

Katı Molibden Bileşiklerinin Elektrokimyasal İndirgenmesiyle Molibden Üretimi

Metehan ERDOĞAN^{*1}, Bengisu AKPINAR², İshak KARAKAYA²

¹ Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme
Mühendisliği Bölümü, Ankara

² Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Bölümü, Ankara

Geliş tarihi: 09.05.2017

Kabul tarihi: 31.05.2017

Öz

İletken bir telin ucuna tutturulmak suretiyle hücrenin katodunu oluşturan, molibden bileşikleri; CaMoO_4 ve MoS_2 'nin elektrokimyasal yöntemlerle indirgenmesi incelenmiştir. Elektrolit olarak, erimiş haldeki CaCl_2 - NaCl tuz çözeltileri kullanılmıştır. İndirgenen örneklerin içeriği ve morfolojisi X-ışınları kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizleri aracılığıyla belirlenmiştir. Yapılan incelemeler CaMoO_4 'ten elektrokimyasal indirgeme yöntemiyle kayıp vermeksizin Mo üretiminin mümkün olmadığını göstermiştir. Söz konusu bileşik ötektik CaCl_2 - NaCl çözeltisi içerisinde 750°C 'de yaklaşık %1,9 civarında çözünürlüğe sahiptir. Çözünürlüğün nispeten önemsiz olduğu 600°C 'de ise Mo oluşumu gözlemlenmemiştir. Molibdenin doğadaki en önemli minerali olan MoS_2 'den elektrokimyasal indirgeme yöntemiyle Mo üretimi ise 750°C 'de başarıyla gerçekleştirilmiştir. İndirgenen numunedeki kalsiyum bileşiklerinin seyreltik asit çözeltisinde çözüldürülmesi ile saf Mo tozu elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal indirgeme, Elektrodeoksidasyon, Mo, CaMoO_4 , MoS_2

Molybdenum Production by the Electrochemical Reduction of Solid Molybdenum Compounds

Abstract

The electrochemical reduction of molybdenum compounds; CaMoO_4 and MoS_2 , which form the cathode of the cell by being attached to a current collector, was investigated. Molten CaCl_2 - NaCl salt solutions were used as the electrolyte. The compositions and morphologies of the reduced samples were determined by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) analyses. The examinations showed that it is not possible to produce Mo without loss by the electrochemical reduction of CaMoO_4 . The aforementioned compound has around 1.9% solubility in eutectic CaCl_2 - NaCl salt solution at 750°C . Formation of Mo was not observed at 600°C where the solubility was relatively not important. On the other hand, production of molybdenum from MoS_2 , which is the most important Mo mineral found in nature, was accomplished successfully. Pure molybdenum powder was obtained by the dissolution of calcium products found in the reduced samples in dilute acid solution.

Keywords: Electrochemical reduction, Electrodeoxidation, Mo, CaMoO_4 , MoS_2

*Sorumlu yazar (Corresponding author): Metehan ERDOĞAN, metehanerdogan@ybu.edu.tr

1. GİRİŞ

Atom numarası 42, atom ağırlığı 95,95 g ve yoğunluğu 10,2 g/cm³ olan molibden, periyodik tabloda bakırla tungsten arasında bulunmaktadır. Krom ve tungsten ile benzer kimyasal özellikler gösteren molibden; yüksek erime (2610°C) ve kaynama sıcaklıkları (5560°C), yüksek ısı dayanımı, yüksek ısı iletkenliği ve düşük termal genleşme gibi üstün özelliklere sahiptir [1]. Yaklaşık 10 kadar molibden ihtiva eden mineral bilinmesine rağmen, ekonomik değere sahip tek mineral molibdenittir (MoS₂). Diğer bazı mineraller vulfenit (PbMoO₄) ve povellitir (CaMoO₄) [1].

Saf molibden tozu üretimi için dünya çapında uygulanan proses molibden oksidin hidrojen ile indirgenme prosesidir. Fakat bu yöntemde molibden oksit üretimine kadar çok sayıda adım bulunması ve molibdenin oksidin indirgenmesi için yüksek sıcaklıklar ve hidrojen kullanılması prosesi zorlaştırmakta ve maliyetini arttırmaktadır.

1997 yılında Fray, Farthing ve Chen, FFC Cambridge prosesi [2] olarak da bilinen yeni bir elektrodeoksidasyon prosesi geliştirmişlerdir. FFC Cambridge prosesi, erimiş tuz çözeltileri oksitten metal veya alaşım elde etmeyi sağlayan bir elektrometalurji prosesidir. Yöntem, toz haldeki metal bileşiklerin sinterlenerek peletlenmesini ve takiben hazırlanan bu peletin katı halde indirgenmesini içermektedir. Klasik erimiş tuz elektrolizi ile arasındaki en büyük fark olarak, başlangıç malzemesinin, elektrolit içerisinde çözdürülmemesi gösterilebilir. Söz konusu yöntemle, başta Ti [3] olmak üzere Cr [4], Si [5], Cu [6], Al, B, Fe, V, Nb, U, Nd, Zr, Hf, Ce ve Ni [7-10] dahil bir çok metal ve metal ve metal alaşımının üretildiği literatürde duyurulmuştur.

Ancak, tarafımızdan yapılan incelemeler, FFC Cambridge prosesi ile molibden oksitten, kayıp vermeksizin molibden elde etmenin mümkün olamayacağını göstermektedir. Proses için gerekli olan sıcaklıklarda (≈900°C) molibden oksit ve kalsiyum klorür, uçucu bir madde olan molibden oksiklorür çıkışıyla sonuçlanan bir reaksiyona girmektedirler.



Benzer bir problem tungsten oksitten tungsten metali üretiminde de mevcuttur. Tungsten özelinde, reaksiyonda WO₃ yerine CaWO₄ kullanılmasıyla ağırlıkça en az %99 saflıkta tungsten eldesi başarı ile gerçekleştirilmiştir [11,12]. Yöntem, Kanada, Rusya ve Türkiye olmak üzere 3 farklı ülkede korumaya alınarak patentlenmiştir [13-15].

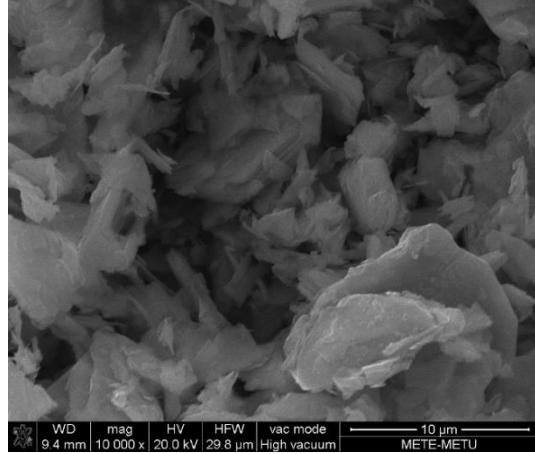
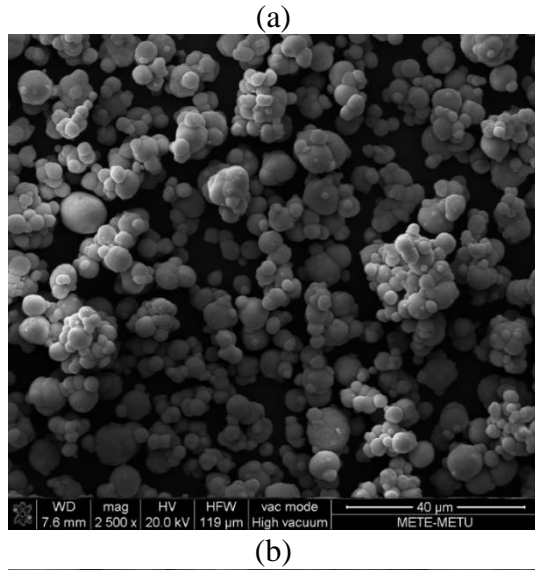
Bu çalışmada, benzer bir yöntemle, CaMoO₄'ten Mo üretiminin yapılabilirliği incelenmiştir. Başlangıç malzemesi olarak kullanılan bir diğer Mo bileşiği ise MoS₂'dir. Uygun koşullar altında kükürdün tıpkı oksijen gibi katı fazdan uzaklaştırılabileceği düşünülmektedir. Bu bileşiğin indirgenmesiyle Mo üretiminin gerçekleştirilebilmesi, MoS₂ doğada bulunan en önemli Mo minerali olduğundan ayrıca önem taşımaktadır.

Ülkemizde de bu önemli elementi üretmek için kullanılacak molibden rezervleri bulunmaktadır. 2012 yılında, ilk olarak Özdoğu İnş. ve Tic. A.Ş.'nin iştiraki olan Kuzey-Ege Bakır İşletmesi tarafından Balıkesir Havran'da molibden konsantresi üretilmeye başlanmıştır. Bu bölgede yaklaşık 17,5 milyon ton molibden bakır rezervi tespit edilmiştir. Açık ocak işletmeciliği şeklinde üretim yapılmaktadır. Çıkarılan cevher işlenerek %46 tenörlü molibden konsantresine dönüştürülmektedir. Bu rakamın ileriki yıllarda %55'e çıkarılması hedeflenmektedir [16].

Molibden (Mo) ve molibden alaşımları çoğunlukla paslanmaz çelik tüp ve boru şeklindeki aletlerin yapımında, süper ısıtıcılarda, petrol ürünlerinin elde edilmesinde, roket ve füze sistemlerinde yüksek sıcaklığa sahip çıkış gazlarına maruz kalan lüle, lüle bileşenleri ve bazı yapısal parçalarda kullanılmaktadır. Ancak, bu denli geniş ve kritik kullanım alanlarına sahip molibden metalinin yerli üretimi bulunmamaktadır. Bu projenin amacı, erimiş tuz içerisinde elektrokimyasal indirgeme yöntemiyle, MoS₂ ve CaMoO₄ hammaddelerinden laboratuvar ölçeğinde Mo tozu üretmektir.

2. MATERYAL VE METOT

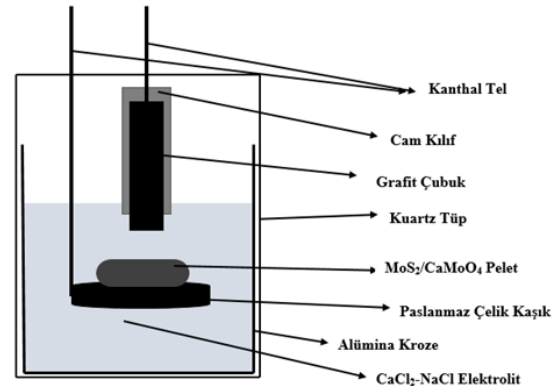
Deneylerde 2 g CaMoO_4 veya MoS_2 tozu 2 ton yük altında peletlenmiş ve sinterlenmeden kullanılmıştır. Tozlara ait SEM görüntüleri Şekil 1’de verilmektedir.



Şekil 1. (a) CaMoO_4 (b) MoS_2 tozunun SEM görüntüleri

Kuvars tüp içine ötektik kompozisyonda 100g CaCl_2 -NaCl içeren alumina kroze yerleştirilmiştir. Paslanmaz çelik bir kaşık peletle beraber katot, grafit bir çubuk ise anot olarak kullanılmıştır.

Hedeflenen sıcaklığa ulaşıldığında elektrotlar erimiş tuz içerisine daldırılmış ve 2,8 V sabit potansiyel farkı altında deneyler başlatılmıştır. Bütün ısıtma ve elektroliz işlemi, indirgeyici bir ortam oluşturmak ve gaz fazındaki reaksiyon ürünlerini dışarı taşımak için devamlı argon gazı akışı altında (200 cc/dk) gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneğinin şematik bir görüntüsü Şekil 2’de verilmektedir.



Şekil 2. Deney düzeneğinin şematik görüntüsü

Deneyin tamamlanmasının ardından elektrotlar erimiş tuzdan çıkarılmış ve argon gazı akışı altında soğumaya bırakılmıştır. Katottan alınan ürünler saf su ile yıkanıp süzülerek toz örnek alınmıştır. Bazı deneylerden sonra alınan örnekler, reaksiyon yan ürünlerinden kurtulmak için 0,2M HCl çözeltisiyle bir temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Ürünlerin ve hammaddelerin karakterizasyonunda XRD (Rigaku D/max-2200), XRF (Fischerscope X-Ray XDV-SDD) ve SEM (FEI Nova Nano430) cihazları kullanılmıştır.

3. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

3.1. CaMoO_4 'ün Elektrokimyasal İndirgenmesi

FFC Cambridge prosesiyle MoO_3 'ten kayıp vermeksizin Mo üretmek mümkün değildir.

Elektrokimyasal indirgeme için gerekli sıcaklıklarda MoO_3 ve CaCl_2 reaksiyona girerek CaMoO_4 ve uçucu bir bileşik olan MoO_2Cl_2 oluşturmaktadır. FACT thermodynamics programıyla, laboratuvar deneylerinde kullanılan

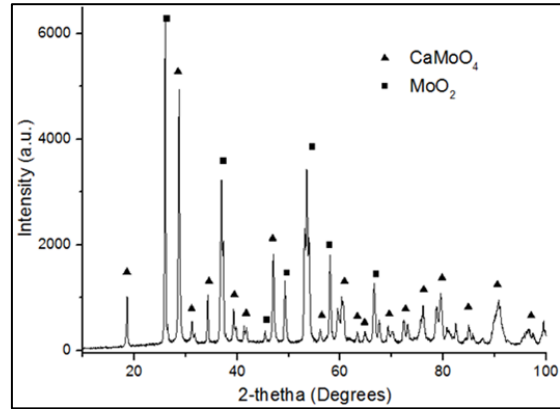
değerler olan 2 gram MoO₃ ve 100 gram CaCl₂ için 900°C'de yapılan denge hesabı Şekil 3'de verilmiştir. Buradan görülebileceği gibi başlangıçta bulunan Mo'nun bir kısmı, MoO₂Cl₂ olarak kaybedilmiştir. Daha düşük sıcaklıklarda (600°C gibi) yapılan denge hesaplarında da durum farklı değildir. Bu reaksiyonun önüne geçilmesi için CaMoO₄ başlangıç malzemesi olarak kullanılması ve MoO₃ yerine bu bileşiğin elektrolizi sonucu molibden eldesi hedeflenmiştir.

```
(gram) 2 MoO3 + 100 CaCl2 =
6.9465E-03 mol gas_ideal
(1.3814 gram, 6.9465E-03 mol, 0.66863 litre)
(1173 K, 1 atm, a=1.0000)
( 0.99992 MoO2Cl2
+ 3.1642E-05 MoCl4
+ 2.3165E-05 Cl2
+ 1.6959E-05 Cl
+ 3.6558E-06 CaCl2
+ 1.2048E-08 Mo3O9
+ 4.7622E-09 MoCl5
+ 1.7719E-09 Mo2O6
+ 1.4741E-10 Mo4O12
+ 1.1194E-10 MoO3
+ 5.9648E-11 O2
+ 5.4695E-12 ClO
+ 1.7049E-13 Mo5O15
+ 1.0726E-13 O
+ 9.4550E-16 MoO2
+ 3.4240E-16 MoCl6
+ 4.1296E-17 CaCl
+ 2.3574E-17 Cl2O)
+ 99.229 gram CaCl2_liquid
(99.229 gram, 0.89408 mol)
(1173 K, 1 atm, L1, a=1.0000)
+ 1.3896 gram (CaO)(MoO3)_Pawellite
(1.3896 gram, 6.9467E-03 mol)
(1173 K, 1 atm, S1, a=1.0000)
```

Şekil 3. FACT Thermodynamics programıyla belirtilen koşullarda yapılan denge hesabı

Bu bilgiler ışığında ilk deney 600°C'de ötektik CaCl₂-NaCl tuz çözeltisi içerisinde 2,8 V sabit potansiyel farkı altında gerçekleştirilmiştir. Uygulanan 2,8 V potansiyel farkı, CaCl₂ (3,3 V) ve NaCl (3,4 V) tuzlarının elektrolizi için bu sıcaklıkta gereken potansiyelin altındadır. Çıkan numunedan alınan XRD sonuçları Şekil 4'te verilmektedir. Şekil 4'ten görülebileceği gibi, üretilen tozda molibden fazına rastlanmamıştır. Sistemde molibden görülmemesinin sebebi olarak, hazırlanan peletin deney sıcaklığına çıkıldığı

esnada sinterlenmiş olabileceği düşünülmüştür. Pelet sinterlendiği zaman, yüzeyde indirgenme tamamlandıktan sonra, CaMoO₄ ile tuz teması zorlaşmakta ve indirgenme işlemi çok yavaşlamaktadır.

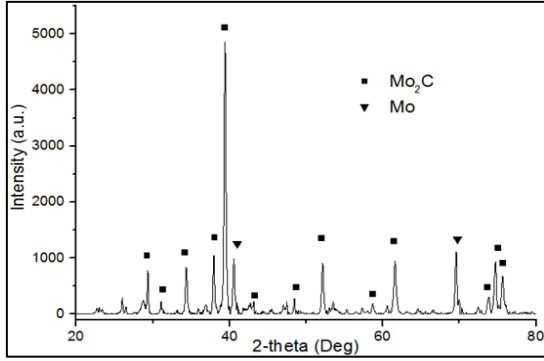


Şekil 4. CaMoO₄ başlangıç tozu ile 600°C'de yapılan deneyden elde edilen numunenin XRD analizi sonucu

Yapılan çalışmalar elektrokimyasal indirgeme prosesi için hız belirleyici adım olarak oksijenin katı fazdaki difüzyonunu göstermektedir [4]. Takiben yapılan deneyde katı fazda difüzyonu hızlandırmak için sıcaklık 750°C'ye çıkarılmıştır. Yine reaksiyonu hızlandırmak için, artan sıcaklık sayesinde mol olarak %70 CaCl₂-%30 NaCl tuz karışımı kullanılabilmiş ve böylece oksijen çözünürlüğü daha fazla olan CaCl₂ tuzunun miktarı artırılmıştır. Deney sonucunda kaşıktan toplanan tozun XRD sonucu Şekil 5'te verilmektedir. Analiz sonucunda sistemde bir önceki deneyin aksine indirgenme görülmüş fakat Mo'nun büyük kısmının anottan tuza karışan grafit tozlarıyla, yüksek sıcaklığın da etkisiyle Mo₂C oluşturduğu anlaşılmıştır.

CaMoO₄ şeklinde sisteme koyulan Mo'nun % 50'sinden daha azı paslanmaz çelik kaşık üzerinden toplanabilmiştir. Bu durum CaMoO₄'ün söz konusu tuz çözeltisi içerisinde çözünürlüğü olabileceği ihtimalini düşündürmüştür. CaMoO₄'ün CaCl₂-NaCl tuz karışımı içindeki çözünürlüğü için literatürde herhangi bir bilgiye rastlanmamıştır. Devam eden deneylerde başlangıç

tozunun, kullanılan tuz içindeki çözünürlüğü çalışılarak, prosese yön verilmesi ve literatüre bu konuda katkıda bulunulması hedeflenmiştir.



Şekil 5. CaMoO₄ başlangıç tozu ile 750 °C'de yapılan deneyden elde edilen numunenin XRD analizi sonucu. Tanımlanmayan düşük yükseklikteki pikler tuz kalıntılarına aittir

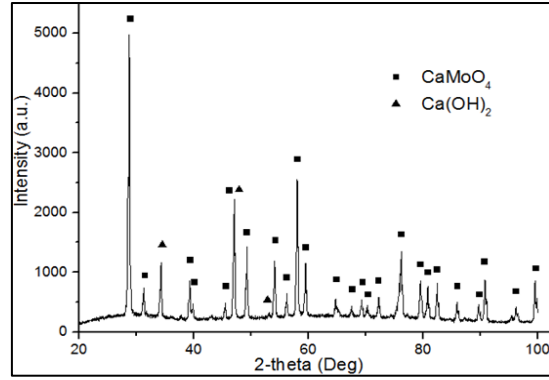
Çözünürlük belirleme çalışması için 2 g CaMoO₄ pelet, Kanthal telin ucuna tutturulmuş tungsten tele takılarak 750°C'deki %70CaCl₂-%30NaCl tuz karışımına daldırılmış ve 12 saat bekletilmiştir. Takiben tuzdan numune alınmış ve alınan numune su içerisinde bekletilerek tuzu çözülmüş ve katı toz elde edilmiştir. Alınan tuz miktarı 5,26 g ve süzme sonunda elde edilen toz miktarı 0,21 g olarak tartılmıştır. Elde edilen tozun kompozisyonunu belirlemek için yapılan XRF analizi sonucu Çizelge 1'de verilmektedir.

Çizelge 1. XRF analizlerinin ortalamaları alınarak bulunan element yüzdeleri

Element	%
Mo	67,3
Ca	32,7

XRF analizi yapılan cihaz ile hafif bir element olan oksijen yüzdesi güvenilir olarak tespit edilememektedir. Bu sebeple Tablo 1'de oksijen çıkarılarak hesaplanan Mo ve Ca değerleri verilmiştir. Elde edilen tozun tamamı CaMoO₄ olarak kabul edilse, Ca/Mo ağırlık oranı 0,42 olmalıdır. Elde edilen numunede ise bu oran 0,49'dur. Bu durum tuz içerisinde CaMoO₄ dışında bir Ca bileşiğinin de bulunduğunu göstermektedir.

Bu bileşiğin tuz kurutulması sırasında oluşma ihtimali bulunan CaO olduğu düşünülmüştür. Tozdan alınan XRD deseni (Şekil 6) bu durumu doğrulamıştır. Numuneyi donmuş tuzdan arındırma işlemi sırasında, CaO H₂O ile reaksiyona girerek Ca(OH)₂ oluşmuştur.



Şekil 6. Donmuş tuzdan arındırılan tozun XRD deseni

Tartılan 0,21 g tuzun CaMoO₄ ve Ca(OH)₂'den oluştuğu ve Tablo 1'deki XRF analizi bilgileriyle tozun içerisindeki CaMoO₄ miktarı 0,10 g olarak bulunmuştur. Bu CaMoO₄ miktarının 5,26 g tuz içerisinde bulunduğu dikkate alınarak, bahsi geçen tuz içerisinde CaMoO₄ çözünürlüğü, 750°C'de yaklaşık %1,9 olarak hesaplanmıştır.

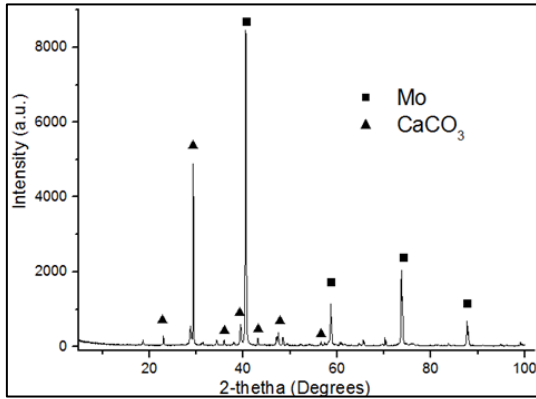
Deneylerde 2 g CaMoO₄ tozu 100 g tuz karışımı içerisine daldırılmaktadır. Bu durumda, 750°C'de 12 saat sonunda CaMoO₄'ün neredeyse tamamının çözüleceği görülmektedir. Tarafımızdan yapılan deneyde ise başlangıçtaki Mo'nun yaklaşık yarısı kaşık üzerinden toplanmıştır. Bunun sebebi, elektrotları daldırır daldırmaz elektrik akımının verilmesi ve reaksiyonun başlatılmasıdır. Bir yandan çözünme işlemi devam ederken, bir yandan da elektrokimyasal indirgeme gerçekleşmiştir.

Tuz içerisinde çözülmüş halde bulunan Mo iyonlarının elektrolizle toplanması da mümkündür. Ancak söz konusu sıcaklıkta sıvı fazdan toplanan Mo katı fazda olacaktır. Bu yolla üretilen metaller genellikle dendritik olup sonraki metalurjik uygulamalar için uygun olmamakta ve kolay oksitlenebilmektedir.

3.2. MoS₂'nin Elektrokimyasal İndirgenmesi

2007 yılında gerçekleştirilen bir çalışmaya göre, MoS₂'den CaCl₂ erimiş tuz çözeltisi içinde elektrokimyasal indirgeme yöntemiyle Mo eldesi mümkündür [17]. Bu yöntemle 300°C'de sinterlenerek peletlenen MoS₂, erimiş CaCl₂ içerisinde elektrokimyasal olarak Mo ve S'ye indirgenmiştir. Oluşan kükürdün çok az bir kısmı grafit anotla reaksiyona girerek, CS₂ olarak açığa çıkmıştır. Elektrokimyasal indirgeme işlemi 800-900°C'lerde, argon ortamında ve 1-20 saat arasında gerçekleştirilmiştir [17].

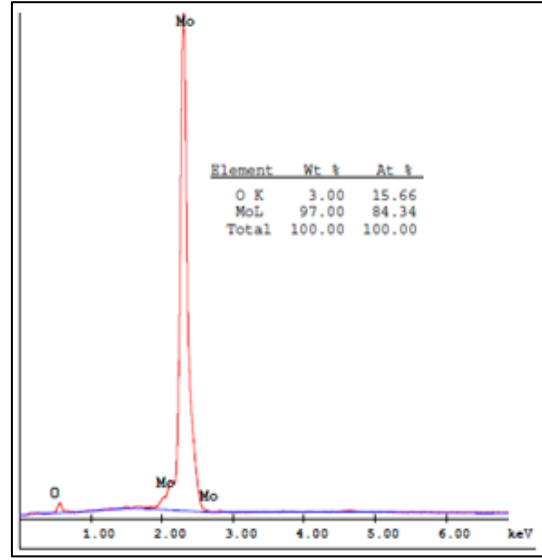
Yukarıda bahsi geçen çalışmanın ışığında, elektrokimyasal yöntemle molibden tozu üretimi için çalışılan başka bir başlangıç malzemesi de MoS₂ tozudur. İlk deney, MoS₂ peletin tungsten tele geçirilmiş halde ötektik tuz karışımına daldırılmasıyla 2,8 V sabit voltaj farkı altında ve 600°C'de yapılmıştır. Alınan numune XRD ile analiz edilmiş ve çok az indirgenme olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple bir sonraki deneyde katı fazdaki difüzyonu hızlandırmak için sıcaklık 750°C'ye çıkarılmıştır. 750°C'de yapılan deneyin XRD sonucu Şekil 7'de verilmektedir.



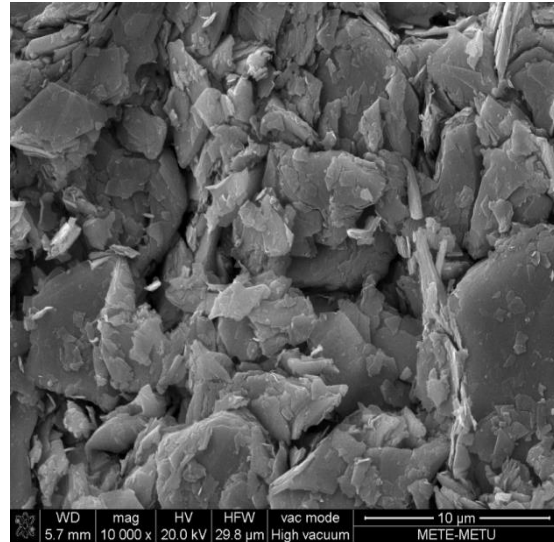
Şekil 7. MoS₂ başlangıç tozu ile 750°C de yapılan deneyden elde edilen numunenin XRD deseni

Şekil 7'den 750°C'de Mo'nun üretilebildiği görülmüştür. Mo dışında görülen CaCO₃ diğer elektrokimyasal indirgeme çalışmalarında da rastlanan bir yan üründür. 0,1 molarlık HCl asit çözeltisi içerisinde Mo çözünmezken CaCO₃

tamamen temizlenebilmektedir. Asitten geçirilmiş numuneye ait EDS analizi sonucu Şekil 8'de verilmektedir. Buradan da görülebileceği gibi, CaCO₃'ün tamamı temizlenebilmiştir. Numuneye ait SEM görüntüsü Şekil 9'da verilmektedir.



Şekil 8. MoS₂ tozu ile 750°C'de yapılan deney numunesinin, 0,1 M HCl temizliği sonrası EDS analizi



Şekil 9. MoS₂ tozu ile 750°C'de yapılan deney numunesinin, 0,1 M HCl temizliği sonrası SEM görüntüsü

4. SONUÇ

Ülkemizde son yıllarda giderek hızlanan ARGE faaliyetlerinin, uzun vadede hammadde temininde tıkanıp kalması ihtimali bulunmaktadır. Bu sebeple, özellikle savunma sanayinin ihtiyaç duyduğu stratejik metallerin üretim teknolojilerine sahip olunması hayati önem taşımaktadır. Bu çalışmada, CaMoO_4 ve MoS_2 hammaddelerinden elektrokimyasal indirgeme yöntemiyle Mo üretimi incelenmiştir.

CaMoO_4 tozunun CaCl_2 - NaCl ötektik çözeltisi içerisinde indirgenebildiği fakat önemli bir miktarının tuz içerisinde çözündüğü tespit edilmiştir. Çözünürlüğün önemsiz olduğu $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yapılan deneyde ise indirgeme sağlanamaması elektrokimyasal indirgeme işlemi için CaMoO_4 'ün uygun olmadığına işaret etmektedir.

MoS_2 'den ise Mo eldesi başarıyla gerçekleştirilmiş durumdadır. Bu başlangıç malzemesi kullanılarak prosesin optimizasyonu ve son ürünün karakterizasyonuna yönelik çalışmalar yürütülmelidir.

5. TEŞEKKÜR

Bu çalışma TÜBİTAK 215M723, no'lu projenin sağladığı destekle tamamlanmıştır. Yazarlar TÜBİTAK'a desteklerinden ötürü teşekkür ederler.

6. KAYNAKLAR

1. Gupta, C.K., 1992. Extractive Metallurgy of Molybdenum. CRC Press.
2. Chen G.Z., Fray D.J., Farthing T.W., 1999. Patent No. WO1999064638 A1.
3. Chen GZ, Fray. D., Farthing T.W., 2000. Direct Electrochemical Reduction of Titanium Dioxide to Titanium in Molten Calcium Chloride. Nature, 407(6802): 361-4.
4. Gordo, E., Chen, G.Z., Fray, D.J., 2004. Toward Optimisation of Electrolytic Reduction of Solid Chromium Oxide to Chromium Powder in Molten Chloride Salts, Electrochimica Acta, 49, 2195-2208.
5. Ergül, E., Karakaya, İ., Erdoğan, M., 2011. Electrochemical Decomposition of SiO_2 Pellets to Form Silicon in Molten Salts, Journal of Alloys and Compounds, 509, 899-903.
6. Han, W.K., Choi, J.W., Hwang, G.H., Hong, S.J., Lee, J.S., Kang, S.G., 2006. Applied Surface Science, 252, 2832.
7. Chen, G.Z., Fray, D.J., 2000. in: Progress in Molten Salt Chemistry 1, pp. 157-162.
8. Chen, G.Z., Fray, D.J., 2001. in: TMS Light Metals, New York, pp. 1147-1152.
9. Yan, X.Y., Fray, D.J., 2002. Metallurgical and Materials Transactions B, 33B, 685.
10. Abdelkader, A.M., Daher, A., El-Kashif, E., 2007. Metallurgical and Materials Transactions B, 38B, 35.
11. Erdoğan M., Karakaya İ., 2010. Electrochemical Reduction of Tungsten Compounds to Produce Tungsten Powder, Metall. Mater. Trans. B, 41B, 798-804.
12. Erdoğan M., Karakaya İ., 2012. On the Electrochemical Reduction Mechanism of CaWO_4 to W Powder, Metall. Mater. Trans. B, 2012, 43B, 667.
13. Karakaya İ., Erdoğan M., 2007. Türk Patent Enstitüsü, TR, 07197 B.
14. Karakaya İ., Erdoğan M., 2012. Russian Agency for Patents and Trademarks, RU 2 463 387 C2, 2012.
15. Karakaya İ., Erdoğan M., 2013. Canadian Intellectual Property Office CA 2 703 400 A1.
16. Okyay, V., 2012. Türkiye'nin Son Gözdesi Molibden, Madencilik Türkiye, 104-110.
17. Li, G., Wang, D., Jin, X., Chen, G.Z., 2007. Electrolysis of Solid MoS_2 in Molten CaCl_2 for Mo Extraction without CO_2 Emission, Electrochemistry Communications, 9, 1951-1957.

