έντασης ρεύματος. Η διαδικασία ξεκινούσε από 0.5mA και σταδιακά αυξανόταν έως και 170mA. Η μέγιστη τιμή έντασης ρεύματος (κρίσιμη ένταση ρεύματος), ήταν αυτή αμέσως μετά την οποία εμφανιζόταν το ανοδικό φαινόμενο. Το φαινόμενο αυτό χαρακτηριζόταν από υψηλές τιμές ολικού δυναμικού και απότομο σχεδόν μηδενισμό του ρεύματος. Σε αυτό το

σημείο σταματούσε η δειγματοληψία. Στη συνέχεια, είτε γινόταν επαναληπτική μέτρηση ύστερα από μερικές ώρες, είτε ρυθμιζόταν η θερμοκρασία σε μία άλλη τιμή και επαναλαμβανόταν η παραπάνω διαδικασία σταδιακής αύξησης ρεύματος και καταγραφής ολικού δυναμικού και υπέρτασης ανόδου. Συνολικά, οι θερμοκρασίες οι οποίες εξετάστηκαν σε ένα πείραμα ήταν κατά σειρά, 810, 860 και 900 περίπου βαθμοί Κελσίου. Μετά τους 900°C ακολουθούσε αντίστροφη πορεία, 860 και 810°C έτσι ώστε να υπάρχει μια ολοκληρωμένη μελέτη του συστήματος. Ωστόσο, σε ορισμένα πειράματα δεν ήταν εφικτή η αντίστροφη θερμοκρασιακή μελέτη για τεχνικούς λόγους. Μετά την ολοκλήρωση ενός πειράματος, ακολουθούσε ένα καινούργιο πείραμα με ίδια σύσταση ηλεκτρολύτη ($\text{NdF}_3\text{-LiF}$, ευτηκτική) αλλά με διαφορετική συγκέντρωση σε Nd_2O_3 . Η πειραματική διαδικασία ήταν όμοια με αυτή η οποία μόλις περιγράφηκε. Στο **Σχήμα 3.18** παρουσιάζεται η διάταξη των ηλεκτροδίων εργασίας, αναφοράς και βοηθητικού ηλεκτροδίου μέσα στον φούρνο. Στο **Σχήμα 3.19** δίνεται μια φωτογραφία ενός χωνευτηρίου, ενός δίσκου από boron nitride και ενός στερεοποιημένου τήγματος $\text{NdF}_3\text{-LiF-Nd}_2\text{O}_3$, μετά το τέλος ενός πειράματος.

Σχήμα 3.18: Σχεδιάγραμμα των τριών ηλεκτροδίων (άνοδος, κάθοδος και ηλεκτρόδιο αναφοράς) για τα ηλεκτρολυτικά πειράματα.

Σχήμα 3.19: Φωτογραφία ενός χωνευτηρίου (1) και ενός δίσκου από boron nitride (2) στον οποίο διακρίνεται ένα μέρος σύρματος Pt το οποίο είχε χρησιμοποιηθεί για την ηλεκτρική σύνδεση του χωνευτηρίου. Επίσης, διακρίνεται το περιεχόμενο του χωνευτηρίου, το στερεοποιημένο τήγμα $\text{NdF}_3\text{-LiF-Nd}_2\text{O}_3$ (3), μετά το τέλος ενός πειράματος. Παρατηρείται ότι το τήγμα και ο δίσκος BN έχουν καλυφθεί από ένα μαύρο στρώμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ Nd_2O_3

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν και θα αναλυθούν τα αποτελέσματα των μετρήσεων της διαλυτότητας του οξειδίου του νεοδυμίου σε τήγματα μιγμάτων φθοριούχου λιθίου και φθοριούχου νεοδυμίου. Η συγκέντρωση των μιγμάτων αλάτων ήταν μικρότερη, μεγαλύτερη ή ίση της ευτηκτικής. Στα μίγματα φθοριούχων αλάτων με συγκέντρωση μεγαλύτερη και μικρότερη της ευτηκτικής προστέθηκαν διαφορετικές ποσότητες φθοριούχου μαγνησίου. Η μεταβολή της διαλυτότητας του οξειδίου του νεοδυμίου μετά την προσθήκη φθοριούχου μαγνησίου θα αναλυθεί επίσης σε αυτό το κεφάλαιο. Η πειραματική διαδικασία και η πειραματική διάταξη η οποία χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα της διαλυτότητας, περιγράφονται στην **Παράγραφο 3.2**. Πριν από την ανάλυση των αποτελεσμάτων, θα αναφερθούν οι εργασίες οι οποίες έχουν γίνει μέχρι σήμερα για τον προσδιορισμό της διαλυτότητας του Nd_2O_3 σε τήγματα φθοριούχων αλάτων.

4.1 Βιβλιογραφική ανασκόπηση για τη διαλυτότητα του Nd_2O_3 σε τήγματα φθοριούχων αλάτων

Τα τήγματα των φθοριούχων αλάτων έχουν γενικά περιορισμένη τάση διάλυσης των αντίστοιχων οξειδίων τους, με μοναδική εξαίρεση αυτή της διάλυσης της αλουμίνας σε κρυόλιθο. Παρόλο που δεν έχει αναγνωριστεί πλήρως η ακριβής μορφή των συμπλόκων των διαλελυμένων οξειδίων, είναι σημαντική η γνώση της ποσότητας του οξειδίου η οποία μπορεί να διαλυθεί στο τήγμα φθοριούχων αλάτων καθώς και ο ρυθμός διάλυσής της. Το 1961 (72) εφαρμόστηκε μια καινούργια μέθοδος μέτρησης της διαλυτότητας οξειδίων η οποία δεν απαιτούσε τα αρχικά μίγματα να είναι απαλλαγμένα από προσμείξεις οξειδίων (πρακτικά αδύνατο). Κατά τη μέθοδο αυτή, το συλλεγόμενο με φίλτρο δείγμα ψυχόταν και κονιορτοποιούνταν και στη συνέχεια εισαγόταν σε χωνευτήριο από άνθρακα στους 2000°C . Οι φθοριούχες ενώσεις εξατμίζονταν και το οξείδιο μετατρεπόταν σε CO . Το CO μεταφερόταν υπό διερχόμενο Ar σε βοηθητικό φούρνο όπου μετατρεπόταν σε CO_2 . Το ποσοστό του CO_2 στα αέρια μετριοταν με αγωγιμομετρικό αναλυτή άνθρακα (conductometric carbon analyzer) και γινόταν αναγωγή ως προς την περιεκτικότητα σε οξείδιο. Με αυτό τον τρόπο προσδιορίστηκε η διαλυτότητα του Nd_2O_3 σε τήγματα $\text{NdF}_3\text{-LiF}$ διαφορετικών συστάσεων (26). Η περιεκτικότητα του NdF_3 κυμάνθηκε μεταξύ 74 έως 90 %κ.β. και η διαλυτότητα του Nd_2O_3 ήταν της τάξης του 2 %κ.β. Σε τήγματα $\text{NdF}_3\text{-LiF-CaF}_2$ υπολογίστηκε με την ίδια μέθοδο ότι η διαλυτότητα του Nd_2O_3 κυμαινόταν μεταξύ 3 %κ.β. όταν η περιεκτικότητα του NdF_3 ήταν 5 mol% και 3.9 % κ.β. όταν η περιεκτικότητα του NdF_3 ήταν 20 mol% (37). Οι Hamel et al (73) αναφέρουν ότι η διαλυτότητα του Nd_2O_3 σε τήγμα $\text{LiF-CaF}_2\text{-NdF}_3$ στους 810°C είναι μεγαλύτερη από 2.7 %κ.β. Οι Soare et al (74) μέτρησαν τη διαλυτότητα του $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ σε τήγματα $\text{NdF}_3\text{-LiF-MgF}_2$ και συμπέραναν ότι η μέγιστη διαλυτότητά του ήταν 2.5 %κ.β. σε αντίστοιχες περιεκτικότητες του παραπάνω τήγματος 64.92-28.08-7 %κ.β. στους 1000°C . Οι ίδιοι συγγραφείς, στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος το οποίο περιγράφηκε στην **Παράγραφο 1.7**, έχουν αναφέρει ότι η μέγιστη διαλυτότητα του Nd_2O_3 στο παραπάνω τήγμα είναι 2.44 %κ.β. (75).

4.2 Διάγραμμα φάσεων και συγκεντρώσεις για τα πειράματα διαλυτότητας

Οι αναλογίες NdF_3/LiF για το σχηματισμό του τήγματος καθώς και οι εξεταζόμενες θερμοκρασίες καθορίστηκαν από το διάγραμμα φάσεων φθοριούχου λιθίου και φθοριούχου νεοδυμίου, **Σχήμα 4.1**.

Σχήμα 4.1: Διάγραμμα φάσεων $\text{LiF}-\text{NdF}_3$. Η ευτηκτική αντιστοιχεί σε 23 $\text{mol}\%$ NdF_3 και θερμοκρασία 723 $^{\circ}\text{C}$ (76).

Αναλυτικά, οι συγκεντρώσεις και οι αντίστοιχες εξεταζόμενες θερμοκρασίες για κάθε πείραμα παρουσιάζονται στον **Πίνακα 4.1**. Η ευτηκτική $\text{NdF}_3\text{-LiF}$ αντιστοιχεί σε 23 $\text{mol}\%$ NdF_3 και θερμοκρασία 723 $^{\circ}\text{C}$ (76).

Πίνακας 4.1: Εξεταζόμενες συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες. (*) Ευτηκτική, έτσι όπως ορίζεται στην αναφορά (76). Τα κενά στις θερμοκρασίες πειράματος υποδεικνύουν ότι δεν έγινε μέτρηση στην αντίστοιχη θερμοκρασία.

NdF_3 , $\text{mol}\%$	NdF_3 % κ.β.	LiF , $\text{mol}\%$	LiF % κ.β.	Θερμοκρασία Πειράματος, $^{\circ}\text{C}$				
15	57.8	85	42.2		800	850	860	900
23.1 (*)	70	76.9	30	750	800	850		900
30	76.9	70	23.1				860	900

Τα πειράματα στα οποία προστέθηκε MgF_2 καθώς και οι αντίστοιχες μελετώμενες θερμοκρασίες παρουσιάζονται στον **Πίνακα 4.2**.

Πίνακας 4.2: Συγκεντρώσεις προστιθέμενου MgF_2 και πειραματικές θερμοκρασίες.

Τα κενά στις θερμοκρασίες πειράματος υποδεικνύουν ότι δεν έγινε μέτρηση στην αντίστοιχη θερμοκρασία.

Πείραμα	Κορεσμένο σε Nd_2O_3 διάλυμα $\text{NdF}_3\text{-LiF}$, mol % NdF_3	Κορεσμένο σε Nd_2O_3 διάλυμα $\text{NdF}_3\text{-LiF}$, % κ.β. NdF_3	Προστιθέμενο MgF_2 mol %	Προστιθέμενο MgF_2 % κ.β.	T , °C	T , °C
1	15	57.8	5.57	6.56	800	860
			11.16	13.02	800	860
2	30	76.9	1.05	0.84		860
			2.64	2.11		860
			10.84	8.8		860

Ανάλυση αποτελεσμάτων διαλυτότητας του Nd_2O_3

4.3 Συγκέντρωση προϋπάρχοντος οξειδίου στο τήγμα

Στην αρχή κάθε πειράματος διαλυτότητας, πριν ακόμα προστεθεί η πρώτη ποσότητα οξειδίου του νεοδυμίου, λαμβανόταν ένα δείγμα τήγματος LiF-NdF_3 για τον προσδιορισμό της προϋπάρχουσας ποσότητας οξειδίου (background oxide) στο τήγμα φθοριούχων αλάτων. Η ποσότητα αυτή προερχόταν από ακαθαρσίες σε μορφή οξειδίων οι οποίες περιέχονταν, έστω και σε μικρές ποσότητες, στις πρώτες ύλες. Πρακτικά, κανένα τήγμα αλογονούχων σπανίων ή αλκαλικών γαιών δε μπορεί να είναι ελεύθερο οξειδίων ακόμα και μετά από επαναληπτικές διαδικασίες καθαρισμού. Ακόμα και τα φθοριούχα άλατα τα οποία έχουν μικρότερη τάση από τα χλωριούχα άλατα να προσροφούν υγρασία, δε μπορούν να είναι εντελώς απαλλαγμένα από προσμείξεις οξειδίων. Στον **Πίνακα 4.3** δίνονται οι αρχικές περιεκτικότητες σε οξυγόνο των μιγμάτων φθοριούχων αλάτων τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα ηλεκτρόλυσης. Οι μετρήσεις αυτές προέκυψαν από τις αναλύσεις των δειγμάτων σύμφωνα με τη μεθοδολογία η οποία περιγράφεται στις **Παραγράφους 3.2.4** και **3.2.5**. Αν υποθεθεί ότι όλες οι προσμείξεις οξειδίων έχουν τη μορφή Nd_2O_3 , τότε μπορούν να υπολογιστούν οι αντίστοιχες περιεκτικότητες σε Nd_2O_3 όπως

φαίνεται στον **Πίνακα 4.3**. (Η ανάλυση των υπολογισμών γίνεται στο **Παράρτημα ΣΤ, Πίνακας Π4**). Παρατηρείται ότι η αρχική περιεκτικότητα σε οξυγόνο ή οξείδιο δεν είναι σταθερή για όλα τα τήγματα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν. Σε σύγκριση με τη διαλυτότητα του οξειδίου η οποία θα αναλυθεί στις επόμενες παραγράφους, η αρχική περιεκτικότητα των τηγμάτων σε οξείδιο μπορεί να θεωρηθεί σχετικά υψηλή.

Πίνακας 4.3: Αρχικές περιεκτικότητες των τηγμάτων LiF-NdF₃ (πριν την προσθήκη Nd₂O₃) σε οξυγόνο και Nd₂O₃.

Πείραμα N°	Συγκέντρωση NdF ₃ , %mol	Συγκέντρωση προϋπάρχοντος οξειδίου ως οξυγόνο %κ.β. (αποτέλεσμα LECO)	Συγκέντρωση προϋπάρχοντος οξειδίου υπολογισμένη ως Nd ₂ O ₃ %κ.β.
1	23 (ευτηκτική)	0.03434 ±0.009936	0.2407 ±0.06965
2	23	0.0674 ±0.0024	0.4725 ±0.017
3	15	0.0324 ±0.0038	0.227 ±0.0266
4	30	0.07143 ±0.007666	0.5 ±0.0537

4.4 Επίτευξη ισορροπίας

Οι πρώτες μετρήσεις διαλυτότητας αποσκοπούσαν στο να προσδιοριστεί ο απαιτούμενος χρόνος για την πλήρη διάλυση της προστιθέμενης στερεής ποσότητας οξειδίου του νεοδυμίου και την επίτευξη της ισορροπίας στο σύστημα φθοριούχων αλάτων. Μία μικρή ποσότητα οξειδίου (έτσι ώστε να μην επιτευχθεί κορεσμός) προστέθηκε αρχικά σε ευτηκτικό τήγμα LiF-NdF₃ και δείγματα ελήφθησαν μετά από 3,5,7 κλπ ώρες. Η μέθοδος δειγματοληψίας περιγράφεται αναλυτικά στην **Παράγραφο 3.2.3**. Στη συνέχεια, τα δείγματα προετοιμάστηκαν και αναλύθηκαν στη συσκευή LECO για τη μέτρηση της περιεκτικότητάς τους σε οξυγόνο (**Παράγραφοι 3.2.4 και 3.2.5**). Τα αποτελέσματα δίνονται στον **Πίνακα 4.4** ενώ παριστάνονται γραφικά στο **Σχήμα 4.2**. Σύμφωνα με το **Σχήμα 4.2**, το σύστημα χρειάστηκε 7-9 ώρες για να ισορροπήσει στους 800°C. Το Nd₂O₃ (0.3191g) το οποίο προστέθηκε στο τήγμα LiF-NdF₃, υπολογίστηκε ως 0.0365 %κ.β. οξυγόνο (**Παράρτημα ΣΤ**). Η

ποσότητα αυτή προστιθέμενη στην αρχική περιεκτικότητα του τήγματος σε οξυγόνο (όταν δηλαδή δεν είχε προστεθεί ακόμα οξείδιο, **Πίνακας 4.4**) έδωσε 0.1039 %κ.β. οξυγόνο. Μετά από 7 ώρες η περιεκτικότητα του τήγματος σε οξυγόνο είχε αυξηθεί σε 0.094 %κ.β. και μετά από 9 ώρες σε 0.0995 %κ.β. Αν στην τιμή αυτή προστεθεί το άνω όριο σφάλματος (0.0043) τότε, προκύπτει ότι η περιεκτικότητα του τήγματος σε οξυγόνο είναι 0.1038 %κ.β., περίπου ίση με την αρχική προστιθέμενη (και προϋπάρχουσα) ποσότητα οξυγόνου. Μετά από 30 ώρες περίπου και αφού η θερμοκρασία είχε αυξηθεί στους 850°C, η περιεκτικότητα σε οξυγόνο ήταν 0.1012 %κ.β. Μπορεί να θεωρηθεί ότι το σύστημα χρειάστηκε 10 ώρες ως μέγιστη τιμή για να ισορροπήσει. Στη συνέχεια, όλα τα δείγματα λαμβάνονταν μετά από 10 ώρες, κατά τη διάρκεια των οποίων πραγματοποιούνταν ανάδευση, έτσι ώστε να έχει πλήρως διαλυθεί το οξείδιο στο τήγμα. Στο **Σχήμα 4.2** παρατηρείται ότι μετά από 12 περίπου ώρες, η περιεκτικότητα του δείγματος σε οξυγόνο μειώθηκε αλλά το άνω όριο του σφάλματος εξακολουθεί να βρίσκεται στην περιοχή του 0.1 %κ.β. σε οξυγόνο.

Πίνακας 4.4: Μετρήσεις περιεκτικότητας οξυγόνου για τον προσδιορισμό του χρόνου τον οποίο απαιτεί το σύστημα $\text{NdF}_3\text{-LiF-Nd}_2\text{O}_3$ για να ισορροπήσει. Τήγμα: LiF-NdF_3 με ευτηκτική σύσταση.

Θερμοκρασία τήγματος, °C	Προστιθέμενο Nd_2O_3 , υπολογισμένο σε οξυγόνο % κ.β.	Χρονική διάρκεια (h) μετά την προσθήκη Nd_2O_3	Περιεκτικότητα τήγματος σε οξυγόνο, % κ.β. (LECO)
800	-	0 (δεν έχει προστεθεί οξείδιο)	0.0674 ±0.0024
800	0.0365	3	0.0818 ±0.011
800	-	5	0.0946 ±0.0025
800	-	7	0.094 ±0.0078
800	-	9	0.0995 ±0.0043
800	-	12.17	0.092 ±0.007
850	-	29.25	0.1012 ±0.0027

Σχήμα 4.2: Περιεκτικότητα σε οξυγόνο του ευτηκτικού τήγματος LiF-NdF_3 συναρτήσει της χρονικής διάρκειας από τη στιγμή που Nd_2O_3 προστέθηκε στο τήγμα. Οι σταθερές αποκλίσεις δίνονται ως άνω και κάτω όρια των γραμμών σφάλματος.

4.5 Διαλυτότητα του Nd_2O_3 σε τήγματα LiF-NdF_3

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της διαλυτότητας του Nd_2O_3 σε τήγματα διαφορετικών συγκεντρώσεων LiF-NdF_3 και για διαφορετικές θερμοκρασίες δίνονται στον **Πίνακα 4.5** ενώ σε μορφή γραφήματος στο **Σχήμα 4.3**. Οι αντίστοιχοι υπολογισμοί αναλύονται στο **Παράρτημα ΣΤ** με την παραδοχή ότι το τήγμα είναι ομογενές. Παρατηρείται ότι διαλύεται περισσότερο Nd_2O_3 όταν αυξάνεται η περιεκτικότητα του τήγματος σε NdF_3 . Η ύπαρξη περισσότερων κοινών ιόντων Nd^{3+} μεταξύ τήγματος και Nd_2O_3 ευνοεί τη διάσπαση και διάλυση του τελευταίου. Η διάλυση του Nd_2O_3 σε καθαρό LiF θα ήταν αμελητέα έως αδύνατη. Η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί τη διάλυση του οξειδίου στο τήγμα γιατί οι δυνάμεις συνοχής του εξασθενούν καθώς αυξάνεται η ενέργεια του συστήματος (**Παράγραφος 2.1**). Η μέγιστη και η ελάχιστη τιμή της διαλυτότητας του οξειδίου του νεοδυμίου είναι αντίστοιχα 1.62 % κ.β. (στους 900°C) και 0.53 % κ.β. (στους 800°C), **Πίνακας 4.5**.

Πίνακας 4.5: Διαλυτότητα του Nd ₂ O ₃ (ως % κ.β. και mol% Nd ₂ O ₃) σε τήγματα LiF- NdF ₃ με διαφορετική σύσταση και σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Οι σταθερές αποκλίσεις δίνονται ως ± τιμές.									
	NdF₃: 15 mol% (57.8 % κ.β.)			NdF₃: 23.1 mol% (70 % κ.β.) ευτηκτική			NdF₃: 30 mol% (76.9 % κ.β.)		
T°C	Nd ₂ O ₃ %κ.β.	Nd ₂ O ₃ mol%	Οξυγόνο %κ.β.	Nd ₂ O ₃ %κ.β.	Nd ₂ O ₃ mol%	Οξυγόνο %κ.β.	Nd ₂ O ₃ %κ.β.	Nd ₂ O ₃ mol%	Οξυγόνο %κ.β.
750				0.6795 ±0.0463	0.13406 ±0.00912	0.0969 ±0.0066			
800	0.5263 ±0.0234	0.0822 ±0.0037	0.0751 ±0.0033	0.8167 ±0.04	0.16108 ±0.00787	0.1165 ±0.0057			
850	0.7412 ±0.022	0.1160 ±0.0035	0.1057 ±0.0031	0.9078 ±0.075	0.17902 ±0.01477	0.1295 ±0.0107			
860	0.816 ±0.0778	0.1275 ±0.0123	0.1164 ±0.0111				1.4371 ±0.0862	0.3393 ±0.0206	0.205 ±0.0123
900	0.961 ±0.0861	0.1507 ±0.0136	0.1371 ±0.0123	1.0985 ±0.0652	0.21655 ±0.01283	0.1567 ±0.0093	1.6193 ±0.0742	0.3829 ±0.0178	0.231 ±0.0106

Σχήμα 4.3: Διαλυτότητα του Nd_2O_3 σε διαφορετικά τήγματα $\text{NdF}_3\text{-LiF}$ συναρτήσει της θερμοκρασίας. Οι σταθερές αποκλίσεις δίνονται ως άνω και κάτω όρια των γραμμών σφάλματος.

4.6 Προστιθέμενο Nd_2O_3 πριν τον κορεσμό

Για να παρατηρηθεί η συμπεριφορά της διάλυσης του οξειδίου πριν τον κορεσμό του τήγματος φθοριούχων αλάτων με οξείδιο, μικρές ποσότητες Nd_2O_3 (έτσι ώστε να μην επέλθει αμέσως κορεσμός) προστίθεντο στο τήγμα. Μετά από 10 περίπου ώρες από κάθε προσθήκη, λαμβάνονταν δείγματα και αναλύονταν στη συσκευή LECO. Ωστόσο, επειδή η αρχική περιεκτικότητα του τήγματος σε οξυγόνο ήταν ήδη υψηλή, δεν ήταν δυνατό να ληφθούν παραπάνω από ένα σημεία πριν τον κορεσμό. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον **Πίνακα 4.6** ενώ παριστάνονται γραφικά στο **Σχήμα 4.4**. Το προστιθέμενο οξυγόνο υπολογίστηκε ως εξής: αρχικά θεωρήθηκε ότι το προϋπάρχον οξείδιο στο τήγμα ήταν ίσο με την τιμή η οποία είχε αναλυθεί από τη συσκευή LECO (0.0674 %κ.β. οξυγόνο). Στη συνέχεια, η προστιθέμενη ποσότητα οξειδίου μετατρέποταν σε %κ.β. οξυγόνο (**Παράρτημα ΣΤ**) και προστίθετο στην ήδη υπάρχουσα ποσότητα οξυγόνου. Αντίστοιχα δείγματα τήγματος λαμβάνονταν πριν από κάθε νέα προσθήκη οξειδίου και αναλύονταν στη συσκευή LECO.

Πίνακας 4.6: Προστιθέμενο οξυγόνο στο τήγμα και οξυγόνο αναλυόμενο από τη συσκευή LECO στους 800 και 850°C (NdF₃: 23.1mol%). Αρχικά, θεωρήθηκε ότι υπήρχε τόσο οξυγόνο στο τήγμα όσο είχε ανιχνευτεί από τη συσκευή LECO.

Θερμοκρασία °C	Προστιθέμενο οξείδιο, υπολογισμένο ως %κ.β. οξυγόνο	Υπάρχον οξυγόνο στο τήγμα, (% κ.β. οξυγόνο)	Αποτέλεσμα LECO (%κ.β. οξυγόνο)
800	0	0.0674 ±0.0024	0.0674 ±0.0024
850	0.0365	0.1039	0.1012 ±0.0027
850	0.0367	0.1406	0.1273 ±0.0145
850	0.0311	0.1717	0.1259 ±0.0181
850	0.0329	0.2046	0.1362 ±0.0096
850	0.0309	0.2355	0.1295 ±0.0107

Σχήμα 4.4: Οξυγόνο το οποίο αναλύθηκε από τη συσκευή LECO συναρτήσει του οξυγόνου το οποίο υπολογίστηκε ότι υπάρχει στο τήγμα. NdF₃: 23.1 mol% (70.0 %κ.β.). Η ευθεία έχει υπολογιστεί με βάση τη σχέση $\frac{wt\%O_{added}}{wt\%O_{analysed}}=1$. Οι σταθερές αποκλίσεις δίνονται ως άνω και κάτω όρια των γραμμών σφάλματος.

Στο **Σχήμα 4.4** παρατηρείται ότι πριν τον κορεσμό του τήγματος σε οξείδιο, η αναλυόμενη και η προστιθέμενη ποσότητα του οξειδίου βρίσκονται σχεδόν σε πλήρη συμφωνία. Η διαπίστωση αυτή υποδεικνύει ότι κατά τη διάλυση του οξειδίου στο συγκεκριμένο τήγμα, δε δημιουργούνται άλλες σύμπλοκες αδιάλυτες ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές θα μπορούσαν να συγκρατήσουν το οξείδιο με αποτέλεσμα οι μετρήσεις της διαλυτότητας να είναι μικρότερες από τις αναμενόμενες.

4.7 Προσθήκη MgF_2 σε κορεσμένα με Nd_2O_3 τήγματα $\text{NdF}_3\text{-LiF}$

Μικρές ποσότητες MgF_2 προστέθηκαν σε κορεσμένα με οξείδιο τήγματα LiF-NdF_3 με συγκεντρώσεις 15 και 30.1 mol% NdF_3 . Δείγματα ελήφθησαν μετά από 10 περίπου ώρες και παρατηρήθηκε η νέα τιμή της διαλυτότητας. Τα αποτελέσματα δίνονται στους **Πίνακες 4.7** και **4.8** καθώς και γραφικά, στο **Σχήμα 4.5**. Η ανάλυση των υπολογισμών παρουσιάζεται στο **Παράρτημα ΣΤ**.

Πίνακας 4.7: Μεταβολή διαλυτότητας οξειδίου (ως %κ.β. και mol% Nd_2O_3) όταν MgF_2 προστέθηκε σε LiF-15 mol% NdF_3 , κορεσμένο με Nd_2O_3 , στους 800 και 860°C. Οι σταθερές αποκλίσεις δίνονται ως $\pm$ τιμές.

Θερμοκρ. °C	Συγκέντρωση συνολικά προστιθέμενου MgF_2 , κ.β. και mol%:					
	0 mol% 0 %κ.β.		5.57 mol% 6.56 %κ.β.		11.16 mol% 13.02 %κ.β.	
	Nd_2O_3 mol%	Nd_2O_3 % κ.β.	Nd_2O_3 mol%	Nd_2O_3 % κ.β.	Nd_2O_3 mol%	Nd_2O_3 % κ.β.
800	0.0822 ± 0.037	0.5263 ± 0.0234	0.1191 ± 0.0038	0.7538 ± 0.0238	0.1217 ± 0.004	0.7621 ± 0.0248
860	0.1275 ± 0.0123	0.816 ± 0.0778	0.1524 ± 0.01	0.9622 ± 0.0616	0.1661 ± 0.0139	1.037 ± 0.0861

Στο **Σχήμα 4.5**, για το τήγμα $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ με 15 mol% NdF_3 , παρατηρήθηκε αρχικά αύξηση της διαλυτότητας του Nd_2O_3 στους 800 και στους 860°C μετά την πρώτη προσθήκη 6.56 %κ.β. MgF_2 .

Πίνακας 4.8: Μεταβολή διαλυτότητας οξειδίου (ως %κ.β. και mol% Nd_2O_3) όταν MgF_2 προστέθηκε σε LiF -30.1 mol% NdF_3 , κορεσμένο με Nd_2O_3 , στους 860°C. Η σταθερά απόκλισης δίνεται ως $\pm$ τιμή.

T , °C	Συγκέντρωση συνολικά προστιθέμενου MgF_2 , κ.β. και mol%							
	0 mol%		1.05 mol%		2.64 mol%		10.84 mol%	
	0 % κ.β.		0.84 % κ.β.		2.11 % κ.β.		8.8 % κ.β.	
	Nd_2O_3 mol%	Nd_2O_3 % κ.β.	Nd_2O_3 mol%	Nd_2O_3 % κ.β.	Nd_2O_3 mol%	Nd_2O_3 % κ.β.	Nd_2O_3 mol%	Nd_2O_3 % κ.β.
860	0.3393 ± 0.0206	1.4371 ± 0.0862	0.3357 ± 0.0365	1.4251 ± 0.153	0.3252 ± 0.0208	1.3852 ± 0.0877	0.3025 ± 0.0172	1.3116 ± 0.0736

Σχήμα 4.5: Μεταβολή της διαλυτότητας του Nd_2O_3 έναντι προστιθέμενου MgF_2 σε κορεσμένα με οξείδιο τήγματα NdF_3 - LiF . Η σταθερά απόκλισης δίνεται ως άνω και κάτω όριο των γραμμών σφάλματος.

Μετά την προσθήκη περαιτέρω ποσότητας MgF_2 (συνολικά, 13.02 %κ.β. MgF_2), η διαλυτότητα σημείωσε μικρή έως αμελητέα αύξηση. Αντίθετα, στο τήγμα LiF -

NdF₃-Nd₂O₃ με 30.1 mol% NdF₃, παρατηρήθηκε μείωση της διαλυτότητας του Nd₂O₃ μετά από όλες τις προσθήκες MgF₂. Η μείωση της διαλυτότητας δεν ήταν σημαντική ωστόσο.

Η ελάχιστη μεταβολή της διαλυτότητας του Nd₂O₃ παρουσίας MgF₂, υποδεικνύει ότι είναι πιθανή η διαδικασία ανάκτησης κράματος Nd-Mg με ηλεκτρόλυση τήγματος NdF₃-LiF-MgF₂ το οποίο θα περιέχει διαλελυμένο Nd₂O₃. Η ήδη μικρή διαλυτότητα του Nd₂O₃ στο τήγμα φθοριούχων αλάτων δε μειώθηκε αισθητά από την προσθήκη MgF₂. Στην περίπτωση της ηλεκτρόλυσης, οι πρώτες ύλες θα είναι τα Nd₂O₃ και MgF₂. Το κράμα θα σχηματίζεται στη κάθοδο και O₂(g) θα εκλύεται στην άνοδο υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Οι συνθήκες αυτές θα μελετηθούν στα **Κεφάλαια 5 και 6**.

4.8 Σχηματιζόμενα σύμπλοκα

Η γνώση της δομής των συμπλόκων τα οποία σχηματίζονται στα οξυφθοριούχα τήγματα νεοδυμίου, είναι σημαντική για τον περαιτέρω καθορισμό του μηχανισμού παραγωγής του νεοδυμίου. Για τον σκοπό αυτό, ευτηκτικό μίγμα NdF₃-LiF μελετήθηκε με φασματοσκοπία Raman (77). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο φυσικοχημείας του Πανεπιστημίου Πατρών από τον Δρα Γ.Μ. Φωτιάδη. Ανιχνεύθηκαν ασθενή και μικρής διάρκειας ζωής οκτάεδρα NdF_6^{3-} . Όταν μικρή ποσότητα Nd₂O₃ προστέθηκε στο ευτηκτικό μίγμα NdF₃-LiF, δεν παρατηρήθηκαν οι κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν σε Nd₂O₃ ή NdOF. Εκτιμήθηκε ότι η διάλυση του Nd₂O₃ στο τήγμα προκάλεσε περιορισμένη αντικατάσταση του F⁻ από ένα ανιόν οξυγόνου στα οκτάεδρα NdF_6^{3-} , τα οποία μετασχηματίστηκαν σε $NdOF_4^{3-}$ ή/και $NdOF_5^{4-}$, δηλαδή σε μονοπυρηνικά σύμπλοκα με γενική μορφή $NdOF_x^{(x-1)-}$.

Η ύπαρξη διπυρηνικών συμπλόκων όπως $Nd_2OF_{10}^{6-}$ δε θεωρήθηκε πιθανή παρόλο που ο δεσμός οξυγόνου F₅Nd-O-NdF₅ ισχυροποιεί περισσότερο τους ακραίους δεσμούς Nd-F σε σχέση με το σύμπλοκο $NdOF_5^{4-}$. Διπυρηνικά σύμπλοκα της μορφής $Mg_2OCl_x^{2-x}$ έχουν ωστόσο παρατηρηθεί όταν MgO διαλύθηκε σε τήγματα τα οποία περιείχαν MgCl₂ (67).

4.9 Θερμοδυναμική μελέτη του συστήματος. Υπολογισμός της ενθαλπίας διάλυσης του Nd_2O_3

α) Εύρεση της θερμοδυναμικής εξίσωσης

Ο μηχανισμός διάλυσης του Nd_2O_3 σε τήγμα LiF-NdF_3 μπορεί να περιγραφεί, σύμφωνα με την **Παράγραφο 4.8**, με την παρακάτω αντίδραση:

Η αντίδραση αυτή υποδεικνύει ότι το LiF παρέχει ιόντα F^- και ότι τα ιόντα Nd^{3+} είναι απαραίτητα για την υποστήριξη της διαδικασίας διάλυσης. Η αντίδραση [4.1] μπορεί να γραφεί σε απλουστευμένη μορφή ως:

όπου (s) και (dissolved) ή (dis) είναι, αντίστοιχα, η στερεή και η διαλελυμένη φάση του Nd_2O_3 . Στην αντίδραση [4.1] όλες οι ενώσεις πλην του Nd_2O_3 είναι στην τηγμένη φάση.

Όταν στερεό Nd_2O_3 εισαχθεί στο τήγμα LiF-NdF_3 , τότε, η διαδικασία διάλυσης του Nd_2O_3 μπορεί να αναλυθεί σε δύο βήματα. Αρχικά, το Nd_2O_3 τήκεται (fusion process) και, στη συνέχεια, το υγρό Nd_2O_3 αναμιγνύεται (mixing process) με την τηγμένη φάση LiF-NdF_3 . Η ενθαλπία διάλυσης του Nd_2O_3 στο τήγμα μπορεί να αναλυθεί κατά τον ίδιο τρόπο σε δύο όρους. Αν υποτεθεί ότι υπάρχει μία ποσότητα Nd_2O_3 η οποία έχει ήδη διαλυθεί στο τήγμα, τότε, για κάθε επιπλέον προσθήκη Nd_2O_3 ισχύει το εξής: η μερική ενθαλπία της διάλυσης του στερεού Nd_2O_3 είναι ίση με το άθροισμα της πρότυπης ενθαλπίας τήξης του στερεού Nd_2O_3 και της μερικής ενθαλπίας ανάμειξης του υγρού Nd_2O_3 στο τήγμα LiF-NdF_3 . Ή, σε μορφή εξίσωσης:

$$\Delta_{diss} \overline{H}_{\text{Nd}_2\text{O}_3(s)} = \Delta_{fus} H_{\text{Nd}_2\text{O}_3}^o + \Delta_{mix} \overline{H}_{\text{Nd}_2\text{O}_3(l)} \quad [4.3]$$

όπου (l) υποδεικνύει την υγρή φάση του Nd_2O_3 . Η πρότυπη ενθαλπία τήξης και η μερική ενθαλπία ανάμειξης του Nd_2O_3 δεν περιλαμβάνονται στις βάσεις θερμοδυναμικών δεδομένων. Ωστόσο, η μερική ενθαλπία διάλυσης του στερεού Nd_2O_3 μπορεί να υπολογιστεί μέσω των αποτελεσμάτων της διαλυτότητας του Nd_2O_3 . Στη συνέχεια, θα περιγραφεί η μεθοδολογία.

Σύμφωνα με την αντίδραση [4.2] και κατ' αναλογία με την εξίσωση [2.16], όταν Nd_2O_3 διαλύεται στο τήγμα, τότε η ενεργότητα του είναι ίση με:

$$a_{\text{Nd}_2\text{O}_3} = x_{\text{O}^{2-}}^3 x_{\text{Nd}^{3+}}^2 \gamma_{\text{Nd}_2\text{O}_3} \quad [4.4]$$

ή, σε απλουστευμένη μορφή:

$$a_{ox} = x_{O^{2-}}^3 x_{Nd^{3+}}^2 \gamma_{ox} \quad [4.5]$$

όπου a_{ox} είναι η ενεργότητα του Nd_2O_3 στο τήγμα, $x_{O^{2-}}$ και $x_{Nd^{3+}}$ είναι τα γραμμομοριακά κλάσματα των ιόντων οξυγόνου και νεοδυμίου στο τήγμα και γ_{ox} είναι ο συντελεστής ενεργότητας του Nd_2O_3 στο τήγμα. Στην αντίδραση [4.2], η τηγμένη φάση του οξειδίου συμβολίζεται υπό τη μορφή Nd_2O_3 και όχι υπό τη μορφή $NdOF_x^{(x-1)-}$. Ο τελευταίος συμβολισμός είναι αρκετά πολύπλοκος και μη πρακτικός αφού δεν είναι γνωστή η ακριβής μορφή του. Προσεγγιστικά, μπορεί να αντιπροσωπευτεί από τον συμβολισμό Nd_2O_3 .

Κατά μήκος της γραμμής liquidus, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 4.6**, αν καθαρό στερεό Nd_2O_3 οριστεί ως πρότυπη κατάσταση αναφοράς, τότε ισχύει ότι $a_{ox} = 1$. Η κατάσταση αυτή αντιπροσωπεύει μία πρότυπη κατάσταση αναφοράς Raoult για ένα καθαρό συστατικό (στερεό Nd_2O_3), **Παράγραφος 2.2.2**. Τότε, η εξίσωση [4.5] γίνεται:

$$a_{ox}^R = x_{O^{2-}}^3 x_{Nd^{3+}}^2 \gamma_{ox}^R = 1 \quad [4.6]$$

Ο εκθέτης R υποδεικνύει την πρότυπη κατάσταση αναφοράς Raoult.

Κατά μήκος της γραμμής liquidus ισχύει επίσης ότι:

$$\mu_{ox(dis)} = \mu_{ox(s)}^o \quad [4.7]$$

δηλαδή, το χημικό δυναμικό του διαλελυμένου οξειδίου στο τήγμα είναι ίσο με το πρότυπο χημικό δυναμικό του στερεού οξειδίου. Από την εξίσωση [4.6] προκύπτει:

$$\gamma_{ox}^R = \frac{1}{x_{O^{2-}}^3 x_{Nd^{3+}}^2} \quad [4.8]$$

Το τήγμα είναι πολύ αραιό ως προς το οξύδιο, ακόμα και στην κατάσταση κορεσμού. Επομένως, στην περιοχή πάνω από τη liquidus (**Σχήμα 4.6**) μπορεί να υποτεθεί ότι ισχύει ο νόμος Henry (**Παράγραφος 2.2.1**, εξίσωση [2.25]) και ότι το γ_{ox} παραμένει σταθερό κατά τη μεταβολή της συγκέντρωσης του Nd_2O_3 υπό σταθερή θερμοκρασία. Στο **Σχήμα 4.6**, μια τυχαία περιοχή στην οποία ισχύει ο νόμος του Henry (μέσα στα πλαίσια της τηγμένης φάσης) συμβολίζεται με μια παράλληλη ευθεία στον άξονα των συγκεντρώσεων. Ο νόμος του Henry ισχύει για όλες τις παράλληλες σε αυτή ευθείες (στην τηγμένη φάση). Κατά μήκος αυτών των ευθειών το γ_{ox} είναι σταθερό και ίσο με:

$$\gamma_{ox} = \gamma_{ox}^R \quad [4.9]$$

Στην περιοχή τήγματος ισχύει ακόμα ότι:

$$\Delta_{diss} \bar{G}_{Nd_2O_3(s)} = \Delta_{fus} G_{Nd_2O_3}^o + \Delta_{mix} \bar{G}_{Nd_2O_3(l)} = \mu_{ox(dis)} - \mu_{ox(s)}^o = RT \ln a_{Nd_2O_3}$$

[4.10]

Σχήμα 4.6: Υποθετικό διάγραμμα φάσεων $LiF-NdF_3-Nd_2O_3$ και περιοχή των πειραματικών μετρήσεων.

Η εξίσωση [4.10] με χρήση της θεμελιώδους εξίσωσης $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (Παράγραφος 2.2.1), μετατρέπεται σε:

$$RT \ln a_{Nd_2O_3} = \Delta_{fus} H_{ox}^o - T \frac{\Delta_{fus} H_{ox}^o}{T_{fus}} + \Delta_{mix} \bar{H}_{ox} - T \Delta_{mix} \bar{S}_{ox} \Rightarrow$$

$$\ln a_{Nd_2O_3} = \frac{\Delta_{fus} H_{ox}^o}{RT} - \frac{\Delta_{fus} H_{ox}^o}{RT_{fus}} + \frac{\Delta_{mix} \bar{H}_{ox}}{RT} - \frac{\Delta_{mix} \bar{S}_{ox}}{R} \quad [4.11]$$

Αν υποθεθεί ότι ακολουθείται η κάθετη γραμμή του **Σχήματος 4.6** (στην τηγμένη φάση), όπου η συγκέντρωση του οξειδίου παραμένει σταθερή ενώ η θερμοκρασία

του τήγματος μεταβάλλεται, τότε, αν η εξίσωση [4.11] ολοκληρωθεί ως προς $1/T$ προκύπτει η σχέση:

$$\left(\frac{d \ln a_{ox}}{d(1/T)} \right)_{x_{ox} = const} = \frac{\Delta_{fus} H_{ox}^o}{R} + \frac{\Delta_{mix} \bar{H}_{ox}}{R} \quad [4.12]$$

Σε αυτή την περίπτωση, ο δεύτερος και ο τέταρτος όρος του δεξιού μέρους της [4.11] έχουν μηδενιστεί. Επιπλέον, η ενθαλπία τήξης και η μερική ενθαλπία ανάμειξης έχουν θεωρηθεί σταθερές για μικρές μεταβολές θερμοκρασίας (επειδή δε μεταβάλλονται σημαντικά). Η εξίσωση [4.12] μέσω της [4.5] μετατρέπεται σε:

$$\left(\frac{d \ln x_{Nd^{3+}}^2}{d(1/T)} \right)_{x_{ox} = const} + \left(\frac{d \ln \gamma_{ox}}{d(1/T)} \right)_{x_{ox} = const} = \frac{\Delta_{fus} H_{ox}^o}{R} + \frac{\Delta_{mix} \bar{H}_{ox}}{R} \quad [4.13]$$

Η συγκέντρωση των ιόντων Nd^{3+} είναι υψηλή στο τήγμα και δεν έχει επηρεαστεί από την προσθήκη του Nd_2O_3 . Η προσθήκη ενός κοινού ιόντος σε τήγματα τα οποία βρίσκονται υπό πλήρη διάσταση, δεν επηρεάζει την ενεργότητα του προστιθέμενου ιόντος. Ο Temkin έδειξε ότι τα μίγματα των τηγμένων αλάτων είναι περισσότερο κοντά στα ιδανικά ιοντικά διαλύματα απ'ότι είναι τα μίγματα των μη ηλεκτρολυτών με τα ιδανικά διαλύματα (47). Επομένως, η συγκέντρωση των ιόντων Nd^{3+} μπορεί να θεωρηθεί σταθερή στα πλαίσια της περιορισμένης διαλυτότητας του οξειδίου. Η εξίσωση [4.13] γίνεται:

$$\left(\frac{d \ln \gamma_{ox}}{d(1/T)} \right)_{x_{ox} = const} = \frac{\Delta_{fus} H_{ox}^o}{R} + \frac{\Delta_{mix} \bar{H}_{ox}}{R} \quad [4.14]$$

Μέσω της εξίσωσης [4.9], η [4.14] τροποποιείται σε:

$$\left(\frac{d \ln \gamma_{ox}^R}{d(1/T)} \right)_{a = const = 1} = \frac{\Delta_{fus} H_{ox}^o}{R} + \frac{\Delta_{mix} \bar{H}_{ox}}{R} \quad [4.15]$$

και μέσω της εξίσωσης [4.8] η εξίσωση [4.15] γίνεται:

$$\left(\frac{d \ln \left(\frac{1}{x_{O^{2-}}^3 x_{Nd^{3+}}^2} \right)}{d(1/T)} \right)_{a = const = 1} = \frac{\Delta_{fus} H_{ox}^o}{R} + \frac{\Delta_{mix} \bar{H}_{ox}}{R} \quad [4.16]$$

Η αλλαγή της σταθεράς (const) από συγκέντρωση σε ενεργότητα υποδεικνύει ότι η εξίσωση [4.14] η οποία ισχύει για την τηγμένη φάση, ανάχθηκε στην εξίσωση [4.15] η οποία ισχύει κατά μήκος της γραμμής liquidus, μέσω της εφαρμογής του νόμου του Henry. Με τον τρόπο αυτό μπορούν να αξιοποιηθούν τα δεδομένα της διαλυτότητας

του Nd₂O₃. Στη συνέχεια, η εξίσωση [4.16] μπορεί να τροποποιηθεί μέσω μιας σειράς υπολογισμών και μέσω της παραδοχής ότι η συγκέντρωση του ιόντος Nd³⁺ παραμένει σταθερή για μικρές μεταβολές της θερμοκρασίας:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{d \ln x_{O^{2-}}}{d(1/T)} \right)_{a=const=1} &= \frac{\Delta_{fus} H_{ox}^o}{R} + \frac{\Delta_{mix} \bar{H}_{ox}}{R} \Rightarrow \\
 -3 \left(\frac{d \ln x_{O^{2-}}}{d(1/T)} \right)_{a=const=1} &= \frac{\Delta_{fus} H_{ox}^o}{R} + \frac{\Delta_{mix} \bar{H}_{ox}}{R} \Rightarrow \\
 \left(\frac{d \ln x_{O^{2-}}}{d(1/T)} \right)_{a=const=1} &= -\frac{\Delta_{fus} H_{ox}^o}{3R} - \frac{\Delta_{mix} \bar{H}_{ox}}{3R} = -\left(\frac{\Delta_{fus} H_{ox}^o}{3R} + \frac{\Delta_{mix} \bar{H}_{ox}}{3R} \right) = -\frac{\Delta_{diss} \bar{H}_{ox}}{3R} \\
 \Rightarrow \\
 \left(\frac{d \ln x_{O^{2-}}}{d(1/T)} \right)_{a=const=1} &= -\frac{\Delta_{diss} \bar{H}_{ox}}{3R} \Rightarrow \ln x_{O^{2-}} = -\frac{\Delta_{diss} \bar{H}_{ox}}{3R} \frac{1}{T} + c \quad [4.17]
 \end{aligned}$$

β) Πειραματικά δεδομένα

Το γράφημα του νεπέριου λογάριθμου του μοριακού κλάσματος της συγκέντρωσης του οξυγόνου έναντι της αντίστροφης θερμοκρασίας (1/T), **Σχήμα 4.7**, δίνει ευθείες γραμμές για τις συγκεντρώσεις NdF₃ 15 και 23 mol%. Τα δεδομένα της διαλυτότητας μπορούν να περιγραφούν από τις παρακάτω εξισώσεις (μέσω της μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων):

Για το τήγμα LiF- 15 mol% NdF₃:

$$\ln x_{O^{2-}} = -\frac{8006}{T (/K)} + 1.436 \quad [4.18]$$

με συντελεστή συσχέτισης R=0.997 και σφάλμα τετμημένης και τεταγμένης 471 και 0.42 αντίστοιχα, στη θερμοκρασιακή περιοχή 800<T°C<900.

Για το τήγμα LiF- 23.1 mol% NdF₃:

$$\ln x_{O^{2-}} = -\frac{3879}{T (/K)} - 1.726 \quad [4.19]$$

με συντελεστή συσχέτισης $R=0.996$ και σφάλμα τετμημένης και τεταγμένης 260 και 0.24 αντίστοιχα, στη θερμοκρασιακή περιοχή $750 < T^{\circ}\text{C} < 900$.

Σχήμα 4.7: Διαλυτότητα του Nd_2O_3 ως $\ln(\text{γραμμομοριακού κλάσματος οξυγόνου})$ συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας σε διαφορετικές συγκεντρώσεις NdF_3 . Η σταθερά απόκλισης δίνεται ως άνω και κάτω όριο των γραμμών σφάλματος.

Οι εξισώσεις [4.18] και [4.19] προσεγγίζουν τη μορφή της εξίσωσης [4.17]. Οι αρχικές παραδοχές για την εφαρμογή του νόμου Henry και τη μη μεταβολή της συγκέντρωσης των ιόντων Nd^{3+} μπορούν να θεωρηθούν λογικές.

Με βάση τις εξισώσεις [4.17], [4.18] και [4.19], μπορεί να υπολογιστεί η μερική γραμμομοριακή ενθαλπία διάλυσης του Nd_2O_3 :

Για το τήγμα LiF- 15 mol% NdF_3 :

$$\Delta_{\text{diss}} \overline{H}_{\text{ox}, \text{molar}} = 199.7 \text{ kJ/mol}$$

Για το τήγμα LiF- 23.1 mol% NdF_3 :

$$\Delta_{\text{diss}} \overline{H}_{\text{ox}, \text{molar}} = 96.8 \text{ kJ/mol}$$

4.10 Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσίασαν μικρότερες τιμές διαλυτότητας του Nd_2O_3 από αυτές των προηγούμενων ερευνών, **Παράγραφος 4.1**. Για παράδειγμα, σε αυτή τη διδακτορική διατριβή όπου έγινε εκτενέστερη μελέτη της διαλυτότητας του Nd_2O_3 σε διάφορες συγκεντρώσεις $\text{NdF}_3\text{-LiF}$ και διαφορετικές θερμοκρασίες, βρέθηκε ότι η μέγιστη διαλυτότητα του Nd_2O_3 σε τήγμα 76.9 %κ.β. $\text{NdF}_3\text{-LiF}$ ήταν 1.6 %κ.β. έναντι της 2 %κ.β. για 74%κ.β. $\text{NdF}_3\text{-LiF}$ (37). Η 2 %κ.β. διαλυτότητα του Nd_2O_3 είναι η μικρότερη τιμή η οποία αναφέρεται στη βιβλιογραφία. Γενικά, στη βιβλιογραφία μέχρι σήμερα δίνονται μόνο ενδεικτικές τιμές της διαλυτότητας του Nd_2O_3 . Η αιτία είναι ότι όταν το ενδιαφέρον στράφηκε στην ηλεκτρόλυση του Nd_2O_3 για μαζική παραγωγή Nd, ήταν σημαντική μια γενική και όχι η ειδική γνώση της διαλυτότητας του Nd_2O_3 . Επιπλέον, οι πρώτες έρευνες ξεκίνησαν τη δεκαετία του 60 και, τότε, δεν ήταν διαθέσιμος ο κατάλληλος εξοπλισμός ούτε υπήρχε η εμπειρία και η τεχνογνωσία για λεπτομερείς μετρήσεις.

Σε αυτή την εργασία, η διαχείριση τόσο των πρώτων υλών όσο και των χημικών ουσιών κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και των αναλύσεων LECO ήταν ιδιαίτερα προσεκτική και λεπτομερής. Αυτό υποδεικνύει ότι η παράμετρος υγρασία, και επομένως και η αύξηση της περιεκτικότητας των οξειδίων, ήταν όσο το δυνατό ελαχιστοποιημένη. Σύμφωνα με τα παραπάνω, η διαφορά στις τιμές της διαλυτότητας του Nd_2O_3 φαίνεται λογική.

Σε προηγούμενη θερμοδυναμική μελέτη της διάλυσης του MgO σε τήγματα MgCl_2 , $\text{MgCl}_2\text{-NaCl}$ και $\text{MgCl}_2\text{-MgF}_2$ (67), μετρήθηκαν οι μερικές ενθαλπίες διάλυσης του MgO σε κάθε ένα από τα παραπάνω τήγματα. Η μερική ενθαλπία διάλυσης του MgO σε τήγμα MgCl_2 (η οποία είχε και τη μεγαλύτερη τιμή), υπολογίστηκε σε 43 kJ/mol. Οι τιμές της ενθαλπίας διάλυσης του Nd_2O_3 σε τήγμα LiF-NdF_3 , όπως υπολογίστηκαν σε αυτή την εργασία, είναι πολύ μεγαλύτερες. Οι αυξημένες τιμές μπορούν να εξηγηθούν με βάση το μηχανισμό διάλυσης του Nd_2O_3 . Κατά την τήξη του Nd_2O_3 δημιουργεί τήγμα το οποίο συγκρατείται από ισχυρούς δεσμούς. Για να διασπαστεί αυτό το τήγμα σε ιόντα και για να αναμειχθεί με τα ιόντα του τήγματος LiF-NdF_3 , πρέπει να αποδοθεί ενέργεια στο σύστημα λόγω της ύπαρξης των ισχυρών δεσμών. Η ενέργεια αυτή, αν προστεθεί στην ενέργεια η οποία εκλύεται λόγω της τήξης του Nd_2O_3 , δημιουργεί έναν σημαντικό θετικό ενθαλπικό όρο. Πρέπει να σημειωθεί ότι δεν υπάρχουν δεδομένα για την ενθαλπία τήξης του

Nd₂O₃ αλλά μπορεί να θεωρηθεί ότι αυτή είναι της τάξης των 100 kJ/mol δεδομένου ότι, για παράδειγμα, η ενθαλπία τήξης του Al₂O₃ είναι 109 kJ/mol (55). Η ενθαλπία ανάμειξης είναι γενικά μικρή και συνήθως σε χαμηλές συγκεντρώσεις διαλελυμένης ουσίας, αρνητική. Επομένως, αν στη σχέση:

$$\Delta_{diss} \bar{H}_{Nd_2O_3(s)} = \Delta_{fus} H_{Nd_2O_3}^o + \Delta_{mix} \bar{H}_{Nd_2O_3(l)}$$

προστεθεί ένας σημαντικά θετικός ενθαλπικός όρος λόγω της διάσπασης των δεσμών του τηγμένου Nd₂O₃, $\Delta_{dissociation} H_{Nd_2O_3(l)}$:

$$\Delta_{diss} \bar{H}_{Nd_2O_3(s)} = \Delta_{fus} H_{Nd_2O_3}^o + \Delta_{dissociation} H_{Nd_2O_3(l)} + \Delta_{mix} \bar{H}_{Nd_2O_3(l)},$$

τότε, η ενθαλπία διάλυσης του Nd₂O₃ αποκτά μεγαλύτερη τιμή σε σύγκριση με αυτή άλλων συστημάτων τηγμένων αλάτων.

Η μεταβολή της τιμής της ενθαλπίας διάλυσης του Nd₂O₃ με τη σύσταση του τήγματος μπορεί επίσης να εξηγηθεί με βάση το μηχανισμό διάλυσης και ανάμειξης του Nd₂O₃. Όταν η σύσταση του τήγματος σε NdF₃ είναι 15 mol%, τότε το τήγμα αποτελείται από ιόντα Li⁺, F⁻ και NdF₆³⁻. Τα σύμπλοκα τα οποία πιθανώς σχηματίζονται λόγω της παρουσίας μεγάλου αριθμού F⁻ τα οποία ανταγωνίζονται τα O²⁻, είναι τα ασθενή NdOF₅⁴⁻. Τα σύμπλοκα αυτά απαιτούν μικρή ενέργεια για να σχηματιστούν και αυτή η ενέργεια μπορεί να περιγραφεί από την ενθαλπία συμπλοκοποίησης $\Delta_{complex} H_{Nd_2O_3(l)}$, η οποία είναι αρνητική. Όταν η σύσταση του τήγματος σε NdF₃ είναι 23.1 mol%, τότε το τήγμα αποτελείται κυρίως από ιόντα Li⁺ και NdF₆³⁻. Τα ιόντα NdF₆³⁻ βρίσκονται σε μικρή απόσταση μεταξύ τους. Τότε, είναι

πιθανόν να σχηματίζονται σύμπλοκα Nd₂O₁₀F₆⁶⁻ τα οποία είναι ισχυρότερα από τα σύμπλοκα NdOF₅⁴⁻ λόγω των δεσμών οξυγόνου. Σε αυτή την περίπτωση, η ενθαλπία συμπλοκοποίησης $\Delta_{complex} H_{Nd_2O_3(l)}$ είναι μεγαλύτερη από αυτή του τήγματος με 15 mol% NdF₃. Αν στη σχέση:

$$\Delta_{diss} \bar{H}_{Nd_2O_3(s)} = \Delta_{fus} H_{Nd_2O_3}^o + \Delta_{mix} \bar{H}_{Nd_2O_3(l)}$$

αφαιρεθεί ο όρος $\Delta_{complex} H_{Nd_2O_3(l)}$:

$$\Delta_{diss} \bar{H}_{Nd_2O_3(s)} = \Delta_{fus} H_{Nd_2O_3}^o + \Delta_{mix} \bar{H}_{Nd_2O_3(l)} - \Delta_{complex} H_{Nd_2O_3(l)},$$

τότε, στην περίπτωση του τήγματος με 23.1 mol% NdF₃, αφαιρείται ένας μεγαλύτερος όρος και η ενθαλπία διάλυσης του Nd₂O₃ μειώνεται περισσότερο σε σχέση με την ενθαλπία διάλυσης του Nd₂O₃ σε τήγμα με 15 mol% NdF₃.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΓΜΑΤΩΝ ΦΘΟΡΙΟΥΧΩΝ ΑΛΑΤΩΝ ΝΕΟΔΥΜΙΟΥ

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται τα αποτελέσματα της ηλεκτροχημικής μελέτης των φθοριούχων τηγμάτων LiF , LiF-NdF_3 , $\text{LiF-Nd}_2\text{O}_3$ και $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$. Η μέθοδος η οποία ακολουθήθηκε ήταν η κυκλική βολταμμογραφία. Χρησιμοποιήθηκαν δύο ειδών ηλεκτρόδια εργασίας, υαλώδης άνθρακας και βολφράμιο. Με βάση τα ηλεκτροχημικά δεδομένα προτείνεται κατάλληλος μηχανισμός για την ηλεκτρολυτική παραγωγή του Nd στην κάθοδο χωρίς την έκλυση C_xF_y αερίων στην άνοδο. Η αντίστοιχη πειραματική διάταξη και διαδικασία περιγράφονται στην **Παράγραφο 3.3**. Πριν από την ανάλυση των αποτελεσμάτων, θα γίνει αναφορά στις προϋπάρχουσες μελέτες για τον καθορισμό της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των συγκεκριμένων τηγμάτων φθοριούχων αλάτων.

5.1 Βιβλιογραφική ανασκόπηση για την ηλεκτροχημεία σε τήγματα φθοριούχων αλάτων

Για την ηλεκτροχημική μελέτη της αναγωγής των ιόντων Nd^{3+} σε μεταλλικό Nd σε αδρανή ηλεκτρόδια ή σε ηλεκτρόδια το υλικό των οποίων μπορεί να σχηματίσει κράμα με το Nd, έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία διάφορες εργασίες. Η αναγωγή αυτή έχει πραγματοποιηθεί σε διαφορετικά τήγματα-φέροντες ηλεκτρολύτες: χλωριούχα ή φθοριούχα άλατα αλκαλίων ή αλκαλικών γαιών, καθώς και μίγματα χλωριούχων με φθοριούχα άλατα. Τα τήγματα αυτά περιέχουν το αντίστοιχο χλωριούχο ή φθοριούχο άλας του νεοδυμίου.

Σε τήγματα χλωριούχων αλάτων, οι Wu et al (78) ανέφεραν ότι η αναγωγή του NdCl_3 σε ευτηκτικό μίγμα LiCl-KCl στους 397°C , σε ηλεκτρόδιο από Au, γινόταν μέσω ηλεκτροχημικής αντίδρασης ενός βήματος:

Οι Castrillejo et al (79) ανέφεραν αναγωγή του NdCl_3 σε δύο στάδια:

Τα ιόντα Nd^{2+} ήταν σταθερότερα σε ισομοριακό τήγμα $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ (550°C) απ' ότι ήταν σε ευτηκτικό μίγμα LiCl-KCl (450°C). Το ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν από βολφράμιο.

Οι Zing et al (80) καθώς και οι Qiqin et al (81) μελέτησαν ηλεκτροχημικά την εναπόθεση Nd σε ηλεκτρόδιο Fe με σκοπό τη δημιουργία κράματος Nd-Fe. Οι πρώτοι χρησιμοποίησαν ισομοριακό τήγμα NaCl-KCl ενώ οι τελευταίοι, ευτηκτικό μίγμα NaCl-KCl . Και στις δύο περιπτώσεις, το NdCl_3 ανάχθηκε σε Nd μέσω αντίδρασης ενός βήματος [5.1] ενώ, σε θετικότερες τιμές δυναμικού παρατηρήθηκε σχηματισμός κράματος Nd-Fe. Η προσθήκη ιόντων φθορίου στα τήγματα χλωριούχων αλάτων, σταθεροποίησε τα κατιόντα Nd^{3+} και το ενδιάμεσο στάδιο [5.2] μετατοπίστηκε σε καθοδικά δυναμικά (73).

Σε τήγματα φθοριούχων αλάτων, οι Kaneko et al (82) χρησιμοποίησαν ηλεκτρόδια από τιτάνιο ή σίδηρο για κάθοδο και γραφίτη για άνοδο για την πολαρογραφική μελέτη τήματος 72 %κ.β. NdF_3 , 15 %κ.β. LiF , 12 %κ.β. BaF_2 και 1%κ.β. Nd_2O_3 . Το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν από τιτάνιο (Ti). Λόγω της ενέργειας σχηματισμού κράματος Nd-Fe, η εναπόθεση του Nd μετατοπίστηκε σε

ηλεκτροθετικότερες τιμές δυναμικού (σημείο j) από αυτό της εναπόθεσης Nd σε ηλεκτρόδιο Ti (σημείο k), όπως φαίνεται στο **Σχήμα 5.1**. Στον **Πίνακα 5.1** δίνονται τα πειραματικά και θεωρητικά δυναμικά διάσπασης έτσι όπως υπολογίστηκαν από τους ερευνητές.

Σχήμα 5.1: Πολαρογραφικές κορυφές τήγματος 72 %κ.β. NdF_3 -15%κ.β. LiF -12%κ.β. BaF_2 -1%κ.β. Nd_2O_3 , στους 920°C (συνεχής γραμμή) και 1020°C (διακεκομμένη γραμμή) (82).

Πίνακας 5.1: Πειραματικά και θεωρητικά δυναμικά διάσπασης ηλεκτρολύτη 72 %κ.β. NdF_3 -15%κ.β. LiF -12%κ.β. BaF_2 -1%κ.β. Nd_2O_3 , στους 1020°C. Τα σύμβολα h, i, j και k απεικονίζονται στο **Σχήμα 4.1** (82).

Διάσπαση	Πειραματικό δυναμικό, V	Θεωρητικό δυναμικό, V
Nd_2O_3 (h-k)	3.7	2.681
NdF_3 (i-k)	5.3	4.924
NdF_3 (i-j)	5.0	-

Το δυναμικό διάσπασης στην περίπτωση σχηματισμού κράματος Nd-Fe μειώθηκε όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα. Οι ερευνητές συμπέραναν ότι η κορυφή I

(**Σχήμα 5.1**) αντιστοιχεί σε έκλυση φθορίου ενώ η κορυφή H σε αποφόρτιση ιόντων O^{2-} . Τα πειραματικά δυναμικά διάσπασης των Nd_2O_3 και NdF_3 υπολογίστηκαν από τα διαστήματα (σε Volts) h-k, i-k αντίστοιχα και i-j στην περίπτωση κράματος Nd-Fe. Οι ανοδικές κρίσιμες πυκνότητες ρεύματος (**Παράγραφος 2.4.2**) για τις παραπάνω αντιδράσεις παρουσιάζονται στον **Πίνακα 5.2**. Σε υψηλότερη θερμοκρασία οι αντίστοιχες πυκνότητες ρεύματος αυξήθηκαν, **Πίνακας 5.2**.

Πίνακας 5.2: Ανοδικές κρίσιμες πυκνότητες ρεύματος σε ηλεκτρολύτη 72 %κ.β. NdF_3 -15%κ.β. LiF-12%κ.β. BaF_2 -1%κ.β. Nd_2O_3 (82).

Προϊόν εναπόθεσης	Κρίσιμη ανοδική πυκνότητα ρεύματος, A/cm ²	Θερμοκρασία, °C
Κράμα Nd-Fe	1.6 (F ⁻) 0.16 (O ²⁻)	920
Μεταλλικό Nd	1.2 (F ⁻)	1020
	0.38 (O ²⁻)	1020
	0.59 (O ²⁻)	1050

Οι Shiguan et al (83) παρατήρησαν ότι η εναπόθεση Nd σε Mo πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια, [5.2] και [5.3]. Ο ηλεκτρολύτης ήταν ένα μίγμα 12 mol% NdF_3 - 88 mol%LiF με προσθήκη 5 %κ.β. CaF_2 ενώ, όταν επιπλέον προστέθηκε Nd_2O_3 μέχρι κορεσμού, παρατηρήθηκε παρόμοια συμπεριφορά (**Σχήμα 5.2**). Οι ερευνητές επισήμαναν ότι η πρώτη κορυφή (θετικότερα δυναμικά) αντιστοιχούσε σε αντιστρεπτή διεργασία παραγωγής ενός ευδιάλυτου προϊόντος (Nd^{2+}) ενώ η δεύτερη (πριν το καθοδικό όριο), αντιστοιχούσε σε αντιστρεπτή διεργασία παραγωγής ενός αδιάλυτου προϊόντος (Nd^0). Οι Xing-fang et al (73) παρατήρησαν αναγωγή Nd^{3+} σε LiF-KF στους 500°C μέσω αντίδρασης ενός βήματος, [5.1]. Οι Hamel et al (73) δεν παρατήρησαν ηλεκτροχημική αντίδραση του Nd σε τήγμα LiF-NaF- NdF_3 στους 680°C όπως φαίνεται στο **Σχήμα 5.3**, αλλά ούτε και σε τήγμα LiF-KF- NdF_3 . Οι ερευνητές επισήμαναν ότι η αναγωγή των ιόντων Na^+ και K^+ η οποία συνέβαινε πριν την αναγωγή των ιόντων Nd^{3+} παρεμπόδιζε την ηλεκτροχημική μελέτη της αναγωγής του NdF_3 . Αντίθετα, οι ερευνητές παρατήρησαν εναπόθεση Nd κατά την ηλεκτροχημική μελέτη τήγματος LiF- CaF_2 - NdF_3 στους

810°C σε ηλεκτρόδιο Mo, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 5.4**. Οι ερευνητές χρησιμοποίησαν σύρμα Pt εμβαπτισμένο στον ηλεκτρολύτη ως ηλεκτρόδιο αναφοράς (quasi-reference electrode).

Σχήμα 5.2: Διάγραμμα τάσης έντασης σε τήγμα 12 mol% NdF₃- 88 mol% LiF- 5 mol% CaF₂ στους 850°C. S_{Mo} : επιφάνεια ηλεκτροδίου εργασίας (Mo). Ηλεκτρόδιο αναφοράς, Mo. W: ταχύτητα σάρωσης (83).

Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 5.4**, σε δυναμικό -1.85V ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς, παρατηρήθηκε καθοδική κορυφή η οποία, στην ανοδική σάρωση (-1.7V vs. Pt), αντιστοιχούσε σε χαρακτηριστική κορυφή διάλυσης ενός μετάλλου το οποίο είχε εναποτεθεί στην κάθοδο (stripping peak). Οι ερευνητές συμπέραναν ότι μεταλλικό Nd εναποτέθηκε στην κάθοδο μέσω μηχανισμού ενός βήματος, αντίδραση [5.1]. Οι μικρής πυκνότητας ρεύματος καθοδικές κορυφές σε δυναμικά -1.59 και -1.76V ως προς ηλεκτρόδιο αναφοράς Pt αποδόθηκαν σε ακαθαρσίες του ηλεκτρολύτη αφού η έντασή τους δεν εξαρτιόταν από τη συγκέντρωση των Nd³⁺. Αντίθετα, η καθοδική κορυφή σε δυναμικό -1.85V ως προς ηλεκτρόδιο αναφοράς Pt, η οποία αποδόθηκε σε αναγωγή των ιόντων Nd³⁺, αυξήθηκε σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Nd³⁺ του ηλεκτρολύτη.

Σχήμα 5.3: Κυκλικό βολταμμογράφημα LiF-NaF- 1.5 %κ.β. NdF_3 στους 680°C . Ηλεκτρόδιο εργασίας, Mo (επιφάνεια εργασίας 0.42 cm^2). Ηλεκτρόδιο αναφοράς, σύρμα Pt. Ταχύτητα σάρωσης, 0.1 V/s (73).

Σχήμα 5.4: Κυκλικό βολταμμογράφημα LiF- CaF_2 - 2.4 %κ.β. NdF_3 στους 810°C . Ηλεκτρόδιο εργασίας, Mo (επιφάνεια εργασίας 0.42 cm^2). Ηλεκτρόδιο αναφοράς, σύρμα Pt. Ταχύτητα σάρωσης, 0.1 V/s (73).

5.2 Συγκεντρώσεις μιγμάτων για τα πειράματα κυκλικής βολταμμογραφίας

Στον **Πίνακα 5.3** δίνονται οι συγκεντρώσεις του ηλεκτρολύτη και τα ηλεκτρόδια αναφοράς τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα ηλεκτροχημείας.

Η θερμοκρασία στην οποία ελήφθησαν οι μετρήσεις ήταν 900°C και ήταν ίδια για όλα τα πειράματα κυκλικής βολταμμογραφίας. Στον **Πίνακα 5.3** περιλαμβάνονται 7 διαφορετικά πειράματα και κάθε πείραμα περιγράφεται με έναν κωδικό σύμφωνα με το ηλεκτρόδιο εργασίας το οποίο χρησιμοποιήθηκε. Για παράδειγμα, το πείραμα A1 υποδεικνύει ότι χρησιμοποιήθηκε υαλώδης άνθρακας για ηλεκτρόδιο εργασίας ενώ το πείραμα B1 πραγματοποιήθηκε με ηλεκτρόδιο εργασίας από βολφράμιο.

Πίνακας 5.3: Ηλεκτρόδια εργασίας και συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη για τα πειράματα ηλεκτροχημείας (A = υαλώδης άνθρακας ως ηλεκτρόδιο εργασίας, B = βολφράμιο ως ηλεκτρόδιο εργασίας). Θερμοκρασία πειραμάτων: 900°C.

Ονομασία Πειράματος	Ηλεκτρόδιο εργασίας	LiF mol%	NdF ₃ mol%	Nd ₂ O ₃ mol%	Εμβαδό επιφάνειας ηλεκτροδίου, cm ²
A1	υαλ. άνθρακας	100	-	-	1.48
A2	υαλ. άνθρακας	99	1	-	1.48
A3	υαλ. άνθρακας	<100	-	< 1	0.82
A3α	υαλ. άνθρακας	<100	-	< 1	1.48
B1	Βολφράμιο	100	-	-	2.3864
B2	Βολφράμιο	99	1	-	2.3864
B3	Βολφράμιο	<100	-	<0.2	3.3912
B4	Βολφράμιο	<77	<23	<0.2	0.628

Σε όλα τα πειράματα τα οποία περιείχαν οξείδιο του νεοδυμίου (A3, A3α, B3 και B4) δεν ήταν εφικτή η τέλεια διάλυση του οξειδίου γιατί δεν υπήρχε δυνατότητα ανάδευσης του τήγματος. Επειδή δεν ήταν δυνατό να υπολογιστεί η ακριβής ποσότητα η οποία είχε τελικά διαλυθεί, χρησιμοποιείται το σύμβολο “<” για τη συγκέντρωση του οξειδίου του νεοδυμίου στο τήγμα ηλεκτρολυτών.

Ανάλυση αποτελεσμάτων ηλεκτροχημικής μελέτης τηγμάτων φθοριούχων αλάτων και φθοριούχου νεοδυμίου

5.3 Πρώτο Μέρος Πειραμάτων

Στην πειραματική διάταξη του **Σχήματος 3.8**, χρησιμοποιήθηκε υαλώδης άνθρακας (glassy carbon) ως ηλεκτρόδιο εργασίας και αναφοράς. Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο ήταν το χωνευτήριο, επίσης κατασκευασμένο από υαλώδη άνθρακα. Η θερμοκρασία των πειραμάτων ήταν 900°C και η συνήθης ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού ήταν 100mV/s.

5.3.1 Πείραμα A1- Ηλεκτρολύτης LiF

Για κάθε σύστημα φθοριούχων αλάτων είναι απαραίτητος ο αρχικός καθορισμός του ανοδικού και του καθοδικού ορίου του καθαρού ηλεκτρολύτη πριν την ηλεκτροχημική μελέτη της προστιθέμενης ουσίας. Τα παραπάνω ηλεκτροχημικά όρια αναφέρονται συχνά στη βιβλιογραφία και ως «ηλεκτροχημικό παράθυρο» (9). Το ανοδικό και το καθοδικό όριο ενός τήγματος μεταβάλλεται ανάλογα με το ηλεκτρόδιο εργασίας. Στα τήγματα φθοριούχων ηλεκτρολυτών η κατάσταση είναι περισσότερο πολύπλοκη επειδή κανένα απόλυτα «σταθερό» ηλεκτρόδιο αναφοράς δεν είναι διαθέσιμο λόγω της διαβρωτικής φύσης των φθοριούχων αλάτων και των υψηλών πειραματικών θερμοκρασιών (84). Σε αυτή την περίπτωση, το δυναμικό συνήθως παρουσιάζεται σε σχέση ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς (όπως στα ηλεκτροχημικά διαγράμματα της **Παραγράφου 5.1**) και σπανιότερα ως απόλυτη τιμή.

Συνήθως, επειδή η κατασκευή πολύπλοκων ηλεκτροδίων αναφοράς είναι δαπανηρή και τις περισσότερες φορές μη πρακτική, χρησιμοποιούνται τα οιονεί ηλεκτρόδια αναφοράς (quasi reference electrodes) όπως σύρματα από Pt, Ti ή Ni εμβαπτισμένα στο υπό εξέταση τήγμα φθοριούχων αλάτων (82,84). Στη συγκεκριμένη εργασία δε χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρόδια από Ti ή Ni για να μην οξειδωθούν, καθώς το τήγμα περιείχε σχετικά υψηλή αρχική συγκέντρωση σε οξείδια (**Παράγραφος 4.3**). Επίσης, παρατηρήθηκε ότι το σύρμα Pt διαβρωνόταν και έσπαζε πολύ εύκολα ακόμα και κατά την επαφή του με τους ατμούς του φθοριούχου ηλεκτρολύτη. Επομένως, επιλέχθηκε ο υαλώδης άνθρακας ως ψευδο-ηλεκτρόδιο αναφοράς (pseudo-reference electrode), **Παράγραφος 3.3.1**.

Στα **Σχήματα 5.5** και **5.6** δίνονται τα κυκλικά βολταμμογραφήματα του καθαρού φθοριούχου λιθίου (LiF) με ηλεκτρόδιο αναφοράς από υαλώδη άνθρακα.

Σχήμα 5.5: Κυκλικό βολταμμογράφημα LiF στους 900°C με ηλεκτρόδια αναφοράς, εργασίας και βοηθητικό από υαλώδη άνθρακα. Ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού, $\frac{dE}{dt} = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Το βέλος υποδηλώνει την κατεύθυνση της σάρωσης. Re₁: αναγωγή Li⁺. Ox₁: οξείδωση προϊόντων Re₁. Η Ox₂ αντιστοιχεί στην έκλυση C_xF_y ενώσεων.

Το καθοδικό όριο στις αρνητικότερες τιμές του δυναμικού (Re₁)¹⁴, αντιστοιχεί στην αναγωγή των ιόντων λιθίου:

Το ανοδικό όριο, στις θετικότερες τιμές του δυναμικού (Ox₂)¹⁴, πιθανότατα αντιστοιχεί σε έκλυση ενώσεων φθοριούχου άνθρακα (CF₄ ή/και C₂F₆):

¹⁴ Ο συμβολισμός Re αντιπροσωπεύει μια διεργασία αναγωγής (Reduction) ενώ ο συμβολισμός Ox, μια διεργασία οξείδωσης (Oxidation).

ή/και

Τα ιόντα φθορίου γενικά αντιδρούν με τον άνθρακα του ηλεκτροδίου και σχηματίζουν τις παραπάνω ενώσεις φθοριούχου άνθρακα (38,85). Ενδεικτικό της έκλυσης αερίων ήταν η εμφάνιση θορύβου σε υψηλές τιμές θετικού δυναμικού.

Η κορυφή Ox_1 αντιστοιχεί στην οξείδωση των προϊόντων της αναγωγής Re_1 . Το Li τείνει να σχηματίζει ενώσεις με τον άνθρακα (86,87) οι οποίες οξειδώνονται στη συνέχεια:

Στο **Σχήμα 5.6** έχει γίνει σάρωση σε αρνητικότερες τιμές δυναμικού (έως -1.5V ως προς υαλώδη άνθρακα) από αυτό του **Σχήματος 5.5** (έως -1V ως προς υαλώδη άνθρακα) και γι αυτό, η μετέπειτα κορυφή οξείδωσης Ox_1 (περίπου σε -0.75V ως προς υαλώδη άνθρακα), έχει μεγαλύτερη ένταση ή πυκνότητα ρεύματος από την αντίστοιχη κορυφή Ox_1 του **Σχήματος 5.5**.

Η απότομη μετατόπιση της γραφίδας στο σημείο Ox_3 του **Σχήματος 5.6** είναι πιθανόν να οφείλεται σε έκλυση αερίων C_xF_y , αντιδράσεις [5.5] ή [5.6]. Από το **Σχήμα 5.5** μπορεί να υπολογιστεί προσεγγιστικά το δυναμικό διάσπασης των ενώσεων φθοριούχου άνθρακα αν προεκταθούν οι ευθείες οι οποίες αντιστοιχούν στο καθοδικό και ανοδικό όριο μέχρι τον άξονα του δυναμικού (σημεία k και i αντίστοιχα) και υπολογιστεί η περιοχή των Volts μεταξύ των δύο σημείων τομής. Η μέθοδος αυτή ακολουθήθηκε από τους Kaneko et al (82), **Παράγραφος 5.1**. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, το δυναμικό διάσπασης των ενώσεων φθοριούχου άνθρακα είναι περίπου 3V. Στο **Σχήμα 5.7** δίνεται ένα βολταμμογράφημα τήγματος LiF-NaF-KF σε ηλεκτρόδιο από υαλώδη άνθρακα (a) και βολφράμιο (b) (88). Στην περίπτωση χρήσης του υαλώδη άνθρακα ως ηλεκτρόδιο εργασίας (a), το καθοδικό όριο του ηλεκτρολύτη ήταν η αναγωγή των ιόντων K^+ ενώ η κορυφή στα 2.8V αποδόθηκε σε σχηματισμό CO_2 λόγω της πιθανής μικρής περιεκτικότητας του ηλεκτρολύτη σε διαλελυμένα ιόντα οξειδίου.

Σχήμα 5.6: Κυκλικό βολταμμογράφημα LiF στους 900°C με ηλεκτρόδια αναφοράς, εργασίας και βοηθητικό από υαλώδη άνθρακα. Ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού, $\frac{dE}{dt}=100\text{ mV s}^{-1}$. Το βέλος υποδηλώνει την κατεύθυνση της σάρωσης. Re₁: αναγωγή Li⁺. Ox₁: οξείδωση προϊόντων Re₁. Οι κορυφές Ox₂ και Ox₃ αντιστοιχούν σε έκλυση C_xF_y ενώσεων.

Σχήμα 5.7: «Ηλεκτροχημικό παράθυρο» τήγματος LiF-NaF-KF με ηλεκτρόδιο εργασίας (a) υαλώδη άνθρακα και (b), βολφράμιο. Ηλεκτρόδιο αναφοράς: σύρμα Pt. $T = 600^{\circ}\text{C}$, $\frac{dE}{dt} = 0.5 \text{ V s}^{-1}$ (88).

Στο **πείραμα A1**, με τη συνήθη ταχύτητα σάρωσης δυναμικού 100mV/s, δεν παρατηρήθηκε άλλη ανοδική κορυφή πλην της Ox_1 , αντίδραση [5.7]. Όταν η περιοχή σαρώθηκε με μεγαλύτερη κλίμακα έντασης, **Σχήμα 5.8**, τότε παρατηρήθηκε μία κορυφή στα 0.875V ως προς υαλώδη άνθρακα, Ox_4 . Η κορυφή αυτή είναι πιθανώς ανάλογη της κορυφής του **Σχήματος 5.7** η οποία αντιστοιχεί σε δυναμικό 2.8V. Δεδομένου ότι εξετάστηκε μόνο τήγμα LiF το οποίο είχε καθαριστεί με δύο ανακρυσταλλώσεις (**Παράγραφος 3.1.1**), η παραπάνω κορυφή θα πρέπει να αντιστοιχεί σε οξειδώσεις τυχόν προσμίξεων οξειδίων οι οποίες παρέμειναν μετά τη διεργασία καθαρισμού σύμφωνα με την αντίδραση:

Η κορυφή Ox_4 παρουσιάζει πυκνότητα ρεύματος 0.8 mA/cm^2 η οποία είναι πολύ μικρότερη της πυκνότητας ρεύματος της αντίστοιχης κορυφής του **Σχήματος 5.7** (περίπου 11 mA/cm^2). Η σύγκριση αυτή πιστοποιεί ότι η αρχική περιεκτικότητα του LiF σε προσμίξεις δε μπορούσε να επηρεάσει αισθητά τη μορφή των βολταμμογραφημάτων.

Σχήμα 5.8: Κυκλικό βολταμμογράφημα LiF στους 900°C με ηλεκτρόδια αναφοράς, εργασίας και βοηθητικό από υαλώδη άνθρακα. Ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού, $\frac{dE}{dt}=100\text{ mV s}^{-1}$. Το βέλος υποδηλώνει την κατεύθυνση της σάρωσης. Η κορυφή Ox₄ αποδίδεται σε οξειδώσεις ακαθαρσιών. Re₁: αναγωγή Li⁺. Ox₁: οξείδωση προϊόντων Re₁. Ox₂: έκλυση C_xF_y ενώσεων.

5.3.2 Πείραμα A2- Ηλεκτρολύτης LiF-NdF₃

Στον ήδη τηγμένο ηλεκτρολύτη LiF προστέθηκε NdF₃ (1 mol% ή 7.27 %κ.β.) μέσω του σωλήνα προσθήκης (**Σχήμα 3.8, 12**) σύμφωνα με τη διαδικασία η οποία περιγράφεται στην **Παράγραφο 3.3.3**. Το τήγμα παρέμεινε σε αυτή τη θερμοκρασία για 5 περίπου ώρες έτσι ώστε να έχει επιτευχθεί επαρκής διάλυση του NdF₃. Στο **Σχήμα 5.9** δίνεται ένα κυκλικό βολταμμογράφημα του τήγματος LiF-NdF₃.

Σχήμα 5.9: Κυκλικό βολταμμογράφημα LiF-1mol% NdF₃ στους 900°C με ηλεκτρόδια αναφοράς, εργασίας και βοηθητικό από υαλώδη άνθρακα. Ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού, $\frac{dE}{dt}=100\text{ mV s}^{-1}$. Το βέλος υποδηλώνει την κατεύθυνση της σάρωσης. Re₁: αναγωγή Li⁺. Ox₁: οξείδωση προϊόντων Re₁. Ox₂: έκλυση C_xF_y ενώσεων.

Από τη σύγκριση του **Σχήματος 5.9** με το **Σχήμα 5.6**, φαίνεται ότι η μορφή του κυκλικού βολταμμογραφήματος δεν επηρεάστηκε μετά από την προσθήκη του NdF₃. Δεν παρατηρήθηκε καμία καθοδική κορυφή πριν από το όριο της αναγωγής των ιόντων Li⁺, Re₁, αντίδραση [5.4]. Όταν εφαρμόστηκε σταθερό δυναμικό στα -0.9V ως προς υαλώδη άνθρακα (δηλαδή, πραγματοποιήθηκε ηλεκτρόλυση) αρχικά για 1 λεπτό και κατόπιν για 5 λεπτά, τότε, το ανοδικό βολταμμογράφημα απέκτησε τη μορφή των **Σχημάτων 5.10** και **5.11** αντίστοιχα. Παρατηρήθηκε ότι μετά την κορυφή Ox₁, εμφανίστηκε νέα κορυφή κατά την ανοδική διεύθυνση, Ox₄, σε δυναμικό

0.875V ως προς υαλώδη άνθρακα, η οποία είχε μεγαλύτερη ένταση όταν η διάρκεια της ηλεκτρόλυσης ήταν μεγαλύτερη.

Σχήμα 5.10: Ηλεκτρόλυση στα -0.9V ως προς υαλώδη άνθρακα για 1 λεπτό και κυκλικό βολταμμογράφημα LiF-1mol% NdF₃. T = 900°C, ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού, $\frac{dE}{dt} = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Τα ηλεκτρόδια αναφοράς, εργασίας και βοηθητικό ήταν από υαλώδη άνθρακα. Το βέλος υποδηλώνει την κατεύθυνση της σάρωσης. Re₁: αναγωγή Li⁺. Ox₁: οξείδωση προϊόντων Re₁. Ox₂: έκλυση C_xF_y ενώσεων. Η κορυφή Ox₄ αποδίδεται σε προσμίξεις.

Οι παραπάνω κορυφές δεν είναι οξείες και δεν είναι ενδεικτικές οξείδωσης ενός σχηματιζόμενου μετάλλου στην κάθοδο (60,61,73,79). Είναι πιθανόν να οφείλονται σε αντιδράσεις προσμείξεων οξειδίων, αντίδραση [5.8], όπως η κορυφή Ox₄ του **Σχήματος 5.8**. Υπενθυμίζεται ότι το NdF₃ προετοιμάστηκε με αφύγρανση (**Παράγραφος 3.1.1**) καθώς δεν ήταν εφικτή η ανακρυστάλλωσή του και η

περιεκτικότητά του σε οξείδια-προσμίξεις ήταν μεγαλύτερη από αυτή του LiF (0.0795 έναντι 0.0141 %κ.β., **Παράγραφος 3.1.1**). Το ότι μετά από περισσότερη διάρκεια ηλεκτρόλυσης η παραπάνω κορυφή παρουσιάζεται με μεγαλύτερη ένταση, είναι ένδειξη ότι τα οξείδια-ακαθαρσίες αντιδρούν με το ηλεκτρόδιο εργασίας.

Σχήμα 5.11: Ηλεκτρόλυση στα -0.9V ως προς υαλώδη άνθρακα για 5 λεπτά και κυκλικό βολταμμογράφημα LiF-1mol% NdF₃. T = 900°C, ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού, $\frac{dE}{dt} = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Τα ηλεκτρόδια αναφοράς, εργασίας και βοηθητικό ήταν από υαλώδη άνθρακα. Το βέλος υποδηλώνει την κατεύθυνση της σάρωσης. Re₁: αναγωγή Li⁺. Ox₁: οξείδωση προϊόντων Re₁. Ox₂: έκλυση C_xF_y ενώσεων. Η κορυφή Ox₄ αποδίδεται σε προσμίξεις.

Ωστόσο, μετά από έναν πλήρη κύκλο σάρωσης του ηλεκτρολύτη LiF-1mol% NdF₃, παρατηρήθηκε ότι στην καθοδική σάρωση δεν εμφανίστηκε υπολειμματικό ρεύμα (residual current), **Σχήμα 5.12**. Περίπου από 0 έως 0.5V ως προς υαλώδη

άνθρακα, η ένταση ρεύματος ήταν σχεδόν μηδενική. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι ο ηλεκτρολύτης δεν αντέδρασε ισχυρά με το ηλεκτρόδιο εργασίας και ότι τυχόν προϊόντα αλληλεπίδρασης του τήγματος και του υλικού ηλεκτροδίου οξειδώθηκαν στη συνέχεια. Το υπολειμματικό ρεύμα θα εξεταστεί αναλυτικότερα στην **Παράγραφο 6.4**.

Σχήμα 5.12: Κυκλικό βολταμμογράφημα $\text{LiF-1mol\% NdF}_3$ στους 900°C με ηλεκτρόδια αναφοράς, εργασίας και βοηθητικό από υαλώδη άνθρακα. Ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού, $\frac{dE}{dt}=100\text{ mV s}^{-1}$. Το βέλος υποδηλώνει την κατεύθυνση της σάρωσης. Re_1 : αναγωγή Li^+ . Ox_1 : οξείδωση προϊόντων Re_1 . Δεν παρατηρείται υπολειμματικό ρεύμα.

5.3.3 Πείραμα A3- Ηλεκτρολύτης LiF-Nd₂O₃

Αρχικά, το Nd₂O₃ προστέθηκε στο χωνευτήριο μαζί με το LiF και ακολουθήθηκε η συνήθης πειραματική διαδικασία (**Παράγραφος 3.3.3**). Μετά το τέλος των πειραμάτων, παρατηρήθηκε ότι ένα στρώμα αδιάλυτου οξειδίου (με χαρακτηριστικό μπλε χρώμα) είχε επικαθίσει στο κάτω μέρος του χωνευτηρίου. Η πλήρης διάλυση του οξειδίου δεν ήταν εφικτή χωρίς τη διαδικασία ανάδευσης. Για διευκόλυνση της διαδικασίας διάλυσης του οξειδίου, το μίγμα LiF-Nd₂O₃ προτήχθηκε σε ξεχωριστό φούρνο στους 900°C για 24 ώρες, κατόπιν θραύστηκε στον θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας και, τελικά, χρησιμοποιήθηκε για το **πείραμα A3**. Ωστόσο, και σε αυτή την περίπτωση, μετά το τέλος του πειράματος παρατηρήθηκε παρουσία αδιάλυτου οξειδίου στο κάτω μέρος του στερεοποιημένου ηλεκτρολύτη. Η συγκέντρωση του προστιθέμενου Nd₂O₃ ήταν 1mol% αλλά πρέπει να θεωρηθεί ότι διαλύθηκε πολύ μικρότερη ποσότητα από αυτή.

Ένα κυκλικό βολταμμογράφημα του μίγματος LiF-Nd₂O₃ δίνεται στο **Σχήμα 5.13**. Κατά την καθοδική σάρωση του δυναμικού, δεν παρατηρήθηκε καμία κορυφή πριν το όριο της αναγωγής των Li⁺, Re₁. Κατά την ανοδική σάρωση εμφανίστηκαν τέσσερις κορυφές, οι Ox₁, Ox₃, Ox₄ και Ox₅ όπως φαίνεται στο **Σχήμα 5.13**. Η κορυφή Ox₁ αντιστοιχεί στην οξείδωση των προϊόντων της αναγωγής των Li⁺, αντίδραση [5.7]. Οι κορυφές Ox₃, Ox₄ και Ox₅ μπορεί να οφείλονται στην παρουσία προσμείξεων οξειδίων στο μίγμα οι οποίες αντέδρασαν με τον άνθρακα για να σχηματίσουν CO₂ ή CO, αντίδραση [5.8].

Για να πιστοποιηθεί η προέλευση των παραπάνω κορυφών, το μίγμα σαρώθηκε με κατεύθυνση προς θετικότερες τιμές δυναμικού, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 5.14**. Παρατηρείται ότι μόνο η κορυφή Ox₅ εμφανίστηκε ενώ η κορυφή Ox₄ ήταν ασθενής. Οι κορυφές Ox₄ και Ox₅ είναι ανάλογες της κορυφής Ox₄ του **Σχήματος 5.8** η οποία οφειλόταν σε περιεχόμενες ακαθαρσίες στις πρώτες ύλες. Η κορυφή Ox₃ είναι πιθανόν να οφείλεται σε οξείδωση επιφανειακών μη σταθερών προϊόντων αναγωγής τα οποία σχηματίστηκαν στο ηλεκτρόδιο εργασίας λόγω της προσθήκης του Nd₂O₃.

Σχήμα 5.13: Κυκλικό βολταμμογράφημα LiF-1mol% Nd₂O₃ στους 900°C με ηλεκτρόδια αναφοράς, εργασίας και βοηθητικό από υαλώδη άνθρακα. Ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού, $\frac{dE}{dt}=100\text{ mV s}^{-1}$. Το βέλος υποδηλώνει την κατεύθυνση της σάρωσης. Re₁: αναγωγή Li⁺. Ox₁: οξείδωση προϊόντων Re₁. Οι νέες κορυφές οξείδωσης επισημαίνονται με τα γράμματα Ox₃, Ox₄ και Ox₅.

Σχήμα 5.14: Κυκλικά βολταμμογραφήματα $\text{LiF-1mol\% Nd}_2\text{O}_3$ στους 900°C με διαφορετική κατεύθυνση σάρωσης. Η συνεχής γραμμή αντιπροσωπεύει σάρωση από δεξιά προς αριστερά ενώ η διακεκομμένη από αριστερά προς δεξιά. Τα ηλεκτρόδια αναφοράς, εργασίας και βοηθητικό ήταν από υαλώδη άνθρακα. Ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού, $\frac{dE}{dt}=100\text{ mV s}^{-1}$. Re_1 : αναγωγή Li^+ . Ox_1 : οξείδωση προϊόντων Re_1 . Οι κορυφές Ox_4 και Ox_5 οφείλονται σε ακαθαρσίες του τήγματος ενώ η Ox_3 σε επιφανειακές αντιδράσεις στο ηλεκτρόδιο εργασίας.

Στο **Σχήμα 5.15** έγινε σταδιακή καθοδική σάρωση σε ολόένα και περισσότερο αρνητικά δυναμικά. Παρατηρείται ότι η κορυφή Ox_3 γινόταν περισσότερο έντονη όταν η σάρωση πλησίαζε το καθοδικό όριο της αναγωγής των Li^+ , Re_1 , γεγονός το οποίο στηρίζει την παραπάνω υπόθεση, ότι η Ox_3 προέρχεται από αντιδράσεις στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Το ίδιο ισχύει και για τις κορυφές Ox_4 και Ox_5 οι οποίες παρουσίασαν μεγαλύτερη ένταση ρεύματος μετά από σάρωση σε αρνητικότερες τιμές

του δυναμικού, λόγω ισχυρότερης αντίδρασης των προσμίξεων οξειδίων με τον άνθρακα.

Σχήμα 5.15: Κυκλικά βολταμμογραφήματα LiF- <1mol% Nd₂O₃ με σταδιακή καθοδική σάρωση σε αρνητικότερα δυναμικά. T = 900°C, ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού, $\frac{dE}{dt} = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Τα ηλεκτρόδια αναφοράς, εργασίας και βοηθητικό ήταν από υαλώδη άνθρακα. Το βέλος υποδηλώνει την κατεύθυνση των σαρώσεων. Re₁: αναγωγή Li⁺. Ox₁: οξείδωση προϊόντων Re₁. Η κορυφή Ox₃ αποδίδεται σε επιφανειακές αντιδράσεις στο ηλεκτρόδιο εργασίας και αυξάνεται σε ένταση με την αύξηση της έντασης ρεύματος.

Στο **Σχήμα 5.16** έχει μελετηθεί το καθοδικό όριο με διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης του δυναμικού. Παρατηρείται ότι η αναγωγή των ιόντων Li⁺ γινόταν σε αρνητικότερες τιμές δυναμικού όσο αυξανόταν η ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού. Οι ανοδικές κορυφές Ox₁ και Ox₃ εμφάνισαν τάση μετατόπισης σε θετικότερες τιμές

δυναμικού. Η συμπεριφορά αυτή είναι χαρακτηριστική μιας μη αντιστρεπτής αντίδρασης (57).

Σχήμα 5.16: Κυκλικά βολταμμογραφήματα LiF- <1mol% Nd₂O₃ στους 900°C με διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης δυναμικού: (1): 25 $mV s^{-1}$, (2): 50 $mV s^{-1}$, (3): 100 $mV s^{-1}$, (4): 200 $mV s^{-1}$, (5): 300 $mV s^{-1}$. Τα ηλεκτρόδια αναφοράς, εργασίας και βοηθητικό ήταν από υαλώδη άνθρακα. Το βέλος υποδηλώνει την κατεύθυνση των σαρώσεων. Re₁: αναγωγή Li⁺. Ox₁: οξείδωση προϊόντων Re₁. Η κορυφή Ox₃ η οποία αποδίδεται σε επιφανειακές αντιδράσεις στο ηλεκτρόδιο εργασίας, μετατοπίζεται με την αύξηση της ταχύτητας σάρωσης.

Σε ένα παρόμοιο πείραμα (**πείραμα A3α**) αλλά με διαφορετικό εμβαδόν επιφάνειας ηλεκτροδίου εργασίας (**Πίνακας 5.3**), εξετάστηκε η ανοδική συμπεριφορά του τήγματος σε ηλεκτρόδιο από υαλώδη άνθρακα. Δηλαδή, σε αυτή την περίπτωση το ηλεκτρόδιο εργασίας λειτούργησε ως άνοδος και το δυναμικό σαρώθηκε ως προς θετικότερες τιμές. Στο **Σχήμα 5.17** παρατηρούνται δύο ανοδικές

κορυφές. Η κορυφή Ox_4 (σε μικρότερες τιμές δυναμικού) αντιστοιχεί σε έκλυση CO_2 ή/και CO (85):

ενώ η κορυφή Ox_2 είναι το ανοδικό όριο του ηλεκτρολύτη, δηλαδή η πιθανή έκλυση ενώσεων φθοριούχου άνθρακα, **Παράγραφος 5.3.1**, αντιδράσεις [5.5] ή [5.6]. Η κορυφή Ox_3 είναι ανάλογη της κορυφής Ox_3 του **Σχήματος 5.6**.

Σχήμα 5.17: Ανοδικό βολταμμογράφημα τήγματος LiF - $<1\text{mol}\%$ Nd_2O_3 στους $900^\circ C$. $\frac{dE}{dt}=100\text{mV s}^{-1}$. Τα ηλεκτρόδια αναφοράς, εργασίας και βοηθητικό ήταν από υαλώδη άνθρακα. Το βέλος υποδηλώνει την κατεύθυνση της σάρωσης. Οι κορυφές Ox_4 και Ox_2 αποδίδονται στον σχηματισμό CO_2/CO και C_xF_y αντίστοιχα. Η Ox_3 επίσης οφείλεται σε έκλυση C_xF_y .

5.3.4 Ανάλυση XRF

Στο τέλος των **πειραμάτων A2** και **A3** εφαρμόστηκε σταθερό δυναμικό (ηλεκτρόλυση) στο καθοδικό όριο της αναγωγής των Li^+ για 15 λεπτά. Ένα μικρό δείγμα από το στερεοποιημένο υλικό το οποίο είχε σχηματιστεί πάνω στο ηλεκτρόδιο

εργασίας, εξετάστηκε με XRF και πιστοποιήθηκε η ύπαρξη νεοδυμίου. Ωστόσο, αυτή η ανάλυση δεν αποτελεί απόδειξη ότι σχηματίστηκε μεταλλικό Nd.

Στην περίπτωση του τήγματος $\text{LiF-Nd}_2\text{O}_3$, το στρώμα του υλικού γύρω από το ηλεκτρόδιο ήταν μεγαλύτερο από αυτό του τήγματος LiF-NdF_3 . Σύμφωνα με την προηγούμενη ηλεκτροχημική μελέτη, σε κανένα από τα παραπάνω τήγματα δεν παρατηρήθηκε αντίστοιχη κορυφή εναπόθεσης νεοδυμίου με αναγωγή Nd^{3+} ή Nd^{2+} . Είναι πιθανόν η αναγωγή αυτή να γίνεται σε αρνητικότερες τιμές δυναμικού ή στην ίδια περιοχή του καθοδικού ορίου του κυρίως ηλεκτρολύτη (LiF) και έτσι να μην είναι «ορατή» στην περίπτωση όπου χρησιμοποιείται υαλώδης άνθρακας ως ηλεκτρόδιο εργασίας. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι σε τήγματα φθοροαλουμινίου (fluoroaluminate liquids) όπως τα μίγματα $\text{AlF}_3\text{-BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-YF}_3\text{-MgF}_2$, δεν ήταν δυνατή η βολταμμογραφική μελέτη διαφόρων σπανίων γαιών σε ηλεκτρόδιο από υαλώδη άνθρακα (89).

Στη συνέχεια, για να διερευνηθούν πιθανές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής στο σύστημα, επαναλαμβάνονται οι πειραματικές δοκιμές με ηλεκτρόδιο εργασίας από βολφράμιο.

5.4 Δεύτερο Μέρος Πειραμάτων

Στην πειραματική διάταξη του **Σχήματος 3.8** χρησιμοποιήθηκε βολφράμιο ως ηλεκτρόδιο εργασίας. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν από υαλώδη άνθρακα και το χωνευτήριο (από υαλώδη άνθρακα) αποτελούσε το βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Η θερμοκρασία των πειραμάτων ήταν 900°C και η συνήθης ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού ήταν 100mV/s .

5.4.1 Πείραμα B1- Ηλεκτρολύτης LiF

Όπως και στην περίπτωση του **πειράματος A1**, εξετάστηκε πρώτα το κυκλικό βολταμμογράφημα του καθαρού ηλεκτρολύτη LiF , **Σχήμα 5.18**.

Σχήμα 5.18: Κυκλικό βολταμμογράφημα τήγματος LiF στους 900°C. Το ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν βολφράμιο ενώ τα αναφοράς και βοηθητικό ήταν από υαλώδη άνθρακα. Ταχύτητα σάρωσης δυναμικού, $\frac{dE}{dt}=100\text{ mV s}^{-1}$. Το βέλος υποδηλώνει την κατεύθυνση της σάρωσης. Re₁: αναγωγή Li⁺. O_{x1}: οξείδωση προϊόντων Re₁. R_{x2}/O_{x2}: οξειδοαναγωγικό ζεύγος W. Η κορυφή O_{x3} αποδίδεται σε προσμίξεις στο τήγμα ενώ η R₃ σε επιφανειακές ακαθαρσίες στο ηλεκτρόδιο εργασίας.

Σε σύγκριση με το **Σχήμα 5.5**, παρατηρείται ότι το καθοδικό όριο της αναγωγής των ιόντων Li⁺, Re₁, αντίδραση [5.4], μετατοπίστηκε σε αρνητικότερες τιμές δυναμικού. Η περίπτωση αυτή θα μπορούσε να δημιουργήσει ευνοϊκότερες συνθήκες για να γίνει ορατή η εναπόθεση του Nd αλλά αυτό θα εξεταστεί στην επόμενη παράγραφο. Στο **Σχήμα 5.18** παρατηρείται επίσης ότι το ανοδικό όριο της ηλεκτροδιάλυσης του βολφραμίου, O_{x2}, είναι περίπου 1V ως προς υαλώδη άνθρακα:

Η κορυφή Re₂ είναι η αντίστοιχη αναγωγή των ιόντων W:

Η ανοδική κορυφή Ox_3 η οποία εμφανίστηκε περίπου στα $-0.5V$ ως προς υαλώδη άνθρακα, είναι πιθανόν να οφείλεται σε οξείδωση προσμείξεων ακαθαρσιών-οξειδίων, αντίδραση [5.8]. Η ασθενής οξεία κορυφή Re_3 η οποία εμφανίστηκε κατά την καθοδική σάρωση του δυναμικού περίπου στα $-1.6V$ ως προς υαλώδη άνθρακα, είναι πιθανόν να οφείλεται σε ακαθαρσίες στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η ένταση της κορυφής αυτής εξαρτάται από τη διαδικασία καθαρισμού του βολφραμίου το οποίο οξειδώνεται εύκολα στην ατμόσφαιρα και απαιτεί γρήγορο χειρισμό μετά τον καθαρισμό του. Το δυναμικό διάσπασης του βολφραμίου, αν υπολογιστεί από το **Σχήμα 5.18** σύμφωνα με τη μέθοδο της **Παραγράφου 5.1**, είναι περίπου $2.5V$ (διάστημα μεταξύ σημείων i-k). Στο **Σχήμα 5.7b** (88) έχει παρουσιαστεί ένα κυκλικό βολταμμογράφημα $LiF-NaF-KF$ σε ηλεκτρόδιο εργασίας από W και με ηλεκτρόδιο αναφοράς από σύρμα Pt . Η οξείδωση του βολφραμίου πραγματοποιήθηκε στα $2.4V$. Το δυναμικό διάσπασης του W (σύμφωνα με την παραπάνω μέθοδο) είναι μικρότερο από $2.5V$. Το καθοδικό όριο σε αυτή την περίπτωση είναι η αναγωγή των ιόντων K^+ .

5.4.2 Πείραμα B2- Ηλεκτρολύτης $LiF-NdF_3$

Μετά τη λήψη κυκλικών βολταμμογραφημάτων καθαρού LiF , προστέθηκε NdF_3 (1 mol% ή 7.27 %κ.β.) στο μίγμα, όπως στην περίπτωση του **πειράματος A2**. Αντιπροσωπευτικό βολταμμογράφημα του μίγματος $LiF-NdF_3$ παρουσιάζεται στο **Σχήμα 5.19**. Με τη συνήθη ταχύτητα σάρωσης δυναμικού ($100mV/s$), δεν παρατηρήθηκε καμία καθοδική κορυφή πριν από το όριο της αναγωγής των ιόντων Li^+ , Re_1 . Κατά την ανοδική σάρωση, αμέσως μετά την κορυφή της οξείδωσης των προϊόντων της αναγωγής Re_1 , Ox_1 (αντίδραση [5.7]), παρατηρήθηκε χαρακτηριστική οξεία κορυφή απογύμνωσης (stripping peak, **Παράγραφος 2.3.4**), Ox_{Nd} , η οποία υποδεικνύει ότι μέταλλο ανήχθη στην κάθοδο και στη συνέχεια οξειδώθηκε (60,61,73,79). Ελλείψει άλλης μεταλλικής φάσης, η κορυφή αυτή μπορεί να αποδοθεί σε σχηματισμό Nd στην κάθοδο και στη συνέχεια σε διάλυσή του στο τήγμα κατά την αντίδραση:

Επειδή η αναγωγή των ιόντων Nd^{3+} δεν ήταν εμφανής, η περιοχή πριν το καθοδικό όριο του ηλεκτρολύτη διερευνήθηκε με μικρότερες ταχύτητες σάρωσης του δυναμικού, όπως φαίνεται στα **Σχήματα 5.20** και **5.21**. Στο **Σχήμα 5.20**, με ταχύτητα σάρωσης 20mV/s, παρατηρήθηκε μια καθοδική κορυφή ασθενούς έντασης σε δυναμικό -1.875V ως προς υαλώδη άνθρακα, $R_{Nd^{3+}}$, η οποία έγινε εντονότερη σε μικρότερη ταχύτητα σάρωσης, 10mV/s, **Σχήμα 5.21**. Και τα δύο βολταμμογραφήματα περιέχουν περισσότερο «θόρυβο», δηλαδή διακυμάνσεις στις τιμές τάσης και έντασης οι οποίες οφείλονται στη μικρή ταχύτητα σάρωσης. Παρόμοια συμπεριφορά αλλά με λιγότερο εμφανή κορυφή $R_{Nd^{3+}}$ παρατηρήθηκε και κατά τη σάρωση της περιοχής με ταχύτητα 30mV/s. Ένα βολταμμογράφημα με ταχύτητα σάρωσης 50mV/s, **Σχήμα 5.22** (γραμμή σάρωσης 1), έδειξε επίσης ένα ασθενές καθοδικό κύμα πριν το καθοδικό όριο Re_1 . Η συμπεριφορά της κορυφής $R_{Nd^{3+}}$ δε μπόρεσε να παρατηρηθεί περαιτέρω ούτε και μετά από σάρωση με ταχύτητες δυναμικού 200 και 300 mV/s, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 5.23** (γραμμές σάρωσης 2 και 3). Ωστόσο, αν υποτεθεί ότι υπάρχει μόνο μία κορυφή πριν το καθοδικό όριο του ηλεκτρολύτη, έστω και όχι τόσο ευκρινής, τότε αυτή πρέπει να αποδοθεί σε αναγωγή των ιόντων νεοδυμίου μέσω ενός τρι-ηλεκτρονιακού βήματος σε νεοδύμιο μέταλλο:

Στη συνέχεια, το Nd ηλεκτροδιαλύεται κατά την αντίθετη (ανοδική) σάρωση του δυναμικού σύμφωνα με την αντίδραση [5.12].

Στο **Σχήμα 5.22** επίσης παρατηρείται ότι μεταξύ δύο συνεχών κύκλων με διαφορετική ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού (50 και 100mV/s), η κορυφή οξείδωσης του Nd, Ox_{Nd} , μετατοπίστηκε σε θετικότερες τιμές δυναμικού όταν η ταχύτητα σάρωσης αυξήθηκε, ενδεικτικό μιας μη αντιστρεπτής διεργασίας (57).

Σχήμα 5.19: Κυκλικό βολταμμογράφημα τήγματος LiF- 1mol% NdF₃ στους 900°C με ηλεκτρόδιο εργασίας από βολφράμιο. Τα ηλεκτρόδια αναφοράς και βοηθητικό ήταν από υαλώδη άνθρακα. Ταχύτητα σάρωσης δυναμικού, $\frac{dE}{dt}=100\text{ mV s}^{-1}$. Το βέλος υποδηλώνει την κατεύθυνση της σάρωσης. Re₁: αναγωγή Li⁺. Ox₁: οξείδωση προϊόντων Re₁. Η κορυφή Ox_{Nd} αποδίδεται σε ηλεκτροδιάλυση Nd.

Σχήμα 5.20: Κυκλικό βολταμμογράφημα τήγματος LiF- 1mol% NdF₃ στους 900°C με ηλεκτρόδιο εργασίας από βολφράμιο. Τα ηλεκτρόδια αναφοράς και βοηθητικό ήταν από υαλώδη άνθρακα. Ταχύτητα σάρωσης δυναμικού, $\frac{dE}{dt}=20 \text{ mV s}^{-1}$. Το βέλος υποδηλώνει την κατεύθυνση της σάρωσης. Re₁: αναγωγή Li⁺. Ox₁: οξείδωση προϊόντων Re₁. Ox_{Nd}: οξείδωση Nd. Εμφανίστηκε η ασθενής κορυφή Re_{Nd3+} η οποία αποδίδεται σε αναγωγή των ιόντων Nd.

Σχήμα 5.21: Κυκλικό βολταμμογράφημα τήγματος LiF- 1mol% NdF₃ στους 900°C με ηλεκτρόδιο εργασίας από βολφράμιο. Τα ηλεκτρόδια αναφοράς και βοηθητικό ήταν από υαλώδη άνθρακα. Ταχύτητα σάρωσης δυναμικού, $\frac{dE}{dt}=10 \text{ mV s}^{-1}$. Το βέλος υποδηλώνει την κατεύθυνση της σάρωσης. Re₁: αναγωγή Li⁺. Ox₁: οξείδωση προϊόντων Re₁. Ox_{Nd}: οξείδωση Nd. Η κορυφή Re_{Nd3+} εμφανίστηκε εντονότερη.

Σχήμα 5.22: Κυκλικά βολταμμογραφήματα τήγματος LiF- 1mol% NdF₃ στους 900°C με διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης, (1): 50 $mV s^{-1}$ και (2): 100 $mV s^{-1}$. Το ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν από βολφράμιο ενώ τα ηλεκτρόδια αναφοράς και βοηθητικό, από υαλώδη άνθρακα. Το βέλος υποδηλώνει την κατεύθυνση των σαρώσεων. Re₁: αναγωγή Li⁺. Ox₁: οξείδωση προϊόντων Re₁. Η κορυφή Ox_{Nd} (οξείδωση Nd) μετατοπίζεται σε θετικότερες τιμές του δυναμικού.

Σχήμα 5.23: Κυκλικά βολταμμογραφήματα τήγματος LiF- 1mol% NdF₃ στους 900°C με διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης, (1): 100 $mV s^{-1}$, (2): 200 $mV s^{-1}$ και (3): 300 $mV s^{-1}$. Το ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν από βολφράμιο ενώ τα ηλεκτρόδια αναφοράς και βοηθητικό, από υαλώδη άνθρακα. Η σάρωση του δυναμικού με μεγαλύτερες ταχύτητες, δε μπόρεσε να δώσει περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τη συμπεριφορά της κορυφής $Re_{Nd^{3+}}$.

Όταν πραγματοποιήθηκε σταδιακή σάρωση σε αρνητικότερες τιμές του δυναμικού, η χαρακτηριστική ανοδική κορυφή ηλεκτροδιάλυσης, Ox_{Nd} , απέκτησε μεγαλύτερη ένταση σε κάθε στάδιο αλλά διατήρησε την ίδια γωνία με την προηγούμενη κορυφή, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 5.24**. Καθώς η σάρωση γινόταν πλησιέστερα στην περιοχή εναπόθεσης Nd, περισσότερο Nd σχηματιζόταν το οποίο στη συνέχεια οξειδωνόταν δίνοντας μεγαλύτερη ανοδική κορυφή Ox_{Nd} .

Σχήμα 5.24: Κυκλικό βολταμμογράφημα τήγματος LiF- 1mol% NdF₃ στους 900°C με σταδιακή σάρωση σε περισσότερο αρνητικές τιμές δυναμικού. Το ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν από βολφράμιο. Τα ηλεκτρόδια αναφοράς και βοηθητικό ήταν από υαλώδη άνθρακα. Ταχύτητα σάρωσης δυναμικού, $\frac{dE}{dt}=100\text{ mV s}^{-1}$. Το βέλος υποδηλώνει την κατεύθυνση της σάρωσης. Re₁: αναγωγή Li⁺. Ox₁: οξείδωση προϊόντων Re₁. Η κορυφή Ox_{Nd} (οξείδωση Nd) αυξάνεται σε ένταση.

5.4.3 Πείραμα B3- Ηλεκτρολύτης LiF-Nd₂O₃

Nd₂O₃ σε συγκέντρωση 0.2 mol% προστέθηκε σε LiF και το μίγμα προτήχθηκε στους 900°C για 2 ημέρες. Στη συνέχεια, αφού το μίγμα θραύστηκε στον θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας, τοποθετήθηκε στο χωνευτήριο και στον φούρνο για ηλεκτροχημική μελέτη. Τα κυκλικά βολταμμογραφήματα του τήγματος LiF-Nd₂O₃ είχαν τη μορφή του **Σχήματος 5.25**. Και σε αυτή την περίπτωση παρέμεινε αδιάλυτο

Nd₂O₃ μετά το τέλος του πειράματος. Στην πραγματικότητα, είχε διαλυθεί μικρότερη ποσότητα από 0.2 mol%.

Σχήμα 5.25: Κυκλικό βολταμμογράφημα τήγματος LiF-<0.2mol% Nd₂O₃ στους 900°C με ηλεκτρόδιο εργασίας από βολφράμιο. Τα ηλεκτρόδια αναφοράς και βοηθητικό ήταν από υαλώδη άνθρακα. Ταχύτητα σάρωσης δυναμικού, $\frac{dE}{dt}=100 \text{ mV s}^{-1}$. Το βέλος υποδηλώνει την κατεύθυνση της σάρωσης. Εμφανίστηκαν τέσσερις καθοδικές κορυφές πριν την αναγωγή των Li⁺: Re₁, Re₂, Re₃ και Re₄.

Κατά την καθοδική σάρωση, παρατηρήθηκαν τέσσερα νέα κύματα αναγωγής, Re₁, Re₂, Re₃ και Re₄, πριν το καθοδικό όριο της αναγωγής των Li⁺, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 5.25**. Όταν η σάρωση έγινε σε επαναλαμβανόμενους κύκλους, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 5.26**, η κορυφή Re₃ εξαφανίστηκε. Ένα συνεχές κυκλικό βολταμμογράφημα μέχρι το δυναμικό στο οποίο εμφανίστηκε η κορυφή Re₂ φαίνεται

στο **Σχήμα 5.27**. Οι νέες καθοδικές κορυφές έχουν «ήπια» μορφή (δεν είναι οξείες κορυφές) η οποία είναι χαρακτηριστική της δημιουργίας ενός κράματος ή μιας ενδιάμεσης μεταλλικής ένωσης (intermetallic compound) μεταξύ των προϊόντων μιας αναγωγής με το υλικό του ηλεκτροδίου (90). Είναι επίσης πιθανόν να οφείλονται σε διαδοχικές αναγωγές των σχηματιζόμενων οξυφθοριούχων συμπλόκων.

Σχήμα 5.26: Επαναλαμβανόμενα κυκλικά βολταμμογραφήματα τήγματος $\text{LiF-} < 0.2 \text{ mol\% Nd}_2\text{O}_3$ στους 900°C με ηλεκτρόδιο εργασίας από βολφράμιο. Τα ηλεκτρόδια αναφοράς και βοηθητικό ήταν από υαλώδη άνθρακα. Ταχύτητα σάρωσης δυναμικού, $\frac{dE}{dt} = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Το βέλος υποδηλώνει την κατεύθυνση της σάρωσης. Ύστερα από συνεχείς κύκλους, η κορυφή Re_3 εξαφανίζεται. Παραμένουν τα οξειδοαναγωγικά ζεύγη Re_2/Ox_2 , Re_4/Ox_4 και η κορυφή R_1 .

Σχήμα 5.27: Επαναλαμβανόμενα κυκλικά βολταμμογραφήματα τήγματος LiF- $<0.2\text{mol}\%$ Nd_2O_3 στους 900°C μέχρι την καθοδική κορυφή Re_2 . (Η Ox_2 είναι η αντίστοιχη ανοδική της κορυφή). Το ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν από βολφράμιο. Τα ηλεκτρόδια αναφοράς και βοηθητικό ήταν από υαλώδη άνθρακα. Ταχύτητα σάρωσης δυναμικού, $\frac{dE}{dt}=100 \text{ mV s}^{-1}$. Το βέλος υποδηλώνει την κατεύθυνση της σάρωσης.

Κατά την ανοδική σάρωση του ηλεκτρολύτη LiF- Nd_2O_3 δεν εμφανίστηκε καμία οξεία κορυφή, ενδεικτική της οξειδωσης ενός εναποτιθέμενου μετάλλου στο ηλεκτρόδιο εργασίας (60,61,73,79). Το βολφράμιο είναι ένα από τα πιο σύνθετα στοιχεία μετάπτωσης διαθέτοντας πολλές οξειδωτικές βαθμίδες (91) και, επιπλέον, οξειδώνεται εύκολα κατά την παρουσία ατμόσφαιρας οξειδίων. Είναι πιθανόν οι παραπάνω καθοδικές κορυφές να οφείλονται στην αλληλεπίδραση του βολφραμίου με τα σχηματιζόμενα οξυφθοριούχα ανιόντα (**Παράγραφος 4.8**). Επειδή δεν εμφανίστηκε καμία οξεία κορυφή κατά την ανοδική σάρωση όπως στην περίπτωση του προστιθέμενου NdF_3 στο LiF (**πείραμα B2**), μπορεί να υποτεθεί ότι δεν είναι δυνατόν να σχηματιστεί νεοδύμιο σε μεταλλική μορφή κατά την παρουσία Nd_2O_3 σε

τήγμα LiF. Η βιβλιογραφία δεν έχει αποδείξει κάτι τέτοιο μέχρι σήμερα, αντίθετα, έχει παρατηρηθεί ότι Nd μέταλλο μπορεί να σχηματιστεί από ηλεκτρόλυση τηγμάτων LiF-NdF₃ (24,92) καθώς και τηγμάτων LiF-NdF₃-Nd₂O₃ (72,93,94).

Όταν τα κυκλικά βολταμμογραφήματα πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης, **Σχήμα 5.28**, παρατηρήθηκε μετατόπιση των καθοδικών κορυφών σε αρνητικότερες τιμές δυναμικού καθώς και ανάλογη μετατόπιση των ανοδικών κορυφών σε θετικότερες τιμές δυναμικού. Η συμπεριφορά αυτή είναι ενδεικτική των μη αντιστρεπτών διεργασιών (57).

Σχήμα 5.28: Κυκλικά βολταμμογραφήματα LiF- <0.5mol% Nd₂O₃ στους 900°C με διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης δυναμικού: (1): 20 $mV s^{-1}$, (2): 50 $mV s^{-1}$, (3): 100 $mV s^{-1}$, (4): 150 $mV s^{-1}$, (5): 200 $mV s^{-1}$. Το ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν από βολφράμιο ενώ τα ηλεκτρόδια αναφοράς και βοηθητικό, από υαλώδη άνθρακα. Το βέλος υποδηλώνει την κατεύθυνση των σαρώσεων. Οι οξειδοαναγωγικές κορυφές μετατοπίζονται κατά τη μεταβολή της ταχύτητας σάρωσης του δυναμικού.

5.4.4 Πείραμα B4- Ηλεκτρολύτης LiF-NdF₃-Nd₂O₃

Ευτηκτική LiF και NdF₃ (77-23 mol% αντίστοιχα ή 30-70 %κ.β. (76)), αναμίχθηκε και προστέθηκε Nd₂O₃ (0.2 mol %). Το μίγμα τοποθετήθηκε στο χωνευτήριο από την αρχή του πειράματος. Αντιπροσωπευτικό βολταμμογράφημα παρουσιάζεται στο **Σχήμα 5.29**. Κατά την σάρωση σε αρνητικά δυναμικά δεν παρατηρήθηκε καμία καθοδική κορυφή πριν το όριο της αναγωγής των ιόντων Li⁺, Re₁.

Σχήμα 5.29: Κυκλικό βολταμμογράφημα τήγματος 77mol% LiF-23mol% NdF₃-<0.2mol% Nd₂O₃ στους 900°C με ηλεκτρόδιο εργασίας από βολφράμιο. Τα ηλεκτρόδια αναφοράς και βοηθητικό ήταν από υαλώδη άνθρακα. Ταχύτητα σάρωσης δυναμικού, $\frac{dE}{dt}=100 \text{ mV s}^{-1}$. Το βέλος υποδηλώνει την κατεύθυνση των σαρώσεων. Re₁: αναγωγή Li⁺. Re₂/Ox₂: οξειδοαναγωγικό ζεύγος W. Η κορυφή Ox_{Nd} αποδίδεται σε οξείδωση του Nd.

Κατά την ανοδική κατεύθυνση σάρωσης παρουσιάστηκε η χαρακτηριστική οξεία κορυφή Ox_{Nd} η οποία είχε παρατηρηθεί και στο **πείραμα B2**. Η κορυφή αυτή αποδόθηκε σε οξείδωση Nd το οποίο είχε σχηματιστεί στην κάθοδο μέσω της αντίδρασης [5.13], **Παράγραφος 5.4.2**. Στο **Σχήμα 5.29** διακρίνεται το ανοδικό όριο της οξείδωσης του βολφραμίου Ox_2 , αντίδραση [5.10], ενώ στα -0.15V ως προς υαλώδη άνθρακα παρατηρείται η καθοδική κορυφή αναγωγής των ιόντων βολφραμίου Re_2 , αντίδραση [5.11]. Η ανοδική κορυφή περίπου στα -1V ως προς υαλώδη άνθρακα, πιθανώς οφείλεται σε επιφανειακές ακαθαρσίες του ηλεκτροδίου εργασίας.

Κατά τη μελέτη του συστήματος με ηλεκτρόδιο εργασίας από βολφράμιο, παρατηρήθηκαν οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις μερικές από τις οποίες εξαφανίστηκαν μετά από επαναλαμβανόμενες σαρώσεις του δυναμικού ($LiF-Nd_2O_3$). Χαρακτηριστικές κορυφές οξείδωσης ενός μετάλλου παρατηρήθηκαν όμως μόνο στα τήγματα $LiF-NdF_3$ και $LiF-NdF_3-Nd_2O_3$. Με βάση τα ηλεκτροχημικά δεδομένα αυτού του κεφαλαίου, προτείνεται ένας μηχανισμός για την ηλεκτροαπόθεση του Nd ενώ δίνεται μία εξήγηση για το ρόλο του Nd_2O_3 στο τήγμα.

5.5 Προτεινόμενος μηχανισμός ηλεκτροχημικής εναπόθεσης Nd

Στις προηγούμενες παραγράφους παρατηρήθηκε ότι μόνο κατά την παρουσία NdF_3 υπήρξε ένδειξη ότι εναποτέθηκε Nd στην κάθοδο σύμφωνα με την αντίδραση [5.13]. Επίσης, κατά την ανοδική μελέτη τήγματος $LiF-Nd_2O_3$, **Παράγραφος 5.3.3**, **Σχήμα 5.17**, παρατηρήθηκε ότι η έκλυση CO_2/CO προηγήθηκε της έκλυσης ενώσεων φθοριούχου άνθρακα. Ποιος είναι όμως ο ρόλος του Nd_2O_3 και γιατί αυτό να προστεθεί στο τήγμα $LiF-NdF_3$; Οι Kaneko et al (82) ανέφεραν ότι οξυγόνο παραγόταν στην άνοδο (βοηθητικό ηλεκτρόδιο) κατά τη διάρκεια της ηλεκτρολυτικής παραγωγής Nd σε τήγμα φθοριδίων με παρουσία Nd_2O_3 . Οι Morrice et al (19,26) παρατήρησαν ότι μετά από 1 ώρα ηλεκτρόλυσης τήγματος $LiF-NdF_3-Nd_2O_3$ (απόδοση ρεύματος 78%), η ανάλυση της ατμόσφαιρας του πειράματος έδωσε CO , CO_2 αλλά και CF_4 . Επισήμαναν ότι η παρουσία CF_4 υποδείκνυε ότι είχε συμβεί και ηλεκτρόλυση NdF_3 ή LiF . Αντίθετα, οι Tamamura et al (16) υποστήριξαν ότι Nd μπόρεσε να παραχθεί σε τήγμα $LiF-NdF_3-Nd_2O_3$ με πρώτη ύλη το NdF_3 και όχι το Nd_2O_3 . Οι ερευνητές παρατήρησαν ότι παράχθηκε περισσότερο Nd από την

ποσότητα η οποία αναμενόταν να παραχθεί αν μόνο το Nd_2O_3 ήταν η πρώτη ύλη για την παραγωγή του Nd. Η απόδοση ρεύματος ήταν 85% αλλά σύμφωνα με τους ερευνητές πιστοποιήθηκε ότι στην άνοδο είχαν παραχθεί ενώσεις φθοριούχου άνθρακα.

Όπως αναφέρθηκε στην **Παράγραφο 4.8**, ένα τήγμα $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ αποτελείται από ιόντα Li^+ , F^- , NdF_6^{3-} και NdOF_5^{4-} . Τα σύμπλοκα NdF_6^{3-} μπορούν να αναχθούν στην κάθοδο ενώ τα NdOF_5^{4-} να οξειδωθούν στην άνοδο σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

- ηλεκτρόδιο εργασίας (κάθοδος):

- βοηθητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος):

- συνολικά:

Τα ιόντα φθορίου βρίσκονται σε περίσσεια λόγω της σύστασης του ηλεκτρολύτη σε LiF και NdF_3 και μπορούν να αντιδράσουν με τα σύμπλοκα NdOF_5^{4-} για τον εκ νέου σχηματισμό συμπλόκων NdF_6^{3-} , αντίδραση [5.15] ή [5.16]. Το NdF_6^{3-} καταναλώνεται για την παραγωγή νεοδυμίου αλλά μπορεί να ανακτηθεί μέσω των αντιδράσεων [5.15] ή [5.16]. Με αυτόν τον τρόπο, τα σύμπλοκα NdOF_5^{4-} είναι εκείνα τα οποία ουσιαστικά καταναλώνονται για την παραγωγή του νεοδυμίου και όχι τα NdF_6^{3-} . Η εφαρμογή του παραπάνω μηχανισμού προϋποθέτει τη λειτουργία του ηλεκτροχημικού κελιού σε εφαρμοζόμενα δυναμικά μικρότερα (θετικότερα) από το καθοδικό όριο του ηλεκτρολύτη αλλά ίσα ή μεγαλύτερα από το δυναμικό διάσπασης

του NdF_6^{3-} . Σε αντίθετη περίπτωση, αντί για τα ιόντα $NdOF_5^{4-}$, θα καταναλωθούν στην άνοδο τα NdF_6^{3-} σχηματίζοντας ενώσεις φθοριούχου άνθρακα, CF_4 , ή/και C_2F_6 .

5.6 Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Παρόλο που δε μπορεί να υπάρξει άμεση σύγκριση των αποτελεσμάτων με αυτά της βιβλιογραφίας λόγω της διαφορετικότητας των ηλεκτρολυτών και των ηλεκτροδίων εργασίας, προκύπτουν ομοιότητες εν μέρει ως προς τη μονοβηματική διεργασία εναπόθεσης του Nd. Επιπλέον, κατά την εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκε υαλώδης άνθρακας ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, μία μη σταθερή αναφορά μετρήσεων. Ωστόσο, δεν παρατηρήθηκαν μεγάλες διαφορές ως προς τη συνοχή κατά τη λήψη επαναλαμβανόμενων κυκλικών βολταμμογραφημάτων.

Ένα άλλο συμπέρασμα το οποίο προκύπτει από αυτό το πειραματικό μέρος της εργασίας, είναι ότι, αν εφαρμοστεί το κατάλληλο δυναμικό, άμεσα ή έμμεσα μέσω ρύθμισης της έντασης ρεύματος, τότε μπορεί να επιτευχθεί κατανάλωση μόνο του Nd_2O_3 και όχι του NdF_3 και συνεπώς έκλυση μόνο CO_2 ή/και CO . Τότε, θα έχει επιτευχθεί η χρησιμοποίηση ενός φθηνότερου υλικού (Nd_2O_3) ως πρώτη ύλη για την παραγωγή νεοδυμίου και δε θα επιβαρύνεται το περιβάλλον από έκλυση ενώσεων φθοριούχου άνθρακα. Οι συνθήκες εφαρμοζόμενης έντασης και το δυναμικό μιας αποδοτικής και απαλλαγμένης από ενώσεις φθοριούχου άνθρακα διεργασίας εξετάζονται αναλυτικότερα στο επόμενο κεφάλαιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΤΗΓΜΑΤΩΝ ΦΘΟΡΙΟΥΧΩΝ ΑΛΑΤΩΝ ΝΕΟΔΥΜΙΟΥ

*Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν και θα σχολιαστούν τα αποτελέσματα των πειραμάτων της ηλεκτρόλυσης του οξειδίου του νεοδυμίου σε μίγμα φθοριούχων αλάτων. Θα εξεταστεί πως επηρεάζει η ποσότητα του οξειδίου του νεοδυμίου τη διεργασία της ηλεκτρόλυσης. Θα μελετηθεί η υπέρταση ανόδου, ένας σημαντικός παράγοντας ο οποίος επηρεάζει την ενεργειακή απαίτηση της διεργασίας. Η πειραματική διάταξη και η πειραματική διεργασία περιγράφονται στην **Παράγραφο 3.4**. Πριν από την ανάλυση των αποτελεσμάτων, θα παρουσιαστούν οι μελέτες ερευνητών οι οποίοι ασχολήθηκαν με την ηλεκτρολυτική παραγωγή νεοδυμίου μέσω της ηλεκτρόλυσης οξειδίου του νεοδυμίου.*

6.1 Βιβλιογραφική ανασκόπηση για την ηλεκτρόλυση οξειδίου του νεοδυμίου

Η διαδικασία ηλεκτρόλυσης του οξειδίου του νεοδυμίου μπορεί να συσχετιστεί με τη διεργασία παραγωγής αλουμινίου από οξείδιο του αλουμινίου (αλουμίνα), **Παράρτημα Β**. Παρόλη τη χημική συγγένεια των δύο διεργασιών, έχουν παρατηρηθεί σημαντικές διαφορές οι οποίες αναφέρονται στη συνέχεια (41):

- Η διαλυτότητα της αλουμίνας στο τήγμα κρυολίθου είναι περίπου 10% κ.β., ενώ σύμφωνα με αυτή τη διδακτορική διατριβή, η διαλυτότητα του οξειδίου του νεοδυμίου σε διάφορα τήγματα φθοριούχων αλάτων κυμαίνεται μεταξύ 0.5-1.6 % κ.β., **Παράγραφος 4.5**. Η διαφορά γίνεται ακόμα σημαντικότερη αν συγκριθούν οι περιεκτικότητες σε οξυγόνο των Al_2O_3 και Nd_2O_3 οι οποίες είναι αντίστοιχα 47 και 14% κ.β. Λόγω της εντονότερης συσσώρευσης αδιάλυτης μάζας οξειδίου στην περίπτωση της ηλεκτρόλυσης οξειδίου του νεοδυμίου, απαιτείται ενίσχυση της διαλυτότητάς του στο τήγμα.

- Το φαινόμενο επανοξείδωσης του παραγόμενου μετάλλου παρουσιάστηκε εντονότερο στην περίπτωση της ηλεκτρολυτικής παραγωγής Nd και συνδυάστηκε άμεσα με τη συγκέντρωση του οξειδίου του νεοδυμίου. Παρατηρήθηκε ότι υψηλές περιεκτικότητες οξειδίου του νεοδυμίου στο τήγμα ευνοούσαν την αντίδραση του παραγόμενου Nd με το εκλυόμενο CO_2 στην περιοχή της ανόδου. Το αποτέλεσμα ήταν ο σχηματισμός ενός στρώματος «λάσπης» πάνω στην ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια της καθόδου και στην επιφάνεια του παραγόμενου μετάλλου στο κάτω μέρος του κελιού. Στην περίπτωση της ηλεκτρολυτικής παραγωγής αλουμινίου, η αύξηση της συγκέντρωσης της αλουμίνας δρα ευεργετικά αφού έχουν παρατηρηθεί υψηλότερες αποδόσεις ρεύματος.

- Το ανοδικό φαινόμενο έχει παρατηρηθεί και στην περίπτωση της ηλεκτρόλυσης του οξειδίου του νεοδυμίου. Σε χαμηλότερη θερμοκρασία (925°C) παρατηρήθηκε ωστόσο ένα μερικό ανοδικό φαινόμενο, **Σχήμα 6.1**, όπου με αύξηση της τάσης, το ρεύμα μειώθηκε έως 10A, κατόπιν αυξήθηκε και, τέλος, σε υψηλότερη τάση, μηδενίστηκε. Έκλυση ενώσεων φθοριούχου άνθρακα παρατηρήθηκαν κατά τη δεύτερη ανοδική πορεία του ρεύματος. Σε υψηλότερη θερμοκρασία (1020°C) παρατηρήθηκε έκλυση CF_4 και μηδενισμός του ρεύματος σε μικρότερες τιμές δυναμικού (**Σχήμα 6.1**).

Σχήμα 6.1: Κορυφές τάσης και έντασης ρεύματος για την ηλεκτρόλυση του οξειδίου του νεοδυμίου σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες. Στους 925°C παρατηρείται μερικό ανοδικό φαινόμενο (41).

- Σε αντίθεση με τη διεργασία ηλεκτρόλυσης της αλουμίνας όπου σε υψηλές τιμές δυναμικού παρατηρείται κυρίως έκλυση CF_4 , στην ηλεκτρόλυση του οξειδίου του νεοδυμίου παρατηρήθηκε ότι σε υψηλές τιμές δυναμικού υπερίσχυσε η ένωση C_2F_6 όπως φαίνεται στο **Σχήμα 6.1**. Γενικότερα, η τάση έκλυσης PFC's ενώσεων (CF_4 και C_2F_6), παρουσιάστηκε εντονότερη στην ηλεκτρόλυση του οξειδίου του νεοδυμίου.

6.1.1 Σύσταση αερίων της ανόδου

Οι πρώτες επιτυχείς έρευνες παραγωγής νεοδυμίου με ηλεκτρόλυση οξειδίου του νεοδυμίου (**Παράγραφος 1.5.4**) ανέφεραν την παρουσία CF_4 στα δείγματα αερίων της ανόδου. Μετά από 1 ώρα ηλεκτρόλυσης τήγματος LiF με 90, 80 ή 74 %κ.β. NdF_3 και Nd_2O_3 , μετρήθηκαν, εκτός από He το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως αδρανές αέριο, 7% CO , 3% CO_2 και 0.5% CF_4 (26). Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης τήγματος LiF με 50mol% NdF_3 και Nd_2O_3 , παρατηρήθηκαν CO/CO_2 και ίχνη CF_4 . Είναι πιθανόν η ένωση C_2F_6 να μην είχε ανιχνευθεί τότε. Νεότερες έρευνες (95) παρατήρησαν ποσοστό 12% σε CF_4 στα αέρια της ανόδου. Αν υποτεθεί ότι η περιεκτικότητα των PFC's στα εκλύόμενα αέρια (off-gases) είναι 20%, τότε μία

ετήσια παραγωγή 1000 τόνων νεοδυμίου με απόδοση ρεύματος 75%, θα παράγει PFC's τα οποία αντιστοιχούν σε 120 τόνους CF_4 . Η ποσότητα αυτή μπορεί να θεωρηθεί πολύ μεγάλη αν συγκριθεί με την αντίστοιχη ποσότητα εκλυόμενου CF_4 κατά την λειτουργία ενός τυπικού εργοστασίου αλουμινίου το οποίο παράγει 250000 τόνους αλουμινίου ετησίως και εκλύει 180 τόνους CF_4 (25). Για πρακτικούς λόγους, η μεγάλη εκλυόμενη ποσότητα των εν δυνάμει αερίων θερμοκηπίου δε μπορεί να περιοριστεί μέσα στο κελί ηλεκτρόλυσης και να εξουδετερωθεί με ανάλογη μέθοδο. Εναλλακτική αντιμετώπιση του προβλήματος είναι η αποφυγή έκλυσης των PFC's εφαρμόζοντας χαμηλό δυναμικό ηλεκτρόλυσης. Κατά την ηλεκτρόλυση συνεχώς προστιθέμενου $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ σε τήγμα 50% κ.β. NdF_3 , 20% κ.β. LiF και 30% κ.β. CaF_2 στους 1040°C , παρατηρήθηκαν μόνο CO και CO_2 στα ανοδικά αέρια υπό τάση 3.5V (Σχήμα 6.2) (25,41). Σε υψηλότερα δυναμικά εμφανίστηκαν αυξανόμενες συγκεντρώσεις PFC's. Η ηλεκτρόλυση διήρκεσε 96 ώρες και ουσιαστικά παράχθηκε κράμα Nd-Fe αφού η κάθοδος ήταν από σίδηρο ο οποίος αντικαθίστατο ανά 12 ώρες.

Σχήμα 6.2: Περιεκτικότητα % κ.β. των ανοδικών αερίων σε ηλεκτρόλυση οξειδίου του νεοδυμίου με ανόδους από άνθρακα (41).

6.1.2 Ηλεκτρόλυση Nd_2O_3 - Παρατηρήσεις και προβλήματα

Οι Dysinger et al. (37) παρήγαγαν νεοδύμιο 99.8% καθαρότητας (**Παράγραφος 1.5.4**) και ανέλυσαν λεπτομερώς μερικούς από τους παράγοντες οι οποίοι επιδράσανε στη διεργασία ηλεκτρόλυσης οξειδίου του νεοδυμίου καθώς και τα προβλήματα τα οποία εμφανίστηκαν. Στη συνέχεια, περιγράφονται οι παρατηρήσεις τους (37):

- Τμηματική τροφοδοσία οξειδίου (batch feeding)

Η επίδραση του ρυθμού προσθήκης Nd_2O_3 στην κρίσιμη πυκνότητα ανοδικού ρεύματος (**Παράγραφος 2.4.4**) παρουσιάζεται στο **Σχήμα 6.3**.

Σχήμα 6.3: Πειραματική και θεωρητική (άνω γραμμή) πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει του ρυθμού τροφοδοσίας Nd_2O_3 κατά τη διάρκεια τμηματικής τροφοδοσίας του κελιού σε οξείδιο (37).

Η χαμηλότερη ευθεία αντιπροσωπεύει τις πειραματικές μετρήσεις ενώ η ανώτερη, τις θεωρητικές οι οποίες υπολογίστηκαν με την υπόθεση της κατανάλωσης όλου του οξειδίου υπό απόδοση ρεύματος 100%. Για παράδειγμα, μετά από προσθήκη 6.5g $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{min}$, παράγονται $\frac{6.5}{336.48} \cdot 2 \cdot 144.24 = 5.57$ g Nd/min.

Σύμφωνα με τις εξισώσεις [2.68] και [2.69]:

$$I = \frac{P}{K_{Nd} \cdot t} = 186.3 \text{ A}$$

όπου $K_{Nd} = 1.794 \text{ g Nd/A}\cdot\text{h}$. Οι ερευνητές αναφέρουν ότι η επιφάνεια της ανόδου ήταν 91.2 cm^2 . Η υπολογιζόμενη πυκνότητα ρεύματος για το παραπάνω παράδειγμα είναι περίπου 2 A/cm^2 , όπως φαίνεται στη θεωρητική ευθεία του **Σχήματος 6.3**. Παρατηρήθηκε ότι η μέγιστη πειραματική κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος ήταν περίπου 0.6 A/cm^2 ενώ για προσθήκη μεγαλύτερη των $0.75 \text{ g Nd}_2\text{O}_3/\text{min}$, η θεωρητική και η πειραματική τιμή της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος άρχισαν να αποκλίνουν υποδηλώνοντας την αρχή συσσώρευσης αδιάλυτου οξειδίου στο κάτω μέρος του κελιού. Το «βαρύ» οξείδιο άρχιζε να επικάθεται στον πυθμένα του κελιού και η διάλυσή του στη συνέχεια ήταν πολύ αργή έως αδύνατη. Οι ερευνητές υποστήριξαν ότι η μακράς διάρκειας λειτουργία του κελιού μπορεί να είναι εφικτή με τον περιορισμό της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος στην περιοχή των $0.1\text{-}0.15 \text{ A/cm}^2$. Ωστόσο, η τιμή αυτή είναι πολύ χαμηλή για μια βιομηχανική παραγωγή.

Στο **Σχήμα 6.4** παρουσιάζονται η θεωρητική και η πραγματική συνολική ηλεκτρόλυση σε $\text{A}\cdot\text{h}$ ως συνάρτηση της συνολικής προστιθέμενης ποσότητας οξειδίου.

Σχήμα 6.4: Πειραματική και θεωρητική (άνω γραμμή) συνολική ηλεκτρόλυση σε $\text{A}\cdot\text{h}$ συναρτήσει της συσσώρευσης Nd_2O_3 κατά τη διάρκεια τμηματικής τροφοδοσίας του κελιού σε οξείδιο (37).

Οι ερευνητές ανέφεραν ότι χρησιμοποίησαν συνολικά 354g Nd_2O_3 . Αν χρησιμοποιούταν όλη η ποσότητα του οξειδίου, θα παράγονταν 303g Nd και σύμφωνα με την εξίσωση [2.68] η ηλεκτρόλυση θα ήταν 169A·h. Ωστόσο, η πραγματική απόδοση ρεύματος ήταν 52.7% και μόνο το 38.6% του οξειδίου χρησιμοποιήθηκε. Έτσι, η πραγματική ηλεκτρόλυση έγινε υπό 124 A·h όπως φαίνεται στο **Σχήμα 6.4**. Από περίπου 90 έως 124A·h, όπως φαίνεται στο τέλος της πειραματικής γραμμής του **Σχήματος 6.4**, η ηλεκτρόλυση συνεχίστηκε χωρίς περαιτέρω προσθήκη οξειδίου. Η λειτουργία του κελιού κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου ήταν ασταθής και η μέγιστη κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος μειωνόταν συνεχώς καθώς το διαθέσιμο οξείδιο στο κελί καταναλωνόταν. Σε πυκνότητες ρεύματος μεγαλύτερες των 0.3 A/cm^2 παρουσιάστηκε το ανοδικό φαινόμενο.

- Συνεχής τροφοδοσία οξειδίου

Οι ερευνητές παρατήρησαν ότι η συνεχής προσθήκη οξειδίου υπό ελεγχόμενο ρυθμό βελτίωσε τις συνθήκες λειτουργίας του κελιού. Η απόδοση ρεύματος και η μέγιστη κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος αυξήθηκαν. Η θεωρητική πυκνότητα ρεύματος (υποθέτοντας 100% απόδοση ρεύματος και χρήση οξειδίου) υπολογίστηκε για ρυθμούς προσθήκης οξειδίου 0.5 έως $1.6 \text{ g Nd}_2\text{O}_3/\text{min}$. Η πειραματική μέγιστη κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος κυμάνθηκε μεταξύ 0.27 έως 1 A/cm^2 όπως φαίνεται στο **Σχήμα 6.5**. Η συνεχής γραμμή είναι η θεωρητική πυκνότητα ρεύματος ενώ τα σημεία αντιπροσωπεύουν τις πειραματικές μετρήσεις. Υπήρξε σχεδόν πλήρης συμφωνία μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών μετρήσεων. Στη βιομηχανική παραγωγή αλουμινίου, η μέγιστη κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος κυμαίνεται γύρω στο 1 A/cm^2 και θεωρείται ευνοϊκή, από πλευράς απόδοσης, για τη διεργασία.

Σε μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας ρεύματος παρουσιάστηκε το ανοδικό φαινόμενο. Επίσης, διακοπή ή μείωση του ρυθμού παροχής οξειδίου χωρίς τη μείωση του δυναμικού λειτουργίας του κελιού, κατέληγε σε εμφάνιση του ανοδικού φαινομένου μετά από 1 έως 2 λεπτά.

Κατά τη διάρκεια της συνεχούς τροφοδοσίας, το οξείδιο εισαγόταν με μικρότερο ρυθμό από εκείνον ο οποίος χρησιμοποιήθηκε στην τροφοδοσία οξειδίου κατά διαστήματα. Ο ρυθμός της συνεχούς προσθήκης οξειδίου ήταν μικρότερος από το ρυθμό συσσώρευσης αδιάλυτου οξειδίου. Η σταθερή και ομαλή εισαγωγή οξειδίου ευνοούσε την καλύτερη επαφή μεταξύ οξειδίου και ηλεκτρολύτη βελτιώνοντας τη

διαλυτότητα του οξειδίου. Ωστόσο, μια μικρή συσσώρευση αδιάλυτου οξειδίου παρατηρήθηκε και στη συνεχόμενη τροφοδοσία. Είναι γνωστό ότι μακράς διάρκειας ηλεκτρόλυση σε βιομηχανική κλίμακα δεν είναι εφικτή όταν υπάρχει αδιάλυτο συσσωρευμένο οξύδιο.

Σχήμα 6.5: Πειραματική και θεωρητική (συνεχής γραμμή) πυκνότητα ρεύματος κατά τη διάρκεια συνεχούς τροφοδοσίας οξειδίου (37).

Οι ερευνητές αναφέρουν ότι πραγματοποιήθηκε μια προσπάθεια προθέρμανσης του οξειδίου πριν από την εισαγωγή του στο τήγμα. Ωστόσο, το θερμαινόμενο οξύδιο απέκτησε «κολλώδη» (gummy) μορφή και δεν ήταν εφικτή η περαιτέρω εισαγωγή του στο τήγμα. Οι ερευνητές θεώρησαν ότι ένα βιομηχανικό κελί θα μπορούσε να σχεδιαστεί έτσι ώστε να φέρει έναν προθάλαμο διάλυσης του οξειδίου στον οποίο το οξύδιο θα διαλυόταν σε ανάλογο ηλεκτρολύτη πριν την εισαγωγή του στο τήγμα.

- Ηλεκτρόλυση φθοριούχων αλάτων

Οι ερευνητές ηλεκτρόλυσαν τήγμα 20 mol% NdF_3 και 80 mol% LiF αλλά δεν παράχθηκε μέταλλο με συνεκτικότητα (coalesced). Διαπίστωσαν ότι κονιώδες Nd μέταλλο ήταν διεσπαρμένο στο τήγμα υποδεικνύοντας υψηλή διαλυτότητα του μετάλλου στο τήγμα. Μια σειρά πειραμάτων με 5 mol% NdF_3 και 95 mol% LiF με κρίσιμη ανοδική πυκνότητα ρεύματος ίση με 0.1 A/cm^2 , είχε ως αποτέλεσμα την

παραγωγή μετάλλου με απόδοση ρεύματος 33%. Σε υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος παρουσιαζόταν το ανοδικό φαινόμενο το οποίο περιγράφηκε από τους ερευνητές με την απλοποιημένη αντίδραση:

Όπως και στην ηλεκτρόλυση της αλουμίνας, το σχηματιζόμενο CF_4 δημιουργεί ένα μονωτικό στρώμα γύρω από την άνοδο. Η άνοδος παύει να διαβρέχεται από τον ηλεκτρολύτη και το ρεύμα μηδενίζεται απότομα. Κοντά στην περιοχή της ανόδου έχει επίσης παρατηρηθεί αύξηση της θερμοκρασίας (38). Μετά την εμφάνιση του ανοδικού φαινομένου, έπρεπε να μειωθεί το εφαρμοζόμενο δυναμικό σε χαμηλότερη τιμή από αυτή της εναπόθεσης Nd για να συνεχιστεί ομαλά η ηλεκτρόλυση.

Μετά από ανάλυση των εκλυόμενων αερίων στην περιοχή της ανόδου κατά την ηλεκτρόλυση της αλουμίνας, προτάθηκαν οι παρακάτω αντιδράσεις οι οποίες ισχύουν πιθανώς κατά την έναρξη του ανοδικού φαινομένου (38):

Το ότι δεν ανιχνεύτηκε αέριο F_2 κατά την ανάλυση των δειγμάτων σε θερμοκρασία δωματίου, δεν αποκλείει την ύπαρξη σημαντικής ποσότητας εκλυόμενου F_2 στους 1000°C . Η ανάλυση των αερίων της ανόδου γινόταν σε θερμοκρασία δωματίου, όπου η σύσταση ισορροπίας του αερίου μίγματος διέφερε από την αντίστοιχη σύσταση κατά την εμφάνιση του ανοδικού φαινομένου, σε υψηλή θερμοκρασία.

- Απόδοση ρεύματος

Οι ερευνητές έκριναν ότι διάφοροι πιθανοί λόγοι μπορεί να συμβάλλουν στη μείωση της απόδοσης ρεύματος της διεργασίας οι οποίοι αναλύονται στη συνέχεια:

1) Αντίδραση παραγόμενου Nd:

Η απόσταση ανόδου και καθόδου είναι καταλυτική για την απόδοση ρεύματος επειδή το παραγόμενο Nd μπορεί να αντιδράσει ευκολότερα με το CO_2 της ανόδου αν η ζώνη ηλεκτρολυτικής παραγωγής μετάλλου βρίσκεται κοντά στην περιοχή εξέλιξης των φυσαλίδων της ανόδου. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 6.6**, η απόδοση ρεύματος

βελτιώθηκε όταν η απόσταση ανόδων-καθόδου αυξήθηκε από 0.625 έως 1.25 ίντσες, ενώ από 1.25 έως 2 ίντσες παρατηρήθηκε ελάχιστη βελτίωση. Οι πιθανές αντιδράσεις είναι οι παρακάτω:

Σχήμα 6.7: Απόδοση ρεύματος συναρτήσει της απόστασης μεταξύ ανόδων και καθόδου (37).

Αναλύσεις περίθλασης ακτίνων X (X-ray diffraction) στερεοποιημένων δειγμάτων ηλεκτρολύτη έδειξαν μόνο την ύπαρξη NdOF και όχι άλλη ένωση η οποία περιείχε οξυγόνο. Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει ότι περισσότερο πιθανή είναι η αντίδραση [6.7]. Η δημιουργία NdOF μέσω της επανοξείδωσης του Nd θα αναμενόταν να αυξήσει τη μέγιστη κρίσιμη τιμή της πυκνότητας ρεύματος του κελιού (λόγω παρουσίας περισσότερου οξειδίου) σε μία τιμή ανάλογη του ρυθμού της αντίδρασης του Nd με το CO₂. Ωστόσο, οποιαδήποτε προσπάθεια αύξησης της πυκνότητας ρεύματος κατέληγε σε εμφάνιση του ανοδικού φαινομένου. Η αναγέννηση οξειδίου μέσω της αντίδρασης [6.7] δεν επέτρεψε στο κελί να λειτουργήσει σε μεγαλύτερες κρίσιμες πυκνότητες ρεύματος όπως συνέβη στην περίπτωση νέας τροφοδοσίας οξειδίου στο κελί (fresh oxide feed).

2) Διάλυση μετάλλου στον ηλεκτρολύτη:

Η διάλυση μέρους του Nd στον ηλεκτρολύτη μειώνει την ποσότητα παραγόμενου καθαρού μετάλλου. Επιπλέον, μπορεί να αποτελέσει τον κύριο αγωγό ηλεκτρικού ρεύματος αλλάζοντας έτσι την φύση του ιοντικού τήγματος αλάτων. Το φαινόμενο αυτό παρουσιάστηκε σε κελιά τα οποία λειτούργησαν στους 1080°C ενώ δεν παρατηρήθηκε σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 1050°C. Οι ερευνητές ανέφεραν ότι ο μηχανισμός σύμφωνα με τον οποίο Nd διαλύεται στο τήγμα δεν ήταν γνωστός. Αναλύσεις περίθλασης ακτίνων X δεν έδειξαν την ύπαρξη ενώσεων υπο-φθοριούχων αλάτων (ενώσεων χαμηλότερης βαθμίδας σθένους) όπως συμβαίνει στην περίπτωση τηγμάτων χλωριούχων, βρωμιούχων και ιωδιούχων αλάτων. Το NdF₃ παρουσιάζει μεγαλύτερη σταθερότητα από τα υπόλοιπα αλογονίδια του νεοδυμίου. Μια πιθανή εξήγηση του μηχανισμού διάλυσης του Nd είναι ότι, το διαλελυμένο Nd βρίσκεται υπό μορφή νέφους ή ομίχλης (metal fog) στον ηλεκτρολύτη.

3) Ταυτόχρονη εναπόθεση λιθίου και ασβεστίου:

Πιθανολογήθηκε η παράλληλη με το Nd εναπόθεση Li και Ca παρόλο που η θερμοδυναμική δεν ευνοεί αυτές τις αντιδράσεις. Ενδείξεις για το φαινόμενο αυτό ήταν η συλλογή Li₂O στα μέρη του φούρνου πάνω από τον ηλεκτρολύτη.

4) Πειράματα εργαστηριακής κλίμακας

Τα εργαστηριακά πειράματα μικρής κλίμακας μπορεί να επιβαρύνουν τις παραπάνω αιτίες απώλειας απόδοσης ενέργειας. Χαμηλότερες αποδόσεις ρεύματος είναι επίσης γνωστές στη βιβλιογραφία από μικρής κλίμακας πειραμάτων ηλεκτρόλυσης της αλουμίνης. Η μικρής κλίμακας φύση των πειραμάτων επιδεινώνει και τη διαλυτότητα του οξειδίου. Αφού το οξείδιο επικάθεται με συγκεκριμένη ταχύτητα, ένα βαθύτερο κελί θα προσδίδει περισσότερο χρόνο στο οξείδιο να θερμανθεί και να διαλυθεί από ένα ρηχό πειραματικό κελί. Ο C. H. Krohn (38) αναφέρει χαρακτηριστικά ότι η τιμές της πυκνότητας ρεύματος και του δυναμικού σύμφωνα με τις οποίες σε ένα πειραματικό κελί ηλεκτρόλυσης παρουσιάζεται ανοδικό φαινόμενο, δεν έχουν παρά μόνο ποιοτική έννοια και όχι ποσοτική. Όταν η κλίμακα μεγιστοποιείται, από πειραματική σε βιομηχανική, πολλές παράμετροι τροποποιούνται. Η άνοδος σε ένα μεγάλο βιομηχανικό κελί ηλεκτρόλυσης αλουμίνης είναι μη ιδανική. Δεν έχει ομοιόμορφη πυκνότητα ρεύματος ούτε ομοιόμορφη υπέρταση ανόδου. Ο ηλεκτρολύτης ο οποίος έρχεται σε επαφή με την άνοδο μπορεί

επίσης να είναι ετερογενής. Επομένως, μερικά σημεία της ανόδου παράγουν ενώσεις PFC's ενώ κάποια άλλα σημεία παράγουν ταυτόχρονα CO₂.

Σε ένα βιομηχανικό κελί είναι δυνατό το Nd να παράγεται σε τηγμένη κάθοδο Nd στο κάτω μέρος του κελιού (κατ' αναλογία με την παραγωγή Al) και να διαχωρίζεται αποτελεσματικότερα από την άνοδο. Σε αυτή την περίπτωση, η ζώνη του τηγμένου Nd θα πρέπει να μονωθεί από τον άνθρακα (χωνευτήριο) επειδή το Nd σχηματίζει καρβίδια του νεοδυμίου με τον άνθρακα. Γενικότερα, για ομαλή λειτουργία ενός βιομηχανικού κελιού, θα πρέπει να βελτιστοποιηθεί η σύσταση του ηλεκτρολύτη έτσι ώστε να επιτυγχάνεται μέγιστη διαλυτότητα του οξειδίου και ελάχιστη διαλυτότητα του παραγόμενου Nd.

6.2 Συγκεντρώσεις μιγμάτων για τα πειράματα ηλεκτρόλυσης

Σε όλα τα πειράματα ηλεκτρόλυσης ο φέρων ηλεκτρολύτης ήταν μίγμα LiF-NdF₃ με ευτηκτική σύσταση, δηλαδή 77-23 mol% ή 30-70 %κ.β. αντίστοιχα. Στο μίγμα LiF-NdF₃ προστέθηκαν διαφορετικές ποσότητες Nd₂O₃ για κάθε πείραμα. Στον **Πίνακα 6.1** δίνονται οι συγκεντρώσεις του προστιθέμενου οξειδίου του νεοδυμίου σε κάθε πείραμα, το εμβαδόν της κωνικής επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας, καθώς και η απόσταση των ηλεκτροδίων από τον πάτο του χωνευτηρίου. Η τελευταία γεωμετρική πληροφορία δεν αποτελεί παράμετρο προς εξέταση σε αυτή τη διατριβή. Η απόσταση ανόδου και ηλεκτροδίου αναφοράς ήταν σταθερή και ήταν 2cm από το κέντρο κάθε ράβδου (ηλεκτροδίου).

Πίνακας 6.1: Πειράματα ηλεκτρόλυσης. Συγκέντρωση προστιθέμενου Nd₂O₃ και τεχνικά χαρακτηριστικά πειραματικής διάταξης. Συγκέντρωση φέροντος ηλεκτρολύτη: NdF₃-LiF, 77-23 mol% ή 30-70 %κ.β. αντίστοιχα.

Πείραμα	Προστιθέμενο Nd ₂ O ₃ , %κ.β.	Εμβαδόν επιφάνειας εργασίας, cm ²	Απόσταση επιφάνειας εργασίας από την κάθοδο, cm
1	2	0.544	1.75
2	0.2	0.544	1.86
3	-	0.544	1.1
4	0.7	0.4727	1.2

Ανάλυση αποτελεσμάτων ηλεκτρόλυσης τηγμάτων φθοριούχων αλάτων

6.3 Υπολογισμός της περιεκτικότητας του ηλεκτρολύτη σε Nd_2O_3

Σε κάθε πείραμα ηλεκτρόλυσης προστίθετο μία συγκεκριμένη ποσότητα οξειδίου του νεοδυμίου στον φέροντα ηλεκτρολύτη $\text{NdF}_3\text{-LiF}$ (77-23% mol), **Πίνακας 6.1**. Ωστόσο, επειδή το μίγμα $\text{NdF}_3\text{-LiF}$ περιείχε ήδη μία ποσότητα οξειδίου ως ακαθαρσία, η συνολική περιεκτικότητα του μίγματος σε οξείδιο ήταν το άθροισμα του προστιθέμενου οξειδίου και του προϋπάρχοντος οξειδίου:

$$\begin{aligned} & \text{συγκέντρωση } \text{Nd}_2\text{O}_3 \text{ στον ηλεκτρολύτη} = \\ & = \text{συγκέντρωση προστιθέμενου } \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{συγκέντρωση προϋπάρχοντος } \text{Nd}_2\text{O}_3 \end{aligned} \quad [6.9]$$

Η συγκέντρωση του προϋπάρχοντος οξειδίου δεν ήταν γνωστή. Όταν πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα ηλεκτρόλυσης, δεν ήταν εφικτή η ανάλυση δειγμάτων ηλεκτρολύτη από κάθε πείραμα για τον καθορισμό του αρχικού περιεχομένου σε οξείδιο (background oxide), πριν την προσθήκη περαιτέρω οξειδίου. Η ανάλυση θα μπορούσε να γίνει με τη συσκευή LECO (**Παράγραφοι 3.2.4 και 3.2.5**). Στα πειράματα ηλεκτρόλυσης χρησιμοποιήθηκε NdF_3 από διαφορετικές προμηθεύτριες εταιρίες, Alfa Aesar και Merck, ενώ το LiF αγοράστηκε μόνο από την Merck αλλά από διαφορετικές παρτίδες. Οι αντίστοιχες χημικές ουσίες καθαρίστηκαν και ο χειρισμός τους έγινε κάθε φορά με την ίδια μέθοδο, αφήνοντας όμως ένα περιθώριο απόκλισης. Για τους παραπάνω λόγους δεν ήταν δυνατό να θεωρηθεί σταθερή η συγκέντρωση του προϋπάρχοντος οξειδίου σε κάθε διαφορετικό μίγμα $\text{NdF}_3\text{-LiF}$.

Κατά την διάρκεια των πειραμάτων διαλυτότητας, τέσσερα δείγματα $\text{NdF}_3\text{-LiF}$ εξετάστηκαν για το αρχικό περιεχόμενό τους σε οξείδιο (**Παράγραφοι 3.2.4 και 3.2.5**). Στον **Πίνακα 6.2** παρατίθενται συγκεντρωτικά οι μετρήσεις οι οποίες ελήφθησαν από τη συσκευή LECO. Ωστόσο, τα αποτελέσματα αυτά είναι διαφορετικά μεταξύ τους χωρίς να μπορεί να εξαχθεί κανένα συμπέρασμα για την αρχική συγκέντρωση του οξειδίου στο μίγμα $\text{NdF}_3\text{-LiF}$. Η συγκέντρωση αυτή μπορεί να καθοριστεί μόνο ύστερα από κάποια παραδοχή. Σε αυτή την εργασία κρίθηκε ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί (αυθαίρετα) η μέγιστη τιμή του 0.5% κ.β. Nd_2O_3 ως ποσοστό περιεχόμενης ακαθαρσίας στο τήγμα. Η πραγματική συγκέντρωση σε αρχικό οξείδιο μπορούσε να είναι μικρότερη ή μεγαλύτερη από 0.5% κ.β. Στην

πραγματικότητα, αυτή η περιεκτικότητα σε οξείδια μπορεί να μην προέρχεται αποκλειστικά από Nd_2O_3 αλλά από άλλα οξείδια-προσμίξεις.

Πίνακας 6.2: Ποσοστό του αρχικά περιεχομένου οξειδίου (ή προϋπάρχοντος οξειδίου) σε διάφορα τήγματα $\text{NdF}_3\text{-LiF}$.

Δείγμα	Συγκέντρωση NdF_3 , % mol	Συγκέντρωση αρχικά περιεχομένου Nd_2O_3 , % κ.β. (από μετρήσεις LECO)	NdF_3 , προμηθεύτρια εταιρία	LiF , προμηθεύτρια εταιρία
1	23 (ευτηκτική)	0.2407 ± 0.06965	Merck	Merck
2	23	0.4725 ± 0.0170	Merck	Merck
3	15	0.2270 ± 0.0266	Merck + Alfa	Merck
4	30	0.5000 ± 0.0537	Alfa	Merck

Πίνακας 6.3: Συγκεντρώσεις προϋπάρχοντος οξειδίου, προστιθέμενου οξειδίου και συνολικού οξειδίου στον ηλεκτρολύτη για τα πειράματα ηλεκτρόλυσης Nd_2O_3 .

Πείραμα. N°	προϋπάρχον οξείδιο, % κ.β. (μετά από παραδοχή)	προστιθέμενο Nd_2O_3 , % κ.β.	συγκέντρωση συνολικού οξειδίου στον ηλεκτρολύτη, % κ.β. (από εξίσωση [6.4])
1	0.5	2.0	2.5
2	0.5	0.2	0.7
3	0.5	-	0.5
4	0.5	0.7	1.2

Για λόγους απλούστευσης (γιατί δε μπορεί να γίνει διάκριση μεταξύ των διαφορετικών τύπων οξειδίων), θεωρήθηκε ότι το ποσοστό 0.5% κ.β. προέρχεται από Nd_2O_3 . Στον **Πίνακα 6.3** παρουσιάζονται η συγκέντρωση του προστιθέμενου Nd_2O_3 σε κάθε πείραμα και η συνολική συγκέντρωση του Nd_2O_3 το οποίο υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση [6.9]. Επομένως, η συνολική περιεχόμενη ποσότητα οξειδίου στον ηλεκτρολύτη δεν αντιπροσωπεύει μία πραγματική τιμή αλλά υπολογίστηκε βάσει της παραπάνω παραδοχής για την αρχική ποσότητα οξειδίου στο μίγμα.

6.4 Μετρήσεις πυκνότητας ρεύματος, ολικής τάσης και υπέρτασης ανόδου

Η σχέση τάσης και πυκνότητας ρεύματος μετρήθηκε γαλβανοστατικά, δηλαδή με ελεγχόμενη αύξηση της έντασης ρεύματος όπως αναλύθηκε στην **Παράγραφο 3.4.2**. Για την ανάλυση των αποτελεσμάτων, η ένταση ρεύματος μετατρέπεται σε πυκνότητα ρεύματος (**Παράγραφος 2.3.3**). Η ένταση ρεύματος αυξανόταν σταδιακά μέχρι την εμφάνιση του ανοδικού φαινομένου. Η κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος (critical current density) αντιστοιχούσε στη μέγιστη δυνατή ένταση ρεύματος υπό την οποία μπορούσε να πραγματοποιηθεί ηλεκτρόλυση Nd_2O_3 χωρίς την εμφάνιση του ανοδικού φαινομένου. Οι αντίστοιχες τιμές ολικού δυναμικού (total potential) και υπέρτασης ανόδου (anode overpotential) καταγράφονταν σε κάθε μεταβολή της έντασης ρεύματος και όταν η τιμή του ολικού δυναμικού είχε ισορροπήσει (**Παράγραφος 3.4.2**). Σε μέτριες και υψηλές εντάσεις ρεύματος, η τιμή του ολικού δυναμικού παρουσίαζε διακυμάνσεις μεταξύ μιας μέγιστης και μιας ελάχιστης τιμής, λόγω της εξέλιξης των φυσαλίδων στο τήγμα οι οποίες δημιουργούνταν από την ανοδική αντίδραση, κατά αναλογία των αντιδράσεων [2.91] έως [2.94]. Σε αυτή την περίπτωση καταγραφόταν ο μέσος όρος των τιμών του ολικού δυναμικού (96). Τα διαγράμματα ολικού δυναμικού και υπέρτασης ανόδου έναντι πυκνότητας ρεύματος παρέχουν λίγες πληροφορίες και για αυτό παρουσιάζονται επιλεκτικά μόνο μερικά από αυτά. Γενικά, παρατηρείται αυξητική τάση ολικού δυναμικού και υπέρτασης ανόδου κατά την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος όπως φαίνεται στα **Σχήματα 6.7, 6.8, και 6.9**. Στα σχήματα αυτά, μετά από τις μέγιστες (κρίσιμες) τιμές ολικού δυναμικού και υπέρτασης ανόδου εμφανιζόταν το ανοδικό φαινόμενο.

Οι παραγόμενες φυσαλίδες λόγω της ανοδικής αντίδρασης, ενισχύονται σε μέγεθος και σε αριθμό όταν αυξάνεται η ένταση ρεύματος (38). Οι φυσαλίδες δημιουργούν ένα στρώμα αερίου το οποίο αυξάνει την αντίσταση του ηλεκτρολύτη στην περιοχή της ανόδου με αποτέλεσμα να εμφανίζεται ολοένα αυξανόμενη υπέρταση ανόδου. Αν οι φυσαλίδες δεν έχουν δίοδο διαφυγής, τότε η υπέρταση ανόδου αυξάνεται περισσότερο (38). Για τον λόγο αυτό, η επιφάνεια της ανόδου τροποποιήθηκε έτσι ώστε αυτή να αποκτήσει σχήμα κώνου, για ευκολότερη τάση διαφυγής των φυσαλίδων. Το εμβαδόν της κωνικής επιφάνειας υπολογιζόταν πριν και μετά από ένα πείραμα. Παρατηρήθηκε ότι οι διαστάσεις του κώνου δεν μεταβάλλονταν αλλά ήταν πιθανόν να πραγματοποιούνταν μεταβολή της υψύς του γραφίτη, από λεία σε πορώδη επιφάνεια.

Σχήμα 6.7: Ολικό δυναμικό (total potential) και υπέρταση ανόδου (anode overpotential) συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος (current density), στους 801°C για 2.5 % κ.β. Nd_2O_3 σε ευτηκτικό τήγμα $\text{NdF}_3\text{-LiF}$. Τα δυναμικά δίνονται ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς: Pt(II)/Pt(0) σε FLiNaK /πορώδης γραφίτης.

Η εμφανιζόμενη υπέρταση ομοίως οφείλεται στην συσσώρευση ατόμων οξυγόνου στην επιφάνεια του γραφίτη (αντίδραση [2.91], **Παράγραφος 2.4.4**). Γενικά, η υπέρταση ανόδου εξαρτάται από το βαθμό δυσκολίας και τις συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται η ανοδική αντίδραση. Η έννοια των υπερτάσεων αυτών αναλύεται στην **Παράγραφο 2.4.3**.

Ο C.H. Krohn (38) αναφέρει στη διατριβή του ότι παλαιότεροι ερευνητές είχαν μετρήσει κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος σε άνοδο από γραφίτη ίση με 1.3 A/cm^2 όταν η άνοδος ήταν κυλινδρική και 3.6 A/cm^2 όταν η άνοδος ήταν κωνική. Τα αποτελέσματα αυτά δε μπορούν να συγκριθούν με την παρούσα εργασία γιατί αναφέρονται σε ηλεκτρόλυση PbCl_2 σε τήγμα NaCl-KCl αλλά παραθέτονται για να γίνει εμφανές ότι το σχήμα της ανόδου μπορεί να διευκολύνει ή να δυσχεράνει την έκλυση του αντίστοιχου αερίου και να αποτελέσει έτσι μια σημαντική παράμετρο από την οποία εξαρτάται η διεργασία της ηλεκτρόλυσης. Αναλυτικότερα, η κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος εξαρτάται από: (38)

- τη φύση του ηλεκτρολύτη
- το υλικό και το σχήμα της ανόδου
- τη γεωμετρία του κελιού
- τη θερμοκρασία
- τον ρυθμό σύμφωνα με τον οποίο το ρεύμα αυξάνεται κατά τη διάρκεια της μέτρησης της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος.

Σχήμα 6.8: Ολικό δυναμικό (total potential) και υπέρταση ανόδου (anode overpotential) συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος (current density), στους 860°C για 2.5 % κ.β. Nd_2O_3 σε ευτηκτικό τήγμα $\text{NdF}_3\text{-LiF}$. Τα δυναμικά δίνονται ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς: Pt(II)/Pt(0) σε FLiNaK /πορώδης γραφίτης.

Στα **Σχήματα 6.7, 6.8 και 6.9** παρατηρείται ότι σε πολύ μικρές εντάσεις ρεύματος (όπου δεν είναι δυνατή η ηλεκτρόλυση Nd_2O_3), το ολικό δυναμικό και η υπέρταση ανόδου δεν είναι μηδενικές ενώ συνεχώς αυξάνονται αυξανόμενης της έντασης ρεύματος. Αν υποθεθεί ότι το δυναμικό διάσπασης των οξυφθοριούχων συμπλόκων είναι ίσο με το δυναμικό ισορροπίας emf (ή την ηλεκτρεγερτική δύναμη ΗΕΔ), **Παράγραφος 2.4.2**, τότε σε οποιοδήποτε μικρότερο δυναμικό από αυτό της διάσπασης δε θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί ηλεκτρόλυση, δηλαδή δε θα ήταν δυνατή η διέλευση ρεύματος.

Σχήμα 6.9: Ολικό δυναμικό (total potential) και υπέρταση ανόδου (anode overpotential) συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος (current density), στους 908°C για 0.7 % κ.β. Nd_2O_3 σε ευτηκτικό τήγμα $\text{NdF}_3\text{-LiF}$. Τα δυναμικά δίνονται ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς: Pt(II)/Pt(0) σε FLiNaK /πορώδης γραφίτης.

Ωστόσο, παρατηρείται ένα μη μηδενικό ρεύμα το οποίο ονομάζεται υπολειμματικό ρεύμα (residual current). Ορισμένοι ερευνητές έχουν αποδώσει το υπολειμματικό ρεύμα στους παρακάτω παράγοντες (47):

-Στη φόρτιση της διπλοστοιβάδας (double layer) του ηλεκτροδίου (μη φαρανταϊκό ρεύμα).

-Στην αποφόρτιση των ακαθαρσιών του ηλεκτρολύτη (φαρανταϊκό ρεύμα).

Κατά την ηλεκτρόλυση τηγμάτων αλάτων και όταν πρόκειται για στερεά ηλεκτρόδια, τα μη φαρανταϊκά ρεύματα είναι σχεδόν μηδενικά. Γι αυτό το λόγο έχει υποστηριχτεί ότι το παρατηρούμενο υπολειμματικό ρεύμα σε μια διεργασία ηλεκτρόλυσης (μεταξύ στερεών αδρανών ηλεκτροδίων) είναι φαρανταϊκής φύσης και οφείλεται αποκλειστικά σε προσμείξεις ακαθαρσιών, συμπεριλαμβανομένης της ατμοσφαιρικής υγρασίας (47). Στα τήγματα αλάτων, τα υπολειμματικά ρεύματα είναι μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα σε υδατικά διαλύματα (47). Οι συνήθεις ακαθαρσίες στα τήγματα αλάτων είναι τα Fe, Cr και Ni (προϊόντα διάβρωσης). Ο Fe μπορεί να περιέχεται

ακόμα και σε περιεκτικότητα 200 ppm (97). Σύμφωνα όμως με το **Παράρτημα Δ**, η περιεκτικότητα των ακαθαρσιών σε Fe και Cr δεν είναι τόσο υψηλή, 2 και 0.2ppm αντίστοιχα για το NdF₃. Τα αντιστρεπτά ζεύγη Fe(II)/Fe(0) και Fe(III)/Fe(II) έχουν παρουσιάσει αντίστοιχα πρότυπα δυναμικά -0.39 και -0.2V ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς Ni(II)/Ni(0) σε FLiNaK (LiF-NaF-KF) στους 500°C (98). Το δυναμικό του μισού καθοδικού κύματος του Ni(II)/Ni(0) είναι περίπου -0.2V ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς Pt(II)/Pt(0) σε FLiNaK (97). Επίσης, το δυναμικό του ηλεκτροδίου Pt(II)/Pt(0) σε FLiNaK εκτιμάται ότι είναι περίπου +0.15V ως προς Ni(II)/Ni(0) (99). Αν προσεγγιστικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί η παραπάνω τιμή για το ηλεκτρόδιο αναφοράς αυτής της διδακτορικής διατριβής, τότε τα δυναμικά αναγωγής των Fe(II)/Fe(0) και Fe(III)/Fe(II) είναι αντίστοιχα -0.54 και -0.35V ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς Pt(II)/Pt(0). Αν ληφθεί υπόψη και η απόκλιση λόγω του ψευδο-ηλεκτροδίου αναφοράς, τότε, τα δυναμικά στις πολύ χαμηλές τιμές έντασης ρεύματος των παραπάνω σχημάτων θα μπορούσαν να αποδοθούν στις οξειδώσεις της μικρής συγκέντρωσης των ακαθαρσιών του ηλεκτρολύτη.

Η παρουσία του υπολειμματικού ρεύματος μπορεί να θεωρηθεί επίσης ως αποτέλεσμα του γεγονότος ότι συγκεκριμένες αντιδράσεις στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μπορούν να πραγματοποιηθούν σε οποιαδήποτε δυναμικά. Σε κάθε τήγμα υπάρχει πάντα ένας αριθμός ιόντων τα οποία μπορούν να αποφορτιστούν ακόμα και στα χαμηλότερα δυναμικά. Όσο υψηλότερο είναι το δυναμικό, τόσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των ιόντων τα οποία είναι ικανά να αποφορτιστούν, καθώς ορίζεται από τον νόμο των ενεργειακών κατανομών Maxwell-Boltzmann και την αντίστοιχη κορυφή κατανομής. Οι ουσίες οι οποίες απελευθερώνονται στα ηλεκτρόδια σε τιμές δυναμικού χαμηλότερες από το κυρίως δυναμικό διάσπασης (αυτό του Nd₂O₃ στην προκειμένη περίπτωση), σταδιακά προσροφούνται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Σε πολύ μικρές τιμές δυναμικού οι περισσότερες από αυτές τις ουσίες επιστρέφουν στο τήγμα. Ωστόσο, καθώς το εξωτερικά εφαρμοζόμενο δυναμικό αυξάνεται, ο αριθμός των παραπάνω ουσιών επίσης αυξάνεται μέχρι που τελικά γίνεται επαρκής για να αναπτυχθεί το κυρίως δυναμικό ισορροπίας. Σε αυτό το σημείο, η ηλεκτρεγερτική δύναμη ΗΕΔ εξισώνεται με τη διαφορά δυναμικού ισορροπίας μεταξύ της ανόδου και της καθόδου και επιτυγχάνεται το δυναμικό διάσπασης (του Nd₂O₃ στην προκειμένη περίπτωση). Καθώς αυξάνεται περισσότερο το εξωτερικό δυναμικό, η ηλεκτρόλυση ξεκινά. Η ηλεκτρόλυση των τηγμάτων αλάτων γενικά πραγματοποιείται σε υψηλές

θερμοκρασίες, οπότε απαιτούνται μικρότερες ενέργειες ενεργοποίησης για την αποφόρτιση των ιόντων (47). Ίσως αυτή να είναι μια ακόμα αιτία για τις υψηλές τιμές των υπολειμματικών ρευμάτων οι οποίες μετρήθηκαν σε αυτή την εργασία. Ο σχηματισμός κραμάτων μεταξύ των προϊόντων της ηλεκτρόλυσης ή του ηλεκτρολύτη και των ηλεκτροδίων μπορεί επίσης να προκαλέσει υπολειμματικά ρεύματα. Σε κάθε περίπτωση, τα μεγάλα υπολειμματικά ρεύματα μετατοπίζουν το δυναμικό διάσπασης (του Nd_2O_3 στην προκειμένη περίπτωση) σε μεγαλύτερες τιμές. Φαινόμενα αποπόλωσης (**Παράγραφος 2.4.2**), δημιουργούν περαιτέρω προβλήματα.

6.5 Διάλυση οξειδίου – απαιτούμενος χρόνος για να πραγματοποιηθεί. Μεταβολή της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος με τον χρόνο

Παρατηρήθηκε ότι η κινητική διάλυσης του οξειδίου ήταν αργή. Η κατασκευή του φούρνου ηλεκτρόλυσης δεν επέτρεπε τη χρήση αναδευτήρα και, επομένως, το οξύδιο του νεοδυμίου το οποίο προστίθετο μαζί με το μίγμα ηλεκτρολύτη στο χωνευτήριο από την αρχή του πειράματος, επικαθόταν, όπως παρατηρήθηκε μετά από κάθε πείραμα, στον πυθμένα του χωνευτηρίου λόγω της μεγαλύτερης πυκνότητάς του. Μετά από κάθε πείραμα επίσης παρατηρούταν ότι το άνω εξωτερικό μέρος των ηλεκτροδίων έφερε κομμάτια στερεοποιημένου ηλεκτρολύτη, παρόλο που αυτό το σημείο απείχε τουλάχιστον 4 εκατοστά πάνω από την επιφάνεια του τήγματος. Το γεγονός αυτό υποδείκνυε ότι υπήρχε έντονη ανάδευση του τήγματος κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης λόγω των εκλυόμενων φυσαλίδων CO_2 στην περιοχή της ανόδου. Ωστόσο, η πρόσθετη ανάδευση του τήγματος είναι απαραίτητη και θα μπορούσε να επιφέρει σημαντική βελτίωση στη διαλυτότητα του οξειδίου.

Η πλήρης διαλυτότητα του οξειδίου του νεοδυμίου σε ευτηκτικό τήγμα $\text{NdF}_3\text{-LiF}$ υπό συνθήκες συνεχούς ανάδευσης, πραγματοποιήθηκε μετά από 10 περίπου ώρες, **Παράγραφος 4.4**. Στο **πείραμα 1**, η ποσότητα του οξειδίου του νεοδυμίου το οποίο έπρεπε να διαλυθεί στη θερμοκρασία των 801°C σύμφωνα με τον **Πίνακα 4.5**, είναι πιθανόν να μη διαλύθηκε μετά από 42 ώρες. Δεν είναι σίγουρο ότι η ανάλογη ποσότητα οξειδίου είχε διαλυθεί πλήρως και στους 869°C ύστερα από 123.5 ώρες. Παρατηρήθηκε ότι η κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος αυξανόταν συνεχώς με το χρόνο υπό σταθερή θερμοκρασία, όπως φαίνεται στα **Σχήματα 6.10** και **6.11**.

Σχήμα 6.10: Μεταβολή της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος (critical current density) με το χρόνο στους 801°C για 2.5 % κ.β. Nd₂O₃ σε ευτηκτικό τήγμα NdF₃-LiF.

Σχήμα 6.11: Μεταβολή της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος (critical current density) με το χρόνο στους 860°C για 2.5 % κ.β. Nd₂O₃ σε ευτηκτικό τήγμα NdF₃-LiF.

Η αύξηση της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος με τον χρόνο υποδείκνυε ότι όλο και περισσότερο οξείδιο διαλυόταν με την πάροδο του χρόνου. Καθώς περισσότερο οξείδιο ήταν διαθέσιμο στη γειτονική περιοχή της ανόδου, η ηλεκτρόλυση μπορούσε να πραγματοποιηθεί σε μεγαλύτερες τιμές εφαρμοζόμενης έντασης ρεύματος. Στο **Σχήμα 6.12** παρατηρείται η ίδια τάση αύξησης της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος με τον χρόνο για το **πείραμα 2** στους 806°C. Ούτε και σε αυτή την περίπτωση, η μέγιστη τιμή της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος δεν υποδηλώνει ότι όλο το οξείδιο είχε διαλυθεί μετά από 50 ώρες. Για το **πείραμα 2**, σε μεγαλύτερη θερμοκρασία (860°C), παρατηρήθηκε μείωση της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος με την πάροδο του χρόνου, **Σχήμα 6.13**. Η ίδια τάση εμφανίστηκε και για το **πείραμα 3** μετά από 218, 138 και 149.5 περίπου ώρες από την έναρξη του πειράματος, **Σχήματα 6.14, 6.15 και 6.16** αντίστοιχα. Στο **πείραμα 3** δεν είχε προστεθεί επιπλέον οξείδιο του νεοδυμίου στον ηλεκτρολύτη. Είναι πιθανόν ύστερα από μερικούς κύκλους μετρήσεων να άρχιζε να ελαττώνεται το προϋπάρχον οξείδιο και να μην υπήρχε επαρκής ποσότητα οξειδίου (σε μορφή συμπλόκων οξυφθοριούχων ανιόντων, **Παράγραφος 4.8**) στην περιοχή της ανόδου με αποτέλεσμα την μείωση της τιμής της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος. Είναι πιθανόν να συνέβη ανάλογο φαινόμενο και για τους 860°C του **πειράματος 2** (**Σχήμα 6.14**).

Σχήμα 6.12: Μεταβολή της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος (critical current density) με το χρόνο στους 806°C για 0.7 % κ.β. Nd_2O_3 σε ευτηκτικό τήγμα $\text{NdF}_3\text{-LiF}$.

Σχήμα 6.13: Μεταβολή της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος (critical current density) με το χρόνο στους 860°C για 0.7 % κ.β. Nd₂O₃ σε ευτηκτικό τήγμα NdF₃-LiF.

Σχήμα 6.14: Μεταβολή της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος (critical current density) με το χρόνο στους 811°C για 0.5 % κ.β. Nd₂O₃ (προϋπάρχον οξείδιο, background oxide) σε ευτηκτικό τήγμα NdF₃-LiF.

Σχήμα 6.15: Μεταβολή της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος (critical current density) με το χρόνο στους 861°C για 0.5 % κ.β. Nd_2O_3 (προϋπάρχον οξείδιο, background oxide) σε ευτηκτικό τήγμα $\text{NdF}_3\text{-LiF}$.

Σχήμα 6.16: Μεταβολή της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος (critical current density) με το χρόνο στους 913°C για 0.5 % κ.β. Nd_2O_3 (προϋπάρχον οξείδιο, background oxide) σε ευτηκτικό τήγμα $\text{NdF}_3\text{-LiF}$.

6.6 Μηχανική των αντιδράσεων της ανόδου και ανοδικό φαινόμενο

Όσο περισσότερο διαλελυμένο οξείδιο ήταν διαθέσιμο στην περιοχή της ανόδου, τόσο συνεχώς πραγματοποιούνταν η αντίδραση του περιεχομένου οξυγόνου στα ανιόντα οξυφθοριούχου νεοδυμίου με τον άνθρακα της ανόδου (**Παράγραφος 5.5**). Η αντίδραση αυτή πραγματοποιούνταν υπό την προϋπόθεση ότι το δυναμικό του κελιού ήταν μεγαλύτερο ή ίσο από το δυναμικό διάσπασης του οξυγόνου από τα σύμπλοκα οξυφθοριούχου νεοδυμίου και από το δυναμικό αντίδρασης του οξυγόνου με τον άνθρακα της ανόδου. Όσα από τα ογκώδη σύμπλοκα των οξυφθοριούχων ανιόντων νεοδυμίου βρίσκονταν στην περιοχή της ανόδου, αντιδρούσαν αμέσως. Η κατανάλωσή τους δημιουργούσε βάρθρωση συγκέντρωσης και διάχυση περισσοτέρων συμπλόκων ανιόντων προς την άνοδο. Η μετακίνηση των φορτισμένων συμπλόκων δημιουργούσε ρεύμα διάχυσης (diffusion current). Η έκλυση CO_2 από την άνοδο (αντίδραση [6.93]), προκαλούσε έντονη ανακίνηση του τήγματος με αποτέλεσμα τη μεταφορά περισσότερων συμπλόκων ανιόντων στην άνοδο. Ένα τήγμα στο οποίο μεταφέρονταν σύμπλοκα ιόντα προς την άνοδο με μεγαλύτερο ρυθμό παρουσίαζε μεγαλύτερη τιμή κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος από ένα άλλο τήγμα στο οποίο τα σύμπλοκα ιόντα δεν παρέχονταν επαρκώς στην άνοδο, όπως φαίνεται αντίστοιχα στα **Σχήματα 6.11** και **6.14**. Αυτό σημαίνει ότι ένα σύστημα το οποίο περιείχε μεγαλύτερη ποσότητα οξειδίου και καλύτερες συνθήκες ανάδευσης, θα μπορούσε να παράγει περισσότερο νεοδύμιο αφού το σύστημα ήταν περισσότερο «ικανό» να ηλεκτρολύει οξείδιο του νεοδυμίου σε μεγαλύτερες εντάσεις ρεύματος.

Όταν δεν υπήρχαν διαθέσιμα σύμπλοκα ανιόντων ή όταν η μετακίνησή τους προς την άνοδο ήταν αργή, τότε, για να παραμείνει σταθερό το εφαρμοζόμενο ρεύμα, το δυναμικό αυξανόταν σε ανώτερες τιμές όπου ευνοούνταν άλλα ηλεκτροχημικά φαινόμενα, όπως η απόθεση και η αντίδραση των ιόντων φθορίου με τον άνθρακα της ανόδου. Αποτέλεσμα ήταν ο σχηματισμός ενώσεων φθοριούχου άνθρακα, η κάλυψη της ανόδου από το μονωτικό στρώμα CF_4 ή/και C_2F_6 και η γρήγορη εμφάνιση του ανοδικού φαινομένου. Το φαινόμενο αυτό επίσης παρουσιαζόταν όταν μετρήσεις λαμβάνονταν σε σύντομα χρονικά διαστήματα μετά την έναρξη των πειραμάτων. Στο **πείραμα 1**, μετά από 5 ώρες από τότε που η θερμοκρασία σταθεροποιήθηκε στους 801°C , δεν είχε πιθανώς διαλυθεί καθόλου οξείδιο και το ανοδικό φαινόμενο εμφανίστηκε αμέσως, **Σχήμα 6.10**.

6.7 Μεταβολή της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος με τη θερμοκρασία

Όταν η θερμοκρασία του κελιού αυξήθηκε, παρατηρήθηκε ότι το σύστημα εμφάνιζε ανοδικό φαινόμενο σε μεγαλύτερες τιμές έντασης ρεύματος. Δηλαδή, το σύστημα γινόταν πιο «ανεκτικό» στη διέλευση μεγαλύτερου ρεύματος όπως φαίνεται στα **Σχήματα 6.17, 6.18 και 6.19**. Με την αύξηση της θερμοκρασίας διαλύθηκε περισσότερο οξείδιο (**Παράγραφος 4.5**) το οποίο, με τη μορφή οξυφθοριούχων συμπλόκων, μεταφέρθηκε ευκολότερα προς την άνοδο λόγω της αυξημένης κινητικότητας του τήγματος. Επιπλέον, οι υψηλότερες θερμοκρασίες ευνόησαν τη διάσπαση (dissociation) των οξυφθοριούχων συμπλόκων λόγω της αυξημένης περιστροφικής κίνησης και δόνησης των ιόντων, παρέχοντας περισσότερο οξυγόνο για να προσροφηθεί στην επιφάνεια της ανόδου (38).

Σχήμα 6.17: Μεταβολή της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος (critical current density) με τη θερμοκρασία για 2.5 % κ.β. Nd_2O_3 σε ευτηκτικό τήγμα $\text{NdF}_3\text{-LiF}$.

Σε τήγματα χλωριούχων αλάτων έχει παρατηρηθεί αντίστροφη σχέση κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος και θερμοκρασίας (38). Τα χλωριούχα άλατα παρουσίασαν γενικά τάση μείωσης των τιμών της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος αυξανόμενης της θερμοκρασίας. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να εξηγηθεί από τη

μείωση της ικανότητας διαβροχής της ανόδου από τον ηλεκτρολύτη. Η άνοδος από γραφίτη είναι καλυμμένη από χημικά προσροφημένα άτομα χλωρίου μετά από ηλεκτρόλυση σε χλωριούχα τήγματα. Με τον τρόπο αυτό σχηματίζονται δίπολα C-Cl τα οποία εξασκούν δυνάμεις στα επιφανειακά ιόντα του τήγματος ηλεκτρολύτη. Οι δυνάμεις αυτές καθορίζουν την επιφανειακή τάση ανόδου-ηλεκτρολύτη και κατ' επέκταση τη διαβροχή της ανόδου από τον ηλεκτρολύτη. Η αύξηση της θερμοκρασίας, λόγω των θερμικών δονήσεων, εξασθενεί τις δυνάμεις μεταξύ διπόλου και ιόντων ηλεκτρολύτη (38). Η αύξηση της θερμοκρασίας επίσης ευνοεί τη διάλυση μέρους του παραγόμενου μετάλλου στον ηλεκτρολύτη (το φαινόμενο αυτό είναι εντονότερο στα τήγματα χλωριούχων αλάτων) και συντελεί στην αύξηση της αποπόλωσης (depolarization) με αποτέλεσμα τη μείωση των κρίσιμων τιμών πυκνότητας ρεύματος (5,37,38).

Σχήμα 6.18: Μεταβολή της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος (critical current density) με τη θερμοκρασία για 0.7 % κ.β. Nd_2O_3 σε ευτηκτικό τήγμα $\text{NdF}_3\text{-LiF}$.

Σχήμα 6.19: Μεταβολή της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος (critical current density) με τη θερμοκρασία για 0.5 % κ.β. Nd₂O₃ (προϋπάρχον οξείδιο, background oxide) σε ευτηκτικό τήγμα NdF₃-LiF.

6.8 Μεταβολή της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος με την προσθήκη οξειδίου

Κατά την παραγωγή αλουμινίου, παρατηρήθηκε αύξηση της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος όταν αυξήθηκε η συγκέντρωση της αλουμίνας στο τήγμα κρυολίθου (38). Στον **Πίνακα 6.4** (38) δίνονται οι τιμές της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος οι οποίες μετρήθηκαν σε τήγματα κρυολίθου με διαφορετικές συγκεντρώσεις αλουμίνας. Ένα υψηλότερο ποσοστό οξειδίου απαιτεί μεγαλύτερο δυναμικό ανόδου για να μετατοπίσει το μηχανισμό της αντίδρασης ανόδου από μια κατάσταση κατά την οποία εκλύεται οξυγόνο (evolution of oxygen) σε μια κατάσταση στην οποία αποφορτίζονται ιόντα φθορίου (discharge of fluorine) (38).

Έχει επίσης παρατηρηθεί ότι στην περίπτωση της ηλεκτρόλυσης της αλουμίνας, η διαβροχή της ανόδου από τον ηλεκτρολύτη βελτιώθηκε σημαντικά από την παρουσία οξυγόνου (38). Το φαινόμενο αυτό εξηγήθηκε μέσω της γωνίας επαφής, θ_c , **Σχήμα 6.20** (50).

Πίνακας 6.4: Κρίσιμες πυκνότητες ρεύματος σε διαφορετικές συγκεντρώσεις αλουμίνας σε τήγματα κρυολίθου (38).

Συγκέντρωση Al_2O_3 % κ.β.	Κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος, i_c , A/cm^2
0	0.46
0.5	0.83
1	2.02
2	3.08
4	5.85
5	7.15
7	8.80
10	10.50

Σχήμα 6.20: Γωνία επαφής και επιφανειακές ενέργειες μεταξύ των διεπιφανειών στερεού, υγρού και αερίου (50).

Η γωνία θ_c καθορίζει την ικανότητα ενός υγρού (του ηλεκτρολύτη) να διαβρέχει μια στερεή επιφάνεια (την άνοδο από γραφίτη) η οποία βρίσκεται σε επαφή με ένα αέριο (δημιουργούμενη φουσαλίδα). Η θ_c ορίζεται από τη σχέση:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta_c \quad \text{ή,} \quad [6.10]$$

$$\cos \theta_c = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad [6.11]$$

όπου γ είναι οι επιφανειακές τάσεις των διεπιφανειών στερεού-αερίου (sg), στερεού-υγρού (sl) και υγρού-αερίου (lg). Ο C. H. Krohn υποστήριξε ότι η επιφανειακή τάση

μεταξύ υγρού και στερεού είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας ο οποίος καθορίζει το ανοδικό φαινόμενο (38).

Στην πραγματικότητα, οι παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν τη γωνία επαφής δεν είναι οι επιφανειακές τάσεις αλλά οι αντίστοιχες επιφανειακές ελεύθερες ενέργειες G_{sg} , G_{sl} και G_{lg} . Η επιφανειακή ενέργεια είναι το έργο το οποίο απαιτείται για το σχηματισμό μιας μοναδιαίας επιφάνειας με τη διαδικασία του διαχωρισμού. Η επιφανειακή τάση είναι η εφαπτομενική τάση στο επίπεδο της επιφάνειας η οποία αντισταθμίζεται από εξωτερικές δυνάμεις ή από το ίδιο το σώμα. Ισχύει ότι (38):

$$\gamma = G + A \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right) \quad [6.12]$$

όπου A είναι η επιφάνεια. Για τα υγρά ισχύει ότι $\gamma = G$. Η γωνία επαφής δίνεται από τη σχέση:

$$\cos \theta_c = \frac{G_{sg} - G_{sl}}{G_{lg}} \quad [6.13]$$

Καθώς η ένταση ρεύματος αυξάνεται κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, ένα αυξανόμενο ηλεκτροστατικό δυναμικό εφαρμόζεται στη διεπιφάνεια ανόδου-ηλεκτρολύτη. Η επιφανειακή ενέργεια είναι συνάρτηση του εφαρμοζόμενου δυναμικού. Έχει βρεθεί ότι η γωνία επαφής αυξάνεται καθώς αυξάνεται η ένταση ρεύματος (38). Η αύξηση της γωνίας επαφής οφείλεται στην αύξηση της επιφανειακής ελεύθερης ενέργειας και στην αύξηση του δυναμικού.

Κατά την αποδέσμευση οξυγόνου από τα οξυφθοριούχα σύμπλοκα, **Παράγραφος 2.4.4**, άτομα οξυγόνου προσροφούνται στην επιφάνεια της ανόδου (στη συνέχεια εκλύεται CO_2). Τα άτομα οξυγόνου μπορούν να σχηματίσουν δύο τύπους δεσμών, είτε συνδεόμενα με διπλό δεσμό με ένα άτομο άνθρακα, ή συνδεόμενα με δύο μονούς δεσμούς με δύο άτομα άνθρακα. Είναι επίσης πιθανόν τα άτομα οξυγόνου να σχηματίζουν έναν απλό δεσμό με ένα άτομο άνθρακα στην επιφάνεια της ανόδου και έναν απλό δεσμό με ένα ιόν του ηλεκτρολύτη, όπως το Al^{3+} το οποίο περικλείει υψηλό δυναμικό (high ion potential). Η διαδικασία αυτή θα ενισχύσει τη διαβροχή της ανόδου από τον ηλεκτρολύτη. Έτσι, είναι πιθανόν να σχηματίζονται αλυσίδες με την παρακάτω μορφή:

Το εξωτερικά εφαρμοζόμενο δυναμικό δε θα είναι ικανό να τροποποιήσει σε μεγάλο βαθμό τις παραπάνω αλυσίδες αφού αυτές αποτελούνται από ισχυρούς δεσμούς

χαμηλής πολωσιμότητας (low bond polarizability). Σε αυτή την περίπτωση, η επιφανειακή τάση γ_{sl} θα είναι μικρή, ενώ η γ_{sg} θα είναι μεγάλη. Έχει αποδειχτεί ότι η επιφανειακή τάση γ_{lg} δεν επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία αλουμίνας (38), επομένως, δεδομένου των δύο άλλων επιφανειακών τάσεων, η γωνία επαφής θα είναι σχετικά μικρή. Η αύξηση της ικανότητας διαβροχής της ανόδου από τον ηλεκτρολύτη ο οποίος περιέχει υψηλότερες συγκεντρώσεις οξειδίου, μπορεί να ερμηνευτεί και με την παρουσία των ογκωδών οξυφθοριούχων συμπλόκων. Η αυξημένη συγκέντρωση των συμπλόκων αυτών μειώνει την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη. Κατά συνέπεια, ένα μικρότερο ποσοστό του εφαρμοζόμενου δυναμικού θα μπορεί να ασκήσει ισχυρά ηλεκτροστατικά πεδία για να ακυρώσει τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις οι οποίες συγκρατούν το τήγμα με την άνοδο.

Ένα στάδιο πριν την εμφάνιση του ανοδικού φαινομένου, άτομα φθορίου έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια της ανόδου δημιουργώντας ισχυρά δίπολα C-F. Τα δίπολα αυτά έχουν καταστήσει ανενεργή την επιφάνεια της ανόδου και πλέον δε μπορούν να προσροφηθούν άτομα οξυγόνου. Η επιφανειακή τάση γ_{sl} γίνεται μεγάλη ενώ η επιφανειακή ενέργεια G_{sg} είναι μικρή αφού οι ενώσεις φθοριούχου άνθρακα διαθέτουν τις χαμηλότερες επιφανειακές ελεύθερες ενέργειες (38). Το εξωτερικά εφαρμοζόμενο δυναμικό επιπλέον μειώνει το βαθμό διαβροχής της ανόδου δημιουργώντας μεγαλύτερες επιφανειακές ενέργειες στερεού-υγρού. Σε αυτή την περίπτωση η γωνία επαφής θα είναι σχετικά μεγάλη.

Στην περίπτωση της ηλεκτρόλυσης του Nd_2O_3 σε τήγμα LiF-NdF_3 , είναι πιθανόν να ισχύει ένας ανάλογος μηχανισμός με αυτόν ο οποίος αναλύθηκε παραπάνω. Σε αυτή την περίπτωση είναι δυνατός ο σχηματισμός των αλυσίδων:

όπου η επιφανειακή τάση μεταξύ γραφίτη και τήγματος θα έχει χαμηλή τιμή. Στο **Σχήμα 6.21** δίνεται η μεταβολή της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει της συγκέντρωσης οξειδίου του νεοδυμίου για διαφορετικές θερμοκρασίες. Στις δύο ακραίες καταστάσεις όπου το τήγμα περιείχε περίσσεια οξειδίου (**πείραμα 1, Πίνακας 6.3**) ή περιείχε μόνο την ελάχιστη δυνατή ποσότητα οξειδίου ως ακαθαρσία (**πείραμα 3, Πίνακας 6.3**), παρατηρήθηκαν οι μέγιστες και οι ελάχιστες τιμές αντίστοιχα της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος. Η προσθήκη Nd_2O_3 βελτίωσε τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης όπως και στην περίπτωση του Al_2O_3 , όπως αναλύθηκε παραπάνω.

Σχήμα 6.21: Μεταβολή της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος (critical current density) με την συγκέντρωση οξειδίου στο τήγμα για διαφορετικές θερμοκρασίες πειράματος.

Σε ενδιάμεσες τιμές συγκέντρωσης Nd₂O₃ στους 900°C (**πειράματα 2 και 4**) δεν παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή της τιμής της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος. Στο **πείραμα 4** παρατηρήθηκε δραστική μείωση της τιμής της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος στους 860°C, **Σχήμα 6.21**. Η τιμή της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος ήταν περίπου ίση με την κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος στην περίπτωση όπου δεν είχε προστεθεί επιπλέον καμία ποσότητα οξειδίου στον ηλεκτρολύτη, στους 800°C, **πείραμα 3**. Είναι πιθανόν το οξείδιο να είχε αντιδράσει σχεδόν όλο μετά από πολλούς κύκλους μετρήσεων και να υπήρχε έλλειμμα οξειδίου στην περιοχή της ανόδου. Σε αυτή την περίπτωση θεωρήθηκε περιττό να ληφθεί μέτρηση στους 800°C.

6.9 Κρίσιμες τιμές πυκνότητας ρεύματος, ολικού δυναμικού και υπέρτασης ανόδου

Στον **Πίνακα 6.5** παρουσιάζονται οι κρίσιμες τιμές πυκνότητας ρεύματος, ολικού δυναμικού και υπέρτασης ανόδου σε διαφορετικές θερμοκρασίες για τα **πειράματα 1, 2, 3 και 4**. Οι τιμές αυτές αντιστοιχούν σε ένα βήμα πριν την εμφάνιση του ανοδικού φαινομένου. Παρατηρείται ότι οι υπερτάσεις ανόδου είναι αυξημένες

σε σχέση με αντίστοιχες υπερτάσεις κατά την ηλεκτρόλυση σε βρωμιούχα και χλωριούχα τήγματα όπως φαίνεται στον **Πίνακα 6.6** (96,100).

Πίνακας 6.5: Κρίσιμες τιμές πυκνότητας ρεύματος, ολικού δυναμικού και υπέρτασης ανόδου σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα δυναμικά δίνονται ως προς το ηλεκτρίδιο αναφοράς: Pt(II)/Pt(0) σε FLiNaK /πορώδης γραφίτης.

Πείραμα	Θερμοκρασία, $T, ^\circ\text{C}$	Χρόνος, μετά έναρξη πειράματος, h	Κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος, $i_c, \text{mA/cm}^2$	Κρίσιμο ολικό δυναμικό, E_c, V	Κρίσιμη υπέρταση ανόδου, $\eta_{anode,c}, \text{V}$
1	801	42	248.16	2.642	1.5
	860	123,5	294.12	2.724	1.65
	895	141,5	312.5	2.592	1.5
2	806	50	174.63	2.382	1.25
	860	36	174.63	2.085	1.05
	908	41,5	202.21	2.164	1.45
3	811	218	42.279	1.972	0.875
	861	138	69.853	1.877	0.875
	913	149,5	88.235	1.780	1.05
4	861	94,5	46.541	2.026	1.4
	913	43	200.97	1.972	0.8

Πίνακας 6.6: Κρίσιμες τιμές πυκνότητας ρεύματος και υπέρτασης ανόδου σε διαφορετικά τήγματα αλάτων (96,100). Ηλεκτρόδιο αναφοράς: Ag/AgCl.

$T, ^\circ\text{C}$	Τήγμα	Άνοδος	Ηλεκτρόδιο αναφοράς	Κάθοδος	$\eta_{anode,c}, \text{mV}$	$i_c, \text{A/cm}^2$
750	NaCl-AgCl	διαφορετικοί τύποι γραφίτη	χλωρίου	σύρμα Ag	210-345	1.8-6 ⁽¹⁰⁰⁾
750	NaBr-AgBr	διαφορετικοί τύποι γραφίτη	σύρμα Ag σε σωλήνα SiO ₂	σύρμα Ag	240-750	0.1-5.3 ⁽⁹⁶⁾

Στον πίνακα αυτό παρατηρείται ότι ορισμένες τιμές κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος ήταν ιδιαίτερα υψηλές. Οι ερευνητές (96) συμπέραναν ότι ένα λειασμένο ηλεκτρόδιο από γραφίτη παρουσίαζε γρήγορα το ανοδικό φαινόμενο ($i_c = 0.1-0.3 \text{ A/cm}^2$) από ένα ηλεκτρόδιο το οποίο είχε περισσότερο τραχειά επιφάνεια (i_c έως και 5.3 A/cm^2). Ο C.H. Krohn (38) επίσης παρατήρησε σε τήγμα PbCl₂-NaCl καθώς και σε καθαρό PbCl₂, ότι μια άνοδος από γραφίτη με μεγαλύτερο πορώδες παρουσίαζε

μεγαλύτερες τιμές κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος από μια άνοδο με μικρότερο πορώδες.

Ένα τήγμα φθοριούχων αλάτων διαβρέχει λιγότερο αποτελεσματικά μια επιφάνεια γραφίτη σε σύγκριση με ένα τήγμα βρωμιούχων αλάτων (38). Η ικανότητα διαβροχής αυξάνεται κατά σειρά των τηγμάτων: φθοριούχα $\rightarrow$ χλωριούχα $\rightarrow$ βρωμιούχα. Η γωνία επαφής θ_c (**Σχήμα 6.20**) μειώνεται ακολουθώντας την παραπάνω σειρά τηγμάτων. Αυτό σημαίνει ότι σε ένα τήγμα φθοριούχων αλάτων η επιφανειακή τάση γ_{sg} θα είναι μικρότερη ενώ η επιφανειακή τάση γ_{sl} θα είναι μεγαλύτερη από ένα τήγμα χλωριούχων ή βρωμιούχων αλάτων. Είναι πιθανόν οι χαμηλότερες σε σχέση με τα βρωμιούχα και χλωριούχα άλατα τιμές της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος, να συνδέονται με τη μειωμένη ικανότητα διαβροχής της ανόδου από το τήγμα φθοριούχων αλάτων. Αποτελέσματα υπέρτασης ανόδου σε δείγματα φθοριούχων αλάτων δεν έχουν δημοσιευτεί στη βιβλιογραφία.

Στο **πείραμα 4**, η υπόθεση ότι το οξείδιο του νεοδυμίου είχε καταναλωθεί ύστερα από αρκετούς κύκλους μετρήσεων, γίνεται περισσότερο πιθανή. Στον **Πίνακα 6.5** φαίνεται ότι στους 861°C η κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος είναι μόνο 0.0465 A/cm² ενώ η υπέρταση ανόδου έχει αυξηθεί. Η έλλειψη οξειδίου στην περιοχή της ανόδου προκαλεί την απότομη αύξηση του δυναμικού, **Παράγραφος 6.6**. Η κατάσταση αυτή ομοιάζει με την περίπτωση του **πειράματος 3** στους 811°C όπου το τήγμα περιείχε μόνο την αρχική ποσότητα οξειδίου ως ακαθαρσία, **Πίνακας 6.5**. Το **πείραμα 3** έδωσε τις μικρότερες τιμές υπέρτασης ανόδου για τους 811 και 861°C. Στο **πείραμα 4**, στους 913°C παρατηρήθηκε επίσης μικρότερη υπέρταση ανόδου. Η αύξηση της θερμοκρασίας διευκολύνει την κινητικότητα των συμπλόκων ιόντων και η αντίσταση του ηλεκτρολύτη μειώνεται. Το **πείραμα 3** διήρκεσε περισσότερο από τα υπόλοιπα πειράματα. Η μικρότερη ποσότητα του οξειδίου δε μπορούσε να μετακινηθεί εύκολα προς την άνοδο. Το **πείραμα 1**, με την υψηλότερη συγκέντρωση οξειδίου του νεοδυμίου, έδωσε τις μεγαλύτερες υπερτάσεις ανόδου. Η παρουσία αδιάλυτου οξειδίου το οποίο αυξάνει την αντίσταση του ηλεκτρολύτη, δικαιολογεί τις αυξημένες υπερτάσεις ανόδου. Από τα παραπάνω πειράματα, το **πείραμα 4** παρουσιάζει τις καλύτερες συγκριτικά ιδιότητες:

- περιέχει Nd₂O₃ κοντά στο όριο της διαλυτότητάς του
- παρουσιάζει μικρότερη υπέρταση ανόδου στους 913°C
- παρουσιάζει σχετικά μεγάλη κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος στους 913°C

6.10. Κατανάλωση οξειδίου

Η ποσότητα του οξειδίου η οποία καταναλώθηκε μπορεί να υπολογιστεί. Η τιμή αυτή είναι προσεγγιστική αφού η αρχική ποσότητα του περιεχομένου οξειδίου του νεοδυμίου στο τήγμα υπολογίστηκε με παραδοχή, **Παράγραφος 6.3**. Στον **Πίνακα 6.7** δίνονται οι ποσότητες του υπάρχοντος οξειδίου (ως ακαθαρσία), του προστιθέμενου και του καταναλισκόμενου Nd_2O_3 , καθώς και η διάρκεια της ηλεκτρόλυσης για κάθε πείραμα.

Πίνακας 6.7: Υπάρχον, προστιθέμενο και καταναλισκόμενο οξείδιο, όπως υπολογίστηκαν για κάθε πείραμα σύμφωνα με τη χρονική διάρκεια της ηλεκτρόλυσης.

Πείραμα N ^ο	Υπάρχον οξείδιο, g (0.5 %κ.β.)	Προστιθέ- μενο Nd_2O_3 , g	Συνολικό οξείδιο, g	διάρκεια ηλεκτρόλυσης min	Nd_2O_3 που καταναλώθηκε, g
1	0.72	2.900	3.62	206	0.64
2	0.75	0.308	1.058	152	0.35
3	0.37	-	0.37	286	0.25
4	0.36	0.514	0.874	293	0.54

Η διάρκεια της ηλεκτρόλυσης έχει υπολογιστεί από τη χρονική διάρκεια κάθε μέτρησης η οποία κυμαινόταν από 2 έως και 13 λεπτά. Δεν υπολογίστηκαν οι αρχικές μετρήσεις γιατί σε μικρά εφαρμοζόμενα ρεύματα δε γινόταν ηλεκτρόλυση Nd_2O_3 . Οι μετρήσεις από τις οποίες άρχιζε να υπολογίζεται ο χρόνος ηλεκτρόλυσης ήταν εκείνες οι οποίες έδιναν ολικό δυναμικό (μεταξύ ανόδου και καθόδου) ίσο με 1.5V ή λίγο μικρότερο από αυτή την τιμή. Συνήθως, η διακύμανση της τιμής του ολικού δυναμικού λίγο πιο πριν τα 1.5V (πιθανή έκλυση CO_2/CO και μη σταθεροποίηση της γραφίδας) έδινε μια ένδειξη ότι πιθανόν να άρχιζε τότε η ηλεκτρόλυση του Nd_2O_3 . Ο λόγος της επιλογής του ορίου του ολικού δυναμικού ως 1.5V δίνεται στην **Παράγραφο 6.13**. Στη συνέχεια, ο χρόνος ηλεκτρόλυσης για κάθε μέτρηση πολλαπλασιαζόταν με την αντίστοιχη τιμή της εφαρμοζόμενης έντασης ρεύματος. Κατόπιν, όλοι οι όροι «χρόνος επί ένταση ρεύματος» αθροίζονταν για όλους τους κύκλους μετρήσεων. Αναλυτικά, για κάθε πείραμα, οι μετρήσεις δίνονται στο **Παράρτημα Z**. Στη συνέχεια, το παραπάνω αποτέλεσμα πολλαπλασιαζόταν με το ηλεκτροχημικό ισοδύναμο του νεοδυμίου σύμφωνα με την εξίσωση [2.69]. Το ηλεκτροχημικό ισοδύναμο του νεοδυμίου είναι ίσο με $K_{\text{Nd}} = 1.794 \text{ g Nd/A}\cdot\text{h}$,

Παράγραφος 2.4.4 και Παράρτημα Z. Από τη σχέση [2.69] προέκυπτε η ποσότητα σε γραμμάρια του παραγόμενου νεοδυμίου από την ηλεκτρόλυση του Nd_2O_3 . Η ποσότητα αυτή, διαιρούταν δια του μοριακού βάρους του νεοδυμίου, διαιρούταν δια του 2 (θεωρητικά, η διάσπαση του Nd_2O_3 δίνει 2 μόρια Nd), και, τέλος, πολλαπλασιαζόταν με το μοριακό βάρος του οξειδίου του νεοδυμίου και έτσι υπολογιζόταν η ποσότητα του καταναλισκόμενου Nd_2O_3 . Οι υπολογισμοί για κάθε πείραμα παρουσιάζονται αναλυτικά στο **Παράρτημα Z**.

Σύμφωνα με τον **Πίνακα 6.7**, για το **πείραμα 3**, σε χρόνο 286 λεπτών καταναλώθηκαν 0.25g οξειδίου, δηλαδή το 67.57% της συνολικής ποσότητας, χωρίς να είναι σίγουρο αν θα μπορούσε να καταναλωθεί και άλλο οξείδιο σε περισσότερο χρόνο. Ο ρυθμός διάλυσης του οξειδίου ήταν ιδιαίτερα αργός. Για το **πείραμα 4**, σε 293 λεπτά θα μπορούσε ομοίως να έχει καταναλωθεί το 67.57% του προϋπάρχοντος οξειδίου (0.36g), δηλαδή 0.24g. Αν υποτεθεί ότι περίπου όλο το προστιθέμενο οξείδιο (0.514g) αντέδρασε (η υπόθεση αυτή δεν απέχει πολύ από την πραγματικότητα λόγω της απότομης πτώσης της τιμής της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος, **Παράγραφοι 6.8 και 6.9**) τότε $0.514\text{g} + 0.24\text{g} = 0.754\text{g} > 0.54\text{g}$. Η ποσότητα 0.54g είναι το οξείδιο το οποίο υπολογίστηκε ότι αντέδρασε σε 293 λεπτά, **Πίνακας 6.7**. Το ότι θεωρητικά θα μπορούσε να αντιδράσει περισσότερη ποσότητα από το προϋπάρχον οξείδιο, υποδεικνύει ότι η διεργασία ηλεκτρόλυσης «προτιμάει» να καταναλώνει το «καινούργιο» προστιθέμενο οξείδιο από την ποσότητα οξειδίου η οποία ήδη υπάρχει στο τήγμα. Είναι πιθανόν, όπως φάνηκε και από το **πείραμα 3**, το «παλιό» οξείδιο να απαιτεί περισσότερο χρόνο για να διαλυθεί γιατί έχει πιθανώς ήδη εμπλακεί σε δημιουργία συμπλόκων με άλλες ακαθαρσίες στον ηλεκτρολύτη. Επομένως, κατά το **πείραμα 4**, είναι πιθανόν να διαλύθηκε πρώτα το προστιθέμενο οξείδιο και μετά να ακολούθησε αργή διάλυση της προϋπάρχουσας ποσότητας του οξειδίου. Η καινούργια ποσότητα οξειδίου χαρακτηρίζεται ως νέα τροφοδοσία οξειδίου (fresh oxide feed) στη βιβλιογραφία (37). Έχει ήδη παρατηρηθεί ότι το προστιθέμενο οξείδιο υπερτερεί σε σχέση με άλλες μορφές οξειδίου, **Παράγραφος 6.1.2**.

Η προτίμηση του «νέου» οξειδίου έναντι του «παλιού» διακρίνεται και κατά τη σύγκριση του **πειραμάτων 1 και 3**. Στο **πείραμα 1** καταναλώθηκαν 0.64g οξειδίου σε χρόνο 206 λεπτών. Αν υποτεθεί ότι το οξείδιο διαλυόταν με τον ίδιο ρυθμό σε κάθε περίπτωση, τότε σε 286 λεπτά θα είχαν καταναλωθεί 0.89g οξειδίου από το **πείραμα 3**, δηλαδή θα είχε εξαντληθεί ολόκληρη η περιεχόμενη ποσότητα.

Υπολογίστηκε ότι καταναλώθηκαν μόνο 0.25g. Το ίδιο φαινόμενο μείωσης του ρυθμού διάλυσης του οξειδίου σε τήγματα με μικρότερη περιεκτικότητα σε οξείδιο παρατηρείται και μεταξύ των **πειραμάτων 1 και 2**. Στο **πείραμα 2**, τα 0.35g οξειδίου θα έπρεπε να αντιδράσουν σε 112 λεπτά αντί 152 λεπτών με βάση του ότι για το **πείραμα 1** καταναλώθηκαν 0.64g Nd_2O_3 σε 206 λεπτά. Ένα τήγμα το οποίο περιέχει μεγαλύτερη ποσότητα οξειδίου είναι πιο γρήγορο κινητικά από ένα άλλο με μικρότερη συγκέντρωση οξειδίου. Στον **Πίνακα 6.7** παρατηρείται ότι όλη η προστιθέμενη ποσότητα οξειδίου για το **πείραμα 2** έχει καταναλωθεί. Πιθανώς έτσι δικαιολογείται και η πτώση της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος του **Σχήματος 6.13**, **Παράγραφος 6.5**, καθώς το τήγμα στη συνέχεια δυσκολευόταν να διαλύσει το αρχικά περιεχόμενο οξείδιο.

Θα πρέπει όμως να σημειωθεί ότι οι παραπάνω υπολογισμοί είναι προσεγγιστικοί. Η διάλυση του οξειδίου, εκτός από την προέλευσή του («νέο» ή «παλιό») εξαρτάται και από τη θερμοκρασία του τήγματος κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης η αύξηση της οποίας ευνοεί την κινητική της διάλυσης του Nd_2O_3 .

6.11 Διάλυση παραγόμενου νεοδυμίου στο τήγμα

Είναι δυνατό να υπολογιστεί προσεγγιστικά η ποσότητα του παραγόμενου νεοδυμίου η οποία πιθανώς διαλύθηκε στο τήγμα ηλεκτρολύτη κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Οι A.S. Dworkin et al. (101) μέτρησαν τη διαλυτότητα του Nd σε τήγμα NdF_3 καθορίζοντας την ταπείνωση του σημείου τήξεως του παραγόμενου φθοριούχου άλατος από τη διάλυση του μετάλλου. Οι μετρήσεις ήταν περισσότερο «ποιοτικές» γιατί γινόταν ταπείνωση του σημείου τήξεως μόνο μερικούς βαθμούς Κελσίου ενώ οι προσθήκες του Nd ξεπερνούσαν και τα 20 mol%. Υποθέτοντας ότι το Nd διαλύεται ως $\text{Nd} = \text{Nd}^{3+} + 3\text{e}^-$, οι ερευνητές καθόρισαν τη διαλυτότητα του Nd σε 0.1-0.5 mol% σε τήγμα NdF_3 . Σε τήγματα LiF-NdF_3 η διαλυτότητα του Nd πρέπει να είναι ακόμα μικρότερη. Το Nd παρουσιάζει υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης (96.4 kJ/mol) κατά την αντίδραση διάλυσής του σε LiF από τις λανθανίδες La, Ce, Pr και Sm (102). Επιπλέον, η θερμοκρασία των πειραμάτων (μέγιστη = 913°C), ήταν πολύ μικρότερη της θερμοκρασίας τήξης του NdF_3 (1377°C, (29)) επομένως, η διαλυτότητα του Nd θα πρέπει να ήταν κατά πολύ μικρότερη από 0.5 mol%. Αν υποτεθεί ότι διαλύθηκε μικρότερη ποσότητα από 0.5 mol% Nd (<0.5 mol%), τότε, οι αντίστοιχες πιθανές ποσότητες του διαλυμένου στο τήγμα Nd για κάθε πείραμα

δίνονται στον **Πίνακα 6.8**. Οι αντίστοιχοι υπολογισμοί παρουσιάζονται αναλυτικά στο **Παράρτημα Ζ**.

Πίνακας 6.8: Ποσότητα παραγόμενου, διαλελυμένου στο τήγμα και παραμένουστος Nd ως μέταλλο στο κελί ηλεκτρόλυσης.

Πείραμα, N ^ο	συνολική ποσότητα ηλεκτρολύτη, g	Παραγόμενο Nd (υπολογιστικά), g	Nd που διαλύθηκε, < g (παραδοχή: διαλύεται <0.5 mol%) ⁽⁹⁷⁾	Nd που παρέμεινε > g
1	147.19	0.5523	0.0028	0.5495
2	151.08	0.3014	0.0015	0.2999
3	73.2	0.2141	0.0011	0.2130
4	72.84	0.4591	0.0023	0.4568

Πίνακας 6.9: Επίδραση της σύστασης του τήγματος στην απώλεια μετάλλου Nd λόγω διάλυσής του στον ηλεκτρολύτη ανά 100g άλατος. T = 1100°C (83).

Σύσταση τήγματος %κ.β.	Απώλεια Nd λόγω διάλυσης, g
90NdF ₃ - 5LiF - 5CaF ₂	16.0
85NdF ₃ - 10LiF - 5CaF ₂	13.48
75NdF ₃ - 20LiF - 5CaF ₂	10.48
65NdF ₃ - 30LiF - 5CaF ₂	7.48
55NdF ₃ - 40LiF - 5CaF ₂	6.14
85NdF ₃ - 10LiF - 5MgF ₂	21.27
85NdF ₃ - 10LiF - 5SrF ₂	7.63
85NdF ₃ - 10LiF - 5BaF ₂	10.66
85NdF ₃ - 10LiF - 5KF	16.00
85NdF ₃ - 5LiF - 10KF	22.10
80.75NdF ₃ - 9.5LiF - 4.75CaF ₂ - 5Nd ₂ O ₃	8.78

Οι C. Shiguan et al (83) μελέτησαν την απώλεια Nd μετάλλου σε τήγματα φοθοριούχων αλάτων. Η απώλεια Nd ανά 100g άλατος για διάφορες συστάσεις φοθοριούχων αλάτων δίνεται στον **Πίνακα 6.9**. Σύμφωνα με τους ερευνητές, η

παρουσία Nd_2O_3 καθώς και η αντικατάσταση του CaF_2 με SrF_2 ή BaF_2 , μειώνει τις απώλειες του παραγόμενου Nd. Επιπλέον, η τάση διάλυσης του Nd μειώνεται όταν μικραίνει το ποσοστό του NdF_3 στο τήγμα. Ωστόσο, τα αποτελέσματα αυτά δίνουν πολύ υψηλή τάση διάλυσης του μετάλλου.

6.12 Πρότυπο θεωρητικό δυναμικό διάσπασης (decomposition potential)

Το δυναμικό διάσπασης μιας αντίδρασης ηλεκτρόλυσης είναι ίσο με την ΗΕΔ ενός κελιού όταν δεν εμφανίζονται υπερτάσεις ή φαινόμενα αποπόλωσης (Παράγραφος 2.4.2). Κατ' επέκταση, το πρότυπο δυναμικό διάσπασης θα είναι ίσο με το πρότυπο δυναμικό του κελιού, E° . Το πρότυπο θεωρητικό δυναμικό διάσπασης για όλες τις πιθανές ανοδικές αντιδράσεις κατά την ηλεκτρόλυση του Nd_2O_3 μπορεί να υπολογιστεί με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 6.10 (103,104). Οι αντιδράσεις αυτές είναι οι παρακάτω:

Είναι αναμενόμενο οι αντιδράσεις [6.16] και [6.17] να γίνονται σε υψηλότερες τιμές δυναμικού αφού οι ενώσεις φθοριούχου άνθρακα συμμετέχουν στην εμφάνιση του ανοδικού φαινομένου. Όλες οι αντιδράσεις παρουσιάζονται εδώ με μια απλοποιημένη και γενικευμένη μορφή αφού στην πραγματικότητα ισχύει η ύπαρξη συμπλόκων οξυφθοριούχων ιόντων για τα οποία όμως δε μπορούν να βρεθούν θερμοχημικά δεδομένα. Τα πρότυπα θεωρητικά δυναμικά διάσπασης των παραπάνω αντιδράσεων βρίσκονται αν για κάθε αντίδραση, για ορισμένη θερμοκρασία, αφαιρεθούν οι πρότυπες ενέργειες Gibbs σχηματισμού των αντιδρώντων από τις αντίστοιχες των προϊόντων, λαμβάνοντας υπόψη τους συντελεστές των αντιδράσεων. Στη συνέχεια, το αποτέλεσμα της διαφοράς διαιρείται δια της σταθεράς Faraday και του αριθμού των συμμετεχόντων moles στην αντίδραση. Δηλαδή ακολουθείται η σχέση [2.80]. Το αποτέλεσμα είναι ένας αρνητικός αριθμός δυναμικού ο οποίος υποδηλώνει ότι η αντίδραση δεν είναι αυθόρμητη και απαιτεί ενέργεια (εξωτερικό ρεύμα) για να πραγματοποιηθεί. Τα

αποτελέσματα δίνονται σε απόλυτες τιμές στον **Πίνακα 6.11** ενώ οι υπολογισμοί αναλύονται στο **Παράρτημα Ζ**.

Πίνακας 6.10: Πρότυπες ελεύθερες ενέργειες σχηματισμού των ενώσεων από τα στοιχεία τους με τη μέθοδο της γραμμικής παρεμβολής για διαφορετικές θερμοκρασίες. Πηγή δεδομένων είναι οι πίνακες JANAF ⁽¹⁰³⁾ και Barin ⁽¹⁰⁴⁾.

Πρότυπη ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού Gibbs, $-\Delta_f G^\circ$, kJ/mol (γραμμική παρεμβολή)	811°C 1084K	861°C 1134K	913°C 1186K
$-\Delta_f G_{CO_2}^\circ$ ⁽¹⁰³⁾	395.983	396.034	396.085
$-\Delta_f G_{CO}^\circ$ ⁽¹⁰³⁾	207.667	212.048	216.595
$-\Delta_f G_{Nd_2O_3}^\circ$ ⁽¹⁰⁴⁾	1502.211	1488.51	1474.205
$\Delta_f G_{NdF_3}^\circ$ ⁽¹⁰⁴⁾	1415.66	1404.154	1392.183
$\Delta_f G_{CF_4}^\circ$ ⁽¹⁰³⁾	768.545	760.94	753.037
$\Delta_f G_{C_2F_6}^\circ$ ⁽¹⁰³⁾	1035.185	1021.279	1006.835

Πίνακας 6.11: Πρότυπα θεωρητικά δυναμικά διάσπασης (σε απόλυτες τιμές) σε διαφορετικές θερμοκρασίες για τις αντίστοιχες αντιδράσεις.

Αντίδραση	Πρότυπο Θεωρητικό δυναμικό διάσπασης, E° , V		
	811°C 1084K	861°C 1134K	913°C 1186K
$Nd_2O_3 + 1.5C = 2Nd + 1.5CO_2$	1.57	1.55	1.52
$Nd_2O_3 + 3C = 2Nd + 3CO$	1.52	1.47	1.42
$4NdF_3 + 3C = 4Nd + 3CF_4$	2.9	2.88	2.86
$2NdF_3 + 2C = 2Nd + C_2F_6$	3.103	3.087	3.07
$Nd_2O_3 = 2Nd + 1.5O_2$	2.59	2.57	2.55

Παρατηρείται ότι σε υψηλότερη θερμοκρασία το πρότυπο δυναμικό διάσπασης είναι μικρότερο, δηλαδή πραγματοποιείται ευκολότερα η ηλεκτρόλυση λόγω αύξησης της κινητικότητας των ιόντων. Οι δύο βασικές ανοδικές αντιδράσεις οι οποίες μπορούν να καταλήξουν στην παραγωγή νεοδυμίου χωρίς την εμφάνιση του ανοδικού φαινομένου είναι οι [6.14] και [6.15]. Οι ενώσεις αυτές παράγουν CO₂ και CO. Η αντίδραση [6.18] μπορεί να συμβαίνει ταυτόχρονα αλλά δεν είναι η κύρια αφού δεν έχει ανιχνευτεί οξυγόνο σε αναλύσεις αερίων κατά τη διεργασία της ηλεκτρόλυσης (**Παράγραφος 6.1.1**). Επιπλέον, έπεται των αντιδράσεων [6.14] και [6.15] αφού παρουσιάζει μεγαλύτερο πρότυπο δυναμικό διάσπασης.

Στην πραγματικότητα, το θεωρητικό δυναμικό διάσπασης θα μπορούσε να υπολογιστεί από ανάλογη εξίσωση της [2.86] και από την [2.78]. Για παράδειγμα, για την εξίσωση [6.14] ισχύει:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{6F} \ln(P_{CO_2}^{1.5} \cdot a_{Nd}^2) \quad [6.19]$$

Για την εξίσωση [6.19] έγινε η παραδοχή ότι $a = 1$ για τα $a_{Nd_2O_3}$ και a_C . Ο ηλεκτρολύτης θεωρείται κορεσμένος και σε ισορροπία με το Nd₂O₃. Η μερική πίεση των φυσαλίδων CO₂ δε μπορεί να υπολογιστεί αλλά η τιμή της έπρεπε να ξεπεράσει την πίεση η οποία επικρατούσε στην περιοχή της ανόδου για να μπορέσει η φυσαλίδα να πάρει μορφή και να αποκολληθεί από τον γραφίτη. Η πίεση του φούρνου ξεπερνούσε ελάχιστα την ατμοσφαιρική πίεση για να μπορεί να συντηρείται η αδρανής ατμόσφαιρα αργού κατά τη διάρκεια του πειράματος. Επομένως, η μερική πίεση των φυσαλίδων CO₂ ήταν ελάχιστα μεγαλύτερη της 1 ατμόσφαιρας (>1atm). Η ενεργότητα του νεοδυμίου μπορεί να θεωρηθεί ίση με τη μονάδα μόνο όταν μεγάλη ποσότητα νεοδυμίου έχει σχηματιστεί στο κάτω μέρος του χωνευτηρίου. Με αυτό τον τρόπο το βοηθητικό ηλεκτρόδιο θα ήταν αποκλειστικά το καθαρό τηγμένο νεοδύμιο και όχι ο υαλώδης άνθρακας. Σε κάθε άλλη περίπτωση, όπως στην αρχή των πειραμάτων ή για μικρές ηλεκτρολύσεις όπως σε αυτή την εργασία, η ενεργότητα του νεοδυμίου είναι μικρότερη της μονάδας. Σύμφωνα με τα παραπάνω, ο τελευταίος όρος της εξίσωσης [6.19] γίνεται θετικός και ισχύει ότι:

$$E > E^{\circ} \quad [6.20]$$

Η διαφορά ωστόσο πρέπει να είναι μικρή (**Παράγραφος 2.4.2**) οπότε μπορεί να χρησιμοποιηθούν τα θεωρητικά πρότυπα δυναμικά διάσπασης έναντι των θεωρητικών δυναμικών διάσπασης.

6.13 Έκλυση αερίων CO₂/CO

Στα πλαίσια της από κοινού έρευνας για την ολοκλήρωση του ερευνητικού προγράμματος «Improvement of the Technological Parameters in the Electrochemical Production of Mg-Nd Alloys from Oxyfluoride media», **Παράγραφος 1.7**, τα συνεργαζόμενα μέλη GIREDMET και IMNR μελέτησαν τα εκλυόμενα αέρια στην περιοχή της ανόδου κατά τη διάρκεια πειραμάτων ηλεκτρόλυσης. Τα αποτελέσματα των ερευνών (75) παρουσιάζονται στη συνέχεια:

GIREDMET:

Η σύσταση του ηλεκτρολύτη ήταν:

63.5% κ.β. NdF₃

29.5% κ.β. LiF

1-7% κ.β. MgF₂

Nd₂O₃ και MgF₂ προστέθηκαν κατά διαστήματα στο μίγμα ηλεκτρολύτη.

Η θερμοκρασία ήταν 900°C.

Σε ανοδικές πυκνότητες ρεύματος 0.1-0.27A/cm², ανάλογα με την προσθήκη MgF₂, οι ερευνητές δεν παρατήρησαν ενώσεις φθοριούχου άνθρακα, ούτε το ανοδικό φαινόμενο. Η κύρια σύσταση των αερίων της ανόδου ήταν CO₂. Μια τυπική σύσταση ήταν 77.3% κ.ο. CO₂, 22.7% κ.ο. CO και <0.03% κ.ο. ενώσεων C_xF_y. Το χαμηλότερο δυναμικό στο οποίο παρατήρησαν έκλυση CO₂/CO ήταν 1.6V.

IMNR:

Η σύσταση του ηλεκτρολύτη ήταν:

NdF₃-LiF ευτηκτική

1% κ.β. MgO

Nd₂O₃ μέχρι κορεσμού

Nd₂(CO₃)₃ και MgCO₃

Η θερμοκρασία ήταν 850°C.

Η σύσταση των MgO και MgCO₃ ήταν μεταβαλλόμενη και η προσθήκη τους γινόταν ταυτόχρονα με το Nd₂O₃. Η υψηλότερη ανοδική πυκνότητα ρεύματος την οποία οι ερευνητές παρατήρησαν πριν την έκλυση των ενώσεων φθοριούχου άνθρακα και της εμφάνισης του φαινομένου ανόδου ήταν 0.25A/cm². Η κύρια σύσταση των ανοδικών αερίων ήταν επίσης το CO₂. Μια τυπική σύσταση αερίων ήταν η ακόλουθη: 88.8% κ.ο. CO₂, 11.2% κ.ο. CO και <1% κ.ο. ενώσεων C_xF_y. Το χαμηλότερο δυναμικό στο οποίο παρατήρησαν έκλυση CO₂/CO ήταν 1.5V.

Λόγω της ανίχνευσης αερίων CO_2/CO στην περιοχή των 1.5V από τα παραπάνω πειράματα, θεωρήθηκε ότι η διάρκεια της ηλεκτρόλυσης θα μπορούσε να υπολογίζεται βασιζόμενη σε αυτή την τιμή του ολικού δυναμικού, **Παράγραφος 6.10**. Η διακύμανση των τιμών του ολικού δυναμικού στη διάρκεια των πειραμάτων αυτής της εργασίας ήταν επίσης μια ένδειξη για την έκλυση πιθανών αερίων CO_2/CO . Οι ερευνητές των GIREDMET και IMNR μέτρησαν επίσης χαμηλές κρίσιμες πυκνότητες ρεύματος σε ανάλογα συστήματα ηλεκτρολύτη με αυτόν της παρούσας διατριβής. Η διάλυση του Nd_2O_3 στον ηλεκτρολύτη $\text{NdF}_3\text{-LiF}$ είναι ιδιαίτερα αργή και απέχει κατά πολύ από τη διάλυση της αλουμίνας σε τήγμα κρυολίθου. Σε μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας ρεύματος οι ερευνητές αντιμετώπισαν το ανοδικό φαινόμενο. Η πειραματική τιμή του δυναμικού διάσπασης είναι μεγαλύτερη από το E° στην περίπτωση των μετρήσεων της GIREDMET ενώ μικρότερη από το E° στην περίπτωση της IMNR. Είναι πιθανόν η διαφορά αυτή να οφείλεται στο ότι το δυναμικό δεν είναι σταθερό κατά την έκλυση CO_2/CO ενώσεων και η διακύμανση της τιμής του μπορεί να δημιουργήσει αποκλίσεις από την πραγματική τιμή. Ένας άλλος τρόπος υπολογισμού του πειραματικού δυναμικού, προσεγγιστικός και αυτός όμως, παρουσιάζεται στην επόμενη παράγραφο.

6.14 Υπολογισμός πειραματικού δυναμικού διάσπασης (decomposition potential)

Το δυναμικό διάσπασης μπορεί να υπολογιστεί προσεγγιστικά από ένα διάγραμμα έντασης έναντι δυναμικού αν υπερεκταθεί το γραμμικό μέρος της σχηματιζόμενης καμπύλης σε μηδενική ένταση ρεύματος (47). Η μέθοδος αυτή ονομάζεται LeBlanc. Επειδή δε μπορεί να οριστεί με απόλυτη ακρίβεια το σημείο στο οποίο τέμνεται ο άξονας της έντασης ρεύματος, η μέθοδος δε μπορεί να είναι ακριβής. Ωστόσο, έχει χρησιμοποιηθεί κατ' επανάληψη σε πειράματα ηλεκτρόλυσης σε τήγματα αλάτων. Για να επιτευχθεί περισσότερη ακρίβεια, η μέθοδος απαιτεί τις παρακάτω προϋποθέσεις (47):

- να χρησιμοποιούνται αδρανή ηλεκτρόδια,
- να χρησιμοποιείται αδρανής ατμόσφαιρα κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης,
- να διαχωρίζονται όσο το δυνατό καλύτερα μεταξύ τους τα ηλεκτρόδια.
- να έχει προηγηθεί ηλεκτρόλυση μακράς διάρκειας,

Τα πειράματα ηλεκτρόλυσης πραγματοποιήθηκαν υπό την ατμόσφαιρα αερίου αργού. Η δεύτερη προϋπόθεση όμως δεν ήταν εφικτή στο μικρών διαστάσεων χωνευτήριο από γραφίτη. Επιπλέον, η χρήση φθοριδίων δεν άφηνε πολλές επιλογές για το υλικό με το οποίο θα μπορούσε να κατασκευαστεί ένα διάφραγμα. Για τον υπολογισμό του πειραματικού δυναμικού διάσπασης χρησιμοποιήθηκε ένα επιπλέον πείραμα με $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ αντί Nd_2O_3 . Προστέθηκε τόση ποσότητα $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ έτσι ώστε μετά την αντίδραση διάσπασής του ($\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 = \text{Nd}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_2$) να δώσει ίση ποσότητα Nd_2O_3 με αυτή η οποία προστέθηκε στο **πείραμα 1**. Η διάρκεια της ηλεκτρόλυσης ήταν σε αυτή την περίπτωση 16.2 ώρες (972 λεπτά) δηλαδή κατά πολύ μεγαλύτερη από αυτή των προηγούμενων πειραμάτων, **Πίνακας 6.7**.

Σχήμα 6.22: Πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει του ολικού δυναμικού στους 854°C για ηλεκτρόλυση διάρκειας 972 λεπτών. Το τήγμα περιείχε $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$. Το ολικό δυναμικό δίνεται ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς: Pt(II)/Pt(0) σε FLiNaK /πορώδης γραφίτης. Διακρίνονται 3 διαφορετικές κλίσεις, A, B, και C. Η κλίση C (σύνολο τετραγωνιδίων) χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του πειραματικού δυναμικού διάσπασης με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων.

Στο **Σχήμα 6.22** δίνεται η πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει του ολικού δυναμικού σε θερμοκρασία 854°C. Τα 10 τελευταία σημεία του γραφήματος παρουσιάζουν διαφορετική κλίση από τις υπόλοιπες κλίσεις της καμπύλης δεδομένων. Συγκεκριμένα, διακρίνονται τρεις διαφορετικές κλίσεις (εξαιρούνται οι δύο πρώτες τιμές οι οποίες πλησιάζουν το μηδέν), A, B και C. Είναι πιθανόν, η πρώτη κλίση (A, σε χαμηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος) να οφείλεται σε αντιδράσεις διάσπασης τυχόν προσμίξεων στο τήγμα και η δεύτερη (B, σε μεσαίες τιμές πυκνότητας ρεύματος), να οφείλεται σε ταυτόχρονη διάσπαση προσμείξεων και οξυφθοριούχων συμπλόκων. Η τρίτη κλίση (C, σε υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος, πριν την εμφάνιση του ανοδικού φαινομένου), είναι πιθανόν να οφείλεται στη διάσπαση μόνο των οξυφθοριούχων συμπλόκων. Η υπερέκταση της αντίστοιχης ευθείας τέμνει τον άξονα του ολικού δυναμικού στην τιμή των 1.6V ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς, όπως υπολογίζεται και από τους συντελεστές τεταγμένης και τετμημένης οι οποίοι έχουν προκύψει από τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων μεταξύ των τελευταίων 10 σημείων (**Σχήμα 6.22**). Η τιμή αυτή είναι το πειραματικό δυναμικό διάσπασης των οξυφθοριούχων συμπλόκων και, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, είναι μια προσεγγιστική τιμή η οποία μπορεί να παρουσιάζει σφάλμα λόγω του προσδιορισμού της από επέκταση ευθείας.

Παρουσία υπέρτασης, το δυναμικό διάσπασης θα είναι μεγαλύτερο από την αντιστρεπτή ΗΕΔ, ενώ αν παρατηρείται το φαινόμενο της αποπόλωσης (λόγω αντίδρασης προϊόντος με το τήγμα), τότε το δυναμικό διάσπασης θα είναι μικρότερο από την αντιστρεπτή ΗΕΔ (47). Δεδομένου του ότι η κατανάλωση του παραγόμενου νεοδυμίου λόγω της αντίδρασης διάλυσής του στο τήγμα είναι πολύ μικρή, τότε το πειραματικό δυναμικό διάσπασης των οξυφθοριούχων ανιόντων, 1.6V, ακολουθεί την παραπάνω παρατήρηση και είναι μεγαλύτερο από το θεωρητικό, όπως φαίνεται στον **Πίνακα 6.11** για τις αντιδράσεις του Nd₂O₃ με τον άνθρακα. Οι Shimada et al (105) μέτρησαν με την ίδια μέθοδο (LeBlanc) το πειραματικό δυναμικό διάσπασης σε δύο τήγματα, 33.6% LiF- 28.8% NdF₃- 33.6% BaF₂ (High LiF content) και 14.5% LiF-48.0% NdF₃-11.5% CaF₂-26.0% BaF₂ (Low LiF content) ενώ υπολόγισαν και τα θεωρητικά δυναμικά διάσπασης των αντιδράσεων:

Στο **Σχήμα 6.23** δίνονται τα αποτελέσματα της έρευνάς τους για τα θεωρητικά και τα πειραματικά δυναμικά διάσπασης έναντι της θερμοκρασίας. Παρατηρείται ότι οι τιμές των πειραματικών δυναμικών διάσπασης είναι υψηλότερες από τις θεωρητικές. Ωστόσο, τα πειραματικά δυναμικά διάσπασης είναι κατά πολύ υψηλότερα από εκείνο το οποίο υπολογίστηκε σε αυτή τη διατριβή (1.6V).

Το επιπλέον πείραμα στο οποίο προστέθηκε $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ παρουσίασε γενικά χαμηλότερες μέγιστες κρίσιμες πυκνότητες ρεύματος ενώ το ανοδικό φαινόμενο εμφανιζόταν σε χαμηλότερες εντάσεις ρεύματος. Η χρονική διάρκεια διάλυσης του $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ ήταν επίσης μεγαλύτερη από αυτή η οποία είχε παρατηρηθεί στα πειράματα ηλεκτρόλυσης του Nd_2O_3 .

Σχήμα 6.23: Θεωρητικά και πειραματικά δυναμικά διάσπασης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Low και High LiF content είναι τα πειραματικά δυναμικά διάσπασης ενώ τα υπόλοιπα δεδομένα αντιστοιχούν στα θεωρητικά δυναμικά διάσπασης (αντιδράσεις [6.21, 6.22 και 6.23]) (105).

6.15 Σφάλματα μετρήσεων, πειραματικό σφάλμα και παρατηρήσεις

Στο κεφάλαιο αυτό δεν έγινε αναφορά σε σταθερές αποκλίσεις (σφάλματα) των πειραματικών μετρήσεων. Σε αυτή την περίπτωση, τα πειράματα θα διαρκούσαν

υπερβολικά μεγάλο χρονικό διάστημα, κάτι το οποίο δεν επέτρεπε η κατασκευή της πειραματικής συσκευής. Συνολικά, για όλες τις σειρές μετρήσεων έντασης ρεύματος συναρτήσει του ολικού δυναμικού και της υπέρτασης ανόδου, το συντομότερο διάστημα κατά το οποίο επαναλήφθηκε μια πειραματική μέτρηση ήταν μετά από 2.5 ώρες για το **πείραμα 2** στους 860°C. Οι τιμές του ολικού δυναμικού για το **πείραμα 2** μετά από 33.5 και 36 ώρες από την έναρξη του πειράματος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος δίνονται στο **Σχήμα 6.24**.

Σχήμα 6.24: Ολικό δυναμικό συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος για δύο διαφορετικές μετρήσεις, μετά από 33.5 και 36 ώρες στους 860°C. Το τήγμα ήταν ευτηκτική σύσταση NdF₃-LiF με 0.7 %κ.β. Nd₂O₃. Τα δυναμικά δίνονται ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς: Pt(II)/Pt(0) σε FLiNaK /πορώδης γραφίτης.

Παρατηρείται ότι μετά από 2.5 ώρες δεν υπήρχε σημαντική απόκλιση στις μετρήσεις του ολικού δυναμικού. Η μεγαλύτερη απόκλιση ήταν 0.065 V. Την ίδια συμπεριφορά παρουσίασαν και οι τιμές της υπέρτασης ανόδου, **Σχήμα 6.25**, με μέγιστη απόκλιση 0.05 V εκτός από την τελευταία μέτρηση αμέσως μετά την οποία παρουσιάστηκε το ανοδικό φαινόμενο. Σύμφωνα με τα παραπάνω, μπορεί να υποτεθεί ότι το πειραματικό σφάλμα δεν ήταν σημαντικό για όλες τις μετρήσεις. Είναι πιθανόν οι μετρήσεις ολικού δυναμικού σε χρονικό διάστημα μικρότερο των

2.5 ωρών να ήταν μικρότερες του 0.065 V. Πιθανές αιτίες για τις αποκλίσεις αυτές είναι οι παρακάτω:

- μεταβολή της επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας

Κατά την μέτρηση του εμβαδού της κωνικής επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας μετά από κάθε πείραμα, παρατηρήθηκε ότι η επιφάνεια της ανόδου παρέμενε σταθερή. Ωστόσο, κάποια ποσότητα C θα έπρεπε να καταναλωνόταν λόγω των αντιδράσεων [6.14] έως [6.17]. Η επιφάνεια της ανόδου πιθανόν να αποκτούσε μεγαλύτερο πορώδες αλλά αυτό δεν ήταν εμφανές. Έτσι, είναι πιθανόν η επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας να μεταβαλλόταν κατά τη διάρκεια του πειράματος. Για τους υπολογισμούς της πυκνότητας ρεύματος θεωρήθηκε ότι η παραπάνω επιφάνεια παρέμενε σταθερή.

- χρήση ενός ψευδο-ηλεκτροδίου αναφοράς

Όπως αναφέρθηκε στην **Παράγραφο 3.4.1**, το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν στην πραγματικότητα ένα ψευδο-ηλεκτρόδιο αναφοράς. Αποτελούνταν από ένα σύρμα Pt βυθισμένο σε τήγμα LiF-NaF-KF (FLiNaK) το οποίο συγκρατούταν σε κοίλωμα από γραφίτη. Στο κάτω μέρος του κοιλώματος υπήρχε ένα φίλτρο από γραφίτη μέσω του οποίου συνδέονταν ιοντικά το κυρίως τήγμα και το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Ο Pt δεν αντιδρά με το FLiNaK και έχει χρησιμοποιηθεί ως ψευδο-ηλεκτρόδιο αναφοράς σε βολταμμογραφικές μελέτες συστημάτων FLiNaK (99). Το κοίλωμα του γραφίτη χρησιμοποιήθηκε για προστασία του Pt αφού αυτός μπορεί να διαβρωθεί σε ατμούς $\text{NdF}_3\text{-LiF}$ ηλεκτρολύτη (**Παράγραφος 5.3.1**). Παρόλο που το ψευδο-ηλεκτρόδιο αναφοράς Pt(II)/Pt(0) σε FLiNaK έχει βρεθεί ότι παρουσιάζει σταθερά δυναμικά (99), η χρήση του φίλτρου γραφίτη μπορούσε να επηρεάσει τη σύσταση του FLiNaK στο κοίλωμα γραφίτη και να προκαλέσει αποκλίσεις από τις μετρήσεις δυναμικού. Σε μερικές περιπτώσεις, μετά από ένα πείραμα, το κοίλωμα του γραφίτη ήταν εντελώς άδειο και πιθανόν το τήγμα FLiNaK να είχε διαρρεύσει προς τον κυρίως ηλεκτρολύτη. Σε αυτή την περίπτωση υπήρχε αμφιβολία αν το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν το σύστημα Pt-FLiNaK ή αν από μόνος του ο γραφίτης είχε λειτουργήσει ως ψευδο-ηλεκτρόδιο αναφοράς. Τότε, το πείραμα έπρεπε να επαναληφθεί. Στην πραγματικότητα, πρέπει να θεωρηθεί ότι χρησιμοποιήθηκε ένα σύνθετο ψευδο-ηλεκτρόδιο αναφοράς: ένα μέρος του ήταν το Pt(II)/Pt(0) σε FLiNaK και το άλλο μέρος του ήταν ο ίδιος ο γραφίτης με τον οποίο ερχόταν σε επαφή το σύρμα Pt.

- εμφάνιση ενός μαύρου στρώματος στον ηλεκτρολύτη

Μετά από κάθε πείραμα, ο στερεοποιημένος ηλεκτρολύτης παρουσίαζε ένα μαύρο στρώμα σε όλη την επιφάνειά του όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3.19**. Σε μερικές περιοχές το στρώμα αυτό ήταν περισσότερο παχύ και σε άλλες λιγότερο παχύ. Ο στερεοποιημένος ηλεκτρολύτης ήταν ιδιαίτερα συμπαγής και σκληρός και ήταν πολύ δύσκολο να θραυτεί για να εξεταστεί περαιτέρω και αυτό πιθανώς οφειλόταν σε σχηματισμό ιχνών Nd τα οποία είχαν διασπαρθεί στο τήγμα. Το μαύρο στρώμα πιθανώς οφειλόταν σε άνθρακα, προερχόμενο από τα ηλεκτρόδια ή το χωνευτήριο παρόλο που δεν ήταν δυνατό να παρατηρηθεί κάποια μεταβολή στην επιφάνειά τους. Τα ίχνη του άνθρακα και του νεοδυμίου είναι πιθανόν να επηρεάζουν την ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη (μέσω της κίνησης των ιόντων του), εισάγοντας μια αμελητέα ηλεκτρική αγωγιμότητα η οποία θα μπορούσε να μεταβάλλει μόνο κατά ένα ελάχιστο ποσοστό τις τιμές του δυναμικού.

Σχήμα 6.25: Υπέρταση ανόδου συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος για δύο διαφορετικές μετρήσεις, μετά από 33.5 και 36 ώρες στους 860°C. Το τήγμα ήταν ευτηκτική σύσταση NdF₃-LiF με 0.7 %κ.β. Nd₂O₃. Τα δυναμικά δίνονται ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς: Pt(II)/Pt(0) σε FLiNaK /πορώδης γραφίτης.

6.15 Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Η ανοδική συμπεριφορά τηγμάτων φθοριούχων αλάτων και ειδικότερα του συστήματος $\text{NdF}_3\text{-LiF-Nd}_2\text{O}_3$ δεν έχει γενικά μελετηθεί. Διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει του ολικού δυναμικού και της υπέρτασης ανόδου δεν είναι διαθέσιμα στη βιβλιογραφία. Η αιτία είναι ανάλογη με αυτή στην περίπτωση της διαλυτότητας του Nd_2O_3 : η έρευνα προσανατολίστηκε στην ηλεκτρόλυση του Nd_2O_3 για μαζική παραγωγή μεταλλικού Nd και όχι στη λεπτομερή ανάλυση της διεργασίας.

Οι περισσότερες παρατηρήσεις οι οποίες προκύπτουν από αυτή την εργασία συμπίπτουν με προηγούμενες παρατηρήσεις άλλων ερευνητών όπως:

- η παρουσία Nd_2O_3 ευνοεί τη διεργασία ηλεκτρόλυσης
- η περίσσεια Nd_2O_3 προκαλεί προβλήματα στη διεργασία ηλεκτρόλυσης
- ο ρυθμός διάλυσης του Nd_2O_3 επηρεάζει άμεσα τη διεργασία ηλεκτρόλυσης
- οι μέγιστες πυκνότητες ρεύματος παρουσιάζουν γενικά χαμηλές τιμές.

Είναι σημαντικό ωστόσο να τονιστεί ότι οι αριθμητικές τιμές οι οποίες προέκυψαν από αυτή την εργασία δε μπορούν να αντιπροσωπεύσουν απόλυτα μια ανάλογη διεργασία σε ένα βιομηχανικό κελί ηλεκτρόλυσης Nd_2O_3 . Όπως επισήμανε ο C.H. Krohn (38), ένα εργαστηριακό κελί απέχει κατά πολύ από ένα βιομηχανικό, **Παράγραφος 6.1.2.**

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

*Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται τα συμπεράσματα τα οποία προέκυψαν από αυτή τη διδακτορική διατριβή. Τα συμπεράσματα δίνονται σε τρεις παραγράφους ανάλογες των **Κεφαλαίων 4,5 και 6**. Η πρώτη παράγραφος παρουσιάζει τα αποτελέσματα της μελέτης της διαλυτότητας του Nd_2O_3 σε τήγματα LiF-NdF_3 . Στη δεύτερη παράγραφο δίνονται τα συμπεράσματα σχετικά με την ηλεκτροχημική μελέτη τηγμάτων $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$. Στην τελευταία παράγραφο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης των συνθηκών της ηλεκτρόλυσης του Nd_2O_3 σε ευτηκτική σύσταση LiF-NdF_3 .*

7.1 Διαλυτότητα του Nd_2O_3 σε τήγματα LiF-NdF_3 και $\text{LiF-NdF}_3\text{-MgF}_2$

1) Η διαλυτότητα του Nd_2O_3 σε τήγμα $\text{NdF}_3\text{-LiF}$ είναι σχετικά χαμηλή. Η μέγιστη και η ελάχιστη παρατηρούμενη τιμή διαλυτότητας ήταν αντίστοιχα:

- μέγιστη διαλυτότητα: 1.62 %κ.β. Nd_2O_3 ή 0.38 mol% Nd_2O_3 στους 900°C για το τήγμα $\text{NdF}_3\text{-LiF}$: 30-70 mol%.

- ελάχιστη διαλυτότητα: 0.53 %κ.β. Nd_2O_3 ή 0.08 mol% Nd_2O_3 στους 800°C για το τήγμα $\text{NdF}_3\text{-LiF}$: 15-85 mol%.

2) Η διαλυτότητα του Nd_2O_3 αυξήθηκε με αύξηση της θερμοκρασίας.

3) Η διαλυτότητα του Nd_2O_3 αυξήθηκε με αύξηση της συγκέντρωσης του κοινού ιόντος Nd^{3+} .

4) Η κινητική της διάλυσης του Nd_2O_3 ήταν αργή και υπολογίστηκε ότι διήρκεσε 7-9 ώρες.

5) Μέχρι τον κορεσμό, η προστιθέμενη ποσότητα Nd_2O_3 διαλυόταν πλήρως χωρίς να καταναλώνεται σε παράλληλες αντιδράσεις.

6) Η προσθήκη MgF_2 σε κορεσμένο με Nd_2O_3 τήγμα LiF-NdF_3 δεν επηρέασε σημαντικά τη διαλυτότητα του Nd_2O_3 .

7) Η μερική γραμμομοριακή ενθαλπία διάλυσης του Nd_2O_3 υπολογίστηκε από τα δεδομένα της διαλυτότητας σε:

$$\Delta_{diss} \overline{H}_{ox,molar} = 199.7 \text{ kJ/mol για τήγμα LiF- 15 mol\% NdF}_3$$

$$\Delta_{diss} \overline{H}_{ox,molar} = 96.8 \text{ kJ/mol για τήγμα LiF- 23.1 mol\% NdF}_3$$

Οι υψηλές τιμές των μερικών γραμμομοριακών ενθαλπιών διάλυσης του οξειδίου εξηγήθηκαν με βάση το μηχανισμό διάλυσης του Nd_2O_3 .

7.2 Ηλεκτροχημεία τηγμάτων $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$

Ηλεκτρόδιο εργασίας από υαλώδη άνθρακα

- 1) Δεν παρατηρήθηκε ηλεκτραπόθεση Nd όταν χρησιμοποιήθηκε υαλώδης άνθρακας ως ηλεκτρόδιο εργασίας.
- 2) Οι ακαθαρσίες στις πρώτες ύλες ήταν περιορισμένες και δεν παρατηρήθηκε αλληλεπίδραση των προσμίξεων-ακαθαρσιών με το ηλεκτρόδιο εργασίας. Ωστόσο, όταν πραγματοποιήθηκε σύντομη ηλεκτρόλυση, εμφανίστηκαν ασθενείς κορυφές πιθανώς οφειλόμενες σε προσμίξεις οι οποίες αντέδρασαν με το ηλεκτρόδιο εργασίας και στη συνέχεια οξειδώθηκαν.
- 3) Η προσθήκη Nd_2O_3 έδωσε περισσότερες κορυφές οξείδωσης.
- 4) Οι επιφανειακές αντιδράσεις στο ηλεκτρόδιο εργασίας δεν είναι αντιστρεπτές.
- 5) Παρατηρήθηκαν οι κορυφές έκλυσης CO_2/CO και C_xF_y ενώσεων κατά την ανοδική μελέτη τήγματος $\text{LiF-Nd}_2\text{O}_3$.

Ηλεκτρόδιο εργασίας από βολφράμιο

- 1) Στη συνήθη ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού (100mV/s), δεν παρατηρήθηκε κορυφή ηλεκτραπόθεσης Nd σε τήγμα LiF-NdF_3 .
- 2) Κατά την ανοδική σάρωση του δυναμικού σε τήγμα LiF-NdF_3 , μετά την κορυφή οξείδωσης του Li εμφανίστηκε μία οξεία κορυφή χαρακτηριστική της ηλεκτροδιάλυσης ενός μετάλλου το οποίο είχε παραχθεί στην κάθοδο. Η λεπτομερής ανάλυση της περιοχής πριν το καθοδικό όριο της αναγωγής των Li^+ με πολλή αργή ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού (10mV/s), απέκλυσε ότι εμφανιζόταν μια ασθενής κορυφή αναγωγής η οποία αποδόθηκε σε εναπόθεση Nd μέσω αντίδρασης ενός βήματος:

Το αντίστοιχο βολταμμογράφημα παρουσίασε αυξημένο θόρυβο και η κορυφή αυτή δεν ήταν δυνατόν να μελετηθεί περαιτέρω.

3) Η διεργασία εναπόθεσης Nd δεν είναι αντιστρεπτή.

4) Η προσθήκη Nd_2O_3 σε τήγμα LiF δημιουργεί οξειδοαναγωγικά ζεύγη αλλά τα περισσότερα από αυτά εξαφανίζονται μετά από επανειλημμένες σαρώσεις του δυναμικού. Οι επικρατέστερες κορυφές δε μπορούν να αποδοθούν σε εναπόθεση Nd γιατί είναι ασθενείς και δεν εμφανίζουν τη χαρακτηριστική οξεία κορυφή της ηλεκτροδιάλυσης στη συνέχεια.

5) Κατά την μελέτη τήγματος LiF- Nd_2O_3 -NdF₃ δεν παρατηρήθηκε αναγωγή Nd^{3+} αλλά εμφανίστηκε η οξεία κορυφή της ηλεκτροδιάλυσης του Nd.

6) Ο μηχανισμός ο οποίος προτείνεται σε αυτή την εργασία είναι ο ακόλουθος:

- Το Nd παράγεται από τα σύμπλοκα NdF_6^{3-} με μονοβηματική αντίδραση αναγωγής 3 ηλεκτρονίων:

- Τα $NdOF_5^{4-}$ αντιδρούν με τον C και με περίσσεια F^{-} για να αναπαράγουν NdF_6^{3-} :

- Συνολικά, η αντίδραση οξειδοαναγωγής μπορεί να περιγραφεί ως:

7.3 Ηλεκτρόλυση Nd_2O_3 σε ευτηκτική σύσταση LiF-NdF_3

1) Τα διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει του ολικού δυναμικού και της υπέρτασης ανόδου έδειξαν ότι υπήρχαν υπολειμματικά ρεύματα στο σύστημα τα οποία οφείλονταν πιθανώς στις ακαθαρσίες του ηλεκτρολύτη.

2) Παρατηρήθηκε ότι η κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος μεταβαλλόταν με το χρόνο καθώς περισσότερο οξείδιο διαλυόταν στο σύστημα. Η παρατήρηση αυτή οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η παρουσία του οξειδίου επιτρέπει σε ένα σύστημα LiF-NdF_3 να λειτουργήσει αποδοτικά σε μεγαλύτερες τιμές πυκνότητες ρεύματος ηλεκτρολύοντας Nd_2O_3 χωρίς την εμφάνιση του ανοδικού φαινομένου. Η παρουσία του Nd_2O_3 αυξάνει την απόδοση της διεργασίας παραγωγής Nd.

Στα συστήματα στα οποία η αρχική ποσότητα του Nd_2O_3 ήταν μικρή ή όταν δεν είχε προφτάσει αυτό να διαλυθεί, το ανοδικό φαινόμενο εμφανιζόταν σε χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος.

3) Η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την ηλεκτρόλυση του Nd_2O_3 γιατί:

- διαλύεται περισσότερο Nd_2O_3
- τα οξυφθοριούχα σύμπλοκα μετακινούνται γρηγορότερα προς την άνοδο
- το οξυγόνο διασπάται ευκολότερα από τα οξυφθοριούχα σύμπλοκα και μπορεί να αντιδράσει με τον άνθρακα της ανόδου.

4) Παρατηρήθηκαν αυξημένες τιμές υπερτάσεων ανόδου σε σύγκριση με αντίστοιχες τιμές υπερτάσεων σε τήγματα χλωριούχων και βρωμιούχων αλάτων. Το φαινόμενο αυτό συμφωνεί με παρατήρηση προηγούμενων ερευνητών ότι τα τήγματα φθοριούχων αλάτων διαβρέχουν λιγότερο μια επιφάνεια γραφίτη σε σύγκριση με τα τήγματα χλωριούχων και βρωμιούχων αλάτων.

5) Το πείραμα στο οποίο προστέθηκε ποσότητα Nd_2O_3 ίση περίπου με τη διαλυτότητα του Nd_2O_3 στο αντίστοιχο τήγμα (LiF-NdF_3), παρουσίασε τις μικρότερες τιμές υπερτάσεων ανόδου και από τις μεγαλύτερες τιμές κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος (πριν την εμφάνιση του ανοδικού φαινομένου) στους 913°C .

6) Σε ένα τήγμα LiF-NdF_3 στο οποίο προστέθηκε διπλάσια ποσότητα Nd_2O_3 από αυτή η οποία μπορεί να διαλυθεί, παρουσίασε μεν την υψηλότερη τιμή κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος αλλά συνοδευόταν δε από μεγάλες υπερτάσεις ανόδου. Το τελευταίο φαινόμενο απαιτεί κατανάλωση περισσότερης ενέργειας.

7) Το πρότυπο θεωρητικό δυναμικό διάσπασης του Nd_2O_3 βασιζόμενο στις αντιδράσεις:

υπολογίστηκε σε 1.52V και 1.42V στους 913°C αντίστοιχα.

8) Με βάση τις τιμές του θεωρητικού πρότυπου δυναμικού υπολογίστηκε η κατανάλωση του Nd_2O_3 . Γενικά, παρατηρήθηκε ότι τα τήγματα τα οποία περιείχαν μικρότερες ποσότητες Nd_2O_3 από αυτή της διαλυτότητάς του, παρουσίαζαν αργή και μικρή κατανάλωση του Nd_2O_3 . Επίσης, παρατηρήθηκε προτίμηση του συστήματος να καταναλώνει πρώτα την προστιθέμενη ποσότητα Nd_2O_3 έναντι της προϋπάρχουσας ποσότητας οξειδίου ως ακαθαρσία.

9) Το πειραματικό δυναμικό διάσπασης των οξυφθοριούχων ανιόντων μετά από ηλεκτρόλυση 16 ωρών υπολογίστηκε σε 1.6V ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Η τιμή αυτή είναι μεγαλύτερη από το θεωρητικό δυναμικό διάσπασης. Σύμφωνα με τη θεωρία, το φαινόμενο αυτό παρατηρείται όταν εμφανίζονται υπερτάσεις στην άνοδο.

10) Αν τα συμπεράσματα 5, 6 και 9 συνδυαστούν, προκύπτει ότι σε ένα πείραμα ηλεκτρόλυσης Nd_2O_3 σε τήγμα LiF-NdF_3 πρέπει να ισχύουν τα παρακάτω:

- να μην ξεπεραστεί το όριο της διαλυτότητας του Nd_2O_3 κατά την προσθήκη του τελευταίου
- να λειτουργεί το κελί στην υψηλότερη δυνατή θερμοκρασία χωρίς να προκαλείται διάλυση του παραγόμενου μετάλλου, Nd.
- να λειτουργεί το κελί υπό διαφορά δυναμικού 1.6V για να εξασφαλίζεται η ηλεκτρόλυση του Nd_2O_3 και η μη έκλυση C_xF_y ενώσεων.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

1) Επίδραση του χλωρίου στο όζον

Το όζον (O_3) είναι ένα αέριο το οποίο παράγεται με φυσικό τρόπο στη στρατόσφαιρα (ανώτερη ατμόσφαιρα), σχηματίζοντας ένα προστατευτικό στρώμα σε απόσταση 50 km περίπου από την επιφάνεια της Γης. Είναι αραιότερο στον ισημερινό και πυκνότερο πάνω από τους δύο πόλους της Γης. Το όζον δημιουργείται όταν η υπεριώδης ακτινοβολία του Ηλίου φτάσει στην στρατόσφαιρα και προκαλέσει την διάσπαση των μορίων οξυγόνου σε άτομα οξυγόνου. Τα άτομα οξυγόνου αντιδρούν γρήγορα με άλλα μόρια οξυγόνου σχηματίζοντας το όζον. Οι αντιδράσεις σχηματισμού του όζοντος περιγράφονται παρακάτω (Π1):

Το όζον απορροφά την καταστρεπτική υπεριώδη ακτινοβολία του Ηλίου, η οποία έχει μήκη κύματος μεταξύ 240 και 320 nm, και έτσι διαφυλάσσει τη ζωή στη Γη. Το όζον κατά την παραπάνω αντίδραση αναπαράγεται:

Η ακτινοβολία με τις μεγαλύτερες επιπτώσεις για τα έμβια όντα είναι η UV-B (280-320nm). Αυτή η ακτινοβολία μπορεί να προκαλέσει ηλιακά εγκαύματα και ορισμένα είδη καρκίνου του δέρματος ενώ κάθε ζωντανός ιστός ο οποίος εκτίθεται σε αυτή υφίσταται κάποια επίδραση. Χαρακτηριστικά, μπορεί να βλάψει και τα αφρόψαρα (Π2).

Με την πρόοδο της επιστημονικής γνώσης σχετικά με τις αντιδράσεις σχηματισμού και διάσπασης του όζοντος με την ηλιακή ακτινοβολία, έγινε σαφές ότι σχετικά μικρές ποσότητες ορισμένων ουσιών μπορούν να μεταβάλλουν αυτό τον φυσικό κύκλο του όζοντος. Μια από αυτές είναι το χλώριο το οποίο είναι ένας δραστικός χημικός καταλύτης ικανός να μετατρέψει πολύ γρήγορα το όζον σε φυσικό οξυγόνο, δηλαδή να επισπεύσει την αντίδραση [Π-3]. Το χλώριο εμφανίζεται σε γρήγορα αυξανόμενες συγκεντρώσεις στην στρατόσφαιρα τα τελευταία χρόνια (Π2). Το αέριο χλώριο όταν παράγεται φυσικά από τους ωκεανούς ή από βιολογικά συστήματα τα οποία εκπέμπουν μεθυλοχλωρίδιο, αντιδρά γρήγορα έστω και με μία σταγόνα νερού και το μεγαλύτερο μέρος του εξαφανίζεται πριν διαχυθεί στην

ατμόσφαιρα. Κάποιες ουσίες όμως οι οποίες παρασκευάστηκαν στα εργαστήρια πριν από δεκαετίες και περιέχουν χλώριο, μπορούν να παραμείνουν αμετάβλητες για χρόνια μέχρι που να φτάσουν στην στρατόσφαιρα. Οι ενώσεις αυτές ονομάστηκαν χλωριοφθοριομένοι υδρογονάνθρακες (chlorofluorocarbons, CFCs) επειδή περιέχουν C, Cl, F και μερικές φορές H (hydrochlorofluorocarbons, HCFCs). Οι ουσίες αυτές λόγω της σταθερότητας και της αντιδραστικότητάς τους με άλλα υλικά ή ουσίες, βρίσκουν πολλαπλές εφαρμογές: ως συμπιεσμένα προωθητικά αέρια (σπρέι ψεκασμού) και ως συστατικά σε αφρώδη μονωτικά υλικά. Συμπιεσμένα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση της σκόνης από φωτογραφικούς φακούς και υγροποιημένα υπό πίεση, για τη μεταφορά θερμότητας από το εσωτερικό των οικιακών ψυγείων και των ψυγείων αυτοκινήτων καθώς και των κλιματιστικών. Για κάθε CFC χρησιμοποιείται ένα αριθμητικό σύμβολο όπως CFC-12. Αυτό σημαίνει ότι το μόριο CFC-12 περιέχει 1 άτομο C και 2 άτομα F (επομένως, 2 άτομα Cl). Τα CFC-11 (Freon-11) και CFC-12 (Freon-12) έχουν αποδειχτεί πολύτιμα σε πλήθος εφαρμογών και έχουν παραχθεί περισσότερο από 20 εκατομμύρια τόνοι ανά τον κόσμο. Το μεγαλύτερο μέρος τους υπάρχει ακόμα και είτε έχει διαρρεύσει στην ατμόσφαιρα είτε θα διαρρεύσει (Π2). Τα μόρια CFC στην στρατόσφαιρα υποβάλλονται στην έντονη υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία και διασπώνται σε μικρότερα κλάσματα ελευθερώνοντας χλώριο. Έχει εκτιμηθεί ότι ένα μόριο χλωρίου μπορεί να καταστρέψει εκατό χιλιάδες μόρια όζοντος στην στρατόσφαιρα (Π3).

Εκτός από τις παραπάνω ενώσεις, ο CCl_4 , τα αλογόνα (ειδικότερα το Br), το CH_3Br (methyl bromide) και το CH_3CCl_3 (methyl chloroform) είναι εξίσου αποτελεσματικά στην κατάλυση του όζοντος. Τα αλογόνα χρησιμοποιούνται ευρέως στους πυροσβεστήρες, το CH_3Br στις καλλιέργειες και το CH_3CCl_3 ως διαλύτης σε κολλητικές ουσίες, στην υφαντουργία και στα στεγνοκαθαριστήρια.

Από το 1970, όταν παρατηρήθηκε για πρώτη φορά η τρύπα του όζοντος στην Ανταρκτική, χρειάστηκαν 17 χρόνια για να αναγνωριστεί το φαινόμενο της επιταχυνόμενης καταστροφής του όζοντος αλλά το 1987 αποδείχτηκε τελικά η ύπαρξή του. Η συνολική ποσότητα του όζοντος είχε τότε ελαττωθεί κατά 60% στην διάρκεια της άνοιξης στο Νότιο Ημισφαίριο ενώ σε κάποια υψόμετρα το όζον είχε καταστραφεί ολοκληρωτικά (Π2). Το 1987 υπογράφηκε το Πρωτόκολλο του Montréal για τη σταθεροποίηση ή τη μείωση της παραγωγής συγκεκριμένων CFCs. Η συμφωνία ήταν ένας πολύπλοκος συμβιβασμός. Έγινε διαχωρισμός μεταξύ

αναπτυγμένων και αναπτυσσόμενων χωρών και επιτράπηκαν διαφοροποιήσεις μεταξύ μερικών μόνο αναπτυγμένων χωρών. Οι μελετητές του Πρωτοκόλλου του Montréal υπολογίζουν ότι μέχρι το 2009 η παραγωγή των CFCs θα κυμανθεί από 0.5 έως 20% παραπάνω από το επίπεδο του 1986. Το ακαριαίο σταμάτημα της παραγωγής των CFCs θα ήταν η ιδανική περίπτωση δεδομένου ότι η ατμόσφαιρα είναι ήδη βεβαρημένη από τα CFCs τα οποία έχουν παραχθεί μέχρι σήμερα και δεν έχουν διαχυθεί αλλά αυτή η λύση δεν είναι ρεαλιστική δεδομένου ότι τα συστήματα ψύξης εξαρτώνται αποκλειστικά από τα CFCs. Εκτιμάται ότι μέχρι το 2045 θα έχει ανακτηθεί ένα μεγάλο ποσοστό του όζοντος αλλά πρόσφατα οι επιστήμονες δήλωσαν ότι το πρόβλημα είναι πιθανόν πολύ μεγαλύτερο από ότι είχε εκτιμηθεί. Έχει υπολογιστεί ότι η μείωση κατά 1% του όζοντος θα προκαλέσει 2% περισσότερη UV-B ακτινοβολία στην επιφάνεια της Γης και αύξηση κατά 4% των κρουσμάτων καρκίνου του δέρματος (Π2).

Το όζον και οι ενώσεις CFCs, όταν βρίσκονται στην τροπόσφαιρα, είναι επιβλαβείς ουσίες όπως αναλύεται στην επόμενη παράγραφο. Η τροπόσφαιρα συναντάται πριν τη στρατόσφαιρα και εκτείνεται σε ύψος 10km από την επιφάνεια της Γης. Χαρακτηριστικά, το όζον στην τροπόσφαιρα αποτελεί ένα σημαντικό συστατικό του αστικού νέφους. Συγκεκριμένα εργοστάσια εκπέμπουν CO₂, NO_x, σωματίδια αιθάλης και άλλες ουσίες. Τα αυτοκίνητα μπορεί επίσης να παράγουν CO, άκαυστους υδρογονάνθρακες, NO_x και άλλα σωματίδια. Η ηλιακή ακτινοβολία, εισχωρώντας στο παραπάνω μίγμα ουσιών, μπορεί να παράγει όζον, υπεροξείδιο του υδρογόνου και άλλες πολύπλοκες χημικές ουσίες οι οποίες σχετίζονται με το αστικό νέφος.

2) Το Φαινόμενο του Θερμοκηπίου

Τα αέρια τα οποία προκαλούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι διαπερατά σε ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος, όπως η ηλιακή ακτινοβολία, και μη διαπερατά σε ακτινοβολία μεγάλου μήκους κύματος, όπως η υπέρυθρη ακτινοβολία εκπεμπόμενη από τη Γη. Έτσι, τα αέρια αυτά επιτρέπουν στον ήλιο να θερμάνει τη Γη αλλά παγιδεύουν την υπέρυθρη ακτινοβολία της Γης με αποτέλεσμα την αύξηση της μέσης θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας του πλανήτη μας (global warming). Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως φαινόμενο θερμοκηπίου αλλά επειδή δε μπορεί να ταυτιστεί ακριβώς με τη λειτουργία ενός θερμοκηπίου, συχνά ονομάζεται ως «φαινόμενο της αύξησης της θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας» ενώ η αντίστοιχη

διαδικασία ονομάζεται «παγίδευση της υπέρυθρης ακτινοβολίας» (Π2). Το φαινόμενο της αύξησης της θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας είναι μια φυσική διαδικασία στην οποία οφείλουμε την ύπαρξη της ζωής στη Γη. Αν δεν υπήρχαν καθόλου τα αέρια τα οποία παγιδεύουν την υπέρυθρη ακτινοβολία της Γης, τότε η γήινη επιφάνεια θα είχε μια μέση θερμοκρασία περίπου -18°C και θα καλυπτόταν από πάγους. Όταν η επιφάνεια της Γης εκπέμπει θερμότητα προς το Διάστημα, τα παραπάνω αέρια απορροφούν το μεγαλύτερο μέρος της ακτινοβολώντας την περίσσεια της ενέργειας προς όλες τις κατευθύνσεις. Με αυτό τον τρόπο, κάποια ποσότητα ενέργειας επιστρέφει και θερμαίνει τη γήινη επιφάνεια. Η μέση θερμοκρασία η οποία επικρατεί στην επιφάνεια του πλανήτη μας είναι $+15^{\circ}\text{C}$ (Π2).

Κάθε αέριο απορροφάει (παγιδεύει) διαφορετική ποσότητα υπέρυθρης ακτινοβολίας ανά μόριο (Π4). Τα αέρια τα οποία συντελούν στη φυσική λειτουργία του παραπάνω φαινομένου είναι οι υδρατμοί και το CO_2 . Οι υδρατμοί απορροφούν έντονα την υπέρυθρη ακτινοβολία και αποτελεσματικότερα από το CO_2 (Π2). Όταν όμως συσσωρεύονται στην ατμόσφαιρα αυξημένες ποσότητες CO_2 αλλά και άλλων ουσιών οι οποίες είτε εκλύονται στην ατμόσφαιρα από τις ανθρώπινες δραστηριότητες (καύση πετρελαίου, φυσικού αερίου, λιγνίτη, προϊόντων ξύλου, χρήση λιπασμάτων αζώτου, χρήση αυτοκινήτων και ανεξέλεγκτη εκπομπή αερίων από τις βιομηχανίες) ή παρασκευάζονται στα εργαστήρια, τότε, το φαινόμενο του θερμοκηπίου γίνεται έντονο με αποτέλεσμα την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη και την κατάρρευση της ισορροπίας μεταξύ ηλιακής ακτινοβολίας και εκπεμπόμενης υπέρυθρης γήινης ακτινοβολίας. Ήδη, από τα τέλη του 19^{ου} αιώνα ο Svante Arrhenius (Σουηδία), είχε προβλέψει ότι η καύση των ορυκτών καυσίμων θα συσσωρεύσει CO_2 στον αέρα και θα θερμανθεί το κλίμα. Τα κλιματολογικά μοντέλα τα οποία σήμερα είναι περισσότερο επιστημονικά αξιόπιστα επειδή μπορούν να συμπεριλάβουν μια πληθώρα παραμέτρων, δυστυχώς αποδεικνύουν την ορθότητα της σκέψης του Arrhenius (Π2). Οι συνέπειες της αύξησης της θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας είναι έντονες τα τελευταία χρόνια: τήξιμο των πάγων στους πόλους, αύξηση της στάθμης της θάλασσας, διατάραξη του οικοσυστήματος με έντονες μεταναστεύσεις πανίδας και χλωρίδας, έντονες βροχοπτώσεις, μεγάλες πυρκαγιές σε δάση λόγω της ξηρότητας του εδάφους, σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων και αύξηση της συχνότητας εμφάνισης ακραίων καιρικών φαινομένων.

Ο κατάλογος των ενώσεων οι οποίες παγιδεύουν την υπέρυθρη ακτινοβολία περιλαμβάνει εκτός από τους υδρατμούς και το CO_2 , το CH_4 (η συγκέντρωσή του

στην ατμόσφαιρα αυξάνεται 2 φορές γρηγορότερα από αυτή του CO₂), τις ενώσεις CFC-11 και CFC-12, τις HCFCs, το NO, το όζον (στην τροπόσφαιρα), το N₂O, το SF₆, τις ενώσεις HFCs (hydrofluorocarbons) και τις ενώσεις PFCs (perfluorocarbons). Οι ενώσεις PFCs είναι οι CF₄, C₂F₆, C₄F₁₀ και C₆F₁₄. Το μεγαλύτερο μέρος των CF₄ και C₂F₆ εκλύεται από τη βιομηχανία παραγωγής αλουμινίου. Η ετήσια έκλυση PFCs κατά την παραγωγή αλουμινίου είναι περίπου 30000 τόνοι CF₄ και 3000 τόνοι C₂F₆ παγκοσμίως (Π4). Η παραγωγή του αλουμινίου αναμένεται να αυξηθεί από 20 εκατομμύρια τόνους το 1996 σε 30 εκατομμύρια τόνους το 2020, ένα ποσοστό περίπου 2% ανά έτος (Π5).

Παρόλο που η κοινωνία αντιμετώπιζε με δυσπιστία τις προειδοποιήσεις των επιστημόνων σχετικά με τη σοβαρότητα του θέματος, υπεγράφη τελικά το Πρωτόκολλο του Κιότο (Δεκέμβριος 1997) το οποίο συμπεριέλαβε όλα τα παραπάνω αέρια πλην των HCFCs και έθεσε στόχους για τη μελλοντική μείωσή τους. Το Πρωτόκολλο του Κιότο προέβλεπε ότι κάθε αναπτυγμένη χώρα μπορούσε να επιλέξει τον τρόπο με τον οποίο θα έλεγχε κατά κύριο λόγο τη βιομηχανία έτσι ώστε να μειωθούν τα ρυπογόνα αέρια. (Π5). Για να μετρηθεί η ισχύς των αερίων θερμοκηπίου και για να υπάρχει μία αντίληψη για το πόσο ζημιογόνα μπορεί να είναι αυτά τα αέρια, χρησιμοποιείται η σταθερά GWP η οποία είναι διαφορετική για κάθε αέριο θερμοκηπίου. Το GWP το οποίο προέρχεται από τα αρχικά “Global Warming Potential”, συνδυάζει την αναμενόμενη διάρκεια ζωής και την ικανότητα απορρόφησης της υπέρυθρης ακτινοβολίας ενός αερίου θερμοκηπίου (Π5). Με τον τρόπο αυτό τα αέρια θερμοκηπίου συγκρίνονται με το CO₂ το οποίο έχει οριστεί ως σημείο αναφοράς με GWP=1. Η αντιστοιχία μεταξύ ενός αερίου θερμοκηπίου και της ισοδύναμης ποσότητας CO₂ ορίζεται από τη σχέση (Π6):

$$(\text{ποσότητα ισοδύναμου CO}_2) = (\text{ποσότητα αερίου θερμοκηπίου}) \times (\text{GWP}) \quad [\text{Π-5}]$$

Έτσι, ένας τόνος εκπεμπόμενων CF₄ και C₂F₆ αντιστοιχεί με 6500 και 9500 τόνους εκπεμπόμενου CO₂ όταν το φαινόμενο θερμοκηπίου θεωρηθεί ότι έχει διάρκεια ζωής 100 χρόνων (Intergovernmental Panel on Climate Change ,IPCC, 1996) (Π5, Π6, Π7). Για τα SF₆, CH₄ και N₂O τα αντίστοιχα GWP είναι 23900, 21 και 310 (Π6). Το CO₂ συνεισφέρει περισσότερο στην εμφάνιση του φαινομένου του θερμοκηπίου λόγω της αυξημένης συγκέντρωσής του στην ατμόσφαιρα (350000 ppb) ενώ η συγκέντρωση των CF₄ και C₂F₆ είναι 0.07 και 0.002 ppb αντίστοιχα (Π4). Ωστόσο, εκτιμάται ότι η διάρκεια ζωής των CF₄ και C₂F₆ στην ατμόσφαιρα είναι 50000 και 10000 χρόνια αντίστοιχα ενώ ο κύκλος ζωής του CO₂ είναι μόνο 6 χρόνια (Π2,Π4).

Το πρόγραμμα μείωσης των αερίων θερμοκηπίου διαφέρει από χώρα σε χώρα. Οι ΗΠΑ στοχεύουν μόνο στη μείωση των PFCs από την εξαγωγή του αλουμινίου με τήξη (smelting). Άλλες χώρες όπως η Αυστραλία και ο Καναδάς, ακολουθούν προγράμματα μείωσης και του CO₂ εκτός από τα PFCs και για όλη τη διαδικασία παραγωγής αλουμινίου (Π5). Τα εκπεμπόμενα PFCs από την παραγωγή αλουμινίου στις ΗΠΑ εκτιμάται ότι είχε ήδη μειωθεί από 18 εκατομμύρια τόνους ισοδύναμου CO₂ (οι οποίοι αντιστοιχούν σε ισοδύναμη ποσότητα PFCs) το 1990 σε 10,6 εκατομμύρια ισοδύναμου CO₂ το 1996, δηλαδή η εκπομπή PFCs μειώθηκε κατά 41%. Ο λόγος για την παραπάνω μείωση, προτού το Πρωτόκολλο του Κιότο θέσει τους στόχους του, ήταν ότι υπήρξε συμφωνία μεταξύ των περισσότερων επενδυτών και των παραγωγών αλουμινίου να μην εκλύονται PFCs κατά την παραγωγή αλουμινίου γιατί το ανοδικό φαινόμενο επηρέαζε αρνητικά την απόδοση ρεύματος (κατανάλωση ενέργειας) και μειωνόταν η παραγωγικότητα της διεργασίας (Π5).

Στα πλαίσια του πρωτοκόλλου του Κιότο χρειάστηκε να μελετηθεί εκτενέστερα ο μηχανισμός εκπομπής των PFCs για τη βελτίωση της παραγωγής αλουμινίου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα CF₄ και C₂F₆ παράγονται μόνο κατά τη διάρκεια του ανοδικού φαινομένου και ότι οι υψηλές τιμές δυναμικού οι οποίες συνοδεύουν το ανοδικό φαινόμενο (μεγαλύτερες από 20V) επηρεάζουν σημαντικά την ένταση των παραγόμενων PFCs (Π7). Γενικά, οι μελέτες έδειξαν ότι η έκλυση των PFCs εμφανιζόταν σε δυναμικά μεγαλύτερα των 6V ενώ, για να προκληθεί το ανοδικό φαινόμενο η πυκνότητα ρεύματος έπρεπε να αυξηθεί από τη μέγιστη κανονική τιμή 0.7 A/cm² (όπου δε συνέβαινε το ανοδικό φαινόμενο), μέχρι μια τυχαία τιμή υψηλότερη του 1mA/cm² (Π7). Εάν ένα ηλεκτρολυτικό κελί παρουσιάζει ανοδικό φαινόμενο και το παρεχόμενο ρεύμα είναι σταθερό, τότε τα επίπεδα των PFCs παραμένουν σταθερά. Όταν το ρεύμα διακοπεί, η έκλυση PFCs διακόπτεται. Όσο πιο υψηλής καθαρότητας είναι ο γραφίτης, τόσο μεγαλύτερα είναι τα ανοδικά ρεύματα στα οποία γίνεται κανονική λειτουργία ηλεκτρόλυσης (χωρίς ανοδικό φαινόμενο) (Π7). Συνεπώς, το δυναμικό κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης πρέπει να παραμένει χαμηλότερο από το πρότυπο δυναμικό E^o το οποίο απαιτείται για την έκλυση CF₄ και C₂F₆ όπως φαίνεται στον **Πίνακα Π1** (Π4):

Πίνακας Π1: Πρότυπα δυναμικά διάσπασης για τα αέρια προϊόντα της ανοδικής αντίδρασης κατά την ηλεκτρόλυση της αλουμίνης για παραγωγή αλουμινίου (Π4).

Εκλύόμενα αέρια	T °C	E° (V)
CO ₂	977	1.18
CH ₄	977	2.55
C ₂ F ₆	977	2.88

(Π1): <http://www.atm.ch.cam.ac.uk> (30/1/2004 12:33)

(Π2) J. W.Firor, «Η Ατμόσφαιρα Αλλάζει. Μια παγκόσμια πρόκληση». 1992, εκδόσεις Κωσταράκη.

(Π3) <http://www.epa.gov> (30/10/2003 11:31)

(Π4) A.T. Tabereaux, “Anode Effects, PFCs, Global Warming and the Aluminum Industry”. JOM 11 (1994) pp.30-34.

(Π5) E.J. Dolin, “PFC Emissions Reductions: The Domestic and International Perspective”. Light Metal Age, 2 (1999) pp.56-67.

(Π6) <http://yosemite.epa.gov/oar/globalwarming.nsf/content/> (29/10/2003 16:44)

(Π7) S.S. Nissen, D.R. Sadoway, “Perfluorocarbon (PFC) Generation in Laboratory-Scale Aluminum Reduction Cells”. Light Metals 1997 (1997) pp.159-162.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Διεργασία παραγωγής αλουμινίου, Hall-Héroult (Π8)

1) Πιθανά σχηματιζόμενα σύμπλοκα ιόντα

Σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί Hall-Héroult, αλουμίνα διασπάται σε αλουμίνιο και CO_2 . Θα μπορούσε, θεωρητικά, να παραχθεί αλουμίνιο από καθαρή αλουμίνα αλλά κάτι τέτοιο δε θα ήταν πρακτικό αφού η αλουμίνα έχει υψηλό σημείο τήξης και χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Για να βελτιωθούν οι παραπάνω φυσικοχημικές ιδιότητες, η αλουμίνα διαλύεται στον φέροντα ηλεκτρολύτη, ένα μίγμα φθοριούχων ενώσεων. Ο φέρον ηλεκτρολύτης αποτελείται κατά το πλείστον από κρυόλιθο (Na_3AlF_6 ή $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$) και:

6-13 % κ.β. AlF_3 ,

4-6 % κ.β. CaF_2 ,

2-4% κ.β. Al_2O_3 .

Συνήθως προστίθεται γ-αλουμίνα η οποία, στη συνέχεια, μετατρέπεται σε α-αλουμίνα. Σε μερικές περιπτώσεις ο ηλεκτρολύτης περιέχει 2-4% κ.β. LiF για την αύξηση της αγωγιμότητας και τότε η συγκέντρωση του AlF_3 κυμαίνεται μεταξύ 6-7% κ.β. Η θερμοκρασία του τήγματος κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης ρυθμίζεται μεταξύ 940-970°C. Η άνοδος (ή το σύστημα ανόδων) είναι από άνθρακα ενώ η κάθοδος είναι μία ζώνη τηγμένου αλουμινίου. Στη θερμοκρασία πειράματος, ο κρυόλιθος διασπάται πλήρως σε ιόντα Na^+ και AlF_6^{3-} . Τα τελευταία ιόντα διασπώνται μερικώς (25% διάσπαση στους 1000°C) σε ιόντα AlF_4^- και F^- . Το επίσης προστιθέμενο AlF_3 αντιδρά με τα υπάρχοντα ιόντα F^- για να σχηματίσει AlF_4^- . Η προσθήκη AlF_3 αποσκοπεί στο να αυξηθεί η συγκέντρωση των AlF_4^- ιόντων και να μειωθεί η συγκέντρωση των AlF_6^{3-} και F^- ιόντων. Έχει επίσης υποστηριχτεί ότι τα ιόντα AlF_6^{3-} διασπώνται αρχικά σε AlF_5^{2-} και κατόπιν σε AlF_4^- .

Όταν αλουμίνα τροφοδοτείται στο τήγμα, το τήγμα αναδεύεται μηχανικά και η αλουμίνα διαλύεται σχηματίζοντας σύμπλοκα ανιόντα αλουμινίου, οξυγόνου και φθορίου η δομή των οποίων δεν έχει αναγνωριστεί πλήρως. Σε τήγματα με χαμηλή συγκέντρωση αλουμίνιας είναι πιθανό να σχηματίζονται τα σύμπλοκα $\text{Al}_2\text{OF}_8^{4-}$ και $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

Ενώ, σε τήγματα τα οποία περιέχουν υψηλά ποσοστά αλουμίνας (κοντά στο όριο της διαλυτότητας), πιθανολογείται ότι σχηματίζονται $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ και $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_6^{4-}$ σύμπλοκα σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

Η αντίδραση [Π-9] απαιτεί επιπλέον ιόντα φθορίου και δεν ευνοείται από τους ηλεκτρολύτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται σήμερα στη βιομηχανία.

2) Ανοδικές αντιδράσεις

Στις συνήθεις τιμές πυκνότητας ρεύματος ($0.6\text{-}1\text{A}/\text{cm}^2$) ενός βιομηχανικού κελιού παραγωγής αλουμινίου, η κύρια σύσταση των παραγόμενων αερίων στην άνοδο είναι το CO_2 . Στα τήγματα με υψηλή συγκέντρωση αλουμίνας (κοντά στο όριο της διαλυτότητάς της), οι πιθανές ανοδικές αντιδράσεις είναι οι παρακάτω:

Οι αντιδράσεις αυτές δικαιολογούν το μεγάλο ποσοστό AlF_4^- το οποίο έχει παρατηρηθεί κοντά στην περιοχή της ανόδου κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης.

Σε τήγματα με χαμηλή συγκέντρωση αλουμίνας, οι πιθανές ανοδικές αντιδράσεις είναι οι παρακάτω:

Η συγκέντρωση της αλουμίνας στον ηλεκτρολύτη πρέπει να βρίσκεται στο όριο των 2-4 %κ.β. όπως και η διάλυσή της πρέπει να πραγματοποιείται με γρήγορο ρυθμό για την αποφυγή σχηματισμού συσσωματωμάτων αδιάλυτης αλουμίνας και τήγματος. Λόγω μεγαλύτερης πυκνότητας, τα συσσωματώματα καθιζάνουν στο κάτω μέρος του κελιού στο οποίο βρίσκεται τηγμένο Al (κάθοδος) σχηματίζοντας ένα στρώμα «λάσπης» το οποίο είναι δύσκολο να απομακρυνθεί. Στο τηγμένο Al εναποτίθεται το παραγόμενο Al και η παρουσία «λάσπης» δυσχεραίνει τη διαδικασία εναπόθεσης του προϊόντος. Επίσης, αν η τροφοδοσία του τήγματος σε αλουμίνα είναι μικρότερη από το όριο των 2-4 %κ.β. ή όταν δεν πραγματοποιείται ανάδευση του τήγματος, παρατηρείται το ανοδικό φαινόμενο (anode effect). Έχει επίσης υποστηριχτεί ότι το ανοδικό φαινόμενο είναι πιθανό να συνδέεται με τη φύση των ιοντικών συμπλόκων Al-O-F. Δηλαδή, το ανοδικό φαινόμενο μπορεί να προκληθεί από έλλειψη $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_x^{(2-x)}$ ιόντων στη γειτονική περιοχή της ανόδου στα τήγματα με

χαμηλή συγκέντρωση αλουμίνιας. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι οι αντιδράσεις [Π-12] και [Π-13] είναι αργότερες κινητικά από τις αντιδράσεις [Π-10] και [Π-11]. Σε κάθε περίπτωση, οι έρευνες έχουν υποστηρίξει ότι όταν παρατηρείται το ανοδικό φαινόμενο, η συγκέντρωση των συμπλόκων Al-O-F μηδενίζεται γύρω από την άνοδο.

3) Καθοδικές αντιδράσεις

Τα ιόντα Na^+ είναι τα μοναδικά ελεύθερα κατιόντα στο τήγμα ηλεκτρολύτη και ο κύριος αγωγός του ρεύματος σε ένα κελί παραγωγής αλουμινίου καθώς «μεταφέρουν» περίπου το 95% του ηλεκτρικού φορτίου. Ωστόσο, επειδή είναι περισσότερο ηλεκτροθετικά από τα ιόντα Al^{3+} , τα ιόντα Na^+ δεν ανάγονται στην κάθοδο. Στην πραγματικότητα, οι παρακάτω πιθανές αντιδράσεις λαμβάνουν μέρος στην κάθοδο:

Εκ πρώτης όψεως φαίνεται παράλογο ότι ανιόντα λαμβάνουν μέρος σε καθοδικές αντιδράσεις (όπου η κάθοδος είναι αρνητικά φορτισμένη), ωστόσο, τα ανιόντα είναι δυνατό να αναχθούν ηλεκτρολυτικά εφόσον περιέχουν στοιχεία ο αριθμός οξείδωσης των οποίων μπορεί να μειωθεί μέσα στα όρια της σταθερότητας του ηλεκτρολύτη. Είναι πιθανόν η αντίδραση [Π-14] να ευνοείται λιγότερο λόγω της ισχυρής ηλεκτροστατικής άπωσης των ιόντων AlF_6^{3-} από την αρνητικά φορτισμένη κάθοδο. Σε κάθε περίπτωση, οι αντιδράσεις [Π-14] και [Π-15] δικαιολογούν την αυξημένη παρατηρούμενη συγκέντρωση F^- κοντά στην κάθοδο.

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, κάτω από τον ηλεκτρολύτη υπάρχει μία ζώνη τηγμένου αλουμινίου. Το παραγόμενο αλουμίνιο εναποτίθεται στη διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη/τηγμένου μετάλλου. Η συνολική αντίδραση μπορεί να περιγραφεί ως:

Ο όρος «dissolved» αναφέρεται σε διαλελυμένη ουσία ενώ τα σύμβολα s, l και g αναφέρονται σε στερεά, υγρή και αέρια μορφή αντίστοιχα. Ένα απλοποιημένο σχεδιάγραμμα του ηλεκτρολυτικού κελιού παρουσιάζεται στο **Σχήμα Π1**. Η ζώνη τηγμένου μετάλλου καλύπτει ένα τμήμα από άνθρακα το οποίο περιέχεται σε ένα δοχείο από ανοξείδωτο χάλυβα. Ο άνθρακας περιλαμβάνει δύο εμφυτευμένα ηλεκτρόδια αγωγής ρεύματος από ανοξείδωτο χάλυβα. Παρόλο που η κάθοδος

είναι ουσιαστικά η ζώνη τηγμένου αλουμινίου, το τμήμα από άνθρακα παρέχει ηλεκτρική σύνδεση μεταξύ μετάλλου και ανόδου και γι αυτό έχει επικρατήσει να ονομάζεται αυτό ως κάθοδος. Η απόσταση μεταξύ της ανόδου και της καθόδου, δηλαδή η περιοχή μεταξύ το κάτω μέρος της ανόδου στο οποίο σχηματίζονται φυσαλίδες CO_2 , και της διεπιφάνειας ηλεκτρολύτη-τηγμένου αλουμινίου στην οποία επικάθεται το παραγόμενο μέταλλο, ονομάζεται ενδοηλεκτροδιακή απόσταση ή ζώνη αντίδρασης. Στο **Σχήμα Π1**, το στρώμα στερεού ηλεκτρολύτη (side ledge) καλύπτει τα εσωτερικά πλάγια τοιχώματα και παρέχει θερμική μόνωση καθώς και προστασία των εξωτερικών τοιχωμάτων του κελιού από τη διαβρωτική φύση των τηγμένων φθοριδίων.

Σχήμα Π1: Απλοποιημένο σχεδιάγραμμα των βασικών στοιχείων ενός ηλεκτρολυτικού κελιού Hall-Héroult (Π8).

4) Διάλυση και ρυθμός διάλυσης της αλουμίνας

Η διάλυση της αλουμίνας στο τήγμα ηλεκτρολύτη περιλαμβάνει διαφορετικά στάδια. Αρχικά, είναι απαραίτητο να θερμανθεί η ψυχρή σκόνη αλουμίνας στη θερμοκρασία του ηλεκτρολύτη, να μετασχηματιστεί η γ-αλουμίνα σε α-αλουμίνα, να τηχθεί η α-αλουμίνα, να αντιδράσει στη συνέχεια με τα ιόντα του τήγματος για να σχηματίσει οξυφθοροαλουμινοϊόντα και, τελικά, να κατανεμηθεί ομοιόμορφα η διαλελυμένη φάση στο τήγμα. Παρατηρήθηκε ότι το καθοριστικό για την ταχύτητα αντίδρασης στάδιο (rate determining step) για την διεργασία της θέρμανσης της σκόνης αλουμίνας, είναι η μεταφορά θερμότητας, ενώ είναι πιθανό η ταχύτητα της αντίδρασης διάλυσης της αλουμίνας να καθορίζεται από τη μεταφορά μάζας.

Χημικές αντιδράσεις και φυσικές διεργασίες όπως η διασπορά και ο σχηματισμός συσσωματωμάτων μπορεί επίσης να είναι σημαντικοί παράγοντες.

Ο Welch (Π8) περιέγραψε παραστατικά τη διαλυτότητα της αλουμίνας συγκρίνοντάς τη με τη διάλυση της ζάχαρης σε ένα φλυτζάνι καφέ: «Όσο περισσότερο ανακατεύει κάποιος, τόσο γρηγορότερα διαλύεται η ζάχαρη. Όσο περισσότερο λεπτόκοκκη είναι η ζάχαρη, τόσο γρηγορότερα διαλύεται στον καφέ. Όσο λιγότερη ζάχαρη προσθέτει κάποιος, τόσο γρηγορότερα επιτυγχάνεται πλήρης διάλυσή της. Ο ρυθμός διάλυσης μπορεί να είναι από λίγα δευτερόλεπτα μέχρι αρκετά λεπτά. Αν κάποιος, χωρίς ανάδευση, επιτρέψει το σχηματισμό συσσωματώματος, τότε δημιουργείται ένα στρώμα ζάχαρης στον πάτο του φλυτζανιού». Οι δύο ακραίες συνθήκες οι οποίες μπορούν να παρατηρηθούν σε ένα κελί μετά την τροφοδοσία του σε αλουμίνα, δίνονται στο **Σχήμα Π2**.

Σχήμα Π2: Οι δύο ακραίες περιπτώσεις οι οποίες μπορούν να παρατηρηθούν μετά την τροφοδοσία του τήγματος κρυολίθου με αλουμίνα (Π8).

Στην πρώτη περίπτωση η αλουμίνα έχει διαλυθεί πλήρως, ενώ στη δεύτερη περίπτωση έχουν σχηματιστεί διαφορετικοί τύποι συσσωματωμάτων. Ο ηλεκτρολύτης μπορεί να ψυχθεί ερχόμενος σε επαφή με την ψυχρή αλουμίνα της τροφοδοσίας και να σχηματιστούν συσσωματώματα τα οποία είτε επιπλέουν στην επιφάνεια του ηλεκτρολύτη, ή καταβυθίζονται ως ένα πυκνότερο στρώμα πάνω από την επιφάνεια του τηγμένου αλουμινίου ή στο κάτω μέρος του κελιού. Επίσης, σωματίδια αλουμίνας μπορούν να παρευρίσκονται αδιάλυτα μέσα στο τήγμα χωρίς να διασπαρθούν. Στην πραγματικότητα, ισχύει μια ενδιάμεση κατάσταση μεταξύ αυτών των δύο ακραίων συμπεριφορών και το γεγονός αυτό καθιστά δύσκολη την εργαστηριακή μέτρηση του ρυθμού διάλυσης της αλουμίνας. Γενικά, είναι αποδεκτό

ότι όταν η τροφοδοσία της αλουμίνας γίνεται με τέτοιον τρόπο έτσι ώστε αυτή να διασκορπίζεται αποτελεσματικά μέσα στο τήγμα, τότε ευνοείται η διάλυσή της η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα όπως φαίνεται στο **Σχήμα Π3**.

Η ανάδευση του τήγματος είναι επίσης ένας σημαντικός παράγοντας. Μία έντονη ανάδευση του τήγματος προκαλεί αποτελεσματικό διασκορπισμό και διάλυση της αλουμίνας. Μια μέτρια ανάδευση επιτρέπει στην αλουμίνα να σχηματίσει συσσωματώματα ενώ όταν δεν πραγματοποιείται ανάδευση, η διάλυση της αλουμίνας γίνεται μόνο από ένα στρώμα στάσιμου συσσωματώματος αλουμίνας πάνω από την τηγμένη φάση αλουμινίου. Η διαφορά μεταξύ των τριών καταστάσεων ανάδευσης φαίνεται στο **Σχήμα Π4**. Επιπλέον, το είδος και η ποιότητα της αλουμίνας μπορεί ακόμα και να διπλασιάσει τον χρόνο ο οποίος είναι απαραίτητος για της διάλυσή της.

Σχήμα Π3: Χρόνος διάλυσης διασκορπισμένης στο τήγμα αλουμίνας στους 1030°C (Π8).

Σχήμα Π4: Ρυθμοί διάλυσης 1% κ.β. προστιθέμενης αλουμίνας (Π8): a) Καλή ανάδευση τήγματος, γρήγορος διασκορπισμός της αλουμίνας. b) Ανάδευση τήγματος αλλά σχηματισμός συσσωματωμάτων. c) Ανεπαρκής ανάδευση τήγματος.

5) Ισοζύγιο ενέργειας, απόδοση ενέργειας και απώλειες θερμότητας

Η ενέργεια η οποία χρησιμοποιείται στη διεργασία Hall-Héroult είναι ηλεκτρική και θερμική. Η θερμική ενέργεια προέρχεται από την ωμική αντίσταση του ηλεκτρολύτη και από την κατανάλωση του άνθρακα της ανόδου. Στην πραγματικότητα, η κατανάλωση της ανόδου είναι 20 έως 50% μεγαλύτερη από την προβλεπόμενη θεωρητική τιμή των 0.333 kg C/ kg Al (εξίσωση [2.82]) και αυτό πρέπει να συμπεριληφθεί σε ένα ισοζύγιο ενέργειας. Εκτός από τη βασική αντίδραση [2.82], ο άνθρακας της ανόδου μπορεί να καταναλωθεί από τις αντιδράσεις [2.83] και [2.84] καθώς και από:

- επανοξείδωση του παραγόμενου μετάλλου
- αντιδράσεις ακαθαρσιών της ανόδου (θείο και μεταλλικές προσμίξεις).

Μια γενική μορφή του ισοζυγίου ενέργειας ενός ηλεκτρολυτικού κελιού είναι η παρακάτω σχέση:

$$\text{Παρεχόμενη ηλεκτρική ενέργεια} = \text{Ηλεκτροχημικό έργο} + \text{Έργο Ωμικής αντίστασης} \quad [\text{Π-17}]$$

Το ηλεκτροχημικό έργο αντιστοιχεί στην ενέργεια Gibbs, $\Delta G_{\text{reac},T}$, της αντίδρασης διάσπασης της αλουμίνας σε δεδομένη θερμοκρασία T. Το έργο της ωμικής αντίστασης παρέχει την απαραίτητη ενέργεια η οποία καταναλώνεται από τον

εντροπικό παράγοντα της αντίδρασης διάσπασης της αλουμίνας, $T\Delta S_{\text{reac}}$, και από τη διαδικασία θέρμανσης των αντιδρώντων από τη θερμοκρασία δωματίου στη θερμοκρασία T , $\Sigma(H_T - H_{298})$. Επίσης, μέρος του έργου της ωμικής αντίστασης αποβάλλεται προς το περιβάλλον σε μορφή θερμότητας, q .

Επομένως, η συνολική ηλεκτρική ενέργεια, $W_{\text{el},\text{in}}$, είναι ίση με:

$$W_{\text{el},\text{in}} = \Delta G_{\text{reac},T} + T\Delta S_{\text{reac}} + \Sigma(H_T - H_{298}) + q = \Delta H_{\text{reac},T} + \Sigma(H_T - H_{298}) + q = \Delta H_{\text{tot}} + q \quad [\text{Π-18}]$$

Για να διατηρηθεί όσο το δυνατό σταθερή η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, είναι απαραίτητος ο έλεγχος των απωλειών θερμότητας, δηλαδή του παράγοντα q . Ταυτόχρονα, είναι απαραίτητη η διατήρηση της απόδοσης ενέργειας (energy efficiency), EE. Η απόδοση ενέργειας ορίζεται ως ο λόγος της θεωρητικής προς την πραγματική κατανάλωση ενέργειας. Η πραγματική κατανάλωση ενέργειας σε ένα κελί με απόδοση ρεύματος $\text{CE} = x \cdot 100\%$, **Παράγραφος 2.4.1**, δίνεται από τη σχέση:

$$W_{\text{el},\text{in},\text{real}} = \frac{1}{x} \cdot zF \cdot E_{\text{cell}} \quad [\text{Π-19}]$$

Επομένως, η απόδοση ενέργειας δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\text{EE} = \frac{\Delta G_{\text{reac},T} + T\Delta S_{\text{reac}} + \Sigma(H_T - H_{298})}{zFE_{\text{cell}}} \cdot x \cdot 100\% \quad [\text{Π-20}]$$

Η μέγιστη απόδοση ενέργειας στα σύγχρονα ηλεκτρολυτικά κελιά Hall-Héroult είναι 50% ή και μικρότερη. Η εναπομείνουσα ενέργεια είναι αυτή η οποία χάνεται από τα τοιχώματα του ηλεκτρολυτικού κελιού σε μορφή θερμότητας. Παρατηρείται ότι ο αριθμητής της εξίσωσης [Π-20] δε συμπεριλαμβάνει τον όρο q , δηλαδή τις απώλειες θερμότητας από το κελί.

Η απόδοση ενέργειας είναι στην πραγματικότητα ένα καλύτερο μέτρο χαρακτηρισμού της απόδοσης του ηλεκτρολυτικού κελιού από την απόδοση ρεύματος, αφού περιλαμβάνει ταυτόχρονα την απόδοση ρεύματος και το δυναμικό λειτουργίας του κελιού. Από τη σχέση [Π-20] προκύπτει ότι η μείωση του δυναμικού λειτουργίας και η αύξηση της απόδοσης ρεύματος είναι ο επιθυμητός συνδυασμός για μεγαλύτερη απόδοση ενέργειας. Αν όμως η μείωση του δυναμικού λειτουργίας επιτευχθεί με μείωση της ενδοηλεκτροδιακής απόστασης (**Παράγραφος 2.4.3**), τότε

η απόδοση ρεύματος μπορεί να ελαττωθεί σημαντικά έτσι ώστε η απόδοση ενέργειας να μη μεταβληθεί ή ίσως ακόμα και να μειωθεί.

Ηλεκτρική και θερμική ενέργεια μπορούν να εξοικονομηθούν με μείωση της πειραματικής θερμοκρασίας αλλά σε αυτή την περίπτωση η μείωση της διαλυτότητας της αλουμίνας και η ευκολότερη στερεοποίηση του ηλεκτρολύτη δρουν ανασταλτικά. Διάφορες προστιθέμενες χημικές ουσίες στον ηλεκτρολύτη μπορούν να μειώσουν το σημείο τήξης του αλλά όλες οι ουσίες πλην του KF, μειώνουν τη διαλυτότητα της αλουμίνας. Άλλες προστιθέμενες ουσίες μπορεί επίσης να αυξήσουν την εκπομπή φθοριούχων ενώσεων από το ηλεκτρολυτικό κελί, γεγονός το οποίο δεν είναι επιθυμητό.

Περισσότερη ενέργεια μπορεί να εξοικονομηθεί με μείωση των απωλειών θερμότητας. Σε ένα σύγχρονο ηλεκτρολυτικό κελί Hall-Héroult, μόνο το 20% της παραγόμενης θερμότητας χρησιμοποιείται αποκλειστικά για την παραγωγή αλουμινίου. Ένα μέρος της εναπομείνουσας θερμότητας καταναλώνεται για τη διατήρηση της θερμοκρασίας του ηλεκτρολύτη και του τήγματος αλουμινίου θερμαίνοντας τα αντιδρώντα, την αλουμίνα και τον άνθρακα καθώς και τήκοντας την αλουμίνα στον ηλεκτρολύτη. Το υπόλοιπο μέρος της θερμότητας χάνεται (αποβάλλεται) λόγω της γεωμετρίας του κελιού. Περίπου 40-60% της θερμότητας χάνεται από το άνω μέρος του κελιού το οποίο περιλαμβάνει την άνοδο (ή τις ανόδους) από άνθρακα, τη στερεή επιφάνεια αλουμίνας η οποία καλύπτει τις ανόδους και άλλα μηχανικά μέρη. Επίσης, τα παραγόμενα αέρια στην άνοδο παρασύρουν ένα σημαντικό μέρος θερμότητας η οποία όμως λειτουργεί ευεργετικά στην απομάκρυνση της υγρασίας από το στερεό στρώμα αλουμίνας καθώς και στη προθέρμανσή της πριν από την προσθήκη της στον ηλεκτρολύτη. Επιπλέον, υπάρχουν σημαντικές απώλειες στα πλάγια τοιχώματα του κελιού και στο κάτω μέρος της καθόδου. Η βελτιστοποίηση της θερμικής μόνωσης των πλαγίων τοιχωμάτων του κελιού καθώς και της κάτω επιφάνειας της καθόδου μπορεί να μειώσει τις απώλειες θερμότητας. Ωστόσο, ένα στρώμα στερεού ηλεκτρολύτη είναι απαραίτητο για να προστατεύει τα τοιχώματα του κελιού από τη διάβρωση κατά την επαφή τους με τα τηγμένα φθορίδια. Επομένως, τα εξωτερικά τοιχώματα πρέπει να είναι μερικώς μονωμένα έτσι ώστε να μπορούν να αποβάλλουν μόνο την κατάλληλη ποσότητα θερμότητας και έτσι να διατηρείται το προστατευτικό στρώμα στερεού ηλεκτρολύτη. Από την άλλη μεριά, αν το κάτω μέρος της καθόδου είναι λιγότερο από το επιθυμητό μονωμένο, τότε ένα στρώμα στερεού ηλεκτρολύτη μπορεί να καλύψει

την κάθοδο και να εμποδίσει τη φυσική ροή (κυκλοφορία) του παραγόμενου μετάλλου, γεγονός το οποίο θα αυξήσει το δυναμικό της διεργασίας.

Εν συντομία, τα ηλεκτρολυτικά κελιά τα οποία χαρακτηρίζονται από χαμηλή κατανάλωση ενέργειας πληρούν τις παρακάτω προϋποθέσεις:

- έχουν κατάλληλο σχεδιασμό για τη διατήρηση της απαραίτητης θερμότητας
- μπορούν να ρυθμίζουν κατάλληλα το δυναμικό μέσω υπολογιστικών προγραμμάτων
- δέχονται επαρκή τροφοδοσία αλουμίνας
- έχουν μικρές μεταβολές στη συγκέντρωση του AlF_3
- έχουν μικρές θερμοκρασιακές μεταβολές
- διαθέτουν πρακτική λειτουργία (δηλαδή οι ρυθμίσεις τους είναι εφικτές και παραγωγικές στο χώρο της βιομηχανίας).

Γενικά, ένα ηλεκτρολυτικό κελί είναι αποδοτικό από παραγωγικής πλευράς όταν λειτουργεί με υψηλές πυκνότητες ρεύματος ενώ από ενεργειακής πλευράς, όταν λειτουργεί με χαμηλές πυκνότητες ρεύματος. Στην πρώτη περίπτωση, όσο υψηλότερη είναι η πυκνότητα ρεύματος, τόσο περισσότερο μέταλλο θα παραχθεί, ενώ στη δεύτερη περίπτωση, όσο υψηλότερη είναι η πυκνότητα ρεύματος τόσο μεγαλύτερη θα είναι η απαίτηση του κελιού σε δυναμικό και τόσο περισσότερο θα απομακρυνθεί η θερμοδυναμική του συστήματος από την ισορροπία, εξίσωση [2.90] (Π9).

6) Διαλυτότητα του παραγόμενου αλουμινίου στον ηλεκτρολύτη

Το παραγόμενο αλουμίνιο μπορεί να διαλυθεί στο τήγμα ηλεκτρολύτη σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

Τα τηγμένα μεταλλικά είδη του αλουμινίου είναι πιθανόν κάτω από κατάλληλες συνθήκες να αντιδράσουν στη συνέχεια με το σχηματιζόμενο $\text{CO}_2(\text{g})$ στην άνοδο σύμφωνα με την αντίδραση [2.88] συντελώντας στη μείωση της απόδοσης ρεύματος του ηλεκτρολυτικού κελιού. Διάφορα μοντέλα έχουν προταθεί για τον υπολογισμό της διαλυτότητας του αλουμινίου στο τήγμα. Στα **Σχήματα Π5, Π6 και Π7**, παρουσιάζεται αντίστοιχα η διαλυτότητα του αλουμινίου σε συνάρτηση της θερμοκρασίας, της αναλογίας του κρυολίθου και της περιεκτικότητας %κ.β. της αλουμίνας. Ως CR συμβολίζεται η αναλογία NaF/AlF_3 στο τήγμα. Η συνήθης τιμή

του CR στη βιομηχανία είναι 2-3. Όπως φαίνεται στα **Σχήματα Π5, Π6 και Π7**, οι Wang et al. (καμπύλη V) σε νεότερη μελέτη τους έδειξαν ότι η διαλυτότητα του αλουμινίου είναι περισσότερο ευμετάβλητη με την αλλαγή της θερμοκρασίας και της αναλογίας του κρυολίθου σε σύγκριση με τις προηγούμενες μελέτες. Η προσθήκη αλουμίνιας φαίνεται να μην επηρεάζει δραστικά τη διαλυτότητα του αλουμινίου, **Σχήμα Π7**.

Εάν ο σχεδιασμός του κελιού ηλεκτρόλυσης επιτρέπει την επαφή τηγμένου μετάλλου και φυσαλίδων CO₂, τότε είναι πιθανό να αντιδράσει το αλουμίνιο απευθείας με το CO₂ χωρίς να έχει διαλυθεί στον ηλεκτρολύτη. Ωστόσο, η αντίδραση αυτή παρουσιάζει κινητικούς περιορισμούς αφού το μέταλλο διαβρέχεται από τον ηλεκτρολύτη και οι φυσαλίδες CO₂ πρέπει να διαπεράσουν πρώτα το στρώμα ηλεκτρολύτη για να αντιδράσουν με το αλουμίνιο (Π9).

Σχήμα Π5: Διαλυτότητα αλουμινίου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας (Π8). I: Thonstad, II: Ödegård, III: Yoshida και Dewing, IV: Wang, Peterson και Richards, CR=3.0, V: Wang, Peterson και Richards, CR=2.5.

Σχήμα Π6: Διαλυτότητα αλουμινίου ως συνάρτηση της αναλογίας του κρυολίθου (Π8). I: Vetyukov και Vinokurov, II: Thonstad, III: Ödegård, IV: Yoshida και Dewing, V: Wang, Peterson και Richards. I-IV: κορεσμένο τήγμα σε Al_2O_3 στους 1000°C , V: 5% κ.β. Al_2O_3 και 1% κ.β. LiF στους 955°C .

Σχήμα Π7: Διαλυτότητα αλουμινίου ως συνάρτηση της συγκέντρωσης Al_2O_3 (Π8). I: Vetyukov και Vinokurov, II: Arthur, III: Ödegård, IV: Wang, Peterson και Richards, CR=3.0, V: Wang, Peterson και Richards, CR=2.5.

Εκτός από την παρουσία μεταλλικών ειδών στον ηλεκτρολύτη, έχει προταθεί ότι και το CO₂ διαλύεται στο τήγμα με τη μορφή CO₃²⁻. Έχει αναφερθεί ότι η διαλυτότητα του CO₂ (1×10⁻³ mol/l atm στους 1000°C) είναι μία τάξη μεγέθους μικρότερη από τη διαλυτότητα του αλουμινίου στον ηλεκτρολύτη. Επίσης, έχουν ανιχνευτεί μεταλλικά είδη νατρίου τα οποία μπορούν να σχηματιστούν σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

7) Προστιθέμενες (βελτιωτικές) ουσίες στον ηλεκτρολύτη και δράση αυτών

Η προσθήκη διαφόρων χημικών ουσιών στον ηλεκτρολύτη, αποσκοπεί στη βελτίωση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του έτσι ώστε να μειωθεί η ενεργειακή κατανάλωση και να αυξηθεί η απόδοση ρεύματος της διεργασίας. Οι συνήθεις προστιθέμενες ουσίες, εκτός από το AlF₃ η δράση του οποίου συζητήθηκε, είναι τα CaF₂, LiF και MgF₂. Επίσης μελετάται η δράση του KF. Καμία προσθήκη μίας και μόνο χημικής ουσίας δε μπορεί να χαρακτηριστεί ως ιδανική γιατί καμία ουσία δεν πληρεί όλες τις προϋποθέσεις για βέλτιστη απόδοση ρεύματος. Επομένως, ευνοϊκότερες καταστάσεις λειτουργίας ενός κελιού μπορούν να προκύψουν μετά από προσθήκη ενός συνδυασμού των παραπάνω χημικών ουσιών.

Το CaF₂ είναι αναπόφευκτα παρόν στον ηλεκτρολύτη γιατί υπάρχει ως ακαθαρσία CaO στην τροφοδοτούμενη αλουμίνα. Το CaO αντιδρά με το διαλελυμένο AlF₃ για να σχηματιστεί CaF₂. Συνήθως, η τελική συγκέντρωση του CaF₂ είναι 3-7%κ.β ανάλογα με το είδος της αλουμίνας. Η αναλογία αυτή διατηρείται σταθερή στον ηλεκτρολύτη γιατί ο ρυθμός προσθήκης CaO εξισορροπείται με το ρυθμό απώλειας ασβεστίου στο παραγόμενο αλουμίνιο και στα ανοδικά αέρια. Πολλές βιομηχανίες παραγωγής αλουμινίου προσθέτουν επιπλέον CaF₂ στον ηλεκτρολύτη.

Το LiF είναι ανώτερο από όλες τις προστιθέμενες ουσίες επειδή ο ηλεκτρολύτης αποκτά ευνοϊκότερες για τη διεργασία ηλεκτρόλυσης φυσικές και χημικές ιδιότητες. Ωστόσο, το υψηλό κόστος του λιθίου έχει περιορίσει την ευρεία χρήση του στη βιομηχανία. Το LiF προστίθεται με τη μορφή Li₂CO₃ το οποίο αντιδρά με το AlF₃ για να σχηματιστεί LiF, Al₂O₃ και CO₂. Έχει υπολογιστεί ότι χρειάζονται 2-3kg Li₂CO₃ για κάθε τόνο παραγόμενου αλουμινίου. Η ποσότητα αυτή καθορίζει τη

συγκέντρωση του LiF στο τήγμα σε 1.5-3% κ.β. συνυπολογίζοντας τις απώλειες λιθίου στα ανοδικά αέρια και στο υλικό επένδυσης της καθόδου. Είναι δυνατό ωστόσο, μικρές ποσότητες μεταλλικού λιθίου να σχηματιστούν στην κάθοδο και να δράσουν ανασταλτικά στη λειτουργία του κελιού.

Το MgF_2 προέρχεται από την προσθήκη MgO και $MgCO_3$ στον ηλεκτρολύτη. Έχει υπολογιστεί ότι χρειάζεται 1kg MgO για κάθε τόνο παραγόμενου αλουμινίου. Η ποσότητα του MgF_2 στο τήγμα καθορίζεται στα 2-4% κ.β. Αναμένεται ότι τα ιόντα μαγνησίου σχηματίζουν σύμπλοκα MgF_4^{2-} . Στη συνέχεια της παραγράφου θα αναφερθούν βασικές φυσικοχημικές ιδιότητες και ο τρόπος με τον οποίο οι προστιθέμενες χημικές ουσίες τις επηρεάζουν.

- Θερμοκρασία τήξεως (θερμοκρασία liquidus)

Όλες οι παραπάνω χημικές ουσίες μειώνουν τη θερμοκρασία liquidus του ηλεκτρολύτη. Αυτό παρέχει τη δυνατότητα σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί να λειτουργήσει σε χαμηλότερη θερμοκρασία, αυξάνοντας την απόδοση ρεύματος της διεργασίας. Η μεταβολή της θερμοκρασίας συνδέεται με άλλες φυσικοχημικές ιδιότητες του ηλεκτρολύτη οι οποίες μπορούν να ρυθμίσουν άμεσα την αντίδραση επαναδέσμευσης του παραγόμενου Al με το CO_2 .

- Διαλυτότητα αλουμίνας

Η διαλυτότητα της αλουμίνας είναι μια φυσικοχημική ιδιότητα η οποία εξαρτάται κυρίως από τη σύσταση και τη θερμοκρασία του ηλεκτρολύτη. Όλες οι χημικές ουσίες εκτός του KF μειώνουν τη διαλυτότητα της αλουμίνας στο τήγμα κρυολίθου. Η αδιάλυτη αλουμίνα μπορεί να συσσωρευτεί κάτω από την τηγμένη ζώνη αλουμινίου και να προκαλέσει δυσλειτουργίες στην διεργασία της ηλεκτρόλυσης. Η προσθήκη των παραπάνω ουσιών πρέπει να είναι περιορισμένη και ελεγχόμενη.

- Ρυθμός διάλυσης της αλουμίνας

Όλες οι παραπάνω χημικές ουσίες επιβραδύνουν το ρυθμό διάλυσης της αλουμίνας στο τήγμα του κρυολίθου. Οι συνέπειες είναι ίδιες με αυτές οι οποίες προκαλούνται από τη μείωση της διαλυτότητας της αλουμίνας. Ο ρυθμός διάλυσης της αλουμίνας εξαρτάται και από την ποιότητα της αλουμίνας.

- Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι μία από τις σημαντικότερες φυσικοχημικές ιδιότητες επειδή επηρεάζει άμεσα το δυναμικό του κελιού και την κατανάλωση ενέργειας της διεργασίας της ηλεκτρόλυσης. Το LiF διασπάται στο τήγμα κρυολίθου. Η παρουσία των ευκίνητων ιόντων Li^+ αυξάνει την ηλεκτρική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη και συνεισφέρει σε ευκολότερη «μεταφορά» του ρεύματος διαμέσου του τήγματος. Ακόμα και σε νεότερες μελέτες δεν έχει καθοριστεί ένα ακριβές μοντέλο για τον υπολογισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε σχέση με τις διάφορες προστιθέμενες χημικές ουσίες. Συνήθως, αναμένονται αποκλίσεις από την πραγματική τιμή επειδή τα ήδη προτεινόμενα μοντέλα δεν λαμβάνουν υπόψη τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφορετικών ενώσεων, συστατικών του ηλεκτρολύτη.

- Πυκνότητα

Η πυκνότητα του τηγμένου αλουμινίου είναι 2.3 kg/dm^3 στη θερμοκρασιακή περιοχή των $940\text{-}970^\circ\text{C}$. Είναι επιθυμητό η διαφορά της πυκνότητας μεταξύ του αλουμινίου και του ηλεκτρολύτη να είναι μεγαλύτερη από 0.2 kg/dm^3 για να αποφευχθεί η ανάμιξη του μετάλλου με τον ηλεκτρολύτη και για να επιτευχθεί καλύτερος διαχωρισμός ηλεκτρολύτη και μετάλλου κατά τη συλλογή του τελευταίου. Η πυκνότητα του κρυολίθου μπορεί επίσης να επηρεάσει το ρυθμό διάλυσης της αλουμίνης όπως έχει ήδη παρατηρηθεί. Η προσθήκη Al_2O_3 , AlF_3 και LiF μειώνει την πυκνότητα του ηλεκτρολύτη αυξάνοντας τη διαφορά πυκνότητας μεταξύ μετάλλου και ηλεκτρολύτη. Τα CaF_2 και MgF_2 προκαλούν αντίθετα αποτελέσματα.

- Επιφανειακή τάση

Η επιφανειακή τάση μεταξύ μετάλλου και ηλεκτρολύτη προτιμάται να είναι υψηλή για να αποφέρει καλύτερο διαχωρισμό μεταξύ των δύο φάσεων και να μειώσει τη μετακίνηση (διάχυση) του μετάλλου προς τη ζώνη του ηλεκτρολύτη. Στο **Σχήμα Π8** φαίνεται ότι η επίδραση όλων των χημικών ουσιών, εκτός του KF, αυξάνει την επιφανειακή τάση μεταξύ αλουμινίου και κρυολίθου στους 1000°C . Η επίδραση της αλουμίνης δεν έχει επιβεβαιωθεί αλλά είναι πιθανό να αυξάνει την επιφανειακή τάση. Ωστόσο, η επιφανειακή τάση δεν πρέπει να είναι υπερβολικά υψηλή γιατί αν το τηγμένο μέταλλο δε διαβρέχεται από τον ηλεκτρολύτη, τότε η υπέρταση καθόδου θα είναι μεγάλη.

Σχήμα Π8: Επίδραση διαφόρων προστιθέμενων ουσιών στην επιφανειακή τάση του ορίου κρυολίθου/αλουμινίου στους 1000°C (Π8).

- Ιξώδες (viscosity)

Το ιξώδες του ηλεκτρολύτη μπορεί να επηρεάσει την υδροδυναμική του συστήματος, δηλαδή την κίνηση του μετάλλου και των σταγονιδίων αλουμινίου στον ηλεκτρολύτη, την ιζηματοπόθεση (sedimentation) των σωματιδίων αλουμίνας και την έκλυση των φυσσαλίδων αερίου από την επιφάνεια της ανόδου. Ένας λιγότερο ιξώδης ηλεκτρολύτης επιτρέπει καλύτερο διαχωρισμό μεταξύ μετάλλου και ηλεκτρολύτη. Από την άλλη μεριά, το υψηλό ιξώδες μπορεί να δράσει ευεργετικά μειώνοντας το φαινόμενο διάχυσης του τηγμένου αλουμινίου προς την άνοδο. Το CaF₂ συμβάλλει στη συνεκτικότητα (coalescence) των σχηματιζόμενων σταγονιδίων μετάλλου πριν την εναπόθεσή τους στην κάθοδο. Στην παραγωγή μαγνησίου έχει επίσης παρατηρηθεί ότι το CaF₂ μπορεί να δεσμεύσει (fluxing) το στρώμα των οξειδίων το οποίο σχηματίζεται όταν ο ηλεκτρολύτης «μολυνθεί» από υγρασία. Επίσης, το CaF₂ μειώνει την ποσότητα «λάσπης» η οποία μπορεί να σχηματιστεί από αδιάλυτα οξείδια, πιθανόν επειδή αυξάνει την ικανότητα του ηλεκτρολύτη να διαλύει περισσότερα οξείδια (Π9).

- Πτητικότητα ηλεκτρολύτη

Η τάση ατμών του ηλεκτρολύτη καθορίζει το βαθμό απώλειας μάζας του λόγω της εξάτμισής του. Η θερμική σταθερότητα του ηλεκτρολύτη είναι αντιστρόφως ανάλογη της τάσης ατμών του. Οι ατμοί πάνω από τον ηλεκτρολύτη αποτελούνται κυρίως από $\text{NaAlF}_4(\text{g})$ (90% κ.β.), λόγω της εξάτμισής του. Η εξάτμιση του ηλεκτρολύτη αυξάνει τον λόγο CR (NaF/AlF_3) και χρειάζεται επιπλέον προσθήκη AlF_3 για διατήρηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη. Γενικά, έχει παρατηρηθεί μείωση της πτητικότητας του ηλεκτρολύτη κατά τη μίξη του με διάφορα άλατα λόγω των σχηματιζόμενων σύμπλοκων ιόντων.

Για την εύρεση του ευνοϊκότερου συνδυασμού ηλεκτρολύτη και επιπρόσθετων χημικών ουσιών, πραγματοποιήθηκε εκτεταμένη εργαστηριακή έρευνα. Ανάμεσα σε 80 διαφορετικούς συνδυασμούς προστιθέμενων χημικών ουσιών, οι ηλεκτρολύτες οι οποίοι περιείχαν LiF και MgF_2 παρουσίασαν τη χαμηλότερη ενεργειακή κατανάλωση και υψηλές αποδόσεις ρεύματος.

8) Πως μπορεί να ελεγχθεί η αντίδραση μεταξύ παραγόμενου Al και CO_2

Η αντίδραση μεταξύ παραγόμενου αλουμινίου και CO_2 μπορεί να μειωθεί με κατάλληλο σχεδιασμό του κελιού και έλεγχο μερικών παραγόντων οι οποίοι αναφέρονται στη συνέχεια:

- Απόσταση μεταξύ ηλεκτροδίων

Ο παράγοντας αυτός αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο. Στο **Σχήμα Π9** παρουσιάζεται με περισσότερη λεπτομέρεια η ενδοηλεκτροδιακή περιοχή.

Σχήμα Π9: Σχηματική παράσταση της Ενδοηλεκτροδιακής περιοχής ή ζώνης αντιδράσεων μεταξύ της καθόδου από αλουμίνιο και της ανόδου από γραφίτη σε ένα κελί Hall-Héroult (Π8).

Η επιφάνεια της ζώνης τηγμένου αλουμινίου έχει κυματοειδή μορφή λόγω του μαγνητικού πεδίου το οποίο δημιουργείται από την κατανομή ηλεκτρικού ρεύματος διαμέσου του ηλεκτρολύτη και του τηγμένου μετάλλου. Επιπλέον, η κυματοειδής μορφή προκαλείται από εξωτερικά ρεύματα (external currents), από την έκλυση φυσαλίδων αερίου στην άνοδο και από τη διαφορά πυκνότητας μεταξύ των δύο τηγμένων φάσεων της διεπιφάνειας. Η παρουσία των κυμάτων μεταβάλλει συνεχώς το μήκος της ενδοηλεκτροδιακής απόστασης το οποίο έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της κατανομής του φορτίου (current distribution) και των ηλεκτρομαγνητικών δυνάμεων. Η κυματοειδής μορφή ενισχύει την ταχύτητα του μετάλλου και έτσι αυξάνεται η πιθανότητα αντίδρασής του με το CO_2 . Τόσο τα χαμηλά (low) και συμμετρικά μαγνητικά πεδία, όσο και τα κάθετα «μονοπάτια» ρεύματος εξασφαλίζουν μία ήρεμη και επίπεδη ζώνη τηγμένου μετάλλου, κάτι το οποίο επιδιώκεται στα σύγχρονα ηλεκτρολυτικά κελιά τα οποία στοχεύουν σε μικρότερες ενδοηλεκτροδιακές ζώνες και υψηλές αποδόσεις ρεύματος. Αντίθετα, τα κάθετα μαγνητικά πεδία και τα οριζόντια ηλεκτρικά ρεύματα είναι υπεύθυνα για την

ανατάραξη της μεταλλικής επιφάνειας. Οι δύο παραπάνω παράγοντες μπορούν να ελαχιστοποιηθούν με κατάλληλο σχεδιασμό των ηλεκτρολυτικών κελιών.

- Θερμοκρασία του ηλεκτρολύτη

Η θερμοκρασία του ηλεκτρολύτη πρέπει να είναι όσο το δυνατό χαμηλότερη γιατί έτσι θα μειωθεί η διαλυτότητα και η διάχυση του αλουμινίου προς τον ηλεκτρολύτη. Ταυτόχρονα, θα αυξηθεί η επιφανειακή τάση και η πυκνότητα του ηλεκτρολύτη. Οι παραπάνω συνθήκες ευνοούν λιγότερο την αντίδραση μετάλλου και CO_2 . Ταυτόχρονα όμως δεν πρέπει να αγνοηθεί ότι με την ελάττωση της θερμοκρασίας μειώνεται η διαλυτότητα της αλουμίνιας.

- Επιφάνεια του τήγματος αλουμινίου

Η επιφάνεια του τηγμένου αλουμινίου πρέπει να οριοθετηθεί στην περιοχή κάτω από την άνοδο. Αν η επιφάνεια είναι μεγαλύτερη, τότε η ανατάραξη του μετάλλου είναι έντονη. Από την άλλη μεριά, αν η επιφάνεια είναι πολύ μικρή, τότε η κατανομή του ρεύματος επηρεάζεται.

Στον **Πίνακα Π2** παρουσιάζεται η επί της % συμμετοχή των βασικότερων αιτιών απόκλισης της απόδοσης ρεύματος από την ιδανική τιμή (100%) για ένα ηλεκτρολυτικό κελί με 90-92% απόδοση ρεύματος. Όπως έχει ήδη συζητηθεί, η αντίδραση του παραγόμενου Al με το CO_2 είναι η βασικότερη αιτία απώλειας ενέργειας (3-5%).

Πίνακας Π2: Εκτίμηση απωλειών απόδοσης ρεύματος σε ένα κελί Hall-Héroult (Π8).

Αντίδραση επανοξείδωσης Al με CO_2	3-5%
Άλλες αντιδράσεις του παραγόμενου Al (με O_2 , C, και συστατικά ηλεκτρολύτη προκαλώντας εξάτμιση του Al)	<1%
Βραχυκυκλώματα, electronic conduction, parallel current paths	<2%
Οξειδοαναγωγικές παλινδρομικές αντιδράσεις ακαθαρσιών, Al/Al ³⁺ κλπ	<2%
Διάφορες απώλειες κατά τη συλλογή Al κλπ	<1%

(Π8) “Introduction to Aluminium Electrolysis, Understanding the Hall-Héroult Process”. Aluminium-Verlag, 2nd edition, 1993, editors K. Grjotheim, H. Kvande.

(Π9) G.J. Kipouros, D.R. Sadoway, “The chemistry and electrochemistry of magnesium production”. Advances in Molten Salt Chemistry, 6 (1987) pp.127-209, Elsevier, Editors: G. Mamantov, Braunstein.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

Προγράμματα ανακρυστάλλωσης και αφύγρανσης

Στο Παράρτημα Γ δίνονται σε μορφή διαγραμμάτων τα προγράμματα ανακρυστάλλωσης και αφύγρανσης των χρησιμοποιούμενων χημικών ουσιών. Επίσης, περιγράφονται τα προγράμματα καύσης των ηλεκτροδίων γραφίτη για τον καθαρισμό τους καθώς και η διαδικασία αφύγρανσης του φούρνου στον οποίο έλαβαν μέρος τα πειράματα ηλεκτροχημείας και ηλεκτρόλυσης.

1) Πρόγραμμα ανακρυστάλλωσης LiF:

Παρατηρήσεις: Τα πρώτα τέσσερα βήματα της ανακρυστάλλωσης πραγματοποιήθηκαν υπό κενό ενώ τα υπόλοιπα υπό ατμόσφαιρα αερίου αργού. Ύστερα από κατάλληλη βαθμονόμηση του χρησιμοποιούμενου φούρνου, παρατηρήθηκε ότι η εσωτερική θερμοκρασία του διέφερε από την προγραμματιζόμενη κατά 20°C περίπου. Γι αυτό δεν προγραμματίστηκε η θερμοκρασία τήξης του LiF (848.2°C (Π10)) αλλά 50 βαθμοί περίπου παραπάνω.

2) Πρόγραμμα ανακρυστάλλωσης KF:

Ακολουθήθηκε το ίδιο πρόγραμμα με αυτό της ανακρυστάλλωσης του LiF.

Σημείο τήξης KF: 858°C (Π10).

3) Πρόγραμμα ανακρυστάλλωσης NaF:

Παρατηρήσεις: Το σημείο τήξης του NaF είναι 996°C (Π10) και γι αυτό προγραμματίστηκε διατήρηση της θερμοκρασίας του φούρνου για 3 ώρες στους 1015°C, περίπου 20 βαθμούς παραπάνω, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της βαθμονόμησης του φούρνου (ανακρυστάλλωση LiF).

4) Πρόγραμμα αφύγρανσης $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Π11):

5) Πρόγραμμα ξήρανσης φούρνου και αφύγρανσης περιεχομένων χημικών ουσιών (ως προκαταρκτικό βήμα για την έναρξη των πειραμάτων ηλεκτροχημείας και ηλεκτρόλυσης):

6) Πρόγραμμα καύσης ηλεκτροδίων γραφίτη με επικάλυψη από PBN (Pyrolytic Boron Nitride) για την απομάκρυνση οργανικών ακαθαρσιών (προκαταρκτικό βήμα για την έναρξη των πειραμάτων ηλεκτρόλυσης):

(Π10) CRC, “Handbook of Chemistry and Physics”, CRC Press, 80th Edition (1999-2000). Editor: D.R. Lide.

(Π11) H. Hinode, R. Sharma, L. Eyring, “A Study of the Decomposition of Neodymium Hydroxy Carbonate and Neodymium Carbonate Hydrate”. Journal of Solid State Chemistry, 84 (1990) pp.102-117.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ

Καθαρότητα χημικών ουσιών

1) Προσμίξεις στο LiF (Merck) σε ποσοστό %:

Assay (precipitative titration)	min 99%
Free acid (as HF)	max 0.01%
Chloride (Cl)	max 0.01%
Sulphate (SO ₄)	max 0.01%
Heavy metals (as Pb)	max 0.005%
Ba (Barium)	max 0.01%
Fe (iron)	max 0.005%
K (Potassium)	max 0.005%
Na (Sodium)	max 0.005%

2) Ποσοστά προσμίξεων του NdF₃ (Alfa Aesar) σε ppm:

Na	4	Mn	<0.1	Gd	9
Mg	1	Fe	2	Tb	<0.5
Al	2	Ni	<1	Dy	2
Si	5	Cu	<1	Ho	7
P	1	Zn	<1	Er	<0.5
S	1	Y	30	Tm	<0.5
K	3	Ba	0.3	Yb	5
Ca	4	La	0.4	Lu	20
Sc	<0.1	Ce	0.3	Pb	<1
Ti	0.7	Pr	0.7	Bi	<1
V	<0.1	Sm	8	Th	<1
Cr	0.2	Eu	<0.5	U	<1

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε

Ηλεκτρόδιο αναφοράς- Ανεπιτυχείς προσπάθειες κατασκευής του

Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών και της δραστικότητας των τηγμάτων φθοριούχων αλάτων, η έρευνα για την κατασκευή ενός ηλεκτροδίου αναφοράς είναι ακόμα σε εξέλιξη. Το ότι κάθε τήγμα φθοριούχων αλάτων παρουσιάζει μια ιδιαιτερότητα, καθιστά περισσότερο πολύπλοκη τη διαδικασία εύρεσης ενός ηλεκτροδίου αναφοράς το οποίο θα μπορούσε να ανταποκρίνεται σε όλα τα συστήματα. Συνήθως, οι ερευνητές προτιμούσαν να χρησιμοποιούν ψευδο-ηλεκτρόδια αναφοράς όπως σύρματα Pt και Ni σε τήγματα φθοριούχων αλάτων (Π12,Π13,Π14). Το αντιστρεπτό σύστημα Ni/NiF₂ (Π15) έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε τήγματα NaF και LiF-KF-NaF. Στην περίπτωση του τήγματος NaF, ο ηλεκτρολύτης αναφοράς ήταν NiF₂ σε NaF και μαζί με το σύρμα Ni περιεχόταν σε χωνευτήριο από νιτρίδιο του βορίου (boron nitride) (Π16). Για το τήγμα LiF-KF-NaF, ο ηλεκτρολύτης αναφοράς ήταν NiF₂ σε LiF-KF-NaF και μαζί με το σύρμα Ni περιεχόταν σε χωνευτήριο από νιτρίδιο του βορίου (Π17,Π18), ή από γραφίτη εξωτερικά καλυμμένο με πυρολυτικό νιτρίδιο του βορίου (pyrolytic boron nitride) (Π19). Το σύστημα Ni/NiF₂ έχει επίσης χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε χωνευτήρια από νιτρίδιο του βορίου και σε τήγματα LiF-BeF₂-ZrF₄ (Π17,Π18). Το σύστημα Ni(II)/Ni(0) έχει καθιερωθεί ως πρότυπο με μηδέν δυναμικό για το τήγμα LiF-KF-NaF (FLiNaK) καθώς δεν έχει παρατηρηθεί άλλη βαθμίδα οξειδωσής του (Π15). Παρουσία ιχνών οξειδίου, ένα στρώμα NiO καλύπτει την επιφάνεια του Ni μεταβάλλοντας τη συμπεριφορά του από αυτή του Ni(II)/Ni(0) σε περιβάλλον χωρίς οξείδια (Π15).

Σε αυτή τη διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήθηκε η ίδια κατασκευή ηλεκτροδίου με αυτή της αναφοράς (Π19). Αντί για LiF-KF-NaF-NiF₂ για ηλεκτρολύτη αναφοράς (δηλαδή μέσα στο κοίλωμα από γραφίτη καλυμμένο από πυρολυτικό νιτρίδιο του βορίου, **Παράγραφος 3.4.1**), χρησιμοποιήθηκε LiF-NdF₃(eutectic) με NiF₂(1mol%). Τα πρώτα πειράματα περιελάμβαναν δύο ηλεκτρόδια ίδιας σύστασης NiF₂ σε κυρίως ηλεκτρολύτη (bulk electrolyte) LiF-NdF₃ (eutectic), αλλά η διαφορά δυναμικού τους δεν ήταν ίση με μηδέν ούτε παρουσίαζε σταθερότητα. Ομοίως ανεπιτυχής ήταν και η προσπάθεια χρησιμοποίησης δύο

ηλεκτροδίων με διαφορετική σύσταση σε NiF_2 . Το παρατηρούμενο δυναμικό ήταν ασταθές και πολύ μικρότερο από τη θεωρητική τιμή (η διαφορά ήταν περίπου 10^3 φορές μικρότερη τιμή). Εφόσον το ζεύγος Ni/NiF_2 φαινόταν ότι δε μπορούσε να ανταποκριθεί στις απαιτήσεις του τήγματος (ίσως λόγω της αυξημένης παρουσίας οξειδίων από το NdF_3), προτάθηκαν δύο τύποι ηλεκτροδίων αναφοράς τα οποία περιγράφονται στη συνέχεια:

α) Ηλεκτρόδιο αναφοράς $\text{Nd(III)}/\text{Nd(0)}$. Σύρμα Nd βρισκόταν σε επαφή με τήγμα ευτηκτικής LiF-NdF_3 μέσα σε χωνευτήριο από γραφίτη καλυμμένο με pyrolytic boron nitride. Στο κάτω μέρος του χωνευτηρίου υπήρχε πορώδες φίλτρο γραφίτη. Η δοκιμή αυτή απέτυχε γιατί το σύρμα Nd παρουσίασε έντονη δραστηριότητα με το περιβάλλον του φούρνου. Μετά από ένα δοκιμαστικό πείραμα είχε διαλυθεί. Επιπλέον, δεν έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία ότι υπάρχει μόνο μία οξειδωτική βαθμίδα από Nd(0) σε Nd(III) και αντίστροφα. Η ύπαρξη και άλλων ενδιάμεσων βαθμίδων θα καθιστούσε ακατάλληλο αυτό το ηλεκτρόδιο ως ηλεκτρόδιο αναφοράς.

β) Ηλεκτρόδιο αναφοράς Mo . Το ηλεκτρόδιο αυτό δε μπόρεσε να κατασκευαστεί λόγω πολυπλοκότητας στη σύνθεσή του. Σύρμα Mo θα βρισκόταν σε επαφή με τήγμα $\text{LiF-NdF}_3\text{-MgF}_2$ το οποίο θα κάλυπτε ένα στρώμα τηγμένου κράματος Mg-Nd . Και τα δύο τήγματα θα βρίσκονταν σε χωνευτήριο από γραφίτη καλυμμένο από pyrolytic boron nitride. Το τήγμα $\text{LiF-NdF}_3\text{-MgF}_2$ θα επικοινωνούσε με τον κυρίως ηλεκτρολύτη με πορώδες φίλτρο γραφίτη.

Επιπλέον δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με ηλεκτρόδια κατασκευασμένα αποκλειστικά από γραφίτη ή από γραφίτη εξωτερικά καλυμμένο με pyrolytic boron nitride με το αντιστρεπτό ζεύγος $\text{Ni(II)}/\text{Ni(0)}$ σε NaF-KF αλλά αντιμετωπίστηκαν προβλήματα αγωγιμότητας.

(Π12) D.L. Manning, J.M. Dale, "Voltammetry in Molten Fluorides". Polarography (1964) pp.1143-1151.

(Π13) D.L. Manning, "Voltammetry of Iron in Molten Lithium Fluoride-Potassium Fluoride-Sodium Fluoride". J. Electroanal. Chem., 6 (1963) pp.227-233.

(Π14) D.L. Manning, "Voltammeter of Nickel in Molten Lithium Fluoride- Sodium Fluoride-Potassium Fluoride". J. Electroanal. Chem., 7 (1964) pp.302-306.

(Π15) J.A. Plambeck, "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", Volume X "Fused Salt Systems". Editor: A.J. Bard, Marcel Dekker inc., 1976.

- (II16) N. Adhoum, J. Bouteillon, D. Dumas, J.C. Poignet, "Internal reference systems for the electrochemical studies in molten sodium fluoride at 1025°C". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 391 (1995) pp.63-68.
- (II17) H.W. Jenkins, G. Mamantov, "E.M.F. Measurements on the Nickel-Nickel(II) Couple in Molten Fluorides". *J. Electroanal. Chem.*, 19 (1968) pp.385-389.
- (II18) H.W. Jenkins, G. Mamantov, D.L. Manning, "Electrode Potentials of Several Redox Couples in Molten Fluorides". *J. Electrochem. Soc.* 117, 2 (1970) pp.183-185.
- (II19) C.G. Kontoyannis, "Pyrolytic Boron Nitride Coated Graphite as a Container of Reference Electrodes for Molten Fluorides". *Electrochimica Acta* 40, 15 (1995) pp.2547-2551.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΣΤ

Υπολογισμοί και μετατροπές της διαλυτότητας του Nd_2O_3

Μοριακό Βάρος Nd_2O_3 : 336.48 (Π10)

Για τους παρακάτω υπολογισμούς ακολουθείται η παραδοχή ότι το τήγμα ήταν σε κάθε περίπτωση ομογενές.

Οι **Πίνακες 4.4** και **4.6** χρησιμοποιούν ως δεδομένα ορισμένες ποσότητες προστιθέμενου στο τήγμα Nd_2O_3 οι οποίες έχουν μετατραπεί σε %κ.β. οξυγόνο (%κ.β. O). Η μετατροπή αυτή απαιτεί τη γνώση της ποσότητας του τήγματος ($\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$) η οποία αντιστοιχούσε στη συγκεκριμένη στιγμή του πειράματος, μετά την προσθήκη της ποσότητας του Nd_2O_3 . Γι αυτόν το λόγο έπρεπε να καταγράφονται κάθε φορά οι αλλαγές οι οποίες συνέβαιναν στη μάζα του τήγματος. Αν η προστιθέμενη ποσότητα Nd_2O_3 μετατραπεί σε ποσότητα mol (διαίρεση με το μοριακό βάρος του Nd_2O_3) και πολλαπλασιαστεί με το 3 (1 μόριο Nd_2O_3 περιέχει 3 άτομα O) και στη συνέχεια πολλαπλασιαστεί με το 16 (ατομικό βάρος O), τότε βρίσκεται η ποσότητα O η οποία περιέχεται στην προστιθέμενη ποσότητα Nd_2O_3 . Στη συνέχεια, γνωρίζοντας τη συνολική ποσότητα τήγματος, η ποσότητα του O σε g μπορεί να μετατραπεί σε %κ.β. Οι μετατροπές παρουσιάζονται στον **Πίνακα Π3**:

Πίνακας Π3: Δεδομένα για τον υπολογισμό της περιεκτικότητας του τήγματος σε οξυγόνο, %κ.β. O (Επεξήγηση του **Πίνακα 4.6**).

Ποσότητα τήγματος $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$, g	Ποσότητα προστιθέμενου Nd_2O_3 , g	Ποσότητα προστιθέμενου O, g	%κ.β. O
124.7727	0.3191	0.0455	0.0365
108.7605	0.2798	0.0399	0.0367
106.2294	0.2319	0.0330	0.0311
103.6481	0.2394	0.0342	0.0329
101.0519	0.2192	0.0313	0.0309

Στον **Πίνακα 4.5** έχει υπολογιστεί η διαλυτότητα του Nd_2O_3 σε τήγματα $\text{NdF}_3\text{-LiF}$ διαφορετικής σύστασης και σε διάφορες θερμοκρασίες. Η διαλυτότητα

παρουσιάζεται ως %κ.β. O (το αποτέλεσμα της συσκευής LECO), %κ.β. Nd_2O_3 και mol% Nd_2O_3 . Οι παραπάνω μετατροπές γίνονται ως εξής:

Αφού προσδιοριστεί η περιεκτικότητα του δείγματος σε οξυγόνο (%κ.β. O) με την εξέταση πολλών παραλλήλων δειγμάτων LECO (**Παράγραφος 3.2.4**), βρίσκεται η ποσότητα του οξυγόνου σε g και σε mol χρησιμοποιώντας το βάρος του δείγματος το οποίο λήφθηκε από το τήγμα. Η ποσότητα mol του O ανάγεται σε mol Nd_2O_3 διαιρούμενη δια του 3 (1 μόριο Nd_2O_3 περιέχει 3 άτομα O). Η ποσότητα mol Nd_2O_3 μετατρέπεται σε g Nd_2O_3 και υπολογίζεται το βάρος του δείγματος σε $\text{NdF}_3\text{-LiF}$ με αφαίρεση της ποσότητας g Nd_2O_3 από το βάρος του δείγματος. Δεδομένου ότι η σύσταση του τήγματος είναι γνωστή, μπορούν να υπολογιστούν τα g και τα mol των NdF_3 και LiF και συνεπώς και τα συνολικά mol του δείγματος σε $\text{NdF}_3\text{-LiF-Nd}_2\text{O}_3$. Από τα παραπάνω δεδομένα προκύπτουν οι περιεκτικότητες των δειγμάτων (και του τήγματος) σε %κ.β. Nd_2O_3 και mol% Nd_2O_3 . Μερικά από αυτά τα δεδομένα παρουσιάζονται στον **Πίνακα Π4**. Δεν αναφέρονται οι τυπικές αποκλίσεις αλλά και αυτές υπολογίζονται με την ίδια μέθοδο. Οι περιεκτικότητες των δειγμάτων (και του τήγματος) σε %κ.β. Nd_2O_3 και mol% Nd_2O_3 μετά την προσθήκη MgF_2 (**Πίνακες 4.7 και 4.8**) υπολογίζονται με τον ίδιο τρόπο. Σε αυτή την περίπτωση είναι γνωστή η συγκέντρωση του προστιθέμενου MgF_2 και τα συνολικά mol του δείγματος εμπεριέχουν και αυτή την ποσότητα. Δεδομένα για τους αντίστοιχους υπολογισμούς δίνονται στον **Πίνακα Π5**.

Το μοριακό κλάσμα του οξυγόνου, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για το διάγραμμα του **Σχήματος 4.7**, είναι ίσο με το πηλίκο των mol του οξυγόνου δια τα συνολικά mol του δείγματος σε $\text{NdF}_3\text{-LiF-Nd}_2\text{O}_3$. Για τον υπολογισμό του μπορεί να χρησιμοποιηθούν τα δεδομένα του **Πίνακα Π4**.

Πίνακας Π4: Δεδομένα για τη μετατροπή της διαλυτότητας %κ.β. O σε %κ.β. Nd₂O₃ και mol% Nd₂O₃

Σύσταση πύργματος	T°C	Δείγμα, g	%κ.β. O (LECO)	Nd ₂ O ₃ , g στο δείγμα	%κ.β. Nd ₂ O ₃	Συνολικά mol δείγματος	mol% Nd ₂ O ₃
ευηλεκτική, NdF ₃ : 23.1 mol%- LiF	750	2.7516	0.0969	0.0187	0.6795	0.04145	0.13406
	800	2.825	0.1165	0.0231	0.8167	0.04257	0.16108
	850	2.8592	0.1295	0.026	0.9078	0.04309	0.17902
	900	4.9891	0.1567	0.0548	1.0985	0.07521	0.21655
NdF ₃ : 15 mol%-LiF	800	2.475	0.0751	0.01303	0.5263	0.04709	0.0822
	850	0.4593	0.1057	0.0034	0.7412	0.008722	0.1160
	860	24.0133	0.1164	0.196	0.816	0.45574	0.1275
	900	13.7426	0.1371	0.1321	0.961	0.2605	0.1507
NdF ₃ : 30 mol%-LiF	860	4.1371	0.205	0.05945	1.4371	0.05207	0.3393
	900	2.188	0.231	0.03543	1.6193	0.0275	0.3829

Πίνακας Π5: Δεδομένα για τη μετατροπή της διαλυτότητας %κ.β. Ο σε %κ.β. Nd₂O₃ και mol% Nd₂O₃ στα τήγματα όπου έχει προστεθεί MgF₂.

Σύσταση τήγματος	T°C	Δείγμα, g	%κ.β. Ο (LECO)	Nd ₂ O ₃ , g στο δείγμα	%κ.β. Nd ₂ O ₃	Συνολικά mol δείγματος	mol% Nd ₂ O ₃
MgF ₂ : 5.57 mol% NdF ₃ : 14.19 mol% LiF: 80.24 mol%	800	1.5835	0.1075 ±0.0034	0.01193	0.7538	0.02977	0.1191
	860	2.5865	0.1373 ±0.0089	0.02489	0.9622	0.04855	0.1524
MgF ₂ : 11.16 mol% NdF ₃ : 13.35 mol% LiF: 75.49 mol%	800	1.2825	0.1087 ±0.0035	0.00977	0.7621	0.02386	0.1217
	860	15.8866	0.1479 ±0.0123	0.16471	1.037	0.29487	0.1661
MgF ₂ : 1.05 mol% NdF ₃ : 29.71 mol% LiF: 69.24 mol%	860	2.5546	0.2033 ±0.0218	0.03641	1.4251	0.03223	0.3357
MgF ₂ : 2.64 mol% NdF ₃ : 29.23 mol% LiF: 68.13 mol%	860	2.3348	0.1976 ±0.0125	0.03234	1.3852	0.02956	0.3252
MgF ₂ : 10.84 mol% NdF ₃ : 26.77 mol% LiF: 62.39 mol%	860	5.0692	0.1871 ±0.0105	0.06649	1.3116	0.06533	0.3025

(П10) CRC, “Handbook of Chemistry and Physics”, CRC Press, 80th Edition (1999-2000). Editor: D.R. Lide.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ζ

1) Κατανάλωση Nd_2O_3 και παραγωγή Nd

Ατομικό Βάρος Nd: 144.24 (Π10)

Μοριακό Βάρος Nd_2O_3 : 336.48 (Π10)

F (Faraday constant) = 96485 C/mol

Ηλεκτροχημικό ισοδύναμο Nd (Παράγραφος 2.4.4):

$$K = \frac{\text{atomic weight}}{\text{valence number}} \cdot \frac{1}{\text{Faraday constant}} = \frac{144.24}{3} \cdot \frac{3600}{96485} = 1.794 \frac{\text{g Nd}}{\text{A} \cdot \text{h}}$$

α) Πείραμα 1

Συνολική διάρκεια ηλεκτρόλυσης: 206 ώρες

Πίνακας Π6: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμός παραγόμενου Nd για κάθε τιμή έντασης ρεύματος.

Ένταση ρεύματος κατά την ηλεκτρόλυση, I, mA	Συνολική διάρκεια ηλεκτρόλυσης για κάθε ένταση ρεύματος, t, min	Ένταση επί διάρκεια ηλεκτρόλυσης, $I \cdot t, \text{A} \cdot \text{h}$	Ένταση επί διάρκεια ηλεκτρόλυσης επί ηλεκτροχημικό ισοδύναμο Nd, $K \cdot I \cdot t, \text{g Nd}$
20	10	0.003333	0.00598
30	12	0.006	0.010764
40	12	0.008	0.014352
50	14	0.011667	0.02093
55	10	0.009167	0.016445
60	14	0.014	0.025116
70	14	0.016333	0.029302
80	14	0.018667	0.033488
90	14	0.021	0.037674
100	14	0.023333	0.04186
120	14	0.028	0.050232
125	12	0.025	0.04485
130	14	0.030333	0.054418
135	12	0.027	0.048438
140	8	0.018667	0.033488
150	8	0.02	0.03588
160	6	0.016	0.028704
170	4	0.011333	0.020332
20	10	0.003333	0.00598
30	12	0.006	0.010764

Πίνακας Π7: Υπολογισμός της συνολικής ποσότητας καταναλισκόμενου Nd₂O₃ με βάση τα δεδομένα του **Πίνακα Π6**.

Παραγόμενο Nd, g $\sum K \cdot I \cdot t$	Παραγόμενο Nd, mol $\frac{\sum K \cdot I \cdot t}{144.24}$	Καταναλισκόμενο Nd ₂ O ₃ , mol $\left(\frac{\sum K \cdot I \cdot t}{144.24} \right) \cdot \frac{2}{2}$	Καταναλισκόμενο Nd ₂ O ₃ , g $\left(\frac{\sum K \cdot I \cdot t}{144.24} \right) \cdot \frac{2}{2} \cdot 336.48$
0.552253	0.003829	0.001914355	0.644142

β) Πείραμα 2

Συνολική διάρκεια ηλεκτρόλυσης: 152 ώρες

Πίνακας Π8: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμός παραγόμενου Nd για κάθε τιμή έντασης ρεύματος.

Ένταση ρεύματος κατά την ηλεκτρόλυση, I, mA	Συνολική διάρκεια ηλεκτρόλυσης για κάθε ένταση ρεύματος, t, min	Ένταση επί διάρκεια ηλεκτρόλυσης, $I \cdot t, A \cdot h$	Ένταση επί διάρκεια ηλεκτρόλυσης επί ηλεκτροχημικό ισοδύναμο Nd, $K \cdot I \cdot t, g Nd$
20	2	0.000667	0.001196
25	2	0.000833	0.001495
30	12	0.006	0.010764
35	2	0.001167	0.002093
40	12	0.008	0.014352
45	2	0.0015	0.002691
50	12	0.01	0.01794
55	12	0.011	0.019734
60	12	0.012	0.021528
65	10	0.010833	0.019435
70	12	0.014	0.025116
75	10	0.0125	0.022425
80	10	0.013333	0.02392
85	10	0.014167	0.025415
90	10	0.015	0.02691
95	8	0.012667	0.022724
100	8	0.013333	0.02392
105	2	0.0035	0.006279
110	2	0.003667	0.006578
115	2	0.003833	0.006877

Πίνακας Π9: Υπολογισμός της συνολικής ποσότητας καταναλισκόμενου Nd₂O₃ με βάση τα δεδομένα του **Πίνακα Π8**.

Παραγόμενο Nd, g $\sum K \cdot I \cdot t$	Παραγόμενο Nd, mol $\frac{\sum K \cdot I \cdot t}{144.24}$	Καταναλισκόμενο Nd ₂ O ₃ , mol $\left(\frac{\sum K \cdot I \cdot t}{144.24} \right)$ $\frac{2}{2}$	Καταναλισκόμενο Nd ₂ O ₃ , g $\left(\frac{\sum K \cdot I \cdot t}{144.24} \right) \cdot 336.48$ $\frac{2}{2}$
0.301392	0.00209	0.001045	0.35154

γ) Πείραμα 3

Συνολική διάρκεια ηλεκτρόλυσης: 286 ώρες

Πίνακας Π10: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμός παραγόμενου Nd για κάθε τιμή έντασης ρεύματος.

Ένταση ρεύματος κατά την ηλεκτρόλυση, I, mA	Συνολική διάρκεια ηλεκτρόλυσης για κάθε ένταση ρεύματος, t, min	Ένταση επί διάρκεια ηλεκτρόλυσης, $I \cdot t, A \cdot h$	Ένταση επί διάρκεια ηλεκτρόλυσης επί ηλεκτροχημικό ισοδύναμο Nd, $K \cdot I \cdot t, g Nd$
7	6	0.0007	0.001256
8	6	0.0008	0.001435
9	6	0.0009	0.001615
10	6	0.001	0.001794
11	4	0.000733	0.001316
12	4	0.0008	0.001435
13	4	0.000867	0.001555
14	8	0.001867	0.003349
15	4	0.001	0.001794
16	12	0.0032	0.005741
17	6	0.0017	0.00305
18	16	0.0048	0.008611
19	2	0.000633	0.001136
20	22	0.007333	0.013156
21	4	0.0014	0.002512
22	22	0.008067	0.014472
23	4	0.001533	0.002751
24	20	0.008	0.014352
26	18	0.0078	0.013993
28	16	0.007467	0.013395
30	14	0.007	0.012558
32	14	0.007467	0.013395
34	14	0.007933	0.014232
36	14	0.0084	0.01507
38	10	0.006333	0.011362
40	10	0.006667	0.01196
42	6	0.0042	0.007535
44	6	0.0044	0.007894
46	4	0.003067	0.005502
48	2	0.0016	0.00287
50	2	0.001667	0.00299

Πίνακας Π11: Υπολογισμός της συνολικής ποσότητας καταναλισκόμενου Nd₂O₃ με βάση τα δεδομένα του **Πίνακα Π10**.

Παραγόμενο Nd, g $\sum K \cdot I \cdot t$	Παραγόμενο Nd, mol $\frac{\sum K \cdot I \cdot t}{144.24}$	Καταναλισκόμενο Nd ₂ O ₃ , mol $\frac{\left(\frac{\sum K \cdot I \cdot t}{144.24}\right)}{2}$	Καταναλισκόμενο Nd ₂ O ₃ , g $\frac{\left(\frac{\sum K \cdot I \cdot t}{144.24}\right)}{2} \cdot 336.48$
0.214084	0.001484	0.00074211	0.249705

δ) Πείραμα 4

Συνολική διάρκεια ηλεκτρόλυσης: 293 ώρες

Πίνακας Π12: Πειραματικά δεδομένα και υπολογισμός παραγόμενου Nd για κάθε τιμή έντασης ρεύματος.

Ένταση ρεύματος κατά την ηλεκτρόλυση, I, mA	Συνολική διάρκεια ηλεκτρόλυσης για κάθε ένταση ρεύματος, t, min	Ένταση επί διάρκεια ηλεκτρόλυσης, $I \cdot t, A \cdot h$	Ένταση επί διάρκεια ηλεκτρόλυσης επί ηλεκτροχημικό ισοδύναμο Nd, $K \cdot I \cdot t, g Nd$
12	9	0.0018	0.003229
14	5	0.001167	0.002093
16	4	0.001067	0.001914
18	4	0.0012	0.002153
20	4	0.001333	0.002392
22	2	0.000733	0.001316
24	2	0.0008	0.001435
26	2	0.000867	0.001555
28	3	0.0014	0.002512
30	5	0.0025	0.004485
34	14	0.007933	0.014232
38	19	0.012033	0.021588
40	19	0.012667	0.022724
44	22	0.016133	0.028943
48	17	0.0136	0.024398
50	21	0.0175	0.031395
54	19	0.0171	0.030677
58	14	0.013533	0.024279
60	13	0.013	0.023322
64	12	0.0128	0.022963
68	18	0.0204	0.036598
70	13	0.015167	0.027209
75	15	0.01875	0.033638
80	14	0.018667	0.033488
85	15	0.02125	0.038123
90	4	0.006	0.010764
95	2	0.003167	0.005681
100	2	0.003333	0.00598

Πίνακας Π13: Υπολογισμός της συνολικής ποσότητας καταναλισκόμενου Nd₂O₃ με βάση τα δεδομένα του **Πίνακα Π12**.

Παραγόμενο Nd, g $\sum K \cdot I \cdot t$	Παραγόμενο Nd, mol $\frac{\sum K \cdot I \cdot t}{144.24}$	Καταναλισκόμενο Nd ₂ O ₃ , mol $\frac{\left(\frac{\sum K \cdot I \cdot t}{144.24}\right)}{2}$	Καταναλισκόμενο Nd ₂ O ₃ , g $\frac{\left(\frac{\sum K \cdot I \cdot t}{144.24}\right)}{2} \cdot 336.48$
0.4590846	0.003182783	0.001591391	0.535471

2) Διάλυση παραγόμενου Nd στο τήγμα

Δεδομένης της παραδοχής ότι διαλύθηκε στο τήγμα λιγότερο από 0.5 mol% της παραγόμενης ποσότητας Nd, οι ποσότητες του καταναλισκόμενου Nd υπολογίζονται με βάση την παραγόμενη ποσότητα του Nd σε mol, **Πίνακες Π7, Π9, Π11 και Π13**. Η ποσότητα του Nd η οποία παρέμεινε προκύπτει από αφαίρεση όπως παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας Π14: Υπολογισμός καταναλισκόμενου (ή διαλελυμένου στο τήγμα) Nd και παραμένουσας ποσότητας Nd.

Πείραμα, N°	Καταναλισκόμενο Nd, mol $< \frac{\sum K \cdot I \cdot t}{144.24} \cdot 0.005$	Καταναλισκόμενο Nd, <g	Nd που παρέμεινε: παραγόμενο μείον καταναλισκόμενο, >g
1	1.91435E-05	0.002761265	0.549491735
2	1.04476E-05	0.00150696	0.29988504
3	7.4211E-06	0.00107042	0.21301358
4	1.59139E-05	0.002295423	0.456789177

3) Υπολογισμός πρότυπων θεωρητικών δυναμικών διάσπασης, E°

Για τις αντιδράσεις υπό εξέταση δίνονται παρακάτω οι υπολογισμοί, ενδεικτικά για μία μόνο αντίδραση και μόνο για τους 811°C. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με βάση τον **Πίνακα 6.10** των πρότυπων ελεύθερων ενεργειών σχηματισμού, $\Delta_f G^\circ$.

Τα αποτελέσματα των υπόλοιπων υπολογισμών παραθέτονται στον **Πίνακα Π15**:

($F = 96485 \text{ J/Vmol}$, $n = 6$)

$$\Delta_f G_R^\circ = 1.5 \Delta_f G_{\text{CO}_2}^\circ - \Delta_f G_{\text{Nd}_2\text{O}_3}^\circ = 1.5(-395.983) - (-1502.211) = 908.237 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f G^\circ = -n F E^\circ \Rightarrow E^\circ = -\frac{\Delta_f G^\circ}{n F} = -\frac{908.237 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{6 \cdot 96485 \frac{\text{J}}{\text{V} \cdot \text{mol}}} \Rightarrow E^\circ = -1.57 \text{ V}$$

Πίνακας Π14: Ελεύθερες ενέργειες Gibbs των αντιδράσεων [Π-27] – [Π-31], $\Delta_f G_R^\circ$ και αντίστοιχες τιμές πρότυπων θεωρητικών δυναμικών διάσπασης (απόλυτες τιμές), E° σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

αντίδραση	$\Delta G_{R,811^\circ\text{C}}^\circ$ kJ/mol	$\Delta G_{R,861^\circ\text{C}}^\circ$ kJ/mol	$\Delta G_{R,913^\circ\text{C}}^\circ$ kJ/mol	n	$E_{811^\circ\text{C}}^\circ$ V	$E_{861^\circ\text{C}}^\circ$ V	$E_{913^\circ\text{C}}^\circ$ V
[Π-27]	908.237	894.459	880.077	6	1.57	1.55	1.52
[Π-28]	879.21	852.366	824.42	6	1.52	1.47	1.42
[Π-29]	3357.005	3333.796	3309.621	12	2.9	2.88	2.86
[Π-30]	1796.135	1787.029	1777.531	6	3.103	3.087	3.07
[Π-31]	1502.211	1488.51	1474.205	6	2.59	2.57	2.55

(Π10) CRC, “Handbook of Chemistry and Physics”, CRC Press, 80th Edition (1999-2000). Editor: D.R. Lide.

Βιβλιογραφικές αναφορές

- (1) K.A. Gschneidner, Jr., "Past, Present and Future of Rare Earth Metallurgy". J. of the Less-Common Metals, 100 (1984) pp.1-13.
- (2) Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, "Lanthanides", Vol.14, 4th edition (1995) 1091, Editor: Mary Howe-Grant.
- (3) Εγκυκλοπαίδεια Πάπυρος Λαρούς Μπριτάννικα, τόμος 55 (1993) 57, Εκδοτικός Οργανισμός: Λαρούς-Μπριτάννικα.
- (4) <http://www.webmineral.com/AtoZ/IndexM.shtml> (06/9/2004, 16:00)
- (5) B.T. Kilbourn, "Metallurgical Applications of Yttrium and the Lanthanides". J. of Metals, 40 (1988) pp.22-25.
- (6) F.R. Morral, "A history of the rare earth elements". Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum Engineering BULLETIN, 83 (1990) pp.97-101.
- (7) Comprehensive Inorganic Chemistry, "Lanthanides, Transition Metal Compounds", 4 (1975) 1, Pergamon Press Ltd., Headington Hill Hall, Oxford, Editorial Board: J.C. Bailar, H.J. Emeleus, R. Nyholm, A.F. Troman-Dickenson (Executive Editor).
- (8) Ε. Μάνεση-Ζούπα, «Μαθήματα Ανόργανης Χημείας», 1989, ΟΕΔΒ.
- (9) D.R. Sadoway, "Fused Salt Electrolysis of Rare Earth Metals", Rare Earths, Extraction, Preparation and Applications. The Minerals, Metals & Materials Society (1998) pp.345-353.
- (10) <http://osoon.ut.ee/~hahha/re/uses.html> (06/9/2004, 16:30)
- (11) E. Morrice, M.M. Wong, "Fused-Salt Electrowinning and Electrefining of Rare-Earth and Yttrium Metals", Mineral Sci. Eng. 11 (3) (1979) pp.125-136.
- (12) Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths, "Two hundred years impact of Rare Earths on science". 11 (1988) 409, Elsevier Science Publishers, Editors: K.A. Gschneidner, L. Eyring.
- (13) Πάπυρος Λαρούς Μπριτάννικα, τόμος 51 (1992) 454, Εκδοτικός Οργανισμός: Λαρούς-Μπριτάννικα.
- (14) J.J. Croat, J.F. Herbst, R. W. Lee, F.E. Pinkerton, "Pr-Fe and Nd-Fe based materials: A new class of high performance permanent magnets (invited). J. Appl. Phys. 55, 6 (1984) pp. 2078-2082.

- (15) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, Y. Matsuura, "New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited). J. Appl. Phys. 55, 6 (1984) pp. 2083-2087.
- (16) H. Tamamura, T. Shimooka, M. Utsunomiya, "New industrial process for Electrowinning of Nd-Fe Alloy". Proc. Electrochem, Soc. 7th (Proc. Int. Symp. Molten Salts, 7th) (1990) pp.611-625.
- (17) Πάπυρος Λαρούς-Μπριτάννικα, τόμος 45 (1991) 54.
- (18) R.A. Sharma, "Neodymium Production Processes", Journal of Metals 39 (1987) pp.33-37.
- (19) E. Morrice, E.S. Shedd, T.A Henrie, "Direct Electrolysis of Rare-Earth Oxides to Metals and Alloys in Fluoride Melts", U.S. Bureau of Mines, Report of Investigations, 7146 (1968) pp.12.
- (20) M.R. Earlam, D.W. Schoppe, K.G. Claus, "Electrowinning of Calcium and Rare Earth Metals into a liquid cathode". Light Metals 1991 (1991) pp.1207-1213.
- (21) Α.Θ. Σδούκου, Φ.Ι. Πομώνη, "Ανόργανη Χημική Τεχνολογία". Ιωάννινα 1991, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- (22) <http://imcg.wr.usgs.gov/usbmak/history.html> (06/9/2004, 16:30)
- (23) E. Morrice, E.S. Shedd, M.M. Wong, T.A. Henrie, "Preparation of Cobalt-Rare-Earth Alloys by Electrolysis". J. of Metals, 27 (1969) pp.34-37.
- (24) M.F. Chambers, J.E. Murphy, "Electrolytic Production of Neodymium Metal from a Molten Chloride Electrolyte" U.S. Bureau of Mines, Report of Investigations 9391 (1991) pp.7.
- (25) R. Keller, K. Larimer, "Anode Effect in Neodymium Oxide Electrolysis", Rare Earths: Science, Technology and Applications III, (1997) pp.175-180. Editor: R.G. Bautista, The Minerals, Metals & Materials Society, 1997.
- (26) E. Morrice, T.A Henrie, "Electrowinning High-Purity Neodymium, Praseodymium and Didymium Metals from their Oxides", U.S. Bureau of Mines, Report of Investigations, 6957 (1966) pp.11.
- (27) R.A. Sharma, R. N. Seefurth, "A Molten Salt Process for Producing Neodymium and Neodymium-Iron Alloys". Metallurgical Trans. B, 20B (6) (1989) pp.805-813.
- (28) R.A. Sharma, R.N. Seefurth, "Metallothermic Reduction of Nd₂O₃ with Ca in CaCl₂-NaCl Melts". J. Electrochem. Society, 135 (1) (1988) pp.66-69.
- (29) CRC, "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, 80th Edition (1999-2000). Editor: D.R. Lide.

- (30) G.J. Kipouros, R.A. Sharma, "Electrolytic Regeneration of the Neodymium Oxide Reduction-Spent Salt". *Journal of the Electrochem. Soc.*, 137 (11) (1990) pp.3333-3338.
- (31) G.J. Kipouros, R.A. Sharma, "Regeneration of Neodymium Oxide Reduction Spent Salt: Chlorination and Materials Compatibility". *Light Metals 1993* (1993) pp.1105-1117.
- (32) M.R. Earlam, "Consumable Cathode Selection in the Production of Neodymium-Iron alloys via Molten Salt Electrolysis", *Metallurgical Transactions B*, 21B (1990) pp.599-603.
- (33) A.H. Daane, F.H. Spedding, "Preparation of Yttrium and Some Heavy Rare Earth Metals". *J. Electrochem. Soc.* 100, 10, (1953) pp.442-444.
- (34) E. W. Tim, M. Feinleib, "Electrical conductivity of Molten Fluorides, II. Conductance of Alkali Fluorides, Cryolites and Cryolite-Base Melts". *J. Electrochem. Society*, 104 (1957) pp.626-630.
- (35) G.J. Kipouros, R.A. Sharma, "Characterization of Neodymium Trichloride Hydrates and Neodymium Hydroxychloride". *J. Less-Common Metals*, 160 (1990) pp.85-99.
- (36) J.E. Murphy, D.K. Dysinger, M.F. Chambers, "Electrowinning Neodymium Metal from Chloride and Oxide-Fluoride Electrolytes". *Light Metals 1995* (1995) pp.1313-1320.
- (37) D. K. Dysinger, J.E. Murphy, "Electrowinning of Neodymium From a Molten Oxide-Fluoride Electrolyte", *U.S. Bureau of Mines, Report of Investigations*, 9504 (1994) pp.8.
- (38) C.H. Krohn, "On the Anode Effect in some Fused Chloride Mixtures". *Doctoral Thesis*, NTH, Trondheim, Norway, May 1963.
- (39) K. Shimakage, T. Sato, S. Toda, K. Hatsuno, "Saturated solubilities of metallic Lanthanum and Neodymium in LiF-REF_3 (RE:La, Nd) binary melts". *Proc.-Electrochem. Soc.*, 93, 9 (1993) pp.231-239.
- (40) H. Mediaas, E. Thisted, T. Østvold, "Solubility of Rare Earth Oxides in Rare Earth Chloride/Potassium Chloride melts". *Progress in Molten Salt Chemistry*, 1 (2000) pp.347-354.
- (41) R. Keller, "Cell Design for the Electrolysis of Neodymium Oxide". *Rare Earths and Actinides: Sci. Technol. appl. IV* (2000) pp.53-60.

- (42) G.J. Kipouros, D.R. Sadoway, "The chemistry and electrochemistry of magnesium production". *Advances in Molten Salt Chemistry*, 6 (1987) pp.127-209, Elsevier, Editors: G. Mamantov, Braunstein.
- (43) NATO Science for Peace Programme, "Improvement of the Technological Parameters in the Electrochemical Production of Mg-Nd Alloys from Oxyfluoride Media". Project Plan SfP-971858, September 1998.
- (44) K. Chang, M. Zhao, "Co-deposition of lithium with rare earth from molten chlorides". *Chinese Journal of Chemistry*, 9, 1 (1991) pp.27-33.
- (45) "Introduction to Aluminium Electrolysis, Understanding the Hall-Héroult Process". Aluminium-Verlag, 2nd edition, 1993, editors K. Grjotheim, H. Kvande.
- (46) M. Blander, "Some Fundamental Concepts in the Chemistry of Molten Salts" in: "Molten Salts, Characterization and Analysis", pp. 1, Marcel Dekker, 1969, editor G.Mamantov.
- (47) Iu. K. Delimarskii, B.F. Markov, "Electrochemistry of Fused Salts". The Sigma Press, translation editor R.E. Wood, 1961.
- (48) D.G. Lovering, R.J.Gale in: "Molten Salt Techniques". Vol. 1, pp. 1, Plenum Press, 1983, editors D.G. Lovering, R.J. Gale.
- (49) C. E. Bamberger, "Experimental Techniques in Molten Fluoride Chemistry" in "Advances in Molten Salt Chemistry". Vol 3, Plenum Press, editors J. Braunstein, G. Mamantov, G.P. Smith, 1975.
- (50) P.W. Atkins, "Physical Chemistry". Oxford University Press, 4th edition, 1990.
- (51) T. Østvold, J. Løvland, "Applied Chemical Thermodynamics". Institutt for Uorganisk Kjemi. Norges Tekniske Høgskole, Universitetet i Trondheim, Trondheim 1994.
- (52) S. Stølen, T. Grande, N.L. Allan, "Chemical Thermodynamics of Materials, Macroscopic and Microscopic Aspects". John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, England, 2004.
- (53) D. R. Gaskell, "Introduction to the Thermodynamics of Materials". 3rd edition, Taylor & Francis, USA, 1995.
- (54) T. Østvold, "Applied Chemical Thermodynamics, Additional material to Chemical and Process Thermodynamics by B.G. Kyle". Kompendium 2001, NTNU, Institutt for Kjemi, Trondheim 2000, Tapir Akademisk Forlag.
- (55) O. Kubaschewski, C.B. Alcock, P.J. Spencer, "Materials Thermochemistry". Pergamon Press, 6th edition, 1993.

- (56) A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications". John Wiley & Sons, 1980.
- (57) Southampton Electrochemistry Group (R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson), "Instrumental Methods in Electrochemistry". Ellis Horwood Series in Physical Chemistry, editor T. J. Kemp, 1990.
- (58) B. T. Børresen, "Electrodeposition of Magnesium from Halide Melts, Electrochemical Kinetics and Phase Formation". Doctoral Thesis, NTH, University of Trondheim, Norway, 1995.
- (59) D.R. MacFarlane, J. Javorniczky, P.J. Newman, "Electrochemical studies of rare earths in fluoride melts". J. of Non-Crystalline Solids, v.256&257 (1999) pp.36-41.
- (60): M. Lovric, "Stripping Voltammetry" in "Electroanalytical Methods. Guide to Experiments and Applications", F. Scholz. Springer, editor F. Scholz, 2005.
- (61): "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry". Marcel Dekker, inc., editors P.T. Kissinger, W.R. Heineman, consulting editor A.J. Bard, 1984.
- (62) H. Zhu, D.R. Sadoway, "An Electroanalytical Study of Electrode Reactions on Carbon Anodes during Electrolytic Production of Aluminum". Light Metals 2000 (2000) pp.257-263.
- (63) H. Zhu, D.R. Sadoway, "Towards Elimination of Anode Effect and PFC Emissions via Current Shunting". Light Metals 2001 (2001) pp.303-307.
- (64) H. Zhu, D.R. Sadoway, "The electrode kinetics of Perfluorocarbon (PFC) Generation". Light Metals 1999 (1999) pp.241-246..
- (65) H. Hinode, R. Sharma, L. Eyring, "A Study of the Decomposition of Neodymium Hydroxy Carbonate and Neodymium Carbonate Hydrate". Journal of Solid State Chemistry, 84 (1990) pp.102-117.
- (66) J.A. Plambeck, "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", Volume X, "Fused Salt Systems" 349, editor A.J. Bard.
- (67) H. Mediaas, J. E. Vindstad, T. Østvold, "Solubility of MgO in Mixed Chloride-Fluoride Melts Containing MgCl_2 ". Acta Chemica Scandinavica, 51(1997) pp.504-514.
- (68) K.A. Gschneidner Jr, N. Kippenhan, O.D. McMasters, "Thermochemistry of the Rare Earths, Part1. Rare Earth Oxides, Part 2. Rare Earth Oxysulfides, Part 3. Rare Earth Compounds with B, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, Cu and Ag". Molybdenum Corporation of America, Rare- Earth Information Center, Institute for Atomic Research. Iowa State University.

- (69) Y. K. Rao, "Stoichiometry and thermodynamics of metallurgical processes". Cambridge University Press, 1985, Cambridge.
- (70) F.A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry". 5th edition, 1988, John Wiley & Sons, New York.
- (71) C.G. Kontoyannis, "Pyrolytic Boron Nitride Coated Graphite as a Container of Reference Electrodes for Molten Fluorides". *Electrochimica Acta* 40, 15 (1995) pp.2547-2551.
- (72) B. Porter, E.A. Brown, "Determination of oxide solubility in molten fluorides". U.S. Bureau of Mines report of investigations 5878 (1961) pp.8.
- (73) C. Hamel, P. Chamelot, P. Taxil, "Neodymium(III) cathodic processes in molten fluorides". *Electrochimica Acta*, 49, 25 (2004) pp.4467-4476.
- (74) V. Soare, M. Burada, T. Østvold, C. Kontoyannis, E. Stefanidaki, "Study of the Mg-Nd alloy obtained by electrolysis in Molten Oxifluoride Media". *J. of Mining and Metallurgy*, 39, 1-2, B (2003) pp.209-221.
- (75) NATO Science for Peace Programme, "Improvement of the Technological Parameters in the Electrochemical Production of Mg-Nd Alloys from Oxyfluoride Media". Project Plan SfP-971858, November 2002.
- (76) R.E. Thoma, G.D. Brunton, R.A. Penneman and T.K. Keenan, "Equilibrium Relations and Crystal Structure of Lithium Fluorolanthanate Phases". *Inorganic Chemistry*, 9,5 (1970) pp.1096-1101
- (77) E. Stefanidaki, G.M. Photiadis, C.G. Kontoyannis, A.F. Vik, T. Østvold, "Oxide solubility and Raman spectra of $\text{NdF}_3\text{-LiF-KF-MgF}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ melts". *J. Chem. Society, Dalton Trans.*, (2002) pp.2302-2307.
- (78) I. Wu, H. Zhu, Y. Sato, T. Yamamura et al, "The mechanism of the dissolution of Nd and the electrode reaction in eutectic LiCl-KCl , NdCl_3 melts". *Proc.-Electrochem. Soc.* 1994, v.94, n.13, pp.504-513.
- (79) Y. Castrillejo, M.R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martinez, P.D. Arocas, "Solubilization of rare earth oxides in the eutectic LiCl-KCl mixture at 450°C and in the equimolar $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ melt at 550°C". *J. of Electroanalytical Chem.* 545 (2003) pp.141-157.
- (80) C. A. Zing, M. Su, S. Du, D. Tang, "Study of the deposition mechanism of neodymium on an iron consumable cathode and a molybdenum unconsumable cathode in $\text{NaCl} + \text{KCl}$ (1:1) in the temperature range 700-850°C". *J. Electroanal. Chem.*, 263 (1989) pp.399-413.

- (81) Y. Qiqin, L. Guankun, F. Zhongan, S. Lichang, "Study on Electrochemical Formation of Neodymium-Iron Alloy". *Xiyou Jinshu ,Rare Metals* 1989, 8,3 (1989) pp.9-14.
- (82) A Kaneko, Y. Yamamoto, C. Okada, "Electrochemistry of rare earth fluoride molten salts". *J. of Alloys and Compounds*, 193 (1993) pp.44-46.
- (83) C.Shiguan, Y. Xiaoyong, Y. Zhongxing, L. Qingtao, " Cathodic Process of Nd and its Dissolution Behavior in Molten Fluoride". *Rare Metals (Beijing)* 1994, 13(1), pp.46-49.
- (84) N. Adhoum, J. Bouteillon, D. Dumas, J.C. Poignet, "Internal reference systems for the electrochemical studies in molten sodium fluoride at 1025°C". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 391 (1995) pp.63-68.
- (85) A.J. Calandra, C.E. Castellano, C.M. Ferro, "The Electrochemical behaviour of different Graphite/Cryolite Alumina melt interfaces under Potentiodynamic Perturbations". *Electrochimica Acta*, 24 (1979) 425.
- (86): P. Azais, L.Duclaux, A-M. Faugere, F. Beguin, "Reactive milling of graphite with Lithium. Application to Li Batteries". *Applied Physics Letters*, July 22, Vol 81, 4 (2002) pp. 775-777.
- (87): J.S. Gnanaraj, R.W. Thompson, S.N. Iaconatti, J.E. DiCarlo, K.M. Abraham, "Formation and Growth of Surface Films on Graphite Anode Materials for Li-Ion Batteries". *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8, 2 (2005) pp. A128-A132.
- (88) A.M. Affoune, J. Bouteillon, J.C. Poignet, "Electrochemical reduction of solutions of ReF_6 in fused LiF-NaF-KF eutectic mixture". *J. of Applied Electrochemistry*, 32 (2002) pp.521-526.
- (89) D.R. MacFarlane, J. Javorniczky, P.J. Newman, "Electrochemical studies of rare earths in fluoride melts". *J. of Non-Crystalline Solids*, v.256&257 (1999) pp.36-41.
- (90) S. Qingrong, Z. Lizhong, D. Shuzhen, "Study on Mechanism of Electrodeposition of Y(III) in Molten $\text{LiF-YF}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ by cyclic Voltametry". *Rare Metals*, v.17, n.4, 1998, pp.251-255.
- (91) C. Hasiotis, T. Østvold, "Electrochemical Studies of K_2WCl_6 in Chloride and Oxychloride Melts". *Acta Chemica Scandinavica*, 52 (1998) 1322.
- (92) A.I. Kononov, "Electrorefinement of Neodymium in Chloride and Chloride-Fluoride Melts". *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol.34, No.9, 1998, pp.894-901.

- (93) V.S. Naumov, A.V. Bychkov, "The Actinide and Rare Earth Behavior in Molten Fluoride Salt Mixtures". Environmental Research Forum Vols.1-2 (1996) pp.189-198.
- (94) M.D. Mathews, A.K. Tyagi, P.N. Moorthy, "Study of phase transition in REOF system by dilatometry (RE=La, Nd, Sm, Gd, Eu and Y)". Thermochimica Acta 298 (1997) pp.165-167.
- (95) R. Keller, "Electrolytic Production of Neodymium with and without emission of Greenhouse Gases". Proc.-Electrochemical Society, (Energy and Electrochem. Processing for a Cleaner Environment), 97, 28 (1998) pp.143-146.
- (96) R.Tunold, A. Vatland, "The Kinetics of the Bromine Electrode in a Silver Bromide-Sodium Bromide Melt". Electrochimica Acta 19 (1974) pp.375-382.
- (97) D.L. Manning, "Voltammeter of Nickel in Molten Lithium Fluoride- Sodium Fluoride-Potassium Fluoride". J. Electroanal. Chem., 7 (1964) pp.302-306.
- (98) H.W. Jenkins, G. Mamantov, D.L. Manning, "Electrode Potentials of Several Redox Couples in Molten Fluorides". J. Electrochem. Soc. 117, 2 (1970) pp.183-185.
- (99) J.A. Plambeck, "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", Volume X "Fused Salt Systems". Editor: A.J. Bard, Marcel Dekker inc., 1976.
- (100) R.Tunold, H.M. Bø, K.A. Paulsen, J.O. Yttredal, "Chlorine Evolution on Graphite Anodes in a NaCl-AgCl melt". Electrochimica Acta 16 (1971) pp.2101-2120.
- (101) A.S. Dworkin, M.A. Bredig, "Miscibility of Liquid Metals with Salts- X. Various Studies in Alkaline Earth Metal-Metal Fluoride and Rare Earth Metal-Metal Difluoride and Trifluoride Systems". The Journal of Physical Chemistry, 75, 15 (1971) pp.2340-2344.
- (102) T. Shimada, N. Tedzuka, Y. Shimizu, M. Miyake, "Dissolution of Lanthanide Metals into Molten Lithium Fluoride", Proceedings of int. symposium on Molten Salt Chem. and Tech., 93, 9 (1993) pp.220-230.
- (103) Malcolm W. Chase Jr., NIST-JANAF, "Thermochemical Tables, Part I: Al-Co". Journal of Physical and Chemical Reference Data, Monograph No 9. American Chemical Soc., American Institute for Physics, National Institute of Standards and Technology, Woodbury, N.Y., 4th edition.
- (104) I. Barin, "Thermochemical Data of Pure Substances, Part II: La-Zr". VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1993, 2nd edition.

(105) Shimada T, Katagiri N, Kusamichi T, Miyake M, "Electrowinning Neodymium from its Oxide in Molten Fluoride Mixture". Technology Reports of the Osaka University, 42, 2084 (1992) pp.77-83.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Όνοματεπώνυμο:	Ευανθία Στεφανιδάκη
Όνομα πατρός:	Δημήτριος
Όνομα μητρός:	Βασιλική
Ημερομηνία γέννησης:	27/5/1970
Τόπος γέννησης:	Αθήνα
Υπηκοότητα:	Ελληνική
Διεύθυνση κατοικίας:	Αιγιάλεως 40, 251 00 Αίγιο
Τηλέφωνο κατοικίας:	26910-26055
e-mail:	evanthia@start.no

ΣΠΟΥΔΕΣ

1996: Δίπλωμα, Τμήμα Χημικών Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Πατρών με βαθμό "λίαν καλώς".
Νοέμβριος 1997: Έναρξη εκπόνησης της Διδακτορικής Διατριβής στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Πατρών.

ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

Αγγλικά:	Πολύ καλή γνώση (First Certificate in English)
Ισπανικά:	Πολύ καλή γνώση (Diploma Básico de la lengua Española)

ΔΙΔΑΚΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ (στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών)

Επικουρική διδασκαλία 5 ακαδημαϊκών εξαμήνων:
Εαρινό εξάμηνο 1997-1998: Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας και Υλικών
Χειμερινά εξάμηνα 1998-1999 και 1999-2000: Εργαστήριο Φυσικών Διεργασιών
Εαρινά εξάμηνα 1998-1999 και 1999-2000: Εργαστήριο Χημικών και Βιοχημικών Διεργασιών

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ

Νοέμβριος 1997- Μάρτιος 2000: Πρόγραμμα JOULE με τίτλο: "Advanced Solid Polymer Fuel Cells for operation at Temperatures up to 200°C", Contract No: JOE3-CT97-0045.
Μάρτιος 2000- Φεβρουάριος 2005: Πρόγραμμα NATO με τίτλο: "Improvement of the Technological Parameters in the Electrochemical Production of Mg-Nd Alloys from Oxyfluoride Media", Contract No: SFP-971858.

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ ΣΤΟ ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ

Ιανουάριος 2000, Ιανουάριος 2001 και Αύγουστος- Οκτώβριος 2001 στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου του Trondheim της Νορβηγίας (NTNU) υπό την επίβλεψη του καθηγητή T. Østvold.

ΔΙΑΚΡΙΣΕΙΣ

3^ο βραβείο για την παρουσίαση και το περιεχόμενο του «poster» με τίτλο “Oxide Solubility in LiF-NdF₃ Melts”, NATO Advance Study Institute on “Molten Salts: from Fundamental to Applications”. Kas, Turkey 4-14 May 2001.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΑΡΘΡΩΝ ΣΕ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ ΜΕ ΚΡΙΤΕΣ

1. E. Stefanidaki, C. Hasiotis and C. Kontoyannis, “Electrodeposition of Neodymium from LiF-NdF₃-Nd₂O₃ Melts”, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 2665.
2. E. Stefanidaki, G. Photiadis, C. Kontoyannis, A. Vik, T. Østvold, “Oxide solubility and Raman spectra of NdF₃-LiF-KF-MgF₂-Nd₂O₃ melts”. *J. Chem. Society, Dalton Trans.*, 11 (2002) 2302.
3. V. Soare, M. Burada, T. Østvold, C. Kontoyannis, E. Stefanidaki, “Study of the Mg-Nd alloy obtained by electrolysis in Molten Oxifluoride Media”. *J. of Mining and Metallurgy*, 39, 1-2, B (2003) 209.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΑΡΘΡΩΝ ΧΩΡΙΣ ΚΡΙΤΕΣ

1. V. Deimede, C. Hasiotis, E. Stefanidaki, G. Voyiatzis, C. Kontoyannis, J. Kallitsis, “Spectroscopic and Ionic Conductivity Studies of Sulfonated Polysulfones”, p. 224-228 in *Proceedings of International George Papatheodorou Symposium*, ISBN 960-7839-01-3. Edited by S. Boghosian, C. Kontoyannis and G. Voyiatzis. Institute of Chemical Engineering and High Chemical Processes, Patras, Greece, 1999.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΣΥΝΕΔΡΙΩΝ

1. E. Stefanidaki, G. Photiadis, C. Hasiotis and C. Kontoyannis, “Spectroscopic and Electrochemical study of Neodymium Fluoride in Fused Lithium Fluoride”. p. 505-509 in “*Progress in Molten Salt Chemistry*”, Vol. 1, ISBN: 2-84299-249-0, Edited by R. Berg, H.A. Hjuler, Elsevier, Paris, 2000.

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

1. E. Stefanidaki, C. Hasiotis and C. Kontoyannis, “Electrochemical study of Neodymium in Fluoride and Oxyfluoride Melts”, 18th EUCHEM Conference, Karrebaeksmunde, Denmark, August 20-25, 2000.
2. E. Stefanidaki, A. Vik, T. Østvold, C. Kontoyannis, “Oxide Solubility in LiF-NdF₃ Melts”, NATO-ASI on “Molten Salts: from Fundamental to Applications” Kas, Turkey, May 4-14, 2001.
3. E. Stefanidaki, G. Photiadis, C. Kontoyannis, A. Vik, T. Østvold, “Oxide Solubility and Structural Properties of NdF₃-LiF-MgF₂-Nd₂O₃ Melts”. 19th EUCHEM Conference, Oxford, UK, September 1-6, 2002.