



T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**ELEKTROKİMYASAL YOLLARLA İKİLİ METAL ÇÖKTÜRME
KOŞULLARININ ARAŞTIRILMASI**

YUSUF SARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Antakya/HATAY

EKİM- 2012



T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**ELEKTROKİMYASAL YOLLARLA İKİLİ METAL ÇÖKTÜRME
KOŞULLARININ ARAŞTIRILMASI**

YUSUF SARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Antakya/HATAY

EKİM- 2012

MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTROKİMYASAL YOLLARLA İKİLİ METAL ÇÖKTÜRME
KOŞULLARININ ARAŞTIRILMASI

YUSUF SARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Doç. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ danışmanlığında hazırlanan bu tez 19/ 10/ 2012 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ

Başkan

Prof. Dr. Mehmet ERBİL

Üye

Prof. Dr. Nureddin ÇOLAK

Üye

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr. İlhan ÜREMİŞ
Enstitü Müdürü

Bu çalışma MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 1105Y0122

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve sanat Eserleri Kanundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	III
ÇİZELGELER DİZİNİ	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	V
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Pil ve Elektroliz Sistemlerin Termodinamiği.....	2
1.2. Katodik Tepkimenin Termodinamiği.....	2
1.3. Anodik Tepkimenin Termodinamiği.....	5
1.4. Aşırı Gerilim ve Ayrışma Gerilimi	6
1.4.1. Ayrışma Geriliminin Hesaplanması.....	8
1.4.2. Ayrışma Geriliminin Ölçülmesi.....	9
1.5. Elektrolitik Metal Kaplama ve Elektro biriktirmenin Temelleri.....	12
1.5.1. Metallerin Elektrokimyasal Yoldan Biriktirilmesi	15
1.2.2. Kompleksleyici maddelerin kullanımı	19
1.6. Kadmiyum ve Çinko' nun Pourbaix Diyagramları	19
1.7. Kadmiyum ve Çinko' nun Birlikte Çöktürülmesi	23
1.8. Çalışmanın Amacı.....	25
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	26
3. MATERYAL VE METOD.....	32
3.1. Materyal	32

3.2. Metod	33
3.2.1. Elektrotların Hazırlanması	33
3.2.2. Potansiyodinamik Ölçümler	33
3.2.3. Amperometric i-t Değişiminin Ölçülmesi	33
3.2.4. Dönüşümlü Voltametre (C.V.)Tekniği	33
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	34
4.1. Cd ve Zn için Ayrışma Gerilimlerinin Belirlenmesi	34
4.1.1. Kadmiyum ve Çinko' nun Birlikte Çökmesi için Kullanılan Tuz ve Kompleksleştiriciler	35
4.2. Bakır elektrot üzerine yapılan çöktürmelerin voltamogramları	44
4.2.1. Kadmiyum asetat karışımında kadmiyum'un bakır elektrot üzerine çöktürülmesi	44
4.2.2. Kadmiyum asetat ve EDTA karışımında kadmiyum' un bakır elektrot üzerine çöktürülmesi	44
4.2.3. Çinko Asetat çözeltisinde çinko' nun bakır elektrot üzerine çöktürülmesi ..	45
4.2.4. Çinko Asetat ve EDTA karışımında çinko' nun bakır elektrot üzerine çöktürülmesi	46
4.2.5. Kadmiyum Asetat ve Çinko Asetat karışımında Cd ve Zn' nun bakır elektrot üzerine çöktürülmesi	47
4.2.6. Kadmiyum Asetat, Çinko Asetat ve EDTA karışımında Cd ve Zn' nun bakır elektrot üzerine çöktürülmesi	48
4.3. ITO (İndiyum Kalay Oksit) Elektrot Üzerine yapılan Dönüşümlü Voltamogramlar	48
4.3.1. Kadmiyum Asetat ve Çinko Asetatın karışımında' Cd ve Zn' nun ITO Elektrot Üzerine birlikte çöktürülmesi	49
4.3.2. Kadmiyum Asetat, Çinko Asetat ve EDTA karışımında' Cd ve Zn' nun ITO Elektrot Üzerine birlikte çöktürülmesi	50
4.4. Ortam Koşullarının Etkisi (pH- Sıcaklık)	50
4.4.1. pH Değişiminin Etkisi	51
4.4.2. Sıcaklık Değişimleri	53
4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri	55
4.5.1. Bakır Elektrotta SEM Analizleri.....	55
4.5.2. ITO Elektrotta SEM Analizleri.....	57
4.6. Enerji Dağılımlı X-Ray Spektroskopisi Analizleri	59
4.6.1. Bakır Elektrotta EDX Analizi.....	59
4.6.2. ITO Elektrotta EDX Analizi	61

5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	64
KAYNAKLAR	66
TEŞEKKÜR.....	68
ÖZGEÇMİŞ	69

ÖZET

**ELEKTROKİMYASAL YOLLARLA İKİLİ METAL ÇÖKTÜRME
KOŞULLARININ ARAŞTIRILMASI**

Malzeme bilimi oluşturulan materyallerin yapısal özellikleri ve bu materyalleri elde etme yöntemleri arasındaki ilişkiyi incelemektedir. Malzeme biliminin çalışmalarından biride bir metal yüzeyini başka bir metal yada birden çok metal ile kaplanmasıdır. Bu çalışmada Cd (Kadmiyum) ve Zn (Çinko) , ikili kaplamanın Bakır ve ITO (İndiyum Kalay Oksit) elektrot üzerinde gerçekleştirilmesi ve özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Kaplama işlemi elektrokimyasal teknikle yapılmıştır. Öncelikle dönüşümlü voltametri tekniği ile kaplama koşulları belirlenmiştir (pH, Sıcaklık, Çözelti derişimi, v.b.). Daha sonra sabit potansiyelde kaplama gerçekleştirilip zamana karşı akım eğrileri elde edilmiştir. Bu kaplamaların yüzey morfolojisi Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yüzey bileşimleri ise SEM EDX analizleri ile incelenmiştir.

2012 , 69 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Elektrobiriktirme, İkili Metal Çöktürme, Kaplama

ABSTRACT**Two Ways Electrochemical Investigation of Metal Deposition**

Conditions of the structural properties of materials created by the Materials Science and examines the relationship between methods of obtaining these materials. One of the surface of a metal material science studies, or more than one metal with another metal coating. In this study, Cd (Cadmium) and Zn (Zinc), double coating of ITO (Indium Thin Oxide) and is implemented on the properties of the electrode were investigated. Electrochemical techniques in the process of coating will be made. First of all, with the coating technique of alternating voltammetry conditions to be determined (pH, temperature, solution concentration, etc.) then held constant potential plating. In additions photos of surface were taken with Scanning Electron Microscopy (SEM), SEM –EDX observing the morphology of cover. Surface analysis investigated the electrochemical properties of the coating techniques.

2012 , 69 Pages

Key word: Electrochemical Deposition, Multi Layer Deposition, Coating

SİMGELER VE KISALTMALAR

ITO	İndiyum Kalay Oksit, Indium Thin Oxide
η	Aşırı gerilim (V)
η_A	Aktivasyon (yük transferi) aşırı gerilim
η_D	Difüzyon aşırı gerilimi
η_C	Derişim aşırı gerilimi
$E_{tr,ag}$	Tersinir Ayrışma Gerilimi (V)
E_{ag}	Ayrışma Gerilimi
CV	Dönüşümlü Voltametri
EDX	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
E_a	Aktivasyon Enerjisi
N	Tarama hızı
E_{pik}	Pik Potansiyeli
E_i	Akım Altındaki Potansiyel
E_d	Denge Potansiyeli
C	Derişim
E	Elektrot potansiyeli (V)
F	Faraday sabiti (96500 Cmol^{-1})
I	Akım Yoğunluğu (mA/cm^2)
SHE	Standart Hidrojen Elektrot
CdAc	KadmiyumAsetat
ZnAc	ÇinkoAsetat
EDTA	Etilendiamintetraeasetikasit

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.1. Bazı metallerin 25 °C de sulu çözeltideki standart elektrot potansiyelleri	14
Çizelge 4.1. Kullanılan Kadmiyum Tuz ve kompleksleştiricileri.....	36
Çizelge 4.2. Kullanılan Çinko Tuz ve Kompleksleştiricileri	36
Çizelge 4.3. Kullanılan Kadmiyum + Çinko Tuz ve Kompleksleştiricileri	36
Çizelge 4.4. Kullanılan metal çözeltileri ve aşırı gerilimleri (η)	37
Çizelge 4.5. Cu elektrot üzerine ZnAc ve CdAc çözeltisinde Cd ve Zn' nun birlikte çöktürüldükten sonraki EDX Oranları.....	60
Çizelge 4.6. Cu elektrot üzerine ZnAc, CdAc ve EDTA çözeltisinde Cd ve Zn' nun birlikte çöktürüldükten sonraki EDX Oranları.....	61
Çizelge 4.7. İTO elektrot üzerine ZnAc ve CdAc çözeltisinde Cd ve Zn' nun birlikte çöktürüldükten sonraki EDX Oranları	62
Çizelge 4.8. İTO elektrot üzerine ZnAc, CdAc ve EDTA çözeltisinde Cd ve Zn' nun birlikte çöktürüldükten sonraki EDX Oranları.....	63

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Ayrışma Geriliminin Ölçüldüğü Elektroliz Devresi	10
Şekil 1.2. Güç Kaynağı	11
Şekil 1.3. Ayrışma geriliminin deneysel olarak belirlenmesi	12
Şekil 1.4. Üç elektrotlu elektrokimyasal biriktirme sisteminin şematik diyagramı ...	15
Şekil 1.5. M ve N metallerinin ve Kaplamanın polarizasyon eğrisi	18
Şekil 1.6. Kadmiyumun Pourbaix Diyagramı	20
Şekil 1.7. Çinkonun Pourbaix diyagramı	22
Şekil 3.1. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan deney düzeneği	33
Şekil 4.1. Cu elektrot üzerine CdAc çözeltisinden Cd çöktürülmesi	38
Şekil 4.2. Cu elektrot üzerine CdAc + EDTA çözeltisinden Cd çöktürülmesi	39
Şekil 4.3. Cu elektrot üzerine ZnAc çözeltisinden Zn çöktürülmesi	40
Şekil 4.4. Cu elektrot üzerine ZnAc + EDTA çözeltisinden Zn çöktürülmesi	41
Şekil 4.5. Cu elektrot üzerine ZnAc + CdAc çözeltisinden Cd ve Zn' nun birlikte çöktürülmesi	42
Şekil 4.6. Cu elektrot üzerine ZnAc + CdAc ve EDTA çözeltisinden Cd ve Zn' nun birlikte çöktürülmesi	43
Şekil. 4.7. Cu elektrot üzerine Cd çöktürme	44
Şekil 4.8. Cu elektrot üzerine, CdAc + EDTA çözeltisinden Cd çöktürme	45
Şekil 4.9. Cu elektrot üzerine Zn çöktürme	46
Şekil 4.10. Cu elektrot üzerine ZnAc + EDTA çözeltisinden Zn çöktürme	46
Şekil 4.11. Cu elektrot üzerine Cd ve Zn' nun birlikte çöktürülmesi	47
Şekil 4.12. Cu elektrot üzerine Cd ve Zn' nun EDTA içeren çözeltide Cd ve Zn' nun birlikte çöktürülmesi	48
Şekil 4.13. İTO elektrot üzerine Cd ve Zn' nun birlikte çöktürülmesi	49
Şekil 4.14. İTO elektrot üzerine Cd ve Zn' nun EDTA içeren çözeltide Cd ve Zn' nun birlikte çöktürülmesi	50
Şekil 4.15. pH =4'te Cu üzerine Cd ve Zn çöktürüldükten sonra elde edilen voltamogramı	51
Şekil 4.16. pH =5'te Cu üzerine Cd ve Zn çöktürüldükten sonra elde edilen voltamogramı	52
Şekil 4.17. T =25 °C 'te Cu üzerine Cd ve Zn çöktürüldükten sonra elde edilen voltamogramı	53
Şekil 4.18. T =35 °C 'te Cu üzerine Cd ve Zn çöktürüldükten sonra elde edilen voltamogramı	54
Şekil 4.19. T =45 °C 'te Cu üzerine Cd ve Zn çöktürüldükten sonra elde edilen voltamogramı	54
Şekil 4.20. Cu elektrot üzerine ZnAc ve CdAc çözeltisinde Cd ve Zn' nun birlikte çöktürüldükten sonraki SEM görüntüsü	55
Şekil 4.21. Cu elektrot üzerine ZnAc + CdAc ve EDTA çözeltisinde Cd ve Zn' nun birlikte çöktürüldükten sonraki SEM görüntüsü	56
Şekil 4.22. İTO elektrot üzerine ZnAc ve CdAc çözeltisinde Cd ve Zn' nun birlikte çöktürüldükten sonraki SEM görüntüsü	57
Şekil 4.23. İTO elektrot üzerine ZnAc, CdAc ve EDTA çözeltisinde Cd ve Zn' nun birlikte çöktürüldükten sonraki SEM görüntüsü	58

Şekil 4.24. Cu elektrot üzerine ZnAc ve CdAc çözeltisinde Cd ve Zn' nun birlikte çöktürüldükten sonraki EDX analizi.....	60
Şekil 4.25. Cu elektrot üzerine ZnAc, CdAc ve EDTA çözeltisinde Cd ve Zn' nun birlikte çöktürüldükten sonraki EDX analizi	61
Şekil 4.26. İTO elektrot üzerine ZnAc ve CdAc çözeltisinde Cd ve Zn' nun birlikte çöktürüldükten sonraki EDX analizi.....	62
Şekil 4.27. İTO elektrot üzerine ZnAc, CdAc ve EDTA çözeltisinde Cd ve Zn' nun birlikte çöktürüldükten sonraki EDX analizi	62

1. GİRİŞ

Tüm elektrokimyasal tepkimeler metal/elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşir. Metal/elektrolit ara yüzeyinin özellikleri, elektrokimyasal tepkimenin gidişini ve hızını belirler. Çözeltide bulunan iyon ya da moleküllerin elektrokimyasal tepkimeye katılabilmesi için önce yüzeyde adsorplanması gerekir. Adsorplanan iyon ya da moleküller elektrot potansiyeli ve elektrodun katalitik özelliğine bağlı olarak indirgenme ya da yükseltgenme tepkimelerinden birini gerçekleştirir. Tepkimenin gidişinde elektrodun yüzey yapısı, sıcaklık, pH ve alaşım katkıları da etkin parametrelerdir. Elektrokimyasal tepkimeler başlıca iki türdür. Bunlardan bir tanesi anot yüzeyinde gerçekleşen yükseltgenme tepkimesi, diğeri de katot yüzeyinde gerçekleşen indirgenme tepkimesidir. Bu tepkimelerin kendiliğinden yürüdüğü sistemler pil olarak tanımlanır. Elektrot tepkimelerinin bir dış güç kaynağı ile yürütülenleri de elektroliz sistemleridir. Pil olarak tanımlanan elektrokimyasal sistemlerde, anot metali kendiliğinden çözünerek, elektronların serbest kalmasını ve böylece metalin eksi (-) işaretli olmasını sağlar. Katot ise üzerinde indirgenme tepkimesinin kendiliğinden yürüdüğü elektrottur ve pozitif (+) potansiyele sahiptir. Anotta üretilen elektronlar, çalışan bir pil sisteminde dış devreden katoda geçerek indirgenme tepkimesini gerçekleştirir. Elektroliz sistemlerinde ise, dış güç kaynağı yardımıyla anottan çekilen elektronlar katoda pompalanır ve katotta indirgenme tepkimesine katılır. Katot, üzerine gönderilen elektronlar nedeniyle eksi (-) işaretlidir. Dış güç kaynağı yardımıyla anottan elektronların çekilebilmesi için, anodun güç kaynağının pozitif (+) kutbuna bağlanması gerekir. Yani işareti pozitifdir. Anottan elektronların çekilmesi ile anot metali üzerinde yükseltgenme tepkimesi gerçekleşir. Elektroliz hücresinde, katyonların gittiği kutup katot, anyonların gittiği kutup anot olarak adlandırılır. İşaretlemede elektroliz hücresi ile pil hücresindeki farklılık, anot ve katodun işlevini değiştirmez. Pil ya da elektroliz hücresi olduğu fark etmeksizin, anotta daima yükseltgenme, katotta daima indirgenme olur.

1.1.Pil ve Elektroliz Sistemlerin Termodinamiği

Elektrokimyasal tepkimelerde de kimyasal tepkimelerde olduğu gibi, tepkime entalpisi ve tepkime serbest enerjisi dikkate alınmalıdır. Elektrokimyasal tepkimelerde daima elektron alış-verişi olduğundan tepkimeleri elektron üreten (anodik) ve elektron tüketen (katodik) tepkimeler olarak ikiye ayırmak mümkündür. Bu nedenle her birini yarı tepkime olarak adlandırıp tepkime serbest enerjilerini ayrı ayrı incelemek gerekir. Her bir yarı tepkimenin enerji bilançosuna göre tepkimenin yürüyüp yürümeyeceği tahmin edilebilir. Bir tepkimenin kendiliğinden yürüyüp yürümeyeceği ΔG serbest enerjisinin büyüklüğüne bağlıdır. Kendiliğinden yürüyen bir tepkime için $\Delta G < 0$ olup bu tepkimeler pil tepkimeleridir. Elektroliz sistemleri için $\Delta G > 0$ olur.

1.2.Katodik Tepkimenin Termodinamiği

Katodik tepkimeler, katot üzerinde gerçekleşen her türden indirgenme tepkimeleri olabilir. Söz konusu olacak bir katodik tepkimenin olabilirliğini, termodinamik açıdan inceleyebilmek için tepkime ile ilgili bazı ön bilgilere gereksinim vardır. Her şeyden önce, bir tepkimeye katılan iyon ya da moleküllerin kimyasal potansiyelleri bilinmelidir. Bilindiği gibi tepkimelerin yürütücü kuvveti kimyasal potansiyel farkıdır. Tepkimeye girenlerin kimyasal potansiyelleri toplamı ürünlerin kimyasal potansiyelleri toplamından büyük olmadığı hallerde tepkime kendiliğinden olmaz. Bu durumlarda dışarıdan enerji desteği gereklidir. Bu destek elektrokimyasal tepkimeler için elektriksel potansiyel uygulanması ile sağlandığından, elektrokimyasal tepkimelere katılan bileşenler için, kimyasal potansiyele ek olarak elektriksel potansiyeli de içine alan yeni bir potansiyelin tanımlanması gerekir. Bu potansiyelin adı elektrokimyasal potansiyeldir. Yani, elektrokimyasal tepkimelerin yürüme olasılığı, elektrokimyasal potansiyel farklılığı ile belirlenir. Tepkenler ve ürünlerin elektrokimyasal potansiyelleri denk ise tepkime dengededir. Denge dışına çıkıldığında, elektrokimyasal potansiyellerin cebirsel toplamına göre, tepkime ya kendiliğinden ya da dış etki ile yürür. Tepkimenin yürüme olasılığı denge değerinden başlanarak irdelenir.

Tipik bir katodik tepkime olan hidrojen iyonlarının indirgenmesi, özellikle korozyon tepkimelerinde çok önemlidir. Bu nedenle hidrojen iyonunun hidrojen gazı ile dengede olduğu ve denge dışında indirgenme ya da yükseltgenmenin olması olasılıklarını bir örnek olarak ele alıp inceleyelim (Pourbaix, 1974; Erbil, 1985.).

1. Hidrojen iyonlarının indirgenmesiyle, hidrojen gazı çıkışı



Bu tepkimeyi karşılayan elektrot potansiyeli;

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \frac{RT}{2F} \ln P_{H_2} \quad (1.2.)$$

Hidrojen elektrot için $E_0 = 0,00$ V kabul edildiğinden;

$$E = -0,059 pH - \frac{RT}{2F} \ln P_{H_2} \quad (1.3.)$$

Şeklinde verilir.

Elektrokimyasal reaksiyon sırasında hidrojen gazı çıkışı oluyorsa gazın basıncı yaklaşık olarak atmosfer basıncı büyüklüğündedir ve son terim ihmal edilebilir. Bağntı 1.3' de görülen ilk terime göre, çözeltinin her pH değerinde hidrojen dengesini temsil eden bir potansiyel değeri vardır. Örneğin $pH = 0$ da bu potansiyel $0,00$ V iken, $pH = 10$ olduğu zaman potansiyelin değeri, $-0,59$ V olmaktadır. Bu denge potansiyelinden daha negatif potansiyellerde, 1.1. tepkimesinde gösterilen elektronların miktarı artırılmaktadır ve tepkime sağa yönlendirilerek hidrojen iyonlarının indirgenmesi gerçekleşir. Denge potansiyelinden daha pozitif potansiyellerde ise aynı tepkimedeki elektron miktarı azaltılmış olmaktadır ve tepkime sola yönlendirilir. Yani iyonların indirgenmesi gerçekleşmez. Ortamda hidrojen gazı varsa, gaz moleküllerinin yükseltgenmesi gerçekleşir. Böylece, dıştan uygulanan potansiyelin denge potansiyeline göre büyük ya da küçük olmasına göre tepkime sağa ya da sola yönlenecek ve denge bozulacaktır. Bunun anlamı tepkime kendiliğinden ya da dış etki ile yürüyecektir. Bu değerlendirme bir termodinamik öngörüdür. Gerçek koşullardaki olası farklılıkların ayrıca değerlendirilmesi gerekir.

2. Çözünmüş oksijenin indirgenmesi

Hidrojen iyonlarının indirgenmesine benzer bir başka örnek de elektrolit çözeltisinde çözünmüş olan oksijen gazının indirgenmesidir. Atmosfere açık koşullarda çözelti içinde daima çözünmüş oksijen bulunacağından, özellikle metallerin

korozyonunda katodik tepkimeye katılan başlıca maddelerden olduğu için, oksijen indirgenmesinin termodinamiğini de kısaca inceleyelim.

Sulu ortamda çözünmüş olan oksijen gazının indirgenmesi 1.4 tepkimesiyle gösterildiği şekilde yürür. İndirgenmenin, asitli (1.4) ya da nötr ortamda (1.6) olmasına bağlı olarak tepkime denklemi farklı olmakla birlikte, indirgenme miktarı oksijenin çözünürlüğü ile sınırlıdır.



Bu tepkimeye göre elektrot potansiyelini veren bağıntı aşağıdaki şekilde oluşturulabilir.

$$E = 1,23 - 0,059 \text{ pH} \frac{RT}{4F} \ln P_{\text{O}_2} \quad (1.5.)$$

1.5 bağıntısında, oksijen gazının basıncı, oluşturulacak bir elektrot için istenilen değerde tutulabilir. Ancak, çözünmüş oksijenin indirgendiği bir sistemde oksijen gazının basıncı yerine çözünmüş oksijenin çözeltideki derişimi alınır.

c) Nötral ve alkali çözeltilerde oksijenin indirgenmesi halinde aşağıdaki tepkime denklemi yazılabilir.



Bu tepkimeyi karşılayan elektrot potansiyeli de aşağıda verilen bağıntı yardımıyla hesaplanır.

$$E = E^0 - \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{\text{OH}^-}^4}{P_{\text{O}_2}} \quad (1.7.)$$

Görüldüğü gibi, oksijen indirgenmesinin asitli ya da nötr ve hatta bazik ortamda gerçekleşmesi durumlarında, indirgenecek oksijenin miktarı çözünürlüğü ile sınırlıdır.

Burada potansiyeli belirleyen parametre ortamdaki OH^- iyonlarının derişimidir ve bu değer şüphesiz pH ile ilişkilidir.

3.Ortamda bulunan daha soy bir metal iyonunun indirgenmesi de olasıdır. Ortamda bulunan ve korozyonu söz konusu olan metale göre daha soy bir potansiyele sahip iyonların metal yüzeyinde indirgenerek metalik hale geçmeleri ile de katodik tepkime sürebilir.

Metalin (+2) iyonu indirgenerek metalik hale geçmesine örnek olarak Cd^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının indirgenerek, sırası ile Cd ve Zn metallerinin oluşması gösterilebilir. Her

ikisi için de metali kısaca M, iyonu ise M^{+2} ile göstererek, indirgenme tepkimesini 1.8 tepkimesi ile göstermek olanaklıdır.



1.8 tepkimesinin gerçekleştiği elektrodun potansiyeli 1.9. bağıntısı ile belirlenebilir.

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{M^{+2}} \quad (1.9.)$$

Burada metallerin aktifliği, iyonik güç, aktiflik katsayısı gibi parametreler kullanılarak istenilen derişimdeki potansiyel veya istenilen potansiyeldeki derişimler belirlenmektedir.

4. Çözelti içinde bulunan daha yüksek değerklikli bir iyonun daha düşük bir değerkliğe indirgenmesi de olasıdır.



Bu tepkimenin yürüdüğü elektrodun potansiyeli de 1.11. bağıntısıyla hesaplanabilir.

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{M^{+3}}}{a_{M^{+2}}} \quad (1.11.)$$

Hidrojen iyonunun indirgenme tepkimesi için, potansiyelin dengeden sapmasına göre dengenin bozulmasına ilişkin yukarıda yapılan değerklendirmelerin benzerlerini diğer indirgenme tepkimeleri için de yapmak olanaklıdır. Gerçekte üzerinde durulan tepkimeler denge tepkimeleri olup, potansiyelin dengeden sapması ile indirgenme ya da yükseltgenme yönünde yönlenir. Katodik tepkime olarak adlandırılan ve yukarıda örneklenen tepkimeler, çoğu koşullarda indirgenme yönünde karşılaşılan tepkimeler olduğu için örnek olarak gösterilmiştir. Çoğu koşullarda karşımıza anodik bir tepkime olarak çıkan tepkimelerin de, denge potansiyelinden itibaren katodik yönde polarizlenmesi olanaklıdır.

1.3. Anodik Tepkimenin Termodinamiği

Anodik tepkime, anot yüzeyinde herhangi bir iyon ya da molekülün yükseltgenmesidir. Bunun için çözelti içinde bulunup anot yüzeyine gelen ve yükseltgenme tepkimesine katılan iyon ya da moleküllerin olması gerekir. Bu tür bileşenler yoksa metalin kendisi yükseltgenebilir. Çoğu teknik metaller bu yükseltgenme tepkimesini vermesine karşın,

Pt gibi soy metaller kolayca yükseltgenemez ve bu durumda suyun OH⁻ iyonları yükseltgenerek O₂ gazı oluşturur. Bir M metalinin yükseltgenme tepkimesi şematik olarak aşağıda gösterilmiştir.



Bu çözünme tepkimesinin gerçekleştiği yüzeyde, dengeyi temsil eden potansiyel 1.13 bağıntısı yardımıyla hesaplanabilir.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{+n}} \quad (1.13.)$$

Katodik ya da anodik tepkimelerin olabilirliği denge potansiyelinden sapma olduğu zaman ortaya çıkar. Her denge için, denge potansiyelinden daha pozitif potansiyellerde tepkime yükseltgenme yönüne yönelirken, daha negatif potansiyellerde indirgenme yönüne yönelir. Her dengeyi tek başına incelemek olanaklı değildir ve çoğu koşullarda en az iki farklı denge birlikte oluşur. Bu dengelerin potansiyelleri farklı olduğundan, ortak bir denge potansiyeli (karma potansiyel) oluşturmaya çalışırlar. İki ayrı denge farklı yönlerle yönelen karma potansiyele ulaştığından, anodik yönde (pozitif potansiyele) doğru yönelen tepkimede anodik olay yani yükseltgenme, diğerinde de katodik olay yani indirgenme gerçekleşir. Denge potansiyellerini, dengeye ait standart potansiyel ile iyonların ortamdaki derişimleri belirler. Örneğin, asitli bir ortama demir metali daldırılırsa, metalin denge potansiyeli ile hidrojen iyonu ile hidrojen gazı arasındaki denge bir araya geldiğinde demir yükseltgenirken, hidrojen iyonları indirgenir. Dengelere ait potansiyel değerleri yardımıyla tepkimelerin olabilirliğinin irdelenmesi bir termodinamik analizdir.

1.4.Aşırı Gerilim ve Ayrışma Gerilimi

Elektrokimyasal ve kimyasal olaylarda dengenin yönelmesine göre indirgenme veya yükseltgenme olur. Bu yönelmeye göre sol tarafa ya da sağ tarafa dengenin kayması olarak gerçekleşir. Bu yönelmenin oluşması, girenlerin ve ürünlerin derişimi, sıcaklık ve basınca (gazlarda) bağlıdır. Genel olarak, akım altındaki elektrodun potansiyelinin denge potansiyelinden sapmasına aşırı gerilim denir. Bu aşırı gerilim (η) simgesi ile gösterilir, ($\eta = E_i - E_d$). Aşırı gerilim; akım altında ölçülen herhangi bir potansiyelden denge potansiyeli çıkartılarak bulunur.

Katodun aşırı gerilimi η_k her zaman negatif, anodun aşırı gerilimi η_a ise her zaman pozitifdir. Aşırı geriliminin birçok nedeni vardır. En önemlileri; aktivasyon ya da yük transferi aşırı gerilimi, derişim (konsantrasyon) aşırı gerilimi, direnç polarizasyonu, reaksiyon aşırı gerilimi, kristal aşırı gerilimidir (Bockris, 1977; Üneri, 1978). Aktivasyon aşırı gerilimi ya da transfer aşırı gerilimi, potansiyeli belirleyen yüklü iyonların elektrot/elektrolit faz sınırında yük aktarımı için gerekli aktivasyon enerjisine karşılıktır. Bu aşırı gerilim genel olarak, “aktivasyon ya da transfer aşırı gerilimi”, η_A olarak adlandırılır. Çözeltinin neden olduğu aşırı gerilime “direnç aşırı gerilimi”, η_Ω denir. Çözeltinin direncinin büyük ya da devreden geçen akımın büyük olduğu, ya da elektrot yüzeyinde akım geçişini güçleştiren bir katman oluştuğu zaman direnç polarizasyonu önemli büyüklükte olabilir. Yük transferi olayına katılacak olan iyonun elektriksel çift tabaka/elektrolit sınırına gelmesi ya da bu sınırdan uzaklaşması yeterli değilse, bunu sağlamak için uygulanan aşırı gerilime “difüzyon aşırı gerilimi”, η_D denir. Difüzyon aşırı gerilimi, genellikle indirgenme olayları için önemlidir ve karıştırma ile azaltılabilir. Elektrot yüzeyinde ayrılan maddenin belirli bir örgüye uyumu, ya da belirli bir örgünün bozulması sırasındaki tutuklukların neden olduğu aşırı gerilime “kristal aşırı gerilimi”, η_k denir. Metallerin tek başına çöktürülmesinde aynı tür metalin kullanılması ile kristal aşırı gerilimi önemli ölçüde azaltılabilmesine karşın, farklı metallerin birlikte çöktürülmesinde kristal aşırı gerilimi çok daha önemlidir. Elektrokimyasal tepkime dışındaki kimyasal tepkimelerin neden olduğu aşırı gerilime ise “reaksiyon aşırı gerilimi”, η_r denir. Toplam aşırı gerilimde bütün bu aşırı gerilimlerin toplanması ile elde edilir (Üneri, 1998);

$$\eta = \eta_a + \eta_d + \eta_r + \eta_k + \eta_\Omega \quad (1.14.)$$

Aşırı geriliminin nelere bağlı olduğu aşağıda kısaca özetlenmiştir. Bunlar,

- Metal
- Elektrolit türü
- Elektrolit derişimi
- Metal ve elektrolit içerisindeki katkı maddeleri
- Uygulanan akım yoğunluğu
- Sıcaklık v.b.

Yukarıda özetlenen aşırı gerilimler, pil ya da elektroliz sistemlerinin hepsi için geçerlidir ve akım altındaki elektrotlara uygulanması gereken (elektroliz sistemleri) aşırı

potansiyeli, ya da pillerden akım alınması sırasındaki kayıp enerjiyi temsil eder. Elektroliz sistemlerinde, elektrotların tersinir potansiyellerinden belirlenen ayrışma gerilimi, tersinir ayrışma gerilimidir. Yani, elektroliz sisteminde elektrotlarda yürümesi beklenen tepkimelerin, yürümesini sağlayacak minimum potansiyeli temsil eder. Ancak, yukarıda belirtilen aşırı gerilimler nedeniyle, tersinir ayrışma gerilimi altındaki bir sistemde ayrışma gerçekleşemez. Aşırı gerilimlerin toplamı kadar daha fazla potansiyelin uygulanması gerekir. Tersinir ayrışma gerilimi ile aşırı gerilimlerin toplamına eşit bir potansiyel elektrotlar arasına uygulandığında, elektrotlar arasından akım geçmeye başlar. Elektrolit içerisinde sürekli bir ayrışmayı sağlamak üzere iki elektrot arasına uygulanması gereken bu minimum potansiyele “ayrışma gerilimi” denir. Tersinir ayrışma gerilimi ($E_{tr,ag}$) kuramsal olarak hesaplanabilir. Ancak, gerçek ayrışma geriliminin (E_{ag}) deneysel olarak ölçülmesi gerekir. Aşırı gerilim (η), yukarıda da ayrıntılı olarak açıklandığı gibi, akım altındaki sistemin potansiyeli ile tersinir potansiyel arasındaki farka eşit olmasına karşın, akım altındaki sistemin kapsamı çok geniş olduğundan, elektroliz sistemleri için aşırı gerilim, deneysel olarak belirlenen ayrışma gerilimi ile tersinir ayrışma geriliminin arasındaki farka eşittir, ($\eta = E_{ag} - E_{tr,ag}$).

1.4.1. Ayrışma Geriliminin Hesaplanması

Elektroliz sisteminde, elektrotlardaki tepkimelere göre bir pil kurulacak olursa, bu pilin E.M.K. (Elektro Motor Kuvvet) i, yani tersinir pil potansiyeli, $E_{tr,pil} = E_{katot} - E_{anot}$ olur. Elektroliz için tersinir ayrışma gerilimi ($E_{tr,ag}$) olarak, buna eşit ama ters işaretli değeri alınır.

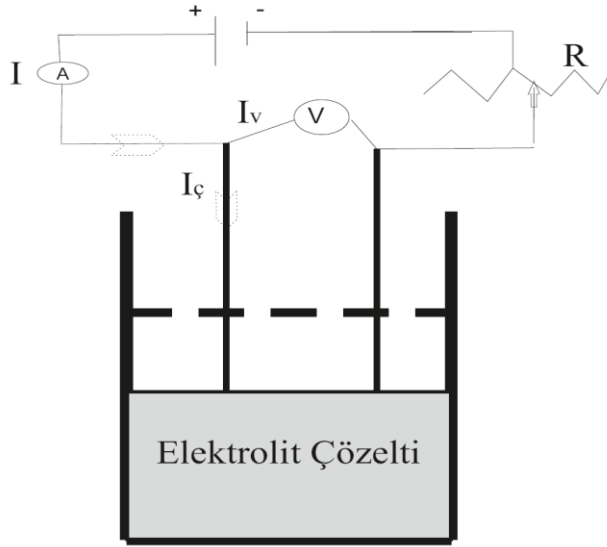
$$E_{tr,ag} = E_{anot} - E_{katot}$$

Tersinir ayrışma gerilimden çok az büyük bir gerilim uygulandığı zaman madde ayrışmalıdır. Oysa uygulamada bu hale sık rastlanmaz. Çoğu kez hesaplanan ayrışma geriliminden daha büyük gerilimler uygulamak gerekir. Daha önce de sözü edildiği gibi bu fazladan uygulanan gerilime aşırı gerilim (η) denir. Her iyonun ayrışması için farklı aşırı gerilim gerektiği gibi, aynı cins bir iyonun ayrışması için gerekli aşırı gerilim elektrot maddesine göre değişir. Buradan elde edilen $E_{tr,ag}$, teorik ayrışma gerilimi olup, anot ve katotta hiç aşırı gerilim olmadığı kabulüne dayanır. Gözlenen aşırı gerilimlerin daha iyi anlaşılabilmesi için tersinir ayrışma gerilimlerinin bilinmesi

gerekir. Elektroliz ürünleri, elektrolit konsantrasyonu ve yürüyen tepkimeler (yükseltgenme ve indirgenme) bilinirse, tersinir ayrışma gerilimi hesaplanabilir. Deneysel ayrışma geriliminin değeri tersinir pil potansiyelinden aşırı gerilim kadar daha fazladır (Sarıkaya, 1997).

1.4.2. Ayrışma Geriliminin Ölçülmesi

Hesaplanan tersinir ayrışma gerilimlerinde metallerin çöktürülmesi mümkün olmadığından, çökme işleminin gerçekleştirilebileceği potansiyelin (ayrışma gerilimi) deneysel olarak belirlenmesi gerekir. Belirlenecek bu değer tersinir ayrışma gerilimi ile aşırı gerilimlerin toplamına eşittir. Ölçülen ayrışma gerilimi ile hesaplanan tersinir ayrışma gerilimi arasındaki farktan aşırı gerilim bulunur. Ayrışma geriliminin (E_{ag}) ölçülmesi için bir elektroliz devresi kurularak, elektrotlar arasına değişen büyüklüklerde potansiyel uygulanır ve uygulanan potansiyele karşı geçen akım ölçülür. Sürekli bir akım geçişinin başladığı potansiyel ayrışma gerilimidir. Sözü edilen elektroliz devresi Şekil 1.1.' de şematik olarak gösterilmiştir. Çizelge 4.3.' te iki metalin birlikte çöktüğü koşullarda tersinir ayrışma gerilimi hesaplanamadığı için doğrudan ölçümlerin değerleri verilmiştir. İki metalin birlikte çöktürülmesi söz konusu olduğunda, Ayrışma gerilimlerinin birbirine yakın olması gerektiğinden ölçülen ayrışma gerilimlerinin kıyaslaması yapılmış ve iki metalin ayrışma gerilimi birbirine yakın olan ortamlarda birlikte çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Seçilen ortamlar ve ayrışma gerilimleri çizelge 4.4. üzerinde yıldızlı olarak işaretlenmiştir ve açıklaması çizelge altında verilmiştir.



Şekil.1.1.Ayrışma Geriliminin Ölçüldüğü Elektroliz Devresi

$I_{\text{ç}}$:Çözeltiden geçen akım.

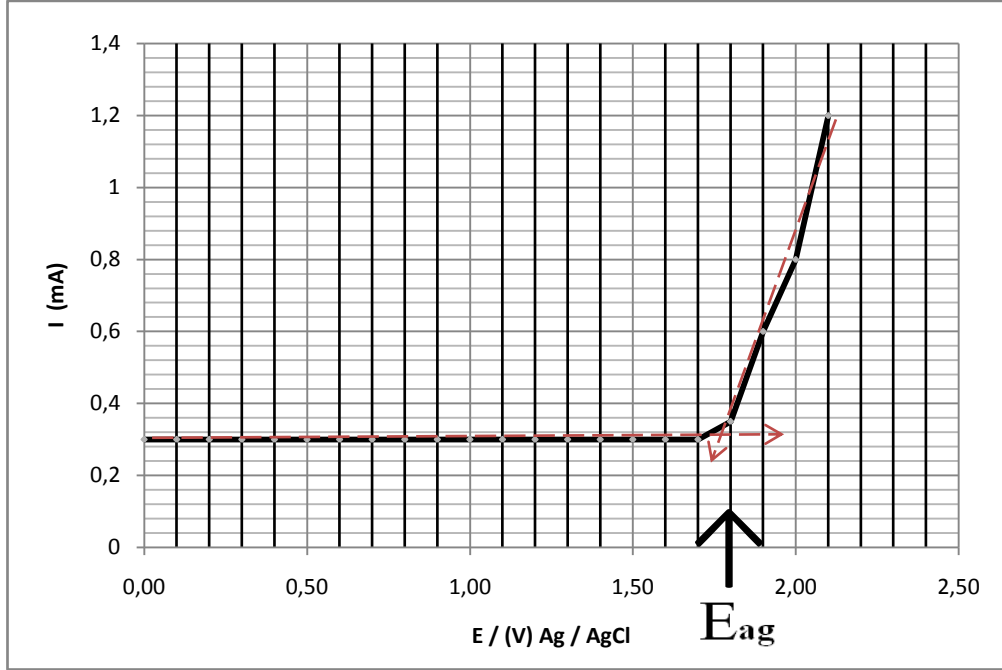
I_v :Voltmetreden okunan akım.

Ayrışma geriliminin ölçülmesi için, anot ve katot arasına dışarıdan bir gerilim uygulanır. Uygulanan gerilime karşı devreden geçen akım ölçülür. Ayrışma gerilimi deneysel olarak Şekil 1.1. 'de verilen düzenek yardımıyla belirlenebilir. Elektroliz devresine bir dış potansiyel uygulandıktan sonra elektrotlar arasındaki potansiyel fark ölçülür. Potansiyelin artırılması ile birlikte ölçülen akım değerleri Şekil 1.3. de görülen biçimde grafiğe geçirilir. Ayrışma geriliminin ölçülmesi deneyleri Mustafa Kemal Üniversitesi (M.K.Ü.) Fizikokimya Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır. Bu amaçla Şekil 1.2. de görülen güç kaynağından yararlanılmıştır.



Şekil.1.2.Güç Kaynağı

Şekil 1.3. de örnek olarak verilen eğri incelendiğinde; 0 – 1,7 V potansiyel aralığında uygulanan potansiyele karşı önemli bir akımın geçmediği görülmektedir. Bu potansiyel aralığında, ölçüm duyarlılığının dışında bir miktar akım geçer. Bu akım elektrot yüzeyinde bir ayrışmanın başladığını göstermekle birlikte, yüzeyden sürekli bir akım geçişini sağlayacak dönüşüm olmadığından geçen akım çok küçüktür ve bu akım “artık akım” olarak adlandırılır. Örneğin suyun elektrolizi ele alınacak olursa, artık akımın geçtiği potansiyel aralığında yüzeyde oluşan gazın basıncı dış basınca ulaşmamış olduğundan gaz çıkışı olamaz ve bu nedenle yüzey boşalmayacağından yeni gaz oluşumu gerçekleşemez. Uygulanan potansiyel arttırıldıkça yüzeydeki dönüşüm hızlanır ve ölçülebilen bir akım geçmeye başlar. Akım artışının başladığı potansiyel, “ayrışma gerilimi” olarak adlandırılır. Bu değer belirlenmesi için artık akım bölgesindeki deneysel eğri ile akım artışının olduğu bölgedeki eğrinin, doğrusal ekstrapolasyonu yapılır ve kesişme noktası, ya da akım artışının olduğu bölgedeki eğrinin doğrusal ekstrapolasyon sonucu potansiyel eksenini kestiği noktayı karşılayan potansiyel ayrışma gerilimidir. Çoğunlukla, tanımlanan bu son iki değer ortalaması ayrışma gerilimi olarak kabul edilir.



Şekil.1.3. Ayrışma geriliminin deneysel olarak belirlenmesi

Kuramsal ayrışma gerilimi ($E_{tr,ag}$) ile ölçülen ayrışma gerilimi (E_{ag}) arasında aşağıdaki bağıntı vardır:

$$E_{ag} = E_{tr,ag} + \eta_a + \eta_k \quad (1.15.)$$

Gerçek ayrışma gerilimi, tersinir ayrışma gerilimi ile anot ve katot aşırı gerilimlerinin toplamına eşittir.

1.5.Elektrolitik Metal Kaplama ve Elektro biriktirmenin Temelleri

Elektrolitik metal kaplama, metalik bir malzeme yüzeyinde elektrokimyasal metotlarla metalik film oluşturulmasıdır. Elektrolitik kaplama ile elde edilen yüzeylerin üstün özellikleri (dayanım, estetik, vb.) nedeniyle geniş kullanım alanı bulmaktadır. Bir metal yüzeyinin elektrolitik olarak kaplanmasında, yüzeyi kaplanacak olan elektrot uygun bir elektrolite daldırılır ve katot olarak kullanılır. Anot ise çoğunlukla çöken metaldir (kaplama cinsine göre çinko, bakır, nikel vb.) ve yüksek saflıkta (% 99,98) olmalıdır. Anot olarak Pt gibi soy bir metalin kullanılması da olanaklıdır. Bu sisteme doğru akım uygulanır, uygulama süresine bağlı olarak kaplamanın kalınlığı değişmektedir. Kaplamanın metal yüzeyine sıkıca tutunabilmesi için yüzeyinin temiz olması, herhangi

bir film veya oksit tabakası içermemesi gerekmektedir. Bazı parametreleri değiştirerek kaplama kalitesi arttırılabilir. Bunlar:

a) Akım Yoğunluğu: Akım yoğunluğunun artması kristallerin oluşum hızını arttırır ve ince taneli kristaller oluşur. Fakat belirli bir noktadan sonra, katot yüzeyinde deşarj olan metal iyonları çözelti içinden gelenlerle yeterince karşılanamaz ve katotta bir fakirleşme meydana gelir, bunun sonucunda homojen olmayan, siyah ve süngerimsi bir kaplama oluşur.

b) Konsantrasyon ve Karıştırma: Düşük konsantrasyonda ince taneli, yüksek konsantrasyonda ise daha iri taneli kristaller oluşur. Katot bölgesindeki yerel fakirleşmeyi ortadan kaldırmak için elektrolitin veya katodun hareket ettirilmesi yararlıdır.

c) Sıcaklık: Sıcaklığın iki farklı etkisi vardır. Düşük sıcaklıklarda difüzyonu artırarak küçük kristallerin, yüksek sıcaklıklarda katot polarizasyonunu azaltarak iri kristallerin oluşumu sağlanacaktır.

d) Elektrolit: Elektrolit genellikle kaplanacak metalin tuzlarını içeren sulu çözeltidir. Bu nedenle suda çözünürlüğü çok olan tuzlar kullanılmalıdır. Genelde kompleks tuzlarla elde edilen kaplamalar normal tuzlarla elde edilenlerden daha üstündür. Banyoya ilave edilen iletkenlik ve parlaklık katkı maddelerinin miktarları ve ilave ediliş sıraları da çok önemlidir.

e) pH'nın etkisi: Elektrolitler, asidik (nikel, bakır, çinko kaplama banyoları) ya da alkali ve alkali siyanür yapılarında (siyanürlü çinko, kadmiyum, altın, gümüş vb.) hazırlanırlar. Kaplamanın gerekli pH değerinin altında veya üstünde olması kaplama kalitesini bozar.

f) Kaplama Gücü: Düzgün yüzeyli olmayan, şekillendirilmiş bir malzeme yüzeyinde oldukça düzgün bir kaplamanın elde edilmesi için çözeltinin gösterdiği özelliğe kaplama gücü denir. Düzgün olmayan yüzeyli bir parçanın anoda yakın kısımları daha kalın bir tabaka ile kaplanır. Çünkü ohm kanuna göre yakın noktalar arasındaki direnç değerleri daha azdır. Bu etkiyi diğer kaplama etkenleri ile ortadan kaldırabilen kaplamalara iyi kaplama güçlü denir. İletkenliği yüksek çözeltilerde görülen bir özelliktir (Berkem, 1993).

Her bir metal iyonunun çözeltideki konsantrasyonuna bağlı olan bir indirgenme potansiyeli vardır. Aktivliğin bir mol L^{-1} olduğu zaman bu elektrot potansiyeli ' standart

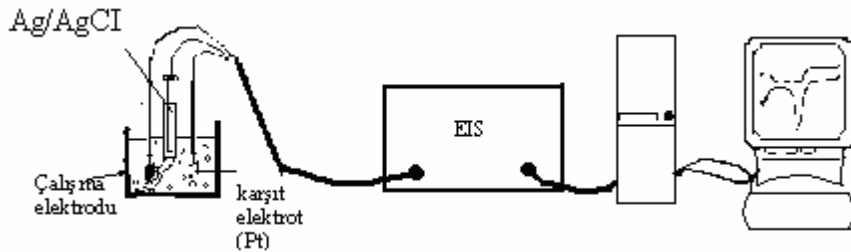
elektrot potansiyeli (SEP)' olarak adlandırılır. Elektrot potansiyellerinin ölçülmesi için, bir elektrodu standart hidrojen elektrot olan uygun bir pil tasarlanır ve pilin potansiyeli potansiyometre yardımıyla ölçülür. Ölçülen pil potansiyelinin çözelti derişimi ile değişiminden yararlanılarak, standart potansiyeller belirlenir. Uluslararası kabul edilen referans elektrot standart hidrojen elektrot (SHE) tur. Bu aynı zamanda normal hidrojen elektrot (NHE) olarak da bilinir. Bu elektrotun potansiyeli sıfır olarak tanımlanır. Rutin deneyler sırasında NHE' nin kullanımı pratik olmadığından referans elektrot olarak daha ziyade doymuş kalomel elektrot (SCE) ya da Ag/AgCl (KCl) gibi elektrotlar kullanılır. Bu elektrotların potansiyelleri NHE' ye göre, sırasıyla 0,242 V ve 0,222V tur. Bazı metallerin, standart hidrojen elektroda göre belirlenen standart elektrot potansiyelleri (SEP) çizelge 1.1.'de verilmiştir. Bir metalin standart elektrot potansiyeli ne kadar pozitif ise o metal o kadar soydur. Buna göre (çizelge 1.1.)'den Cu' ın, Ni ve Zn' dan daha soy olduğu, oysa Ag' den daha az soy olduğu anlaşılmaktadır. Zn ise tabloya göre en aktif olan metaldir (DiBari A.G, 1999).

Çizelge 1.1. Bazı metallerin 25 °C de sulu çözeltideki standart elektrot potansiyelleri

<u>Reaksiyon</u>	<u>NHE' ye göre SEP (V)</u>
$Ag^+ + e \leftrightarrow Ag$	0,800
$Co^{2+} + 2e \leftrightarrow Co$	-0,280
$Cu^{2+} + 2e \leftrightarrow Cu$	0,340
$Fe^{2+} + 2e \leftrightarrow Fe$	-0,409
$Ni^{2+} + 2e \leftrightarrow Ni$	-0,230
$Zn^{2+} + 2e \leftrightarrow Zn$	-0,763
$2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2$	0,000
$Au^+ + e \leftrightarrow Au$	1,680
$Pt^+ + e \leftrightarrow Pt$	1,200
$Hg_2Cl_2 + 2e \leftrightarrow 2Hg + 2Cl^- (SCE)$	0,242

Birden fazla metal iyonlarını içeren çözeltilerde, Ag ve Cu gibi daha soy olan metallerin iyonları Ni ve Zn gibi daha az soy olan metallerinkine kıyasla daha kolay indirgenir. Bunun anlamı, bir çözeltide indirgenebilecek birden fazla iyon varsa, uygulanan belirli bir potansiyelde iyonlardan daha soy olanlar daha fazla ayrışır. Bu nedenle daha soy metallerin çözeltilerdeki konsantrasyonları daha az olsa bile, filmdeki miktarları, daha az soy metallerinkinden daha fazla olabilir. Bununla birlikte demir (Fe) grubu metallerinden bir veya daha fazlasını içeren çözeltilerde, genellikle anormal ortak-biriktirme gözlenir, yani daha az soy metal daha fazla birikebilir, (Brenner 1963).

Bu olay, Fe-Ni, Ni-Co, Ni-Zn, Co-Zn gibi çeşitli alaşım sistemlerinin biriktirilmesinde görülebilir. Örneğin Fe ve Ni metallerinin biriktirmelerinde, Ni, Fe' den daha soy olduğundan tercihen Fe' e kıyasla daha fazla depozit olması beklenir. Oysa tam tersi bir davranış gözlenir; yani filmdeki Ni' nin Fe' ye oranı çözeltidekinden çok daha düşük olabilir. Bunun nedeni her iyon için ayrışma aşırı geriliminin farklı olmasıdır. Üç elektrot tekniği ile yapılan bir metal biriktirme işleminin gerçekleştirildiği deneysel düzenek şematik olarak Şekil 1.4. de gösterilmiştir.



Şekil.1.4.Üç elektrotlu elektrokimyasal biriktirme sisteminin şematik diyagramı
(Altunbaş, 2007)

1.5.1. Metallerin Elektrokimyasal Yoldan Biriktirilmesi

Metallerin elektrokimyasal yoldan sulu çözeltilerinden biriktirilmesi, genel olarak metallerin cevherlerinden kazanılması, safsızlıklardan arıtılması ya da değişik amaçlı yüzey kaplama işlemleri için uygulanır. Yüzey kaplama işlemleri de bazen dekoratif amaçlı olmasına karşın, bazen de korozyona karşı koruma amaçlı olabilir. Bazı katalitik yüzeylerin, katalitik etkisini artırmak amacıyla da kaplamalar yapılmaktadır. Metaller

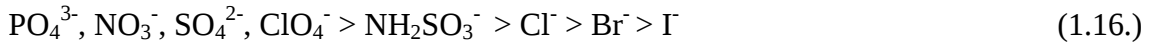
genelde elektrolitik olarak metalin yaygın bulunan, sülfatlar, klorürler, nitratlar gibi, tuzlarının sulu çözeltilerinden biriktirilir.

Çoğu zaman ortama metal ile kompleks yapıcı bir ligand ilave edilerek metalik kaplamalar yapılır. Kompleks iyonun yükü, metalin yükünden farklıdır ve biriktirme potansiyelinin değişmesini sağlayabilir. Kristallenme esnasında yüzeyde aşırı miktarda metal varlığı metalin kristallenmeden toz halinde birikmesine sebep olacağından, ligand ilavesi denge reaksiyonu ile ortama az miktarda iyon salınımına ve biriken maddenin tanecik büyüklüğünün azalmasına neden olur. Bu sayede daha düzgün kaplamalar elde edilebilir. Kompleks oluşumuyla metalin indirgenme potansiyeli Nernst Eşitliği'ne bağlı olarak, negatif yönde artar.

Metallerin sulu çözeltilerinden elektrokimyasal olarak biriktirilmesi için gerekli olan potansiyel miktarı, verilen şartlar altındaki metalin denge potansiyelinden her zaman için katodik olarak daha yüksektir.

Katodik metal biriktirme kinetiğinin incelenmesi oldukça karmaşık bir konudur. Katot yüzeyi elektroliz esnasında meydana gelen metal birikmesi sonucunda sürekli olarak değişmektedir. Birikimin oluşması ve büyümesi metalin doğasına ve elektroliz şartlarına bağlıdır. Yüzeyde meydana gelen birikimin geometrik şekli de yine metale ve uygulanan akımın büyüklüğüne bağlıdır. Kaplama çözeltisi içinde bulunan yüzey aktif bileşikler ve çözünmüş oksijen gibi oksitleyici safsızlıklar da metal birikimini etkilemektedir. pH özellikle hidrojen açığa çıkan potansiyellerde önem kazanır ve buna bağlı olarak gaz çıkışı, kaplamanın tek düzelikliğini olumsuz yönde etkiler. Bunu önlemek için ortama ilave edilen alkali, ortamı aşırı bazik yaptığı takdirde metal oksitleri oluşur ve yine bu durum uygun kaplamaların oluşmasını önler. Yukarıda bahsedilen zorluklara rağmen elektrokimyasal yoldan metal kaplama işlemi, daldırma usulüyle veya pirolitik yoldan yapılan kaplamalara göre avantajlara sahiptir. Öncelikle elektrokimyasal kaplamada, kaplama materyalinin yüzeyinin her noktası için potansiyel eşit derecede dağılır ve kimyasal yoldan kaplamalara göre daha tekdüze filmler elde edilmesine olanak sağlar. Uygulanan potansiyel veya geçen akım ile biriktirme zamanı kontrol edilerek istenilen kalınlıkta film kaplanabilir. Farklı metal tuzları ve kompleksleştiriciler varlığında alaşım kaplamaları yapmak da mümkündür (Mizushima, 2005).

Sonuç olarak, kaplama şartları değiştirilerek, elektrokimyasal yoldan kaplamaların bileşimini, kristal yapısını ve kalınlığını kontrol etmek mümkün ancak bu şartların tespiti oldukça zordur. Metal tuzları kullanılarak yapılan elektrokimyasal biriktirmelerde tuz anyonunun doğası da metal birikmesini etkiler. Oluşan birikimin ve aşırı gerilimin üzerine anyon etkisi tüm metal kaplamaları için geçerlidir ancak yüksek polarizasyon göstermeyen metaller için bu durum özellikle önem arz eder. Genellikle aşağıdaki anyon sırasında aşırı gerilim düşer:



Anyonların birikme üzerine etkisi metal üzerindeki kristalografik etkilerine bağlıdır. Örneğin, perklorat çözeltisiyle sülfamin çözeltisi karşılaştırıldığında kristal yapısı “111” den “110” a kaydığından aşırı gerilim de düşer. Çözelti içerisinde farklı katyonların varlığı metalik iyonların üzerindeki yükü nötralleştirdiğinden metal aşırı gerilimini artırır. Sulu çözeltilerdeki farklı katyonlar genelde hidrojen iyonlarıdır. Genel bir kural olarak metal aşırı gerilimi hidrojen iyonu konsantrasyonunun artmasından ileri gelir.

Eser miktarda moleküler veya iyonik maddelerin biriktirme ortamına ilavesi metalin elektrokimyasal olarak birikimi rotasını değiştirmenin en etkili yoludur.

Metallerin birlikte depolanması çok karmaşık bir işlemdir. Bunun için iki koşul gereklidir:

- En az bir metal diğerlerinden bağımsız olarak depolanabilmelidir.
- Farklı elementlerin denge potansiyelleri birbirlerine yeterince yakın olmalıdır. Veya çözeltiye uygun bir reaktif eklemek suretiyle yaklaştırılmalıdır.

Sırasıyla m ve n elektronlarını alarak indirgenen M ve N metallerini göz önüne alalım.

Bu durumda, denge potansiyelleri şöyle yazılır:

$$E_m = E_M^0 + \frac{RT}{mF} \ln \left(\frac{a_{M^{m+}}}{a_M} \right) \quad (1.17.)$$

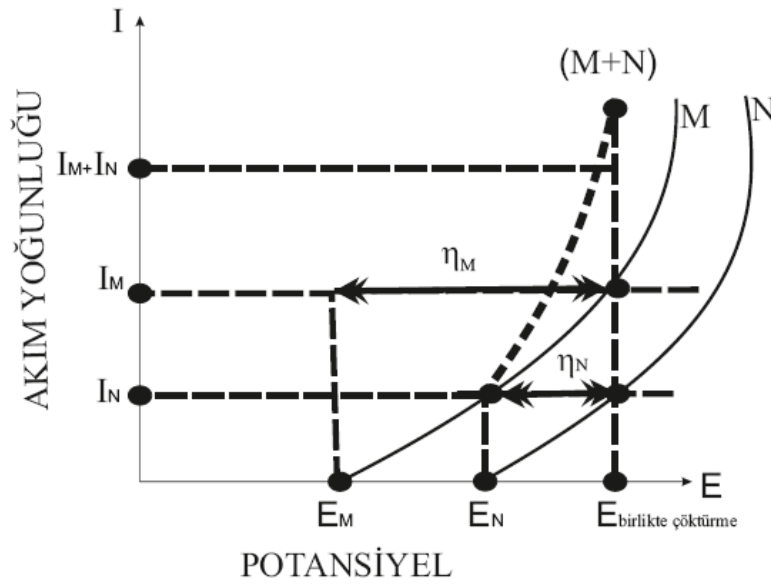
$$E_N = E_N^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{N^{n+}}}{a_N} \right) \quad (1.18.)$$

M ve N metallerinin birlikte depolanması için bunların katotta aynı anda indirgenmeleri, çözeltide iyonik halde bulunmaları ve elektroliz sırasında aynı deşarj potansiyeline sahip olmaları gerekir.

M ve N metallerinin birlikte depolanma koşulu için şöyle bir eşitlik yazılabilir:

$$E_M^0 + \frac{RT}{mF} \ln \left(\frac{a_{M^{m+}}}{a_M} \right) + \eta_M = E_N^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{N^{n+}}}{a_N} \right) + \eta_N \quad (1.19.)$$

İki metalin aynı anda depolanması için, iki denge potansiyelinden daha negatif bir potansiyelde, elektrodun polarize edilmesi gerekir. Şekil. 1.5.' de M ve N metallerinin ve bunların birlikte çöktürüldüğü polarizasyon eğrileri şematik olarak gösterilmiştir. M elementi, (I_M akım yoğunluğunda) η_M 'in fonksiyonu olan bir hızda ve N' de (I_N akım yoğunluğunda) η_N 'in fonksiyonu olan bir hızda depolanır. Toplam akım $I_M + I_N$ olur ve oluşan birikintinin bileşimi bu büyüklüklerin oranıyla belirlenir. İdeal durumda I_M ve I_N her elementin tek tek depolanması sırasında ayrı ayrı ölçeceğimiz akım yoğunluklarına eşdeğer olur.



Şekil.1.5. M ve N metallerinin ve Kaplamanın polarizasyon eğrisi (BRENNER)

Brenner, metallerin elektrokimyasal yollarla depolanması üzerine geniş araştırmalar yapmıştır ve akımları toplamının çok nadir gözlenen, ideal bir durum olduğunu göstermiştir. Birlikte depolanma sırasında katot çözelti ara yüzeyindeki metalik iyonların konsantrasyonları, metallerin tek tek depolanması sırasındaki konsantrasyonlarından oldukça farklıdır. Bu toplanabilirlik az olasıdır.

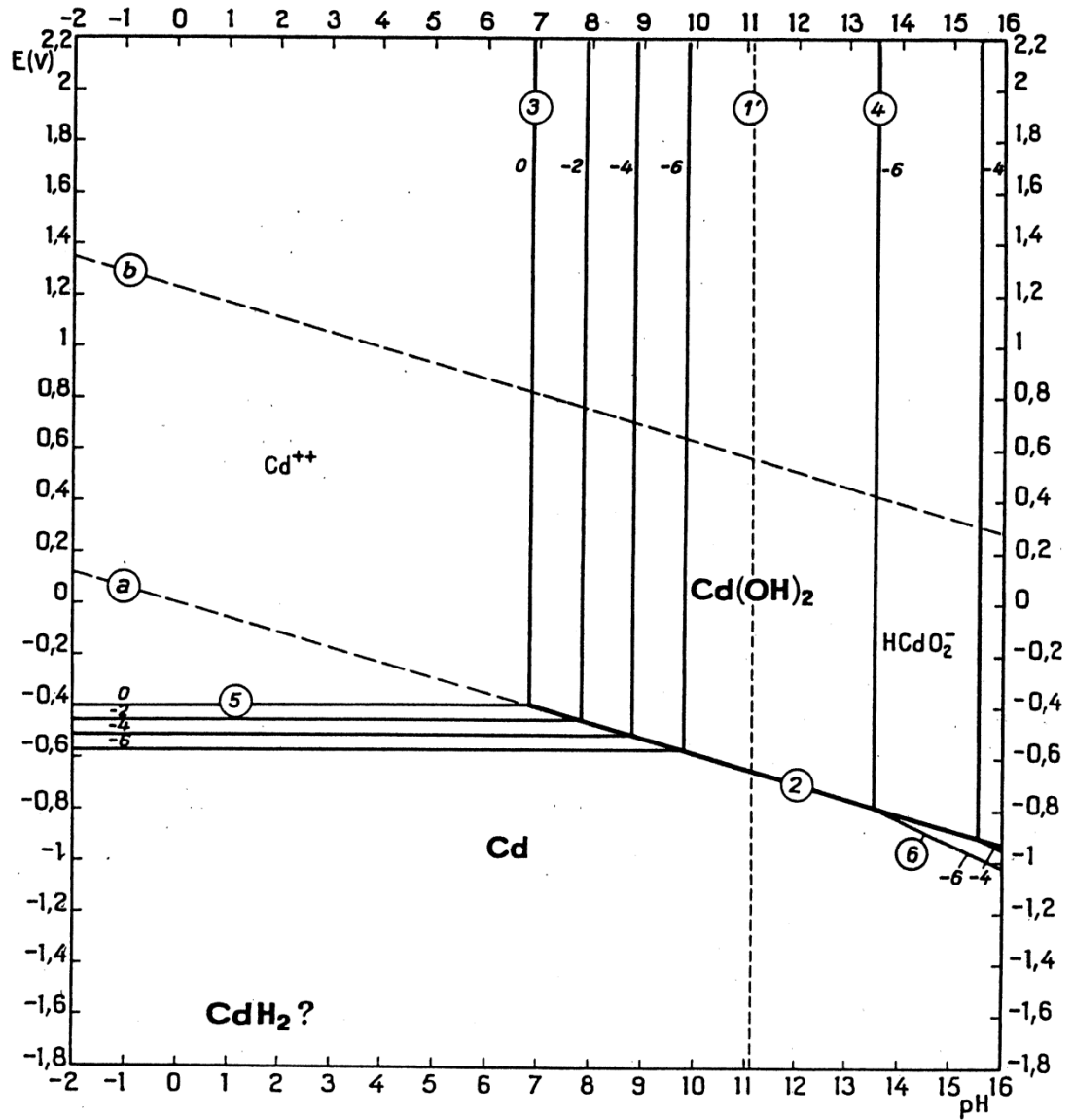
Çünkü: Birlikte depolanma sırasında katot yüzeyinin yapısı basit elementlerin tek tek depolanması sırasındaki yüzeyden farklıdır. Gorbunova, 1966. Yılındaki çalışmasında kaplamadaki M ve N metalleri arasındaki etkileşimin, bileşenlerin depo potansiyellerini birbirine yaklaştırdığını göstermiştir. Bu olay kaplamanın oluşum serbest enerjisi ile ilişkilidir.

1.2.2. Kompleksleyici maddelerin kullanımı

Birlikte depolanma sırasında, metallerin normal potansiyelleri birbirlerinden çok farklı olduğu zaman, daha soy olan metal iyonlarının derişimini ayarlayarak, veya kompleks yapıcı bir reaktiften yararlanarak en soy metalin indirgenme hızını yavaşlatarak, bunların depolanma potansiyellerini birbirine yaklaştıracabiliriz. Derişimdeki yüz birimlik bir azalma iki değerli iyonlar için denge potansiyelinde 58 mV' luk bir değışme meydana getirir. Tuz komplekslerinden yararlanmayı içeren daha ilginç bir yöntem: Metallerin denge potansiyelleri genel olarak, hızla negatif değerlere doğru kayar ve akım – potansiyel eğrisinin eğimi çok azalır. Bu da, belli potansiyel aralığında eğrilerin kesişmesini sağlar. Kompleks iyonların banyosundan genellikle ince tanecikli depolar elde edilir. Buna karşılık, kompleksleyicinin etkisiyle depolanmış filmler bazı şartlarda kırılabilirler.

1.6.Kadmiyum ve Çinko' nun Pourbaix Diyagramları

Kadmiyum için Pourbaix tarafından oluşturulan 25 °C de, Kadmiyum-su sisteminde yürüyebilecek reaksiyonlar ve bunların denge koşullarındaki potansiyel-pH ilişkileri Şekil. 1.6'da verilmiştir (Pourbaix, 1974).



Şekil.1.6. Kadmiyumun Pourbaix Diyagramı

İlk kez M. Pourbaix tarafından çizilen Pourbaix diyagramları ortamda olası birçok tepkimeyi bir arada görmemize yardımcı olan diyagramlardır. Pourbaix, diyagramlarında elektrokimyasal termodinamikten yararlanmıştır. Yani kimyasal termodinamik hesaplarında kullanılan basınç, p ve derişime, c, ek olarak elektrot potansiyeli, e, ya da elektromotor kuvvetten E den yararlanmaktadır (Üneri, 1998). Pourbaix, Nernst bağıntısını kullanarak, elektrokimyasal tepkimeler için potansiyel ve pH arasındaki ilişkiyi belirlemiştir. Birçok elementin 25 °C sıcaklığı için çizilen bu diyagramlarda söz konusu korozyon olayında ortamın pH'ı elektrot potansiyeline karşı grafiğe geçirilmiştir.

Şekil. 1.6.'dan kolayca görülebileceği gibi potansiyelin (E) pH ile değişimini gösteren çizgiseldir. Doğruların eğimi -0,059'dır ve diyagramda paralel iki doğru elde edilir. Şekil. 1.6. da (a) hidrojenin (b) de oksijenin indirgenme tepkimeleri için E-pH değişimleridir.

Ortamda bulunması muhtemel katı maddeler $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ve CdH_2 ve Cd iken çözünebilen maddeler ise Cd^{+2} , HCdO_2^- dır.

Yeterince bazik olmayan çözeltilerinin varlığında (yaklaşık $\text{pH} < 7$) kadmiyum iyonlar halinde çözeltiliye geçer yani Cd^{+2} iyonu olarak çözünerek korozyona uğrar (korozyon bölgesi) (Pourbaix, 1974).



$$\log \frac{[\text{HCdO}_2^-]}{[\text{Cd}^{+2}]} = -33,34 + 3\text{pH} \quad (1.21.)$$



$$\text{a. } E^0 = 0,05 - 0,0591\text{pH} \quad (1.23.)$$

$$\text{b. } E^0 = 0,23 - 0,0591\text{pH} \quad (1.24.)$$

$$\text{c. } E^0 = 0,063 - 0,0591\text{pH} \quad (1.25.)$$



$$\text{a. } \log[\text{HCdO}_2^-] = -19,54 + \text{pH} \quad (1.27.)$$

$$\text{b. } \log[\text{HCdO}_2^-] = -18,96 + \text{pH} \quad (1.28.)$$

$$\text{c. } \log[\text{HCdO}_2^-] = -17,59 + \text{pH} \quad (1.29.)$$



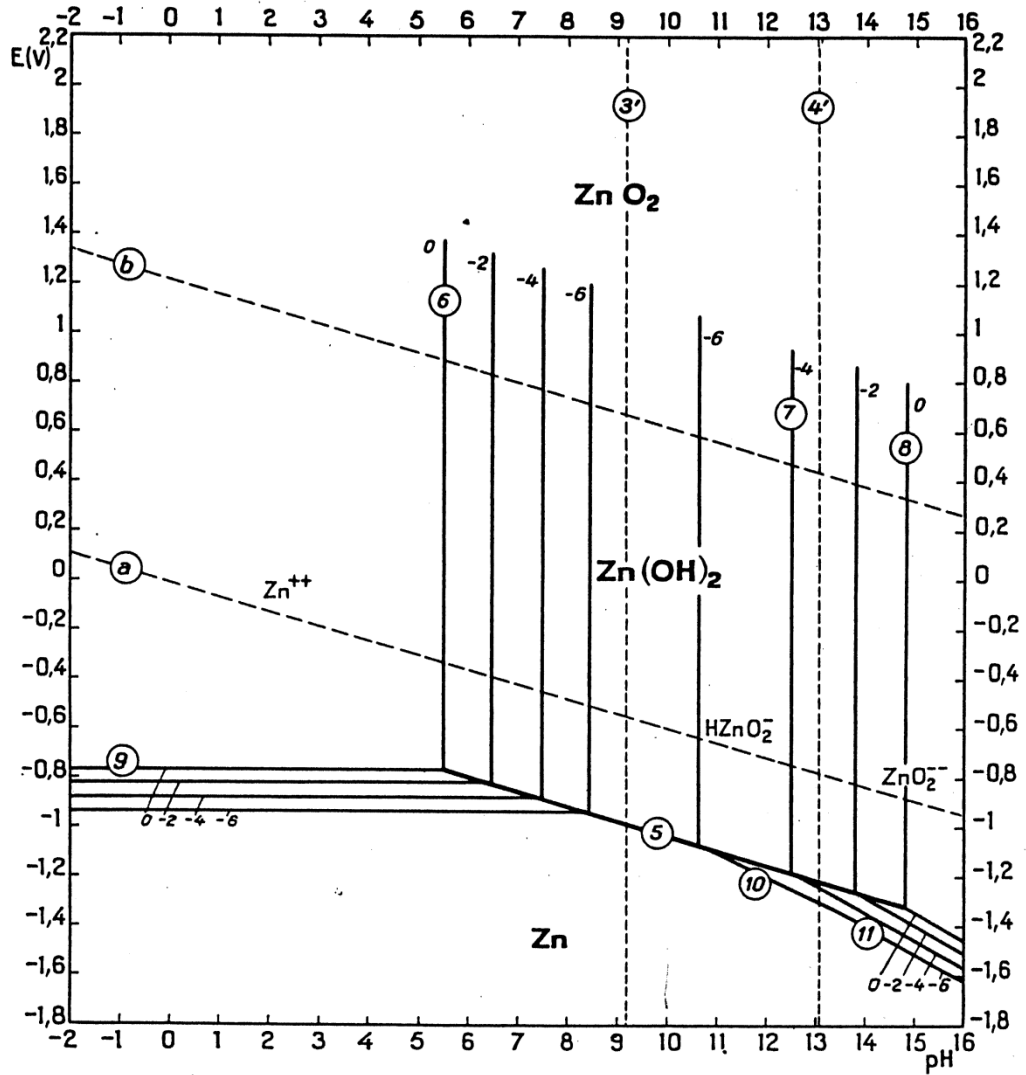
$$E_0 = -0,403 + 0,0295 \log [\text{Cd}^{2+}] \quad (1.31.)$$



$$E_0 = 0,583 - 0,0886\text{pH} + 0,0295\log [\text{HCdO}_2^-] \quad (1.33.)$$

Kadmiyumun Pourbaix diyagramı incelendiğinde, alkali ortamda elektrotun yüzeyi hidroksit filmi ile örtülüdür. Bu hidroksit filmin dönüşümü pH 10-13 arasında olmaktadır. Yüzeyde oluşan hidroksit filmi, yüzeyi korumaktadır. Asitli ortamda ise Cd^{2+} şeklinde çözeltiye geçmektedir. $\text{Cd}(\text{OH})_2$ pH 11'in üzerinde çözünerek CdOOH^- şekline dönüşmektedir. Kadmiyumun anodik polarizasyonunda ilk olarak kararlı olmayan $\text{Cd}(\text{OH})_2$ sonra anhidridi (CdO) ve ileri potansiyellerde ise kararlı bir hal olan $\text{Cd}(\text{OH})_2$ oluşmaktadır.

Çinko için Pourbaix diyagramında Şekil. 1.7 de gösterilmiştir.



Şekil.1.7. Çinkonun Pourbaix diyagramı



$$\text{a. } E_0 = -0,439 - 0,0591 \text{ pH} \quad (1.35.)$$

$$\text{b. } E_0 = -0,439 - 0,0591 \text{ pH} \quad (1.36.)$$



$$E_0 = -0,763 + 0,0293 \log[\text{Zn}^{++}] \quad (1.38.)$$



$$E_0 = 0,54 - 0,0886 \text{pH} + 0,293 \log[\text{HZnO}_2^-] \quad (1.40.)$$



$$E_0 = 0,441 - 0,1182 \text{pH} + 0,293 \log [\text{ZnO}_2^{--}] \quad (1.42.)$$

Şekil. 1.7. incelendiğinde -1,8V dan -1,0V a kadar olan bölgedeki tüm pH' larda çinko kararlı şekildedir ve bu bölgede termodinamik olarak çinkonun korozyonu mümkün değildir.

pH 9- 13 arasında ise potansiyelin -1,0 V' dan yukarılara çıkıldıkça yani 2,2 V' a kadar olan bölgede pasiflik bölgesi ve bu bölgelerde pasivasyon bölgesi olarak bilinir bu bölgelerde korozyonun görülmediği anlaşılmaktadır.

Yine bir üstte kadmiyumun Pourbaix diyagramında görüldüğü gibi Pourbaix, Nernst bağıntısını kullanarak, elektrokimyasal tepkimeler için potansiyel ve pH arasındaki ilişkiyi belirlemiştir. Birçok elementin 25 °C sıcaklığı için çizilen bu diyagramlarda söz konusu korozyon olayında ortamın pH'ı elektrot potansiyeline karşı grafiğe geçirilmiştir.

Şekil. 1.7' den kolayca görülebileceği gibi potansiyelin (E) - pH ile değişimini gösteren çizgiseldir. Doğruların eğimi -0,059' dur ve diyagramda paralel iki doğru elde edilir.

1.7.Kadmiyum ve Çinko' nun Birlikte Çöktürülmesi

Kadmiyum sembolü (Cd) atom ağırlığı 112,42 olan mavimsi beyaz bir metaldir. Oldukça yumuşaktır. Sünek bir yapıda olup, elektriksel iletkenliği orta seviyededir.

Özgöl ağırlığı 8,65 olup yükseltgenme basamağı (sayısı) yani değeri 2' dir. Hava ile uzun süre temas ettiğinde (yüzey oksitlenmesi sonucu) sarı veya kahverengimsi bir renk alır Kadmiyum kaplamanın en geniş kullanım alanı, demir ve çeliğin paslanmasını önlemek amacıyla koruyucu yüzey kaplaması şeklindedir. Birçok açıdan, çinko ve kalaydan daha iyi sonuç vermektedir.

Kadmiyum, çinkoya göre daha fazla sünekler. Bu nedenle kadmiyum kaplanmış parçalar kolaylıkla bükülebilir veya şekillenebilir. Oysa çinko kaplanmış parçaların bükülme veya şekillendirilmesi sırasında kaplama yüzeyinde çatlaklar oluşur. Kadmiyum kaplanmış yüzeylerin lehimlenmesi, çinko kaplanmış yüzeylere göre daha kolaydır. Gerçekte lehimleme kolaylığı açısından kadmiyum kaplanmış yüzey ile kalay kaplanmış yüzey hemen hemen aynıdır. Kadmiyumun elektriksel iletkenliği, kalaydan daha yüksektir. Çinkonun elektriksel iletkenliği başlangıçta kalaydan biraz daha yüksek olmasına rağmen, yüzeyinden elektrik akımı geçişi esnasında yüzey, kadmiyumun yüzeyine göre daha kolay karardığından (beyaz oksit oluşur) daha yüksek dirençli hale gelir. Bu hızlı oksitlenmenin sonucu olarak, çinko yüzeyin başlangıçta yüksek olan iletkenliği düşecek ve bundan dolayı kadmiyum kaplanmış birleşme noktaları, çinko kaplanmış olana göre daha üstün olacaktır. Demir ve çeliğin açık havada paslanmasını önlemek açısından, kadmiyum kalaya göre daha iyi sonuç vermektedir ve çoğu uygulama için daha iyisi yoksa bu açıdan kadmiyum kaplama, çinko kaplama ile eşit performansa sahiptir. Çoğu uygulamada kadmiyum kaplamanın çinko kaplama yerine kullanılmamasının tek nedeni, kadmiyumun ve yan ürünlerinin toksik (zehirli) oluşudur.

Çinko mat dökümlü mavimsi bir metaldir. Değeri 2, özgül kütlesi 7,14 atom kütlesi 65,38'tür. Normal sıcaklıklarda kırılğandır ama 100 °C ve üstüne ısıtıldığında dövülebilir hale gelir. Fakat oda sıcaklığına soğutulduğunda yeniden kırılğın hal alır. Aktif bir metaldir ve nerdeyse her şeyle tepkimeye girer. Çinkonun öncelikli kullanım alanı, demirli metalleri paslanmaya karşı koruma amaçlı kaplamadır. Çinkonun geniş kullanım alanına karşın kadmiyum nispeten daha az kullanılmaktadır ve bazı zorunlu uygulamalar dışında ekonomik açıdan çinkonun yerini almak için çok pahalıdır. Buna ek olarak yakın zamanda kadmiyumun ve bileşiklerinin zehirliliği üzerine çekilen ilgi bu maddeye bir dezavantaj sağlamıştır.

1.8.Çalışmanın Amacı

Elektro biriktirme, metal yüzeylerine yapılan elektrokimyasal kaplamaya verilen genel bir tanımlamadır. Yüzeylerin bir metalle kaplanması, çoğunlukla metal tuzlarının çözeltilerinde gerçekleştirilir. Birden çok metalin yüzeyde çöktürülmesi gerektiğinde kullanılan tuz çözeltileri doğal olarak karışımlar olacaktır ve her metalin ayrışma gerilimi farklı olduğundan, istenilen bileşimde çöktürme yapmak zordur. Birden çok türden metalin aynı bir metal yüzeyinde çöktürülmesi, çoğunlukla elektro aktif yüzey elde etmek için gerekir.

Bunun başarılabilmesi için tuz çözeltilerinin kompleksleştiricilerle birlikte oluşturduğu çözeltiler kullanılabilir. Kompleks yapılara giren metal iyonlarının, ayrışma gerilimleri farklılaşır. Yeni ayrışma gerilimlerinin belirlenmesi ve oluşturulan yeni koşullarda kaplamaların yapılması amaca uygun olabilir. Bu çalışmada, ITO (İndiyum Kalay Oksit) elektrot üzerine çinko ve kadmiyumun birlikte çöktürülme koşulları araştırılarak bu iki metalin tuzlarından, kompleksleştiricilerden de yararlanılarak, istenilen oranlarda çöktürme koşulları araştırılmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Panicker ve ark. (1978). sulu elektrolitlerden CdTe'ün katodik depolanması üzerine çalışmışlardır. Depolama hızının, karıştırma hızı ile arttığını, TeO_2 konsantrasyonu ile orantılı olduğunu CdSO_4 konsantrasyonundan bağımsız olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca, anodik ve katodik depolama yöntemlerinin kullanıldığını, ancak anodik yöntemle yapılan depoların stokiometrilere ayarlanamadığını ve bu nedenle katodik depolamanın tercih edildiğini ortaya koymuşlardır.

Vedel ve ark. (1989). iletken camların üzerine katodik depolama yöntemi ile CdTe kaplamışlardır. Kalay okside uygulanan bir ön işlem ile filmlerin daha kalın ve yapışkan olarak elde edildiklerini göstermişlerdir. Depolama koşullarının ve termal işlemlerin CdTe filmin fiziksel özellikleriyle ilişkili olduğunu ortaya koymuşlardır.

Balakrishnan ve ark. (1990). CdS filmin katotta Cd ve S iyonlarının reaksiyonu ile oluştuğunu ileri sürmüşlerdir. Spektrofotometrik bilgilerle Cd^{2+} ile S_8^{2-} ve S_6^{2-} iyonik türleri arasındaki katodik reaksiyonları göstermişlerdir. Ayrıca, CdS filmlerin direncinin film kalınlığına ve Cd ve S iyonlarının elektrolitik oranlarına bağlı olduğunu ortaya koymuşlardır.

Kutun ve ark. (1995). beş kısımdan oluşan çalışmada ilk olarak SnO_2/cam elektrodun yüzey karakteristikleri, voltametrik yöntemle incelenmiştir, diğer kısımda, Cd' un Pt ve SnO_2/cam elektrotlar üzerinde elektrolitik olarak depolanması, depolama potansiyelinin, depolama süresinin depolama pH' sın ve sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmiştir. Bunun yanı sıra CdS' ün farklı destek elektrotlar üzerinde elektrolitik olarak depolanması, sıcaklığın depolama potansiyelinin ve tiyosülfat tuzu konsantrasyonunun fonksiyonu olarak incelenmiştir, Te'ün Pt ve SnO_2/cam elektrotlar üzerinde elektrolitik olarak depolanması, depolama potansiyelinin, depolama süresinin ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. CdTe' ün sulu çözeltilerinden katodik olarak elektro depolanması, dönüşümlü voltametri (CV) ve potansiyel akım teknikleriyle, Pt ve döner cam elektrotlar üzerinde incelenmiş daha sonra Cl^- iyonlarının CdTe' ün depolanması üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışmaların sonucunda, depolama için en uygun koşullar belirlenmiştir. Kaplanan filmlerin yüzey özellikleri UV, SEM (Scanning Electron

Microscopy) ve ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) ile tespit edilmiştir.

RAM ve ark. (1997). iletken poli (o-toluidin) filmleri, elektrokimyasal olarak cam ile kaplanmış indiyum-kalay-oksit (ITO) üzerinde dip-coating ve Langmuir-Blodgett (LB) teknikleri ile hazırlanmışlardır. Farklı metotlarla hazırlanmış poli (o-toluidin) filmlerin elektrokimyasal ve optik özelliklerini, dönüşümlü voltametri, UV-visible ve Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometri tekniklerini kullanarak karşılaştırmışlardır.

Akiyama ve ark. (1998). çinko-krom alaşımlarının, elektro depolamaya bir katkı maddesi olarak polietilen glikol (PEG)'un rolünü üç değerlikli krom içeren bir sülfat banyosunda incelenmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı PEG çinkolu metalik kromun birlikte çökmesini sağlarken, krom (III) düşük molekül ağırlıklı PEG içeren ve hiç PEG içermeyen banyolardan elde edilen birikimlerde mevcuttur. Alaşım depolama ile ilgili polarizasyon eğrileri çinko ile kromunun birlikte çökmesine izin vererek, kromun indirgeme potansiyeline uygun bir şekilde yüksek molekül ağırlıklı PEG'in, çinkonun birikim potansiyelini polarize etmiş olduğu bulunmuştur.

Yazıcı ve ark. (1998). Lineer alkil benzen sülfonatin (LAS) elektrokimyasal davranışları Pt elektrotta 0,05 M Na₂SO₄ ve 0,10 M NaCl içinde pH= 8 de incelenmiştir. Elektroliz metoduyla 0-3 V arasında potansiyel değiştirilerek akım potansiyel eğrileri elde edilmiş ve bu eğrilerden deneysel ayrışma gerilimi bulunmuştur. Hazırlanan LAS çözeltilerine (20, 150, 300 ppm) potansiyostat yardımıyla 1,6 V, doğru akım kaynağıyla 20 V potansiyel uygulanmış ve arta kalan çözeltide UV yardımıyla yüzey aktif madde yüzdesi belirlenmiştir. Sonuç olarak 20 V potansiyel uygulandığında yüzey aktif madde yüzdesinde 40 -50 % oranında azalma gözlenmiştir.

Akiyama ve ark. (2000a). demir grubu metalli, Cr ve Mn'li Zn alaşımlarının edc (electrodeposition) metanol ve N, N- dimetilformamide gibi susuz çözeltilerde yapılmış ve alaşım birikim davranışı sulu sülfat çözeltilerindeki birikim davranışlarıyla karşılaştırılmıştır.

Akiyama ve ark. (2000b). son zamanlarda, yeni nesil için paslanmaya karşı süper yüksek direnç gösteren, alaşım kaplamalı çelik saç levhaların üretim alanında Zn-Cr alaşımının elektro-birikimine yoğun bir dikkat gösterilmektedir. Bu çalışmada sülfat banyosundan Zn-Cr alaşımlarının elektro-birikimi Zn ve Cr'un birlikte çökelme mekanizmasını araştırmak üzere yapılmıştır.

Tüken ve ark. (2004). sulu okzalik asit çözeltisi içerisinde yumuşak çelik elektrot yüzeyinde öncelikle ince bir polipirol filmi sentezlemişlerdir. Daha sonra bu ince film üzerinde 0,1 M tiyofen içeren asetonitril/lityum perklorat ortamında dönüşümlü voltametri tekniği ile politiyofen filmini sentezlemişlerdir. Elde edilen bilayer kaplamanın korozyon davranışını anodik polarizasyon, açık devre potansiyeli-zaman ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniklerini kullanarak % 3,5 NaCl çözeltisinde incelemişlerdir. Elde edilen kaplamanın yumuşak çeliğin korozyonuna karşı güçlü bir bariyer etkisi sağladığı belirlenmiştir.

Erbil ve ark. (2005). 0,10 M pirol içeren sulu okzalik asit çözeltisinde bakır elektrot yüzeyinde öncelikle ince bir polipirol filmi sentezlemişlerdir. Daha sonra bu ince film üzerinde 0,10 M tiyofen içeren asetonitril/lityum perklorat ortamında dönüşümlü voltametri tekniği ile politiyofen filmini sentezlemişlerdir. Elde edilen bilayer kaplamanın korozyon davranışını % 3,5 NaCl çözeltisinde incelemişlerdir. Bu amaçla anodik polarizasyon, açık devre potansiyeli-zaman ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniklerini kullanmışlardır. Elde edilen kaplamanın bakırın korozyonuna karşı etkili bir bariyer etkisi sağladığı belirlenmiştir.

Boiadjieva ve ark. (2006). ortam sıcaklığında $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ve H_3BO_3 içeren asidik sülfat elektrolitten elde edilen Zn-Cr alaşımlı kaplamalarının elektro-birikiminde katkı maddeleri olarak 620 (PPG 620) molekül kütleli polipropilen glikolun ve glisinin etkisi araştırılmış, kaplamaların içindeki Cr miktarı Cr (III) konsantrasyonunun ve elektrolitin pH değerinin ve akım yoğunluğunun değiştirilmesiyle kontrol edilebilir. Çalışma koşullarına bağlı olarak katot akım verimi % 35-55 olduğu bulunmuştur.

Düzgün ve ark. (2007). bu çalışmada, ONNO tipi Schiff bazı kullanılarak Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) ve Co(II) iyonları ile üç adet iki çekirdekli ve beş adet üç çekirdekli kompleksler hazırlanmıştır. Bu kompleksler, DMSO (Dimetil sülfoksit) içerisinde, alaşım elde etmek için kullanılmıştır. Alaşımlar, bir döner disk elektrodun çelik diski üzerinde biriktirilmiştir. Elektroliz için birikme potansiyelini bulmak amacıyla dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, iyonların indirgenmeleri, Schiff bazına bağlandıklarından ve katot olarak çelik elektrot kullanıldığından dolayı, daha negatif potansiyellerde meydana gelmiştir.

Alaşımların faz yapıları ve kimyasal bileşimleri XRD, XRF, AAS ve IC teknikleri ile bulunmuştur. Aynı zamanda bazı alaşımların topografik analizleri AFM ile yapılmıştır.

Çelikkan ve ark. (2007). tez çalışmasında, Pt elektrot kullanılarak dönüşümlü voltametri, konoamperometri, kronokulometri, ultramikro disk ve döner disk elektrodu yöntemleriyle dimetilformamid çözücü ortamında BBr₃ (Boron tribromide)'in elektrokimyasal yoldan indirgenme mekanizması aydınlatılmıştır. Sonrasında aynı çözelti ortamından Pt, Ti6Al4V alaşımı ve St37 alaşımsız yumuşak karbon çeliğine oda sıcaklığında elektrokimyasal yoldan indirgeme yoluyla bor biriktirilmiştir. Birikme şekli SEM fotoğraflarıyla araştırılmıştır. Sonrasında Ti6Al4V ve St37 üzerine yapılan bor biriktirmeleri çeşitli sıcaklıklarda argon gazı atmosferinde ısıtma işlemi tabi tutulmuştur. Isıtma işlemi sonucunda yüzeyde meydana gelen bor bileşiklerinin türü, kristal yapısı ve morfolojisi XRD çekimleri ve SEM fotoğrafları alınarak aydınlatılmıştır. Sonuç olarak, oda sıcaklığında bor biriktirilen malzeme yüzeylerinde literatürdeki çok daha altındaki 500 ve 700 °C gibi sıcaklıklarda metal borürlerin meydana geldiği belirlenmiştir. Biriktirme yapılan malzemeye doğru gerçekleşen difüzyonu sıcaklığın kontrol ettiği görülmüştür.

Çatal ve ark. (2007). alüminyum oksidin yüzey oksidini geliştirmek üzere 0,50 M fosforik asit içerisinde değişik potansiyellerde, değişik sıcaklıklarda, değişik elektroliz sürelerinde anodizing işlemi uygulanmıştır. Oluşturulan yüzey oksitlerinin korozyon dayanımlarını belirlemek üzere % 3,5' luk NaCl ve 0,20 M Na₂SO₄ içerisinde örneklerin alternatif akım empedansı (EIS) tekniğiyle polarizasyon dirençleri ölçülmüş ve akım-potansiyel eğrileri çizilmiştir. Koruyucu alüminyum oksit oluşturmak için

uygulanan potansiyel, kaplama sıcaklığı ve kaplama süresinin oluşturulan oksidin koruyuculuğu üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen kaplamaların Na_2SO_4 ve NaCl içinde ölçülen EIS diyagramları ve akım-potansiyel eğrileri incelendiğinde, 0,20 M Na_2SO_4 içinde 4 saat bekletilen kaplamaların koruyuculuğunun % 3,5 lik NaCl içinde 2 saat bekletilen örneklerin koruyuculuğundan daha üstün olduğu belirlenmiştir.

Boiadjieva ve ark. (2008). çelik şeritler üzerinde yük hızlı elektro-birikim sürecini modellemek için Zn-Cr alaşımı kaplamaları bir akım hücresinde elde edilmiştir. % 6 ve % 18 Cr içeren alaşım kaplamaları inert bir atmosfer ortamı içinde 260 °C ısıda tavlansmıştır. Hazırlanan ve tavlanan kaplamaların faz kompozisyonu ve kristalografik karakteristikleri XRD ile araştırılmıştır; eşit olamayan delta ve gama (Zn, Cr) fazlarının (aşamalarının) hazır kaplamaların en önemli elementleri olduklarını göstermiştir. Tavlama üzerine dengeli zeta - CrZn 13 faz delta ve gamma aşırı doygun katı çözeltilerinden çökelir. İki tür alt katman düşük karbon çelik ve Cr kaplı (korumalı) düşük karbon çeliği üzerinde biriken tavllanmış kaplamaları, faz terkiibindeki kafes parametreleri ve benzerlikleri alt katmandan çıkan Fe'nin çökelen zeta - CrZn 13 fazlarını kirletmesi durumunda bağıl değerinin/miktarının onda bir değerini aşmadığı bulunmuştur.

Chavhan ve ark. (2008). $\text{Cd}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Se}$ filmlerin elektro biriktirilmesi, yapısal ve optiksel özelliğinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmada, ITO elektrot üzerine, elektro biriktirme tekniği kullanılarak Cd, Zn ve Se metalleri belirtilen oranlarda değişik sıcaklıklarda (200, 300 ve 400 °C) 1 saat süreyle elde edilmiştir. Filmlerin yüzey morfolojisi ve yapısal karakterizasyonunu belirlemek amacıyla EDX, SEM, XRD analizleri yapılmıştır. XRD sonuçları 300 °C sıcaklıkta çalışılan yapıda kübik hegzagonal yapı geçişlerinin varlığını göstermiştir. Optik absorpsiyon spektrumları 350-800 nm aralığında kaydedilmiştir. Filmlerin enerji band aralığı sıcaklığın etkisi kullanılarak 2,05 ve 1,74 eV' a kadar düşürülmüştür.

Sığırcık ve ark. (2011). bu çalışmada, poliselenofen ve politiyofen iletken polimerleri bir iyonik sıvı ortamında bakır, platin ve ITO elektrotları üzerinde sentezlenmiştir. İletken polimerlerin sentezi dönüşümlü voltametre tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Elde

edilen iletken polimerlerin, elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiş, filmlerin kapasitesi ve geçirgenliği belirlenmiştir. Yapısal karakterizasyonu ATRFTIR spektroskopisi ile morfolojisi ise SEM tekniği ile incelenmiştir. Bakır elektrot üzerine sentezlenen iletken polimerlerin zamanla su alma davranışları seyreltik Harrison zltisinde Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi tekniği ile gerçekleştirilmiştir. UV-görünür spektrofotometrisi ITO elektrot üzerinde sentezlenen poliselenofen ve politiyofen filmlerin bant aralıklarını hesaplamak için kullanılmıştır.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Elektrokimyasal Analiz Cihazı: Elektrokimyasal ölçümler CHI 660 D (Seri No.F1070) cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Çalışma elektrotları:

Bakır (yüzey alanı 1 cm^2) platin (yüzey alanı 2 cm^2)

ITO (Indium Thin Oxide) çalışma elektrotları kullanılmıştır.

Karşı elektrot: Platin levha (yüzey alanı 2 cm^2) elektrot kullanılmıştır.

Referans elektrot: Üç elektrot tekniğinin uygulanması sırasında potansiyelin kontrol edilmesi amacıyla Ag, AgCl(k)|Cl⁻ (doygun) referans elektrotu kullanılmıştır.

Doğru Akım Kaynağı: Elektroliz işlemlerinde doğru akım kaynağı olarak Kullanılmıştır.

Manyetik Karıştırıcı: Çözeltileri karıştırmak için kullanılmıştır.

Mekanik Parlatıcı: Elektrotların yüzeyini parlatmak için kullanılmıştır.

Termostat: Deneylerin sabit sıcaklıkta yürütülmesi için kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM): Biriktirilen kaplamanın yüzey morfolojisi incelenmiştir

Elektrokimyasal Yüzey Analiz (EDX): Biriktirilen kaplamanın yüzey analizi incelenmiştir.

Dijital Fotoğraf makinesi: Elektrotların yüzey fotoğraflarını çekmek için Kullanılmıştır.

Kimyasallar:

Cd(CH₃COO)₂ Kadmiyum Asetat (SigmaAldrich)

Zn(CH₃COO)₂ Çinko Asetat (SigmaAldrich)

Etilendiamintetraasetikasit (EDTA) (Kompleksleştirici) (SigmaAldrich)

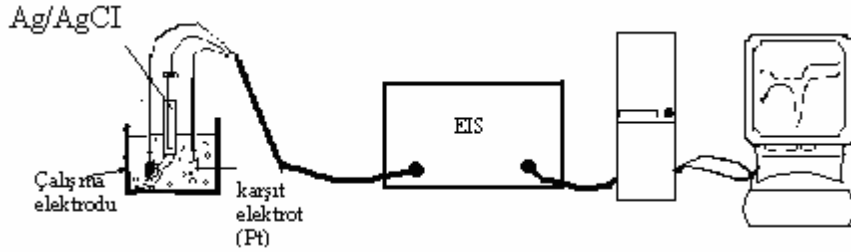
CH₃COOH Asetik Asit (SigmaAldrich)

NaOH Sodyum hidroksit (SigmaAldrich)

EDTA: Etilendiamintetraasetikasit, kompleksleştirici olarak kullanılmıştır.

3.2. Metod

Elektrokimyasal ölçümler oda sıcaklığında ve atmosfere açık koşullarda yapılmış ve üç elektrot tekniğinden yararlanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak bakır ve ITO, karşı elektrot olarak 1 cm² yüzey alanına sahip platin (Pt) elektrot ve referans elektrot olarak da Ag, AgCl(k)|Cl⁻ (doygun) elektrot kullanılmıştır. Kaplama performans değişimini belirlemek için 4,0 ; 5,0 ; ve 7,0 gibi üç farklı pH'da kaplama gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık değişiminin kaplama üzerindeki etkisi 25 C^o- 35 C^o -45 C^o aralığındaki sıcaklıklarla çalışılarak belirlendi.



Şekil.3.1. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan deney düzeneği

3.2.1. Elektrotların Hazırlanması

Kaplamadan hemen önce bakır çalışma elektrotlarının yüzeyleri metal parlaticıda çeşitli kalınlıklarda zımpara kâğıtları kullanılarak parlatılmıştır. Daha sonra bakır ve ITO çalışma elektrotlar sırasıyla 1:1 oranında aseton/etanol karışımı ve saf su ile temizlenerek kurutulmuştur.

3.2.2. Potansiyodinamik Ölçümler

Açık devre potansiyelinden başlanarak, katodik yönde gerçekleştirilecektir. Bu sırada tarama hızı olarak 5×10^{-3} V/s kullanılmıştır.

3.2.3. Amperometric i-t Değişiminin Ölçülmesi

Amperometrik akım – zaman tekniği kullanılarak sabit potansiyelde zamana karşı akım değişimi incelenmiştir. Biriken yük miktarı ile de kaplama kalınlığı hakkında bilgi edinilmiştir.

3.2.4. Dönüşümlü Voltametre (C.V.) Tekniği

Amperometrik akım – zaman tekniği kullanılarak elde edilen kaplamaların dönüşümlü Voltametre tekniği yardımı ile korozyon ortamda yüzeyleri incelenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Cd ve Zn için Ayrışma Gerilimlerinin Belirlenmesi

Elektrokimyasal yollarla ikili metal çöktürme koşullarının araştırılmasında öncelikle hangi metallerin çöktürüleceği düşünülüp bu metallerin hangi tuzlarla ve kompleksleştiricilerle, potansiyel aralığının ne olacağı gibi etkenler göz önüne alınarak elektroliz deneyleri yapılmıştır. Elektroliz deneylerinde potansiyel 0,00 V'dan başlanarak 0,01 V arttırılarak potansiyel değişimine karşı akımdaki değişim izlenmiş ve bunlar grafiğe geçirilmiştir. Bu grafikler yardımıyla X ve Y eksenleri kesiştirilerek çeşitli çözeltiler için ayrışma gerilimleri belirlenmiştir. Çalışılan metaller kadmiyum ve çinko olmasından dolayı grafikler incelenerek, kadmiyum ve çinkonun hangi tuzlarla ve kompleksleştiricilerle çöktürülmesinin daha uygun olacağı belirlenmiştir.

Çalışılan çözelti ve elektrotlar dikkate alınarak öncelikle anot ve katot tepkimelerinin neler olabileceği belirlenmiştir. Belirlenen anot ve katot tepkimelerine göre tersinir ayrışma gerilimi hesaplanmıştır. Tersinir ayrışma gerilimi hesabında çözeltilerdeki iyonların Debye-Huckel limit yasası yardımıyla aktiflik katsayısı belirlenip çözeltilerin aktiflikleri hesaplanarak işlem yapılmıştır.

Söz konusu hücrede anot tepkimesi olarak Cl_2 gazının çıkışı ya da çözünmüş O_2 indirgenmesi söz konusudur. Her ikisi için de indirgenme potansiyelleri belirlenmiş ancak aşırı gerilimler dikkate alınarak hangisinin olacağı belirlenmiştir. 0,10M CdCl_2 çözeltisindeki elektrokimyasal tepkimeler ve işlemler aşağıdaki gibidir.



$$I = \frac{1}{2} [0,1x2^2 + 0,2x1^2] \quad (4.3.)$$

$$I = 0,3 \quad (4.4.)$$

$$\log Y_{\pm} = -0,5x2x1 \sqrt{0,3} \quad Y_{\pm} = 0,283; \quad a_{\pm} = 0,283 x 0,1 = 0,0283 \quad (4.5.)$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \log a_{\pm} \quad (4.6.)$$

$$E_K = -0,403 + \frac{0,059}{2} \log 0,0283 = -0,449 \quad (4.7.)$$

$$E_{\text{Anot}} = 1,358 - 0,059 \log 0,0283 = 1,432 \quad (4.8.)$$

$$E_{\text{tr,ag}} = E_{\text{Anot}} - E_{\text{Katot}} \quad (4.9.)$$

$$E_{\text{tr,ag}} = 1,432 - (-0,449) = 1,881 \quad (4.10.)$$

Benzer şekilde $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ da Cd^{2+} ve O_2 indirgenme potansiyellerine göre, CdSO_4 ise yine Cd^{2+} ve O_2 indirgenme potansiyellerine göre işlem yapılmıştır. Bu elektrotlarda Cd^{2+} iyonunun aktifliği yukarıda belirtildiği gibi hesaplanması O_2 iyonlarının aktifliği ise çözeltinin pH'ı dikkate alınarak suyun iyonlar çarpımı yardımıyla belirlenmiştir. Derişimi 0.10 M olan $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi için gerçekleşen elektrokimyasal olaylar ve işlemler aşağıdaki gibidir.



$$I = \frac{1}{2} [0,1 \times 2^2 + 0,2 \times 1^2] I = 0,3$$

$$\log Y_{\pm} = -0,5 \times 2 \times 1 \sqrt{0,3} \quad Y_{\pm} = 0,283; \quad a_{\pm} = 0,283 \times 0,1 = 0,0283 \quad (4.13.)$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \log a_{\pm} \quad (4.14.)$$

$$E = E^0 - 0.059 \text{ pH} \quad (4.15.)$$

$$E_K = -0,403 + \frac{0,059}{2} \log 0,0283 = -0,449 \quad (4.16.)$$

$$E_{\text{Anot}} = 1.227 - 0.059 \times 6.84 = 0.823 \quad (4.17.)$$

$$E_{\text{tr,ag}} = 0.823 - (-0,449) = 1.27 \quad (4.18.)$$

Çinko içinde benzer işlemlerle her bir ortamın ayrışma gerilimi belirlenmiştir. Kadmiyum ve çinko için, çalışılan koşullar ve bu ortamlardaki ayrışma gerilimlerinin belirlendiği elektroliz deneylerinin ölçümleri aşağıdaki şekillerde verilip, hesaplanan tersinir ayrışma gerilimleri çizelge 4.4' te toplu halde verilmiştir.

4.1.1. Kadmiyum ve Çinko' nun Birlikte Çökmesi için Kullanılan Tuz ve Kompleksleştiriciler

Kadmiyum ve Çinkonun beraber çöktürülmesi için kullanılan tuz ve kompleksleştiricileri aşağıdaki gibi gösterebiliriz.

Çizelge 4.1. Kullanılan Kadmiyum Tuz ve Kompleksleştiricileri

<u>Metal</u>	<u>Tuz</u>	<u>Kompleksleştirici</u>
Cd (Kadmiyum)	CdCl ₂	NH ₄ Cl (Amonyumklorür)
	Cd(CH ₃ COO) ₂ 3H ₂ O	CH ₃ COOH (Asetik asit)
	CdSO ₄	EDTA[CH ₂ N(CH ₂ CO ₂ H) ₂] ₂ (EtilenDiaminTetraAsetik asit)

Çizelge 4.2. Kullanılan Çinko Tuz ve Kompleksleştiricileri

<u>Metal</u>	<u>Tuz</u>	<u>Kompleksleştirici</u>
Zn (Çinko)	ZnCl ₂	NH ₄ Cl (Amonyumklorür)
	Zn(CH ₃ COO) ₂ 3H ₂ O	CH ₃ COOH (Asetik asit)
	ZnSO ₄	EDTA[CH ₂ N(CH ₂ CO ₂ H) ₂] ₂ (EtilenDiaminTetraAsetik asit)

Çizelge 4.3. Kullanılan Kadmiyum + Çinko Tuz ve Kompleksleştiricileri

<u>Metal</u>	<u>Tuz</u>	<u>Kompleksleştirici</u>
Cd+Zn (Kadmiyum+ Çinko)	CdCl ₂ +ZnCl ₂	NH ₄ Cl (amonyumklorür)
	Cd(CH ₃ COO) ₂ 3H ₂ O+Zn(CH ₃ COO) ₂ 3H ₂ O	CH ₃ COOH (Asetik asit)
	CdSO ₄ + ZnSO ₄	EDTA[CH ₂ N(CH ₂ CO ₂ H) ₂] ₂ (EtilenDiaminTetraAsetik asit)

Çizelgelerden görüldüğü üzere Cd ve Zn metallerinin birlikte çöktürülmesi için klorür, asetat ve sülfat tuzları kullanılarak her biri amonyum klorür, asetik asit ve EDTA kompleksleştiricileri ile ayrı ayrı elektroliz edilmiştir.

Çizelge 4.4. Kullanılan metal çözeltileri ve aşırı gerilimleri (η)

<u>Cözeltiler</u>	<u>E_{tr,ag}(V)</u>	<u>E_{ag}(V)</u>	<u>η(V)</u>
0,1M ZnCl ₂	2,25	3,4	1,15
0,1M ZnCl ₂ +0,1M NH ₄ Cl	2,17	3,2	1,03
0,1M ZnCl ₂ +0,1M NH ₄ Cl +EDTA	2,30	2,8	0,50
0,1M ZnCl ₂ +ASETİKASİT	1,98	2,1	0,12
0,1M ZnCl ₂ +0,1M EDTA	1,99	2,2	0,21
0,1M ZnSO ₄	1,81	3,4	1,59
0,1M ZnSO ₄ +0,1M NH ₄ Cl	2,27	2,98	0,71
0,1M ZnSO ₄ +0,1M EDTA	1,71	1,8	0,11
0,1M ZnSO ₄ +EDTA+0,1M NH ₄ Cl	2,28	2,6	0,32
0,1MCdSO ₄	1,39	2,5	1,11
0,1MCdSO ₄ +0,1M NH ₄ Cl	1,91	2,13	0,22
0,1MCdSO ₄ +0,1M EDTA	1,56	3,5	1,94
0,1MCdSO ₄ +0,1M EDTA+0,1M NH ₄ Cl	1,95	3	1,05
0,1MCdAc*	1,27	2,25*	0,98
0,1MCdAc+0,1M NH ₄ Cl	1,91	3,07	1,16
0,1MCdAc+0,1M EDTA**	1,42	2,20**	0,78
0,1MCdAc+0,1M EDTA+0,1M NH ₄ Cl	1,84	3,2	1,36
0,1MCdCl ₂	1,89	2,57	0,68
0,1MCdCl ₂ +0,1M ASETİKASİT	1,90	2,11	0,21
0,1MCdCl ₂ +0,1M EDTA	1,90	2,06	0,16
0,1MZnAc*	1,65	2,40*	0,75
0,1MZnAc+0,1M EDTA**	1,76	2,48**	0,72
0,1MZnAc+0,1MCdAc+0,1M EDTA**		1,9**	
0,1MZnCl ₂ +0,1MCdCl ₂ +0,1M EDTA		2,6	
0,1MZnCl ₂ +0,1MCdCl ₂ +0,1MASETİKASİT		1,9	
0,1MZnCl ₂ +0,1MCdCl ₂ +0,1MASETİKASİT+0,1MEDTA		1,7	
1MZnAc+0,1MCdAc+0,1MEDTA		2,5	
0,1MCdAc+0,1MZnAc*		2,49*	
0,1MCdSO ₄ +0,1MZnSO ₄		2,5	
0,1MCdSO ₄ +0,1M ZnSO ₄ +0,1M EDTA		3,3	
0,1MZnCl ₂ +0,1MCdCl ₂		2,5	

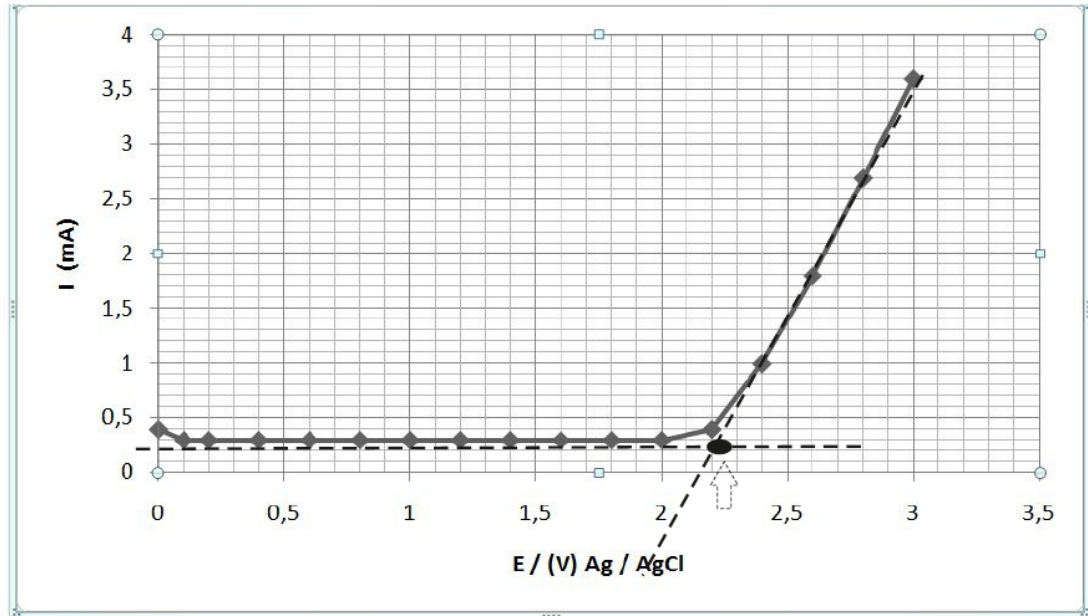
*: Kadmiyum ve Çinkonun Asetat tuzları için belirlenen ayrışma gerilimleri.

** : Cd ve Zn'nun asetat tuzlarının karışımına kompleksleştirici olarak EDTA eklenmesi ile elde edilen ayrışma gerilimleri.

Asetat ve EDTA' nın ortak etkisi dikkate alınarak her iki metalin çöktürülmesi ve ortak çöktürülmesi işlemleri bu ortamlarda yapılmıştır. Ortak çöktürme hedeflendiği için ayrışma gerilimlerinin yakın olması esas alınmıştır. Amonyumun bu ilişkiyi sağlayamadığı ve Cl^- ün fazladan etkisi olacağı dikkate alınarak NH_4Cl den vazgeçilip EDTA ve asetat üzerinde durulmuştur.

Çizelge 4.4' de görüldüğü üzere Zn ve Cd için çeşitli tuzlar ve komplekslerle yapılan elektroliz deneyleri sonucunda; belirlenen tersinir ayrışma gerilim değerleri her bir bileşik için hesaplanıp, grafikte belirlenen ayrışma gerilimleri ile aralarındaki fark alınarak aşırı gerilimler belirlenip, bunun sonucunda çöktürülmesi için en uygun olan metal tuzları asetatlar olarak belirlenmiştir. Kadmiyum ve çinkonun asetatlı tuzları ile kompleksleştirici olarak ise EDTA kullanımı uygun görülmüştür.

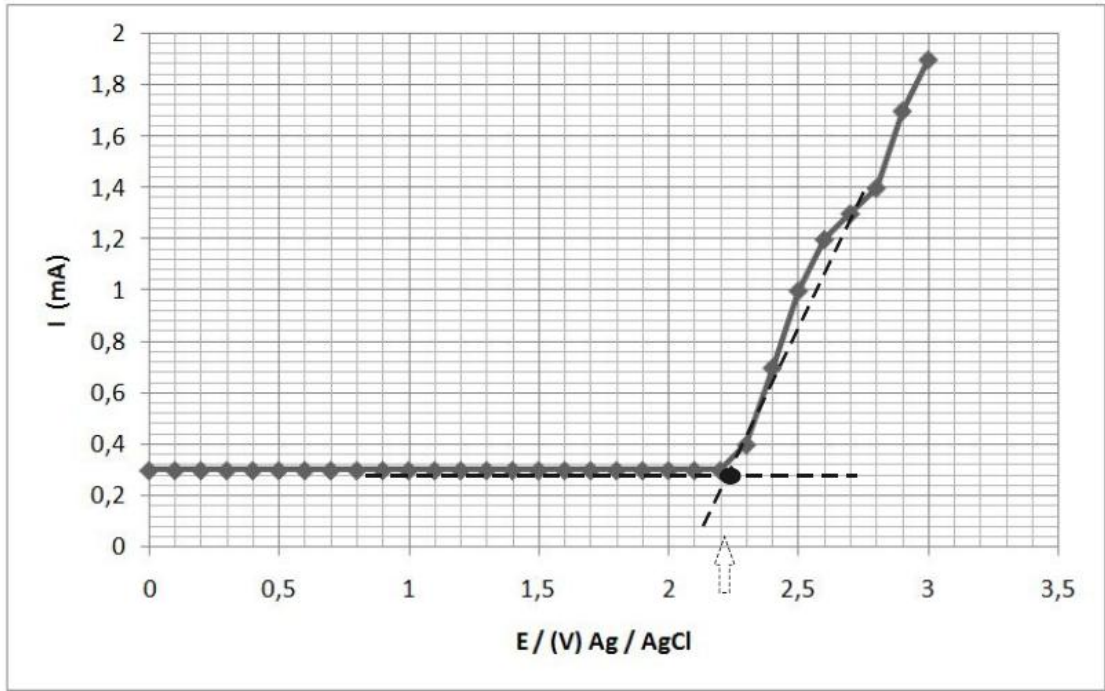
√ CdAc Elektrolizi



Şekil.4.1. Cu elektrot üzerine CdAc çözeltisinden Cd çöktürülmesi

Şekil 4.1’ de görüldüğü gibi 0,00 V’ dan başlanılarak potansiyel 0,01 V arttırılarak 3,50 V’ a kadar akım değişimleri izlenmiştir. 0,00 V’ dan 2,00 V’ a kadar akımda herhangi bir artış olmazken yaklaşık 2,25 V’ dan itibaren akımda önemli bir artış meydana gelmiştir. Bu akım artışı Pourbaix diyagramı temel alınarak, bakır elektrot yüzeyine Cd metalinin çökmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

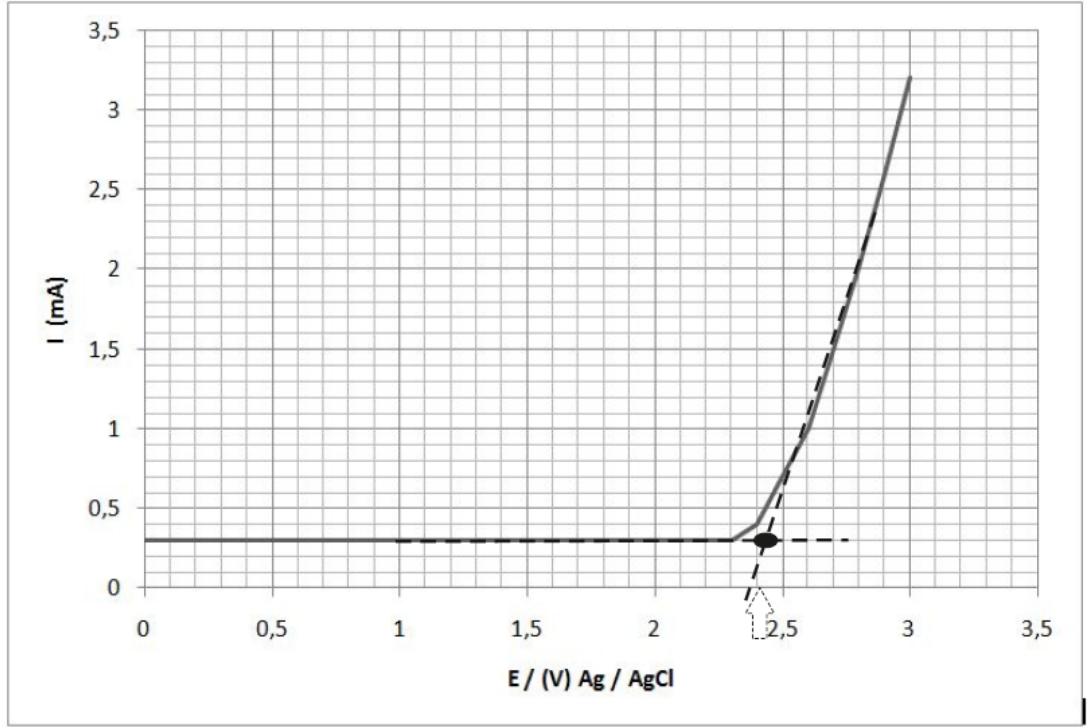
√ CdAc + EDTA Elektrolizi



Şekil.4.2. Cu elektrot üzerine CdAc + EDTA çözeltisinden Cd çöktürülmesi

Şekil 4.2’ de görüldüğü gibi 0,00 V’ dan başlanılarak potansiyel 0,01 V arttırılarak 3,50 V’ a kadar akım değişimleri izlenmiştir. Grafikten, ölçülen ayrışma gerilimi değerinin yaklaşık 2,20 V olduğu görülmektedir. EDTA’ nın etkisinin incelenmesi amacıyla Şekil 4.1. ile kıyaslandığında 0,05V’ luk bir kayma gerçekleşmiştir.

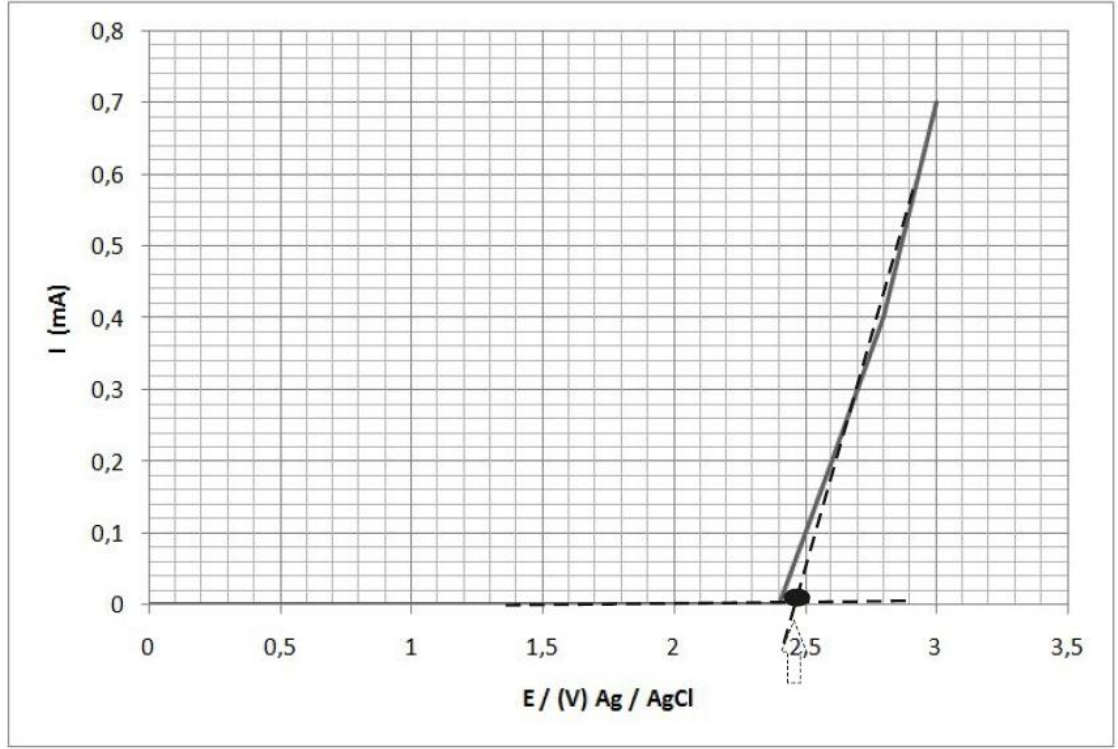
√ ZnAc Elektrolizi



Şekil.4.3. Cu elektrot üzerine ZnAc çözeltisinden Zn çöktürülmesi

Şekil 4.3’ de görüldüğü gibi 0,00 V’ dan başlanılarak potansiyel 0,01 V arttırılarak 3,50 V’a kadar akım değişimleri izlenmiştir. Ayrışma gerilimi yaklaşık 2,40 V olarak belirlenmiştir. Pourbaix diyagramından yararlanılarak bu potansiyelde çinkonun bakır üzerinde çöktürülebileceği görülmektedir.

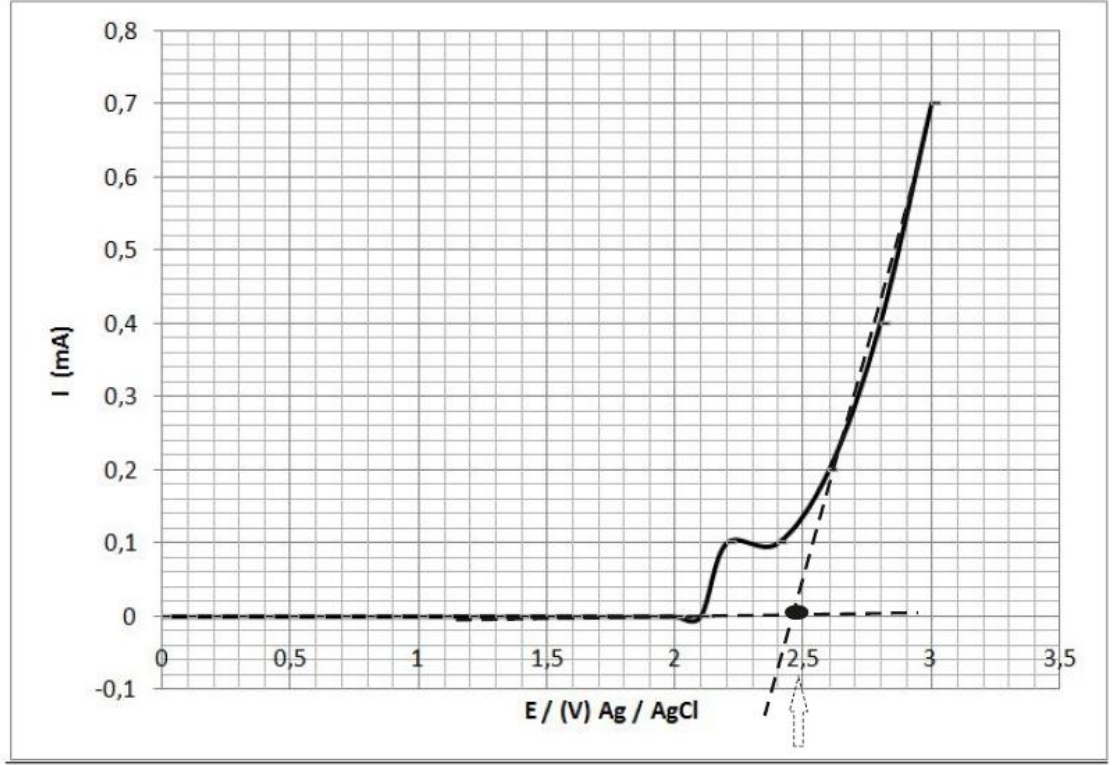
√ ZnAc + EDTA Elektrolizi



Şekil.4.4. Cu elektrot üzerine ZnAc + EDTA çözeltisinden Zn çöktürülmesi

Şekil 4.4’de görüldüğü gibi 0,00 V’ dan başlanılarak potansiyel 0,01 V arttırılarak 3,50 V’a kadar akım değişimleri izlenmiştir. Ayrışma gerilimi yaklaşık 2,48 V olarak belirlenmiştir. EDTA’ nın çinko asetat üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

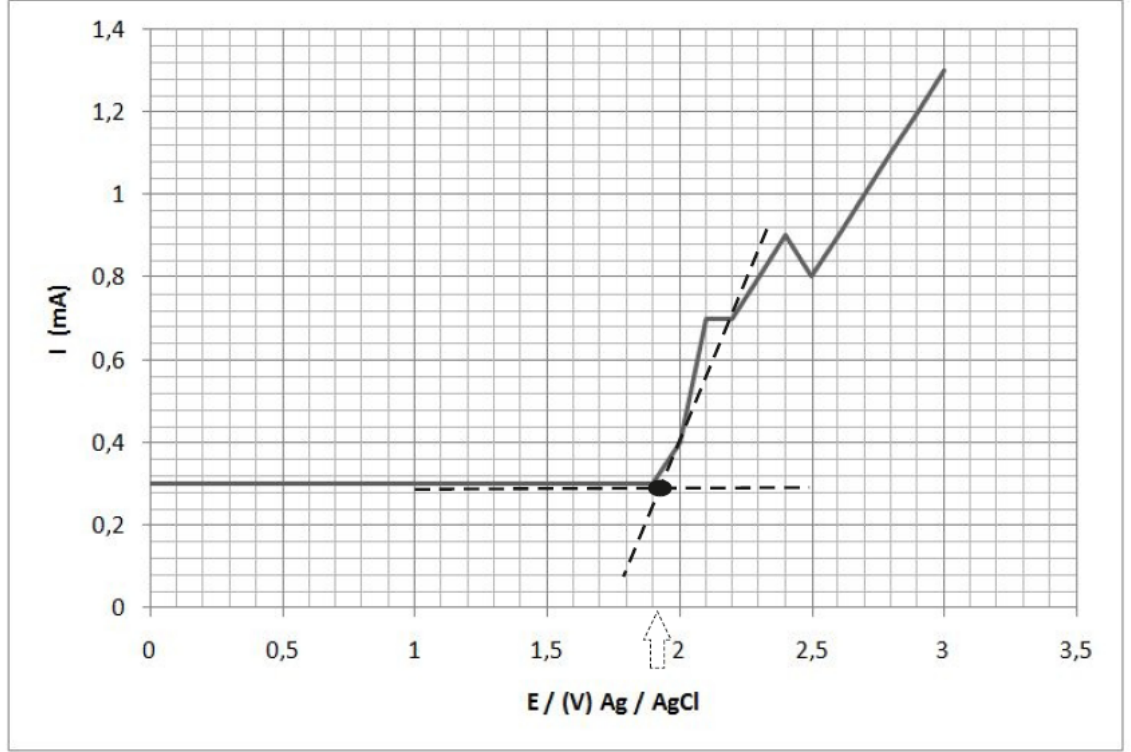
√ ZnAc + CdAc Elektrolizi



Şekil.4.5. Cu elektrot üzerine ZnAc + CdAc çözeltisinden Cd ve Zn' nun birlikte çöktürülmesi

Şekil. 4.5' de görüldüğü gibi 0,00 V' dan başlanılarak potansiyel 0,01 V arttırılarak 3,50 V'a kadar akım değişimleri izlenmiştir. Ayrışma gerilimi yaklaşık 2,49 olarak belirlenmiştir.

√ ZnAc + CdAc + EDTA Elektrolizi

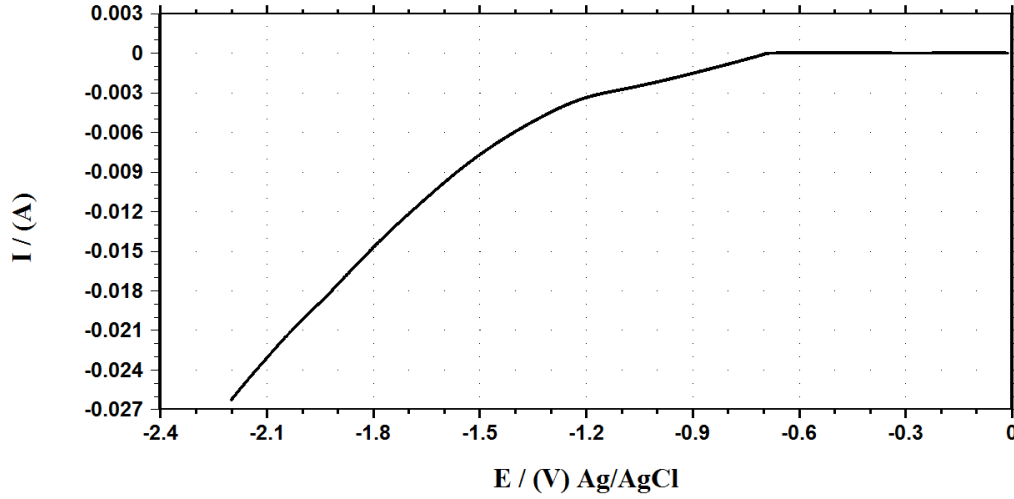


Şekil.4.6. Cu elektrot üzerine ZnAc + CdAc ve EDTA çözeltisinden Cd ve Zn' nun birlikte çöktürülmesi

Şekilde görüldüğü gibi 0,00 V' dan başlanılarak potansiyel 0,01 V arttırılarak 3,50 V'a kadar akım değişimleri izlenmiştir. Grafikten ölçülen ayrışma gerilimi yaklaşık 1,90 V olarak belirlenmiştir. EDTA'nın çinko asetat ve kadmiyum asetat üzerine potansiyeli azaltıcı etkisi olduğu görülmüştür.

4.2. Bakır elektrot üzerine yapılan çöktürmelerin voltamogramları

4.2.1. Kadmiyum asetat karışımında kadmiyum'un bakır elektrot üzerine çöktürülmesi

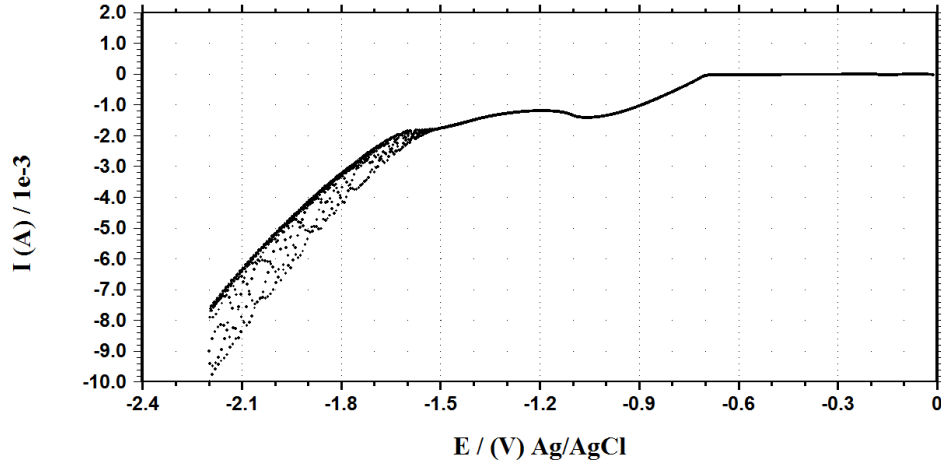


Şekil.4.7. Cu elektrot üzerine Cd çöktürme

Şekil 4.7' de bakır elektrodun kadmiyum asetat içeren ortamda elde edilen dönüşümlü voltamogramı görülmektedir. Açık devre potansiyelinden (-0,01 V) başlayarak -2,2 V' a kadar dönüşümlü voltamogram alınmıştır. -0,7 V' a kadar akımda herhangi bir değişim gözlenmezken bu potansiyelden itibaren akımda bir artış gözlenmiştir. Bu akım artışı Pourbaix diyagramı göz önüne alınarak bakır elektrot üzerinde kadmiyumun indirgenmesinden dolayı olduğu belirlenmiştir. Kadmiyum aşağıdaki reaksiyonuna göre bakır elektrot üzerinde çökmektedir.



4.2.2. Kadmiyum asetat ve EDTA karışımında kadmiyum' un bakır elektrot üzerine çöktürülmesi

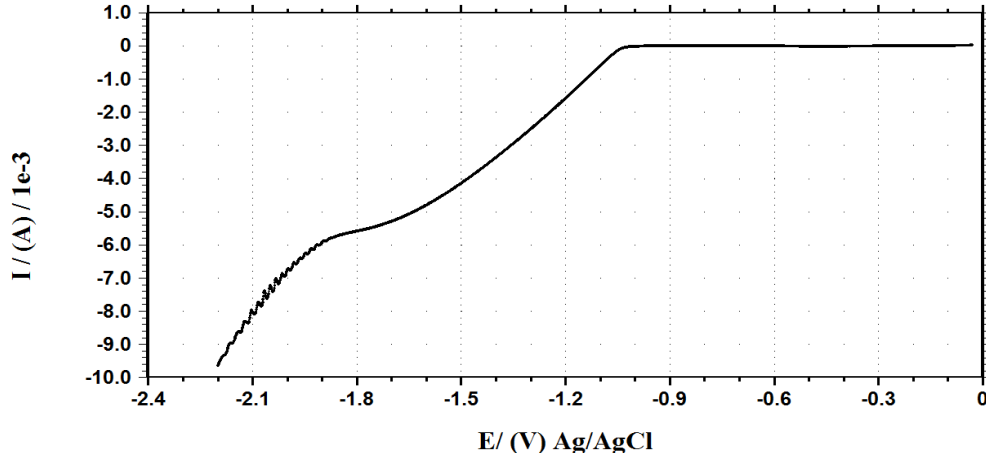


Şekil.4.8. Cu elektrot üzerine, CdAc + EDTA çözeltisinden Cd çöktürme

Şekil 4.8' de bakır elektrodun 0,10 M kadmiyum asetat ve 0,10 M EDTA içeren (1:1) ortamda elde edilen dönüşümlü voltamogramı görülmektedir. -0,70 V'a kadar akımda herhangi bir değişim gözlenmezken bu potansiyelden itibaren akımda bir artış gözlenmiştir. Bu artış bakır elektrot üzerinde kadmiyumun indirgenmesinden dolayıdır. -1,10 V' dan itibaren akımda bir azalma gerçekleşmiş ve daha sonra yeniden bir akım artışı gözlenmiştir. Bu akım artışı elektrot yüzeyinde H₂ gazı çıkışından kaynaklanmaktadır. Kadmiyumun indirgenme reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir.



4.2.3. Çinko Asetat çözeltisinde çinko' nun bakır elektrot üzerine çöktürülmesi

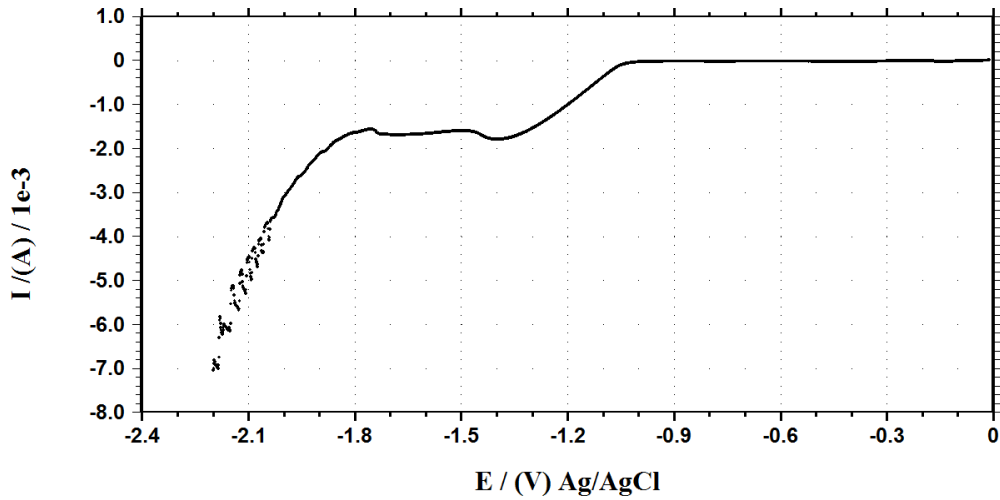


Şekil.4.9. Cu elektrot üzerine Zn çöktürme

Şekil 4.9’ da bakır elektrodun 0,10 M çinko asetat içeren ortamda elde edilen dönüşümlü voltamogramı görülmektedir. Açık devre potansiyelinden (-0.03 V) başlanarak -2,2 V’ a kadar dönüşümlü voltamogram alınmıştır. -1,1 V’ a kadar akımda herhangi bir değişim gözlenmezken bu potansiyelden itibaren akımda bir artış gözlenmiştir. Bu akım artışı bakır elektrot üzerinde çinkonun indirgenmesinden dolayıdır. Çinkonun indirgenme reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir.



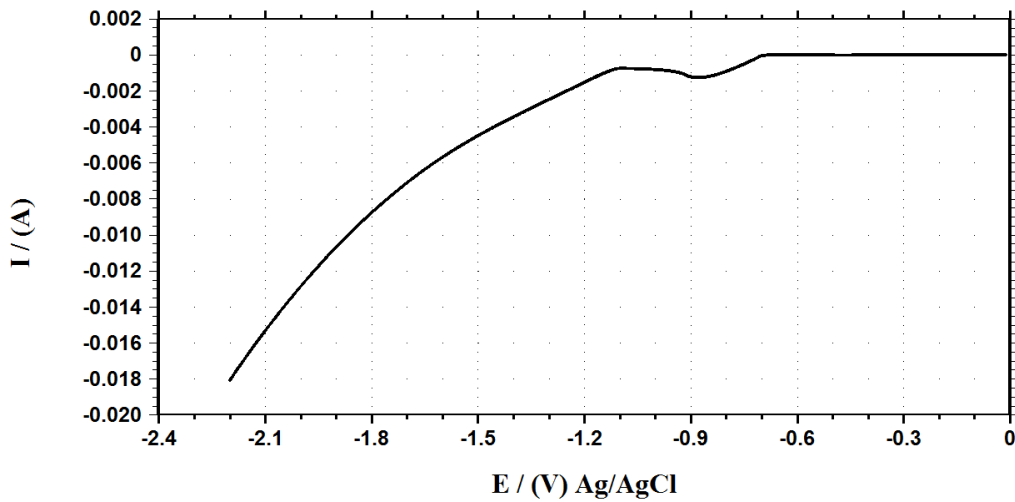
4.2.4. Çinko Asetat ve EDTA karışımında çinko’ nun bakır elektrot üzerine çöktürülmesi



Şekil.4.10. Cu elektrot üzerine ZnAc + EDTA çözeltisinden Zn çöktürme

Şekil 4.10' da bakır elektrodun çinko asetat ve 0,10 M EDTA içeren ortamda (1:1) elde edilen dönüşümlü voltamogramı görülmektedir. -1,05 V'a kadar akımda herhangi bir değişim gözlenmezken bu potansiyelden itibaren akımda bir artış gözlenmiştir. Bu akım artışı bakır elektrot üzerinde çinkonun indirgenmesinden dolayıdır. -1,40 V'dan itibaren akımda bir azalma gerçekleşmiş ve daha sonra yeniden bir akım artışı gözlenmiştir. Yaklaşık -1,90 V'dan itibaren gözlenen bu akım artışı H_2 gazı çıkışından kaynaklanmaktadır.

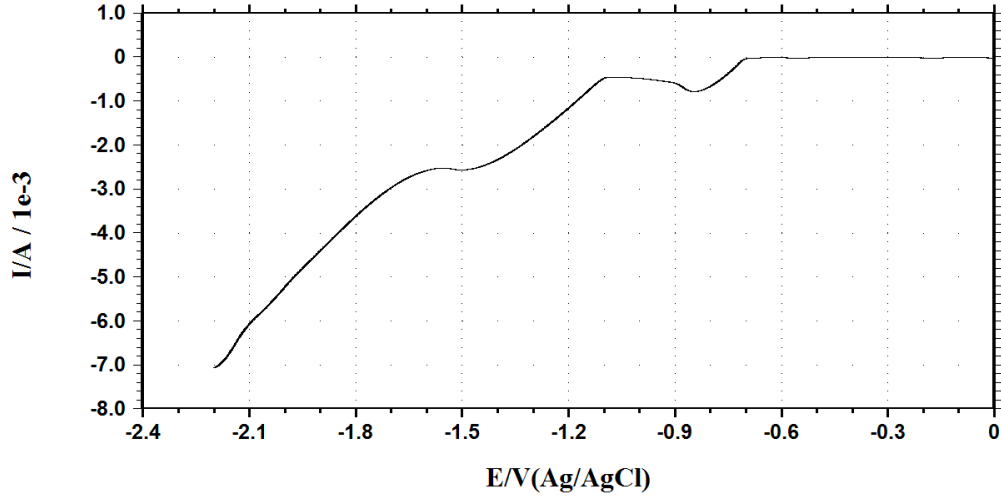
4.2.5. Kadmiyum Asetat ve Çinko Asetat karışımında Cd ve Zn' nun bakır elektrot üzerine çöktürülmesi



Şekil.4.11. Cu elektrot üzerine Cd ve Zn' nun birlikte çöktürülmesi

Şekil 4.11'de bakır elektrotta 0,10 M kadmiyum asetat ve 0,10 M çinko asetat içinde, -0,01 V' dan başlanılarak -2,20 V' a kadar dönüşümlü voltamogram elde edilmiştir. -0,70 V' a kadar akımda herhangi bir değişim gözlenmezken bu potansiyelden itibaren akımda bir artış gözlenmiştir. Bu artış bakır elektrot üzerinde kadmiyumun indirgenmesinden dolayıdır. Ardından potansiyelde bir akım düşüşü görülmüş ve -1,10 V' dan itibaren akımda bir artış gözlenmiştir, bu artış bakır elektrot üzerine çinko indirgenmesinden dolayı olduğu düşünülmektedir.

4.2.6. Kadmiyum Asetat, Çinko Asetat ve EDTA karışımında Cd ve Zn' nun bakır elektrot üzerine çöktürülmesi



Şekil.4.12. Cu elektrot üzerine Cd ve Zn' nun EDTA içeren çözeltide birlikte çöktürülmesi

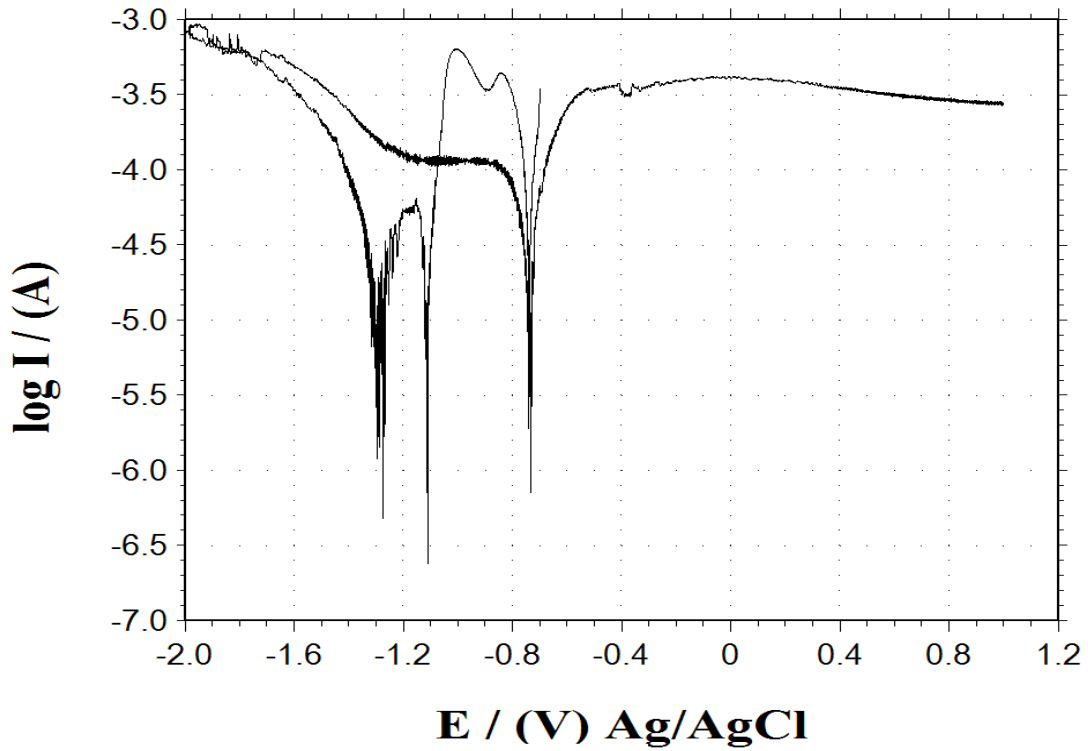
Şekil 4.12' de bakır elektrotta 0,10 M kadmiyum asetat, 0,10 M çinko asetat ve 0,10 M EDTA çözeltisi içerisinde açık devre potansiyelinden (-0,001V) başlanarak -2,20 V' a kadar dönüşümlü voltamogram alınmıştır. -0,70 V' a kadar akımda herhangi bir değişim gözlenmezken bu potansiyelden itibaren akımda bir artış gözlenmiştir. Bu artış bakır elektrot üzerinde kadmiyumun indirgenmesinden dolayıdır. Ardından potansiyelde bir akım düşüşü görülmüş ve -1,1 V' dan itibaren akımda bir artış gözlenmiştir, bu artış bakır elektrot üzerine çinko indirgenmesinden dolayı olduğu düşünülmektedir.

4.3. ITO (İndiyum Kalay Oksit) Elektrot Üzerine yapılan Dönüşümlü Voltamogramlar

ITO elektrotlarla yapılan çalışmalarda Amperometrik akım-zaman tekniği kullanılarak elde edilmiştir. 0,10 M kadmiyum asetat + 0,10 M çinko asetat çözeltisinde çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir daha sonra elde edilen kaplamanın yüzey karakterizasyonu için 0,10 M H₂SO₄ çözeltisi içinde dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak anodik ve katodik voltamogramları elde edilmiştir aynı işlemler mevcut

çözelti üzerine 0,10 M EDTA eklenerek tekrar uygulanmıştır. Bu voltamogramlar aşağıda Şekil 4.13 ve 4.14'te verilmiştir.

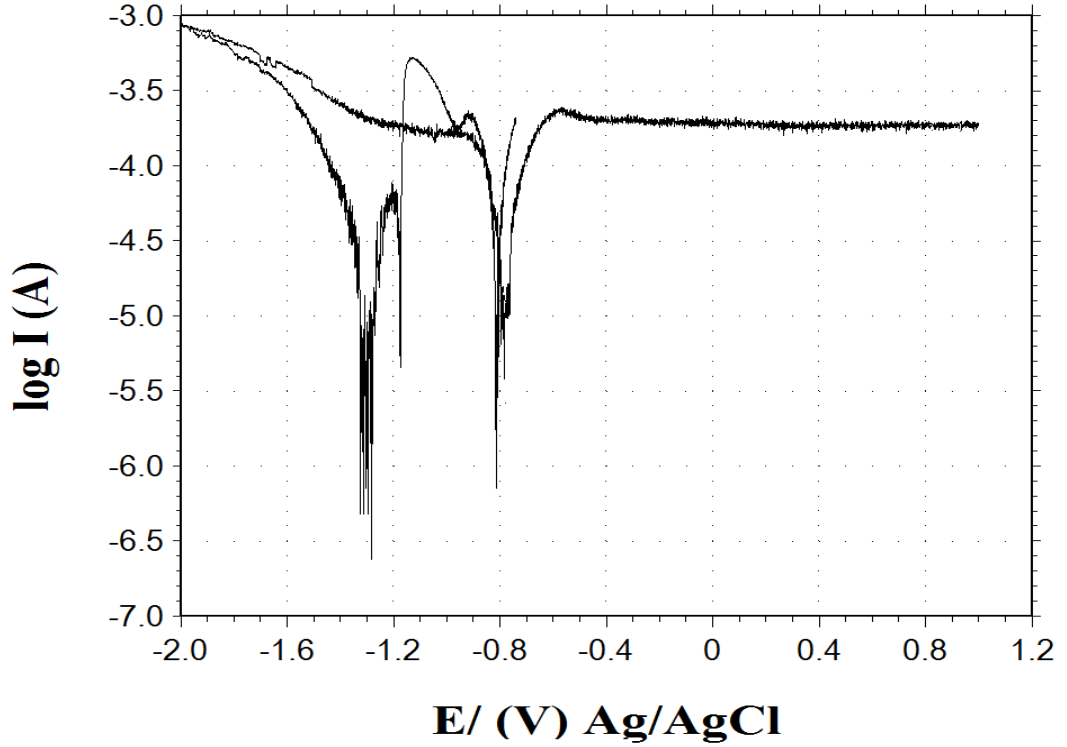
4.3.1. Kadmiyum Asetat ve Çinko Asetatın karışımında' Cd ve Zn' nun ITO Elektrot Üzerine birlikte çöktürülmesi



Şekil.4.13. ITO elektrot üzerine Cd ve Zn' nun birlikte çöktürülmesi

Şekil 4.13' de ITO elektrotta 0,10 M kadmiyum asetat + 0,10 M çinko asetat çözeltisi içinde -0,7 V' dan başlanılarak -2,0 V' a katodik daha sonra 1,0 V a kadar anodik tarama gerçekleştirilerek, ITO elektrodun kadmiyum ve çinko metalleriyle kaplanması gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu kaplamanın karakterizasyonu için 0,1 M H₂SO₄ korozi ortamındaki davranışı incelenmiştir ve bu korozi ortamda CV alınarak şekil 4.13' deki voltamogram elde edilmiştir. -0,7 -1,1 ve -1,3 V dolaylarında gözlenen pikler elektrokimyasal olayların gerçekleştiğini göstermektedir. Yine pourbaix diyagramından yararlanılarak kadmiyumun önce daha sonra çinkonun ve ikisinin birlikte çöktüğü düşünülmektedir.

4.3.2. Kadmiyum Asetat, Çinko Asetat ve EDTA karışımında' Cd ve Zn' nun ITO Elektrot Üzerine birlikte çöktürülmesi



Şekil.4.14. ITO elektrot üzerine Cd ve Zn' nun EDTA içeren çözeltide birlikte çöktürülmesi

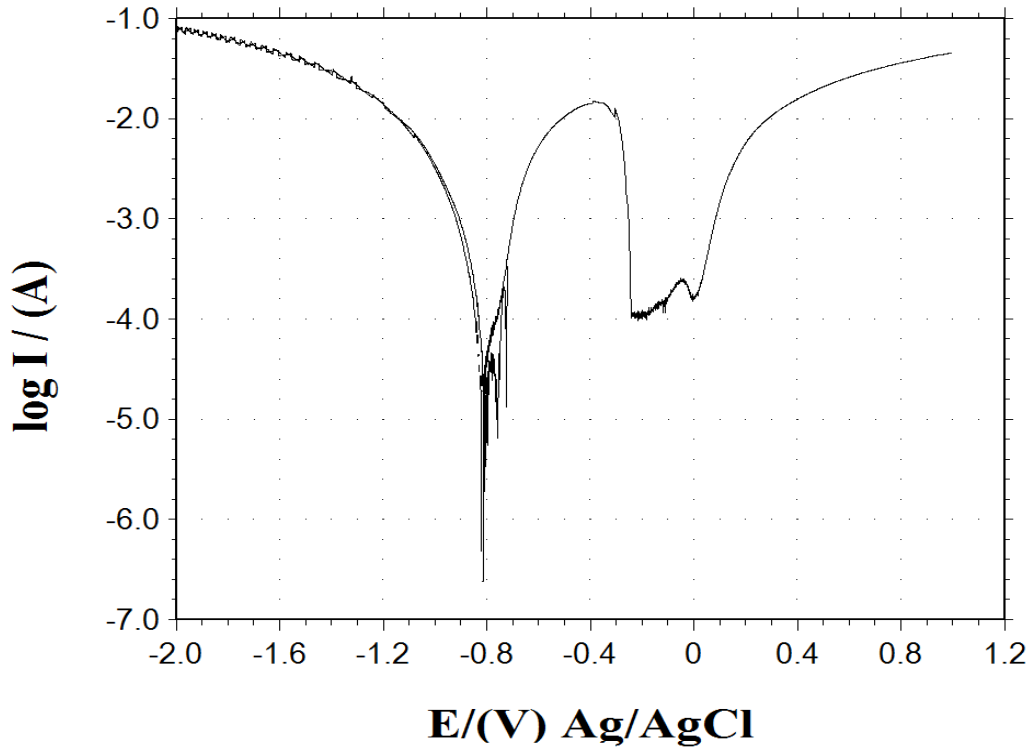
Şekil 4.14' de ITO elektrotta kadmiyum asetat, çinko asetat ve EDTA çözeltisi içinde 0.10 M derişiminde, -0,7 V' dan başlanılarak -2,0 V' a katodik daha sonra 1,0 V a kadar anodik tarama gerçekleştirilerek, ITO elektrodun kadmiyum ve çinko metalleriyle kaplanması sağlanmıştır. Elde edilen bu kaplamanın karakterizasyonu için 0,1 M H₂SO₄ ortamındaki davranışı incelenmiştir. Bu ortamda CV alınarak şekil 4.14'deki voltamogram elde edilmiştir. -0,7 -1,1 ve -1,3 V dolaylarında termodinamik olayların gerçekleştiği görülmektedir. Yine pourbaix diyagramından yararlanılarak kadmiyumun ilk önce daha sonra çinkonun ve ikisinin birlikte çöktüğü düşünülmektedir.

4.4. Ortam Koşullarının Etkisi (pH- Sıcaklık)

4.4.1. pH Değişiminin Etkisi

Şekil 4.15 ve 4.16’ da 0,10 M kadmiyum asetat ve 0,10 M çinko asetat çözeltilerinde, pH=4 ve pH=5’de çöktürülen Cd ve Zn’ nun voltametrik davranışları incelenmiştir. Bunun için amperometrik akım-zaman tekniği uygulanmış, elektrotlara uygulanan -1,8 V potansiyel altında 10 dakika süreyle çöktürme işlemi yapılmış ve yüzeyinde metal çöktürülen elektrotların 0,10 M H₂SO₄ içindeki elektrokimyasal davranışları belirlenmeye çalışılmıştır.

➤ pH =4

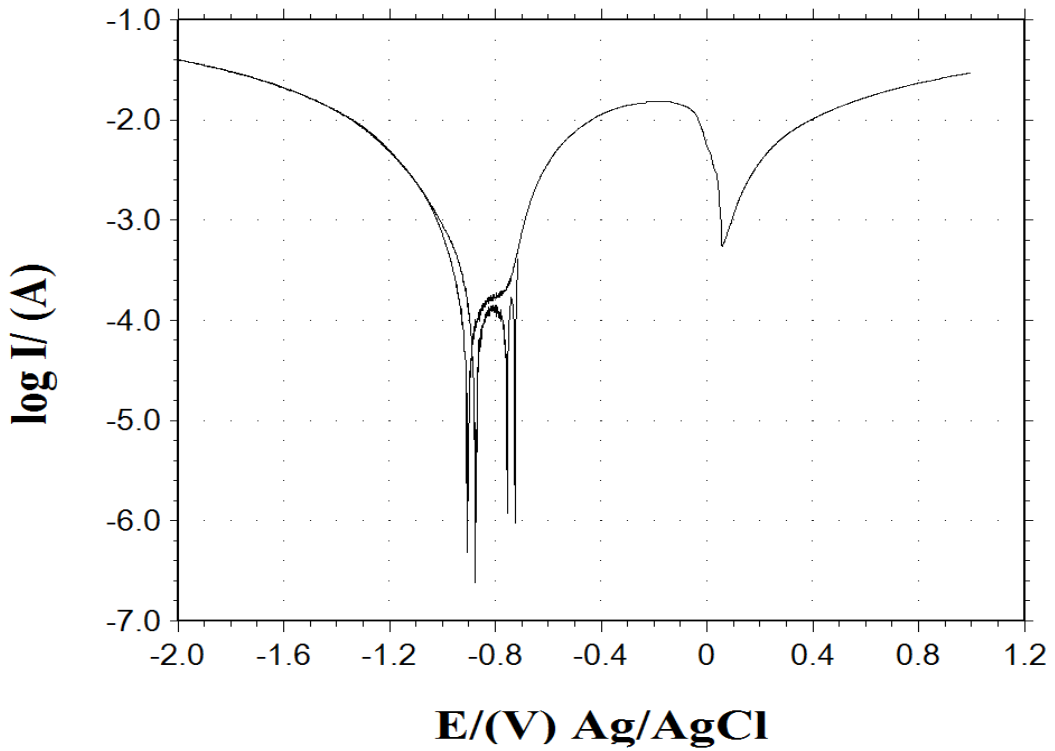


Şekil.4.15. pH =4’te Cu üzerine Cd ve Zn çöktürüldükten sonra elde edilen voltamogram

Şekil 4.15’de pH =4’ te 0,10 M kadmiyum asetat ve 0,10 M çinko asetat karışımını içeren ortamda bakır elektrot üzerinde kadmiyum ve çinkonun çöktürülmesine ait voltamogram verilmiştir. Açık devre potansiyelinden (-0,71 V) başlanarak anodik ve katodik akım potansiyel eğrileri elde edilmiştir. -0,80 V’dan -2,00 V’a kadar gidilerek

yüzeydeki akım artışı kadmiyum ve çinkonun yüzeyde çöktüğünü göstermektedir. Geri dönüşte -0,80 V dolaylarında gözlenen anodik yöndeki akım artışı bakır elektrot yüzeyindeki kadmiyum ve çinkonun yükseltgenmesinden kaynaklanmaktadır. -0,40 V dolaylarına geldiğinde akımda meydana gelen azalış bakır elektrot yüzeyinde herhangi bir faradaik akımın gerçekleşmediğinin bir göstergesidir.

➤ pH =5



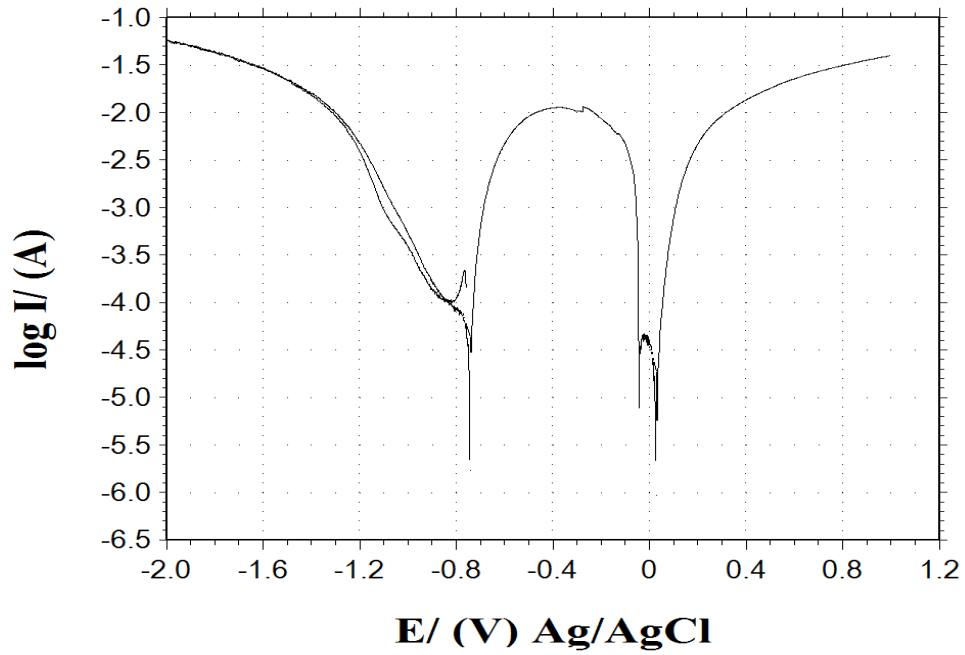
Şekil.4.16. pH =5'te Cu üzerine Cd ve Zn çöktürüldükten sonra elde edilen voltamogram

Şekil 4.16' da pH 5' te 0.10 M kadmiyum asetat + 0.10 M çinko asetat karışımını içeren ortamda bakır elektrot üzerinde kadmiyum ve çinkonun çöktürülmesine ait voltamogram verilmiştir. Açık devre potansiyelinden başlanarak (-0,72 V) anodik ve katodik akım potansiyel eğrileri elde edilmiştir. -0,80 V' tan -2,00 V' a kadar gidilerek yüzeydeki akım artışı kadmiyum ve çinkonun yüzeyde çöktüğünü göstermektedir. Geri dönüşte -0,80 V dolaylarında gözlenen anodik yöndeki akım artışı bakır elektrot yüzeyindeki kadmiyum ve çinkonun yükseltgenmesinden kaynaklanmaktadır.

4.4.2. Sıcaklık Değişimleri

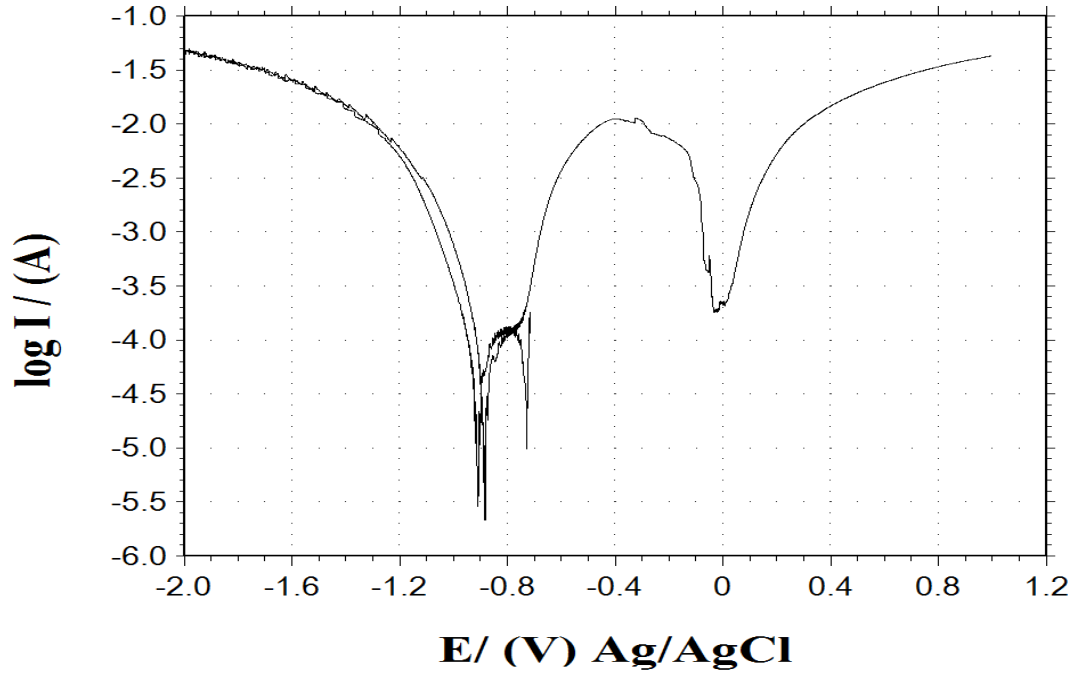
Şekil 4.17, 4.18 ve 4.19’ da 0,10 M kadmiyum asetat ve 0,10 M çinko asetat karışımının 25, 35, 45 °C’ de alınan voltamogramları verilmiştir. Üç elektrot metodu yardımıyla amperometrik İ-t değişim tekniği kullanılarak 10 dk boyunca -1,8 V potansiyel uygulanmış bakır elektrot üzerine kadmiyum ve çinkonun çöktürülmesi sağlanmıştır. Elde edilen elektrotun karakterizasyonu 0,1 M H₂SO₄ ortamında dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak araştırılmıştır.

➤ T=25 °C



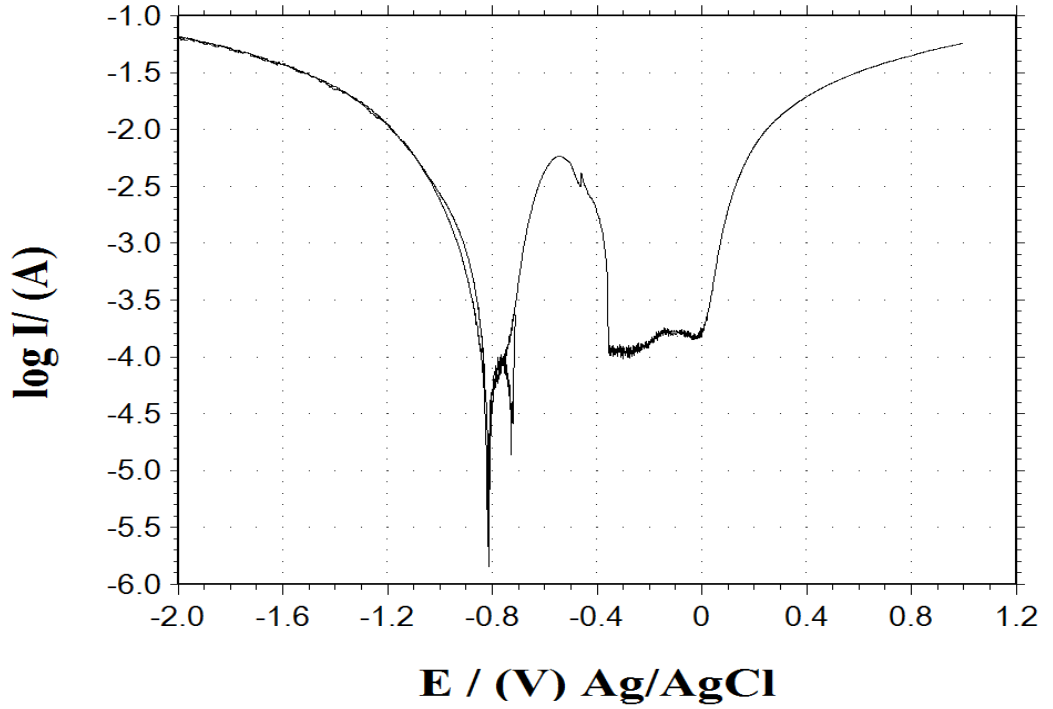
Şekil.4.17. T=25 °C’ te Cu üzerine Cd ve Zn çöktürüldükten sonra elde edilen voltamogram

➤ T=35 °C



Şekil.4.18. T =35 °C 'te Cu üzerine Cd ve Zn çöktürüldükten sonra elde edilen voltamogram

➤ T=45 °C



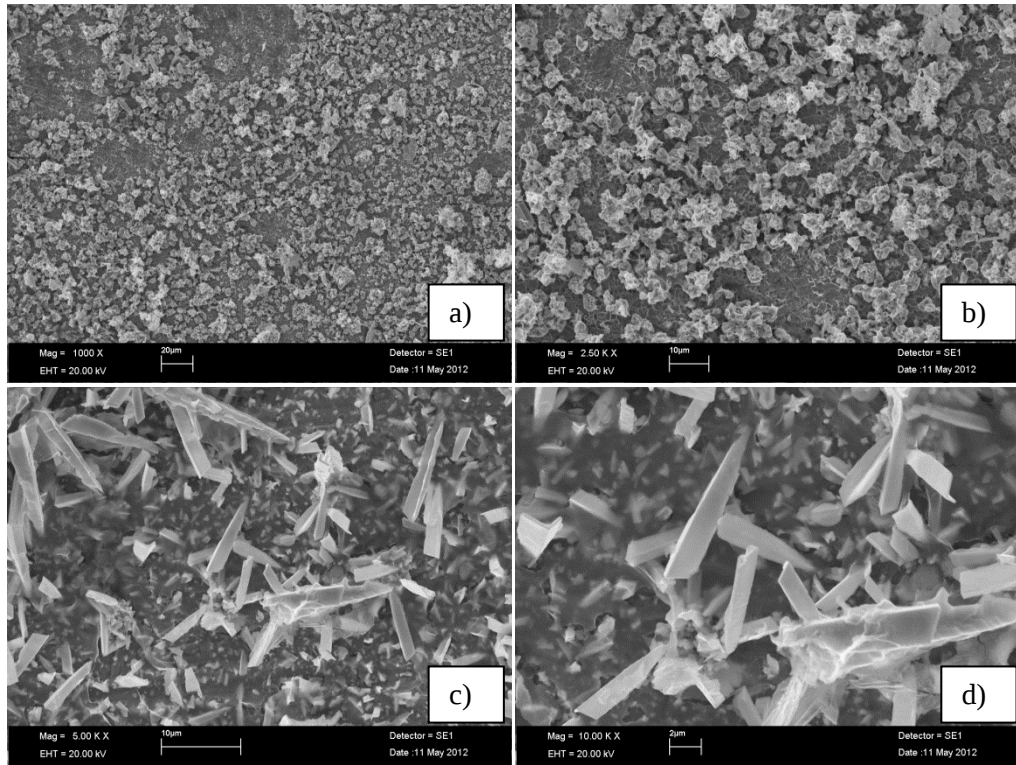
Şekil.4.19. T =45 °C 'te Cu üzerine Cd ve Zn çöktürüldükten sonra elde edilen voltamogramı

Farklı sıcaklıklarda elde edilen voltamogram eğrileri birlikte kıyaslandığında çok büyük bir farklılık görülmemekle birlikte yaklaşık -0.8 V'dan itibaren oluşan anodik çözünmenin sıcaklık artışıyla birlikte, daha geri potansiyellerde azaldığı görülmektedir.

4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri

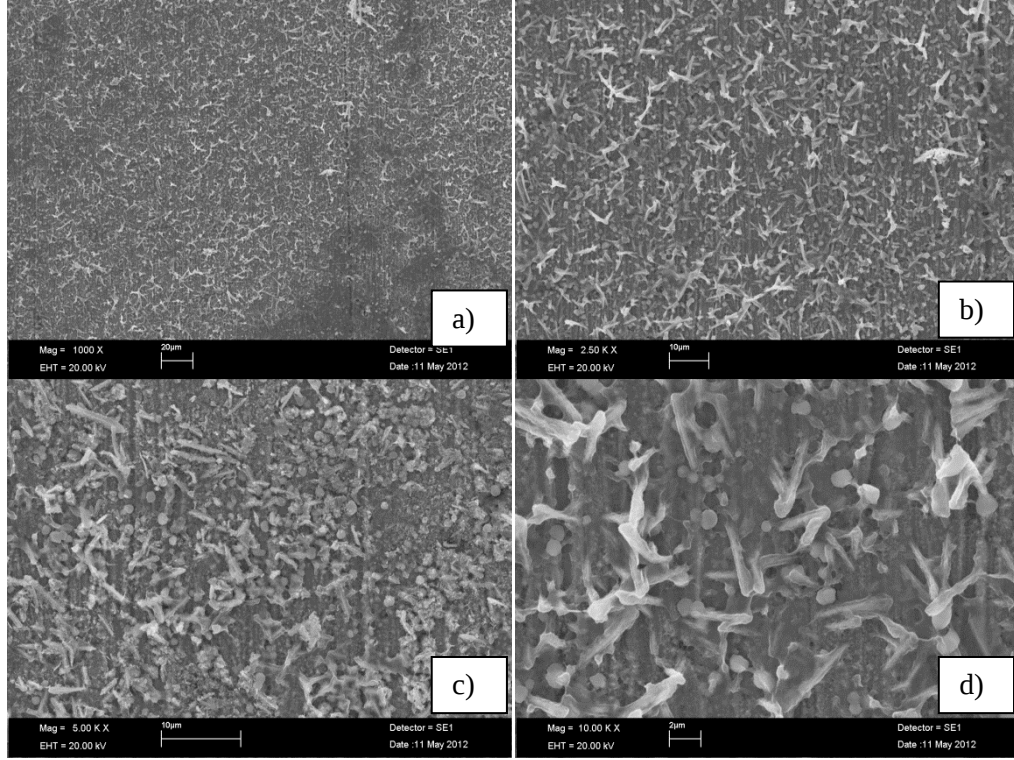
4.5.1. Bakır Elektrotta SEM Analizleri

Taramalı elektron mikroskobu malzemelerin yüzey morfolojilerinin aydınlatılması amacıyla kullanılan bir tekniktir. Bu teknikte, katı numune yüzeyi yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranarak yüzeyde çeşitli türde sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, Auger elektronları, X-ışını floresans fotonları vb. dir. Sinyaller çeşitli türdeki dedektörler yardımıyla algılanır ve yüzey görüntüsü elde edilir. Bakır elektrotların yüzeyi kadmiyum asetat/çinko asetat karışımı ve kadmiyum asetat, çinko asetat + EDTA karışımı kullanılarak kaplanmıştır. Yüzeyde oluşturulan kaplamaların yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri alınarak incelenmiştir.



Şekil.4.20. Cu elektrot üzerine ZnAc ve CdAc çözeltisinde Cd ve Zn' nun birlikte çöktürüldükten sonraki SEM görüntüsü

Şekil 4.20’ da bakır elektrotun kadmiyum asetat ve çinko asetat karışımından çöktürülmüş Zn ve Cd’ un farklı büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri verilmiştir. a ve b görüntülerinde Zn varlığından kaynaklanan hekzagonal yapıların varlığı anlaşılmaktadır. c ve d görüntülerinde ise kristal yapıların fazlalığı oldukça dikkat çekmektedir ve bu yapıların Cd’ dan kaynaklandığı düşünülmektedir.

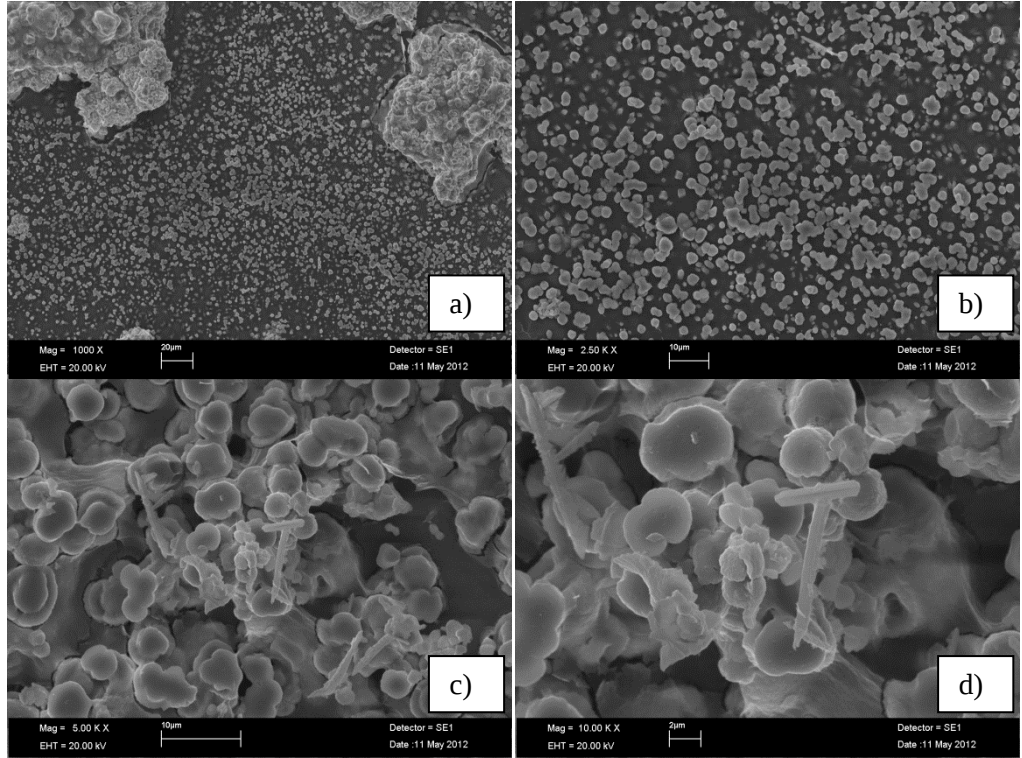


Şekil.4.21. Cu elektrot üzerine ZnAc + CdAc ve EDTA çözeltisinde Cd ve Zn’ nun birlikte çöktürüldükten sonraki SEM görüntüsü

Şekil 4.21’de bakır elektrotun kadmiyum asetat, çinko asetat ve EDTA karışımından çöktürülmüş Zn ve Cd’ un farklı büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri verilmiştir. EDTA’ nın birlikte çöktürme koşulları üzerindeki etkisine bakılmıştır. Yukarıdaki görüntülerde kristal yapıların EDTA içermeyen ortama oranla daha az olduğu ve bu yapıların Cd’ dan kaynaklandığı düşünülmektedir. EDTA’ nın ortama eklenmesiyle çöken çinko oranı artmıştır. Bu durum 4.20c. ve d. den açık bir şekilde görülmektedir. EDTA eklenmesi ile birlikte çökme koşulunun sağlanması açısından etkili olup Zn’ nun çökme oranı’ nın Cd oranına yaklaşmasına yardımcı olmuş ve kristal parlaklığını örtmüştür.

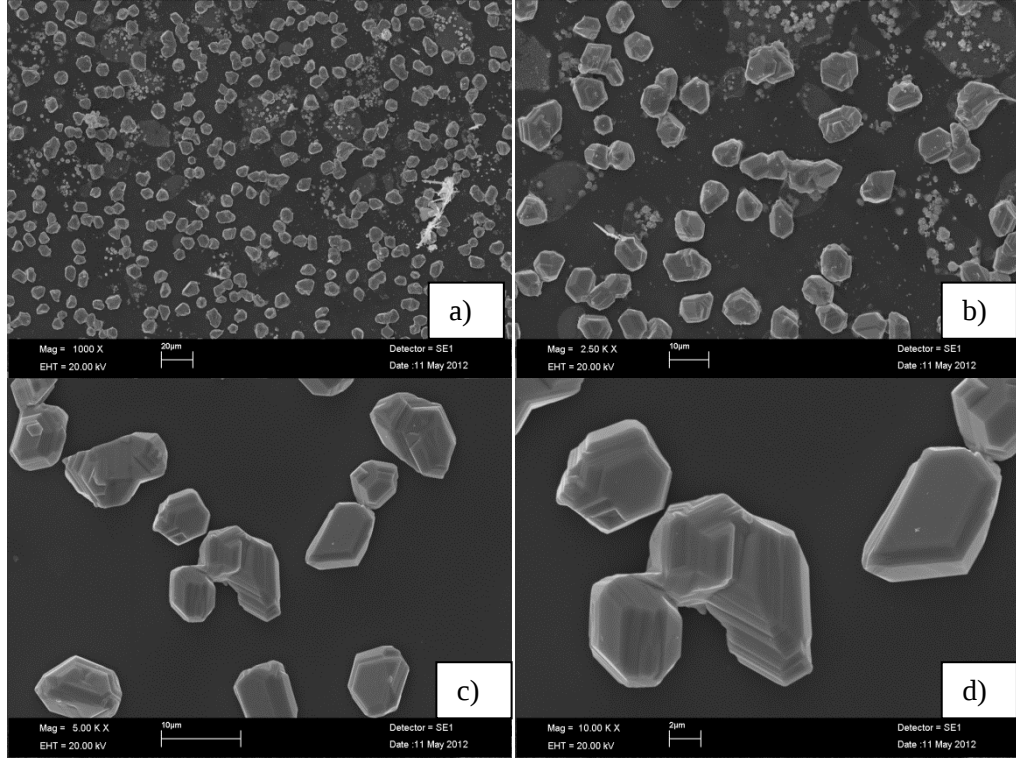
4.5.2. ITO Elektrotta SEM Analizleri

ITO elektrotların yüzeyi kadmiyum asetat/çinko asetat karışımı ve kadmiyum asetat, çinko asetat + EDTA karışımı kullanılarak kaplanmıştır. Yüzeyde oluşturulan kaplamaların yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri alınarak incelenmiştir.



Şekil.4.22. ITO elektrot üzerine ZnAc ve CdAc çözeltisinde Cd ve Zn' nun birlikte çöktürüldükten sonraki SEM görüntüsü

Şekil 4.22' de ITO elektrotun kadmiyum asetat, çinko asetat karışımından çöktürülmüş Zn ve Cd' un farklı büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri verilmiştir. İTO elektrot üzerinde yapılan SEM görüntüleri incelendiğinde hekzagonal yapıların mevcut olması Zn varlığının göstergesi niteliğindedir, yine kristal yapıların varlığı da göz ardı edilemez derecededir ve ikili metal çöktürme koşulunun sağlandığı görülmektedir.



Şekil.4.23. İTO elektrot üzerine ZnAc, CdAc ve EDTA çözeltisinde Cd ve Zn' nun birlikte çöktürüldükten sonraki SEM görüntüsü

Şekil 4.23'de bakır elektrotun kadmiyum asetat+ çinko asetat + EDTA karışımından çöktürülmüş Zn ve Cd' un farklı büyütme ölçeklerinde alınmış SEM görüntüleri verilmiştir. EDTA' nın birlikte çöktürme koşulları üzerindeki etkisine bakılmıştır. EDTA eklenmesi ile elde edilen SEM görüntülerinde EDTA içermeyen çözeltiye göre daha parlak bölgeler oluşmuş hekzagonal yapılar yerine kristal yapıların fazlalığı dikkat çekip, elektrot üzerindeki gözeneklerde dikkat çekmektedir. Bu boşlukların Zn kaplamanın gerçekleşmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bakır elektrot üzerinde görülen SEM görüntülerinde kristal yapıların fazla olduğu ve çinko yapılarının olduğu görülmekte, kristal yapıların çokluğu kadmiyum yüzdesinin fazlalığını belirtmekte, çinko oranı da yine düşüğe olsa gözükmemektedir. İTO elektrot yüzeyindeki SEM görüntüleri için ise çinkonun az oluşu neredeyse yok denecek kadar az oluşu SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. İTO elektrot üzerinde gözeneklerin fazla oluşu Zn kaplamanın az olduğunu hatta yok denecek bir miktarda Zn kaplamanın olduğunu gösterir. Zn uzaklaştırılan elektrotlarda gözenekler ve çatlaklar

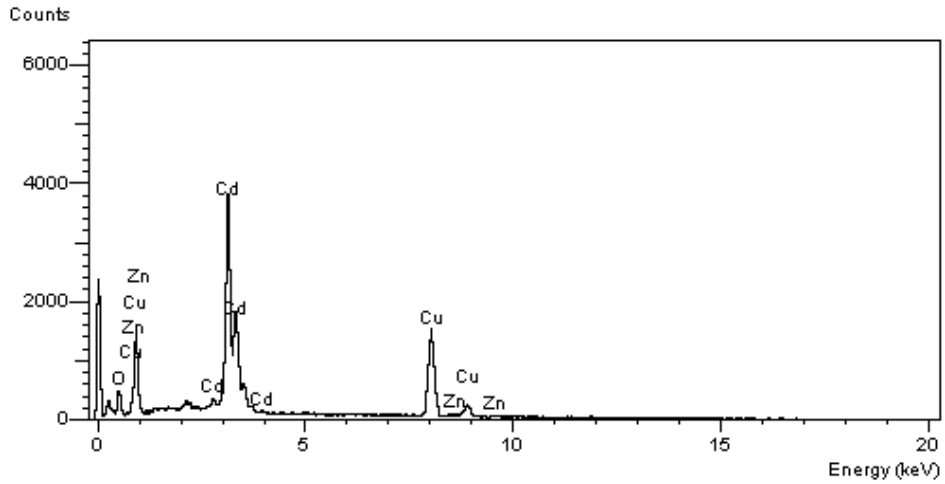
oluşmakta ve Zn miktarının azalması ile daha gözenekli yapılar oluşmaktadır (Döner ve ark, 2012,).

Zn ve Cd gibi ikili metal çöktürme koşullarının araştırılması sırasında EDTA kompleksleştirici olarak kullanılıp çöktürme sırasındaki etkisi incelenirken bakır elektrotta çöktürmeyi pozitif yönde, İTO elektrot üzerinde ise metallerin çökme oranlarını birbirine yaklaştırmak yerine birbirinden uzaklaştırmıştır, bunun nedenine gelinecek olursa elde edilen SEM görüntülerinin farklı bölgelerden alınması ve İTO elektrot üzerinde çekilen fotoğrafların Zn oranı düşük bölgelerden elde edildiği düşünülmektedir. Bu bilgileri desteklemesi açısından EDX (Enerji Dağılımlı X-Ray Spektroskopisi) analiz sonuçları da aşağıda verilmektedir.

4.6. Enerji Dağılımlı X-Ray Spektroskopisi Analizleri

4.6.1. Bakır Elektrotta EDX Analizi

Enerji Dağılımlı X-Ray Spektroskopisi (EDX) malzemelerin yüzey yapılarındaki elementleri ve miktarlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Bu teknikte, katı numune yüzeyine yüksek enerjili elektronlar gönderilerek numune yüzeyinden elektronların kopması sağlanır. Koparılan elektronlar içteki (çekirdeğe yakın) orbitallerden koparılmışlarsa atomlar kararlılıklarını kaybederler. Tekrar kararlı hale gelebilmek için dış orbitallerdeki elektronlar iç orbitallerdeki boşlukları doldururlar. Dış orbitallerdeki elektronların enerjileri iç orbitallerdeki elektronların enerjilerinden daha yüksek olduğu için, dış orbital elektronları iç orbitalleri doldururken belli bir miktar enerji kaybetmek zorundadırlar. Bu kaybedilen enerji X ışını şeklinde ortaya çıkar. Ortaya çıkan X-ışınlarının enerjisi ve dalga boyu sadece atomla ilgili olmayıp, o atomun alışverişte bulunan orbitalleri ile ilgili karakteristik bir özelliktir. Numune içindeki elementlerin yüzdeleri, elementlerin piklerinin altındaki alanlarla orantılıdır .

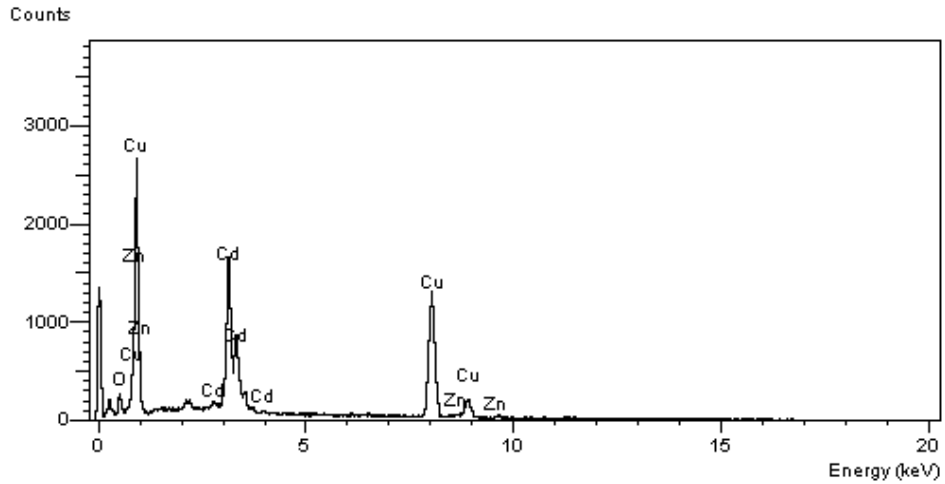


Şekil.4.24. Cu elektrot üzerine ZnAc ve CdAc çözeltisinde Cd ve Zn' nun birlikte çöktürüldükten sonraki EDX analizi

Şekil 4.24. de bakır elektrot üzerine kadmiyum asetat ve çinko asetat karışımı içerisinde kadmiyum ve çinkonun birlikte çöktürülmesine ait EDX analizi verilmiştir. Şekilde Cd' un oranının yüksek olduğu görülmektedir, bununla birlikte ortamda Zn'nun varlığı da görülmektedir. SEM görüntülerini destekler niteliktedir. EDX oranları hakkında sayısal bilgiler çizelge 4.5' te belirtilmiştir.

Çizelge 4.5. Cu elektrot üzerine ZnAc ve CdAc çözeltisinde Cd ve Zn' nun birlikte çöktürüldükten sonraki EDX Oranları

Çözelti (0,1MCdAc+0,1MZnAc)	Konsantrasyon (%)
Zn	0,50
Cd	49,64



Şekil.4.25. Cu elektrot üzerine ZnAc, CdAc ve EDTA çözeltisinde Cd ve Zn' nun birlikte çöktürüldükten sonraki EDX analizi

Şekil 4.25. de bakır elektrot üzerine kadmiyum asetat, çinko asetat ve EDTA karışımı içerisinde kadmiyum ve çinkonun birlikte çöktürülmesine ait EDX analizi verilmiştir. EDTA içermeyen ortamdaki EDX analizi sonucu ile kıyaslandığında Zn oranının arttığı görülmektedir. Bu oranın Cd'un oranına yaklaşması EDTA varlığından kaynaklanmaktadır. Sayısal bilgiler çizelge 4.6' da verilmiştir.

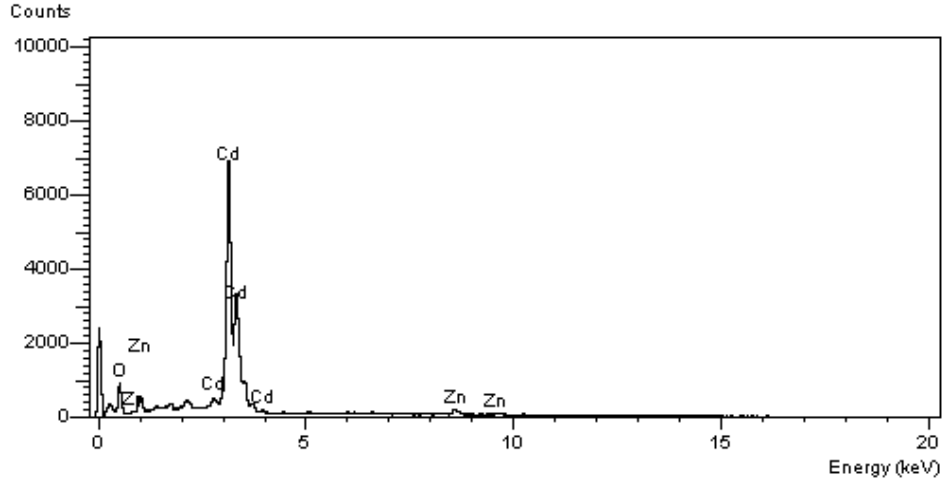
Çizelge 4.6. Cu elektrot üzerine ZnAc, CdAc ve EDTA çözeltisinde Cd ve Zn' nun birlikte çöktürüldükten sonraki EDX Oranları

Çözelti (0,1MCdAc+0,1MZnAc+ 0,1M EDTA)	Konsantrasyon (%)
Zn	1,82
Cd	35,34

4.6.2. ITO Elektrotta EDX Analizi

ITO elektrot üzerine kadmiyum ve çinko'nun birlikte çöktürülmesi EDX analizleri aşağıdaki şekil ve çizelgelerde verilmiştir. Çinko asetat ve kadmiyum asetat karışımına EDTA eklenmeden karışımındaki çökme oranları incelendiğinde Cd' un oranının yüksek olduğu görülmektedir, bununla birlikte ortamda Zn' nun varlığı da görülmektedir. EDTA eklendikten sonra elde edilen EDX verileri SEM görüntülerini destekler nitelikte olup çinko oranında bir artış meydana getirmeyip, kadmiyum oranına yaklaşmak yerine kadmiyumdan uzaklaşarak çinko oranında azalma meydana geldiği anlaşılmaktadır.

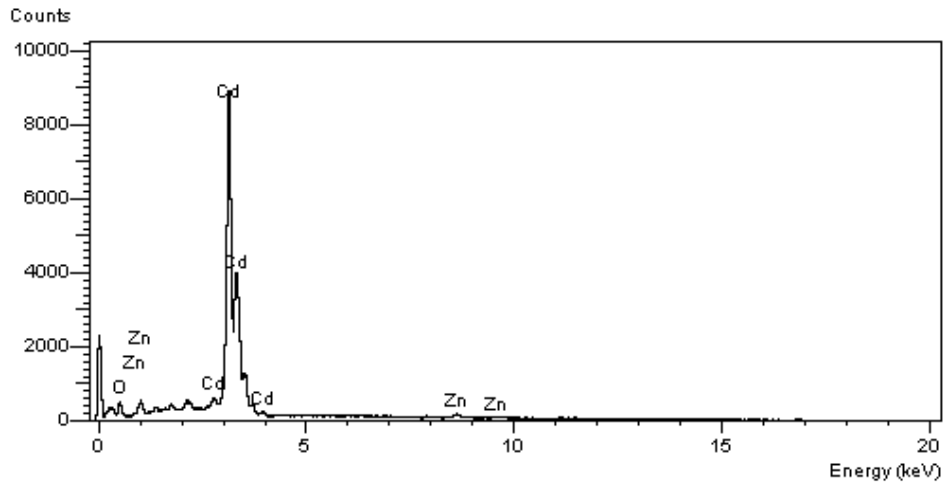
Elde edilen EDX analizleri sonucu çöktürülen maddeler ve oranları aşağıda gösterilmiştir.



Şekil.4.26. ITO elektrot üzerine ZnAc ve CdAc çözeltisinde Cd ve Zn' nun birlikte çöktürüldükten sonraki EDX analizi

Çizelge 4.7. ITO elektrot üzerine ZnAc ve CdAc çözeltisinde Cd ve Zn' nun birlikte çöktürüldükten sonraki EDX Oranları

Çözelti (0,1MCdAc+0,1MZnAc)	Konsantrasyon (%)
Zn	3.55
Cd	73.80



Şekil.4.27. ITO elektrot üzerine ZnAc, CdAc ve EDTA çözeltisinde Cd ve Zn' nun birlikte çöktürüldükten sonraki EDX analizi

Çizelge 4.8. . ITO elektrot üzerine ZnAc, CdAc ve EDTA çözeltisinde Cd ve Zn' nun birlikte çöktürüldükten sonraki EDX Oranları

Çözelti (0,1MCdAc+0,1MZnAc+0,1M EDTA)	Konsantrasyon (%)
Zn	2.19
Cd	88.02

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Birden fazla metalin birlikte çöktürülebilmesi için, çöktürülecek metallerin tersinir ayrışma gerilimleri ve ayrışma için gerekli aşırı gerilimler, birlikte çöktürmede uygulanabilecek yöntemler ve yöntemlerin uygulama koşulları araştırılmıştır. Çalışmada Cd ve Zn'nun birlikte çöktürülmesine çalışılmıştır. Öncelikle, çöktürülmesi istenen metallerin tersinir ayrışma gerilimleri termodinamik yaklaşımla belirlenmiş, daha sonra değişik çözeltilerden önce Cu metali üzerine, daha sonra ITO üzerine çöktürülmesi sağlanmıştır. Cd ve Zn' nun asetat tuzları kullanıldığında aşırı gerilimlerin çok yüksek olmadığı belirlenmiş olup ortama EDTA eklendiğinde iki metalin ayrışma gerilimlerinin birbirlerine yaklaştığı bulunmuştur. Böylece iki metalin ayrı ayrı ya da birlikte çöktürülmesinde belirtilen çözeltilerin kullanılabileceğine karar verilmiştir. Önce klasik ayrışma gerilimi ölçme yöntemi uygulanarak belirlenen ayrışma gerilimler yardımıyla çöktürme potansiyeli bulunmuş, daha sonra dönüşümlü voltametre tekniği ile ayrışma potansiyelleri belirlenmiştir. Her iki metalin de birlikte çökmesi beklenen bir potansiyel (-1,8 V) sisteme uygulanarak metal çöktürme işlemi zamana karşı izlenmiştir. Elektrot yüzeyinde çökmüş olan metallerin karakterizasyonu, elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametre tekniği, SEM ve SEM-EDX analizleri ile yapılmıştır. Yapılan tüm yüzey analizlerinde, yüzeyde Cd ve Zn' nun çöktüğü belirlenmiş olmakla birlikte, beklendiği gibi çöken Zn miktarının az olduğu belirlenmiştir. Ancak, yüzeyde belirlenen Zn miktarının beklenenden daha az olması, çökmeyi sınırlayan başka parametreleri de olduğunu ortaya koymuştur.

Çöktürme koşullarının etkisini belirlemek üzere sıcaklık ve pH parametreleri üzerinde durulmuştur. Bu parametrelerin etkisi de beklenen sonuca ulaşmaya yetmemiştir. Bilindiği gibi Zn çöktürme işleminde potansiyel oldukça negatif olduğundan yüzeyde çökmeyi engelleyen bir başka parametrenin H₂ çıkışı olabileceği üzerinde durulmuştur.

Birlikte çöktürme sırasında katot üzerinde gaz çıkışının olduğu gözlenmiş, bu sırada elde edilen dönüşümlü voltametre eğrilerinin oldukça büyük oranda salınımlar

gösterdiği de saptanmıştır. Bu salınımların gaz çıkışı ile ilişkili olabileceği, gaz çıkışının engellenmesi gereği düşünülmüştür.

Çalışmanın bu aşamasına kadar, farklı metallerin birlikte çöktürülmesi için, ayrışma gerilimlerinin birbirlerine nasıl yaklaştırılabileceği ve aşırı gerilimlerin ne ölçüde düşürülebileceği üzerinde durulmuş olup, bundan sonraki aşamada, hidrojen aşırı geriliminin ne ölçüde artırılabilceği üzerinde çalışılması gerektiği anlaşılmaktadır.

KAYNAKLAR

- Akiyama, T., Kaku, H. ve Shibuya, N., 1998. "A Cell wall-bound β -Glucosidase from Germinated Rice: Purification and Properties." *Phytochemistry*, 48 (1): 49-54.
- Akiyama, T., 2000 a. **Polymer-supported alpha-imino acetates. Versatile reagents for the synthesis of alpha-amino acid libraries.** *Journal of combinatorial chemistry* 2000;2(5):438-40.
- Akiyama, T., 2000 b. **Polymer-supported glyoxylate and alpha-imino acetates. Versatile reagents for the synthesis of alpha-hydroxycarboxylic acid and alpha-aminoacidlibraries.** *Journal of combinatorial chemistry* 2000;3(2):196-204.
- Altunbaş, E., 2005. "Polirodaninin Bakır Üzerine Elektrokimyasal Sentezi ve Korozyon Davranışlarının Belirlenmesi." Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 3-5, 38-42.
- Balakrishnan, K.S., 1990. "Solar Energy Materials.", p.417-434.
- Barnard, R., 1981. "Cadmium in alkaline solution." *Journal of applied electrochemistry*. 11: 217-237.
- Berkem, A.R., 1993. "Elektrokimya.", Final Ofset A.Ş., İstanbul.
- Bockris, J.O'M., Reddy, A. K. N., 1977. "Modern Electrochemistry.", Plenum Press, New York, 1432.
- Boiadjeva, T., Petrov, K. 2006. **Changes in composition and structure of electrodeposited Zn-Cr alloy coatings resulting in corrosion treatment.** *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, Volume 84, Number 6, November 2006 , pp. 313-319(7)
- Brenner, A., 1963. "Electrodeposition of alloys" *Academik Press* N. Y, 1, p.78
- Chavhan, S.D., Mane, R.S., Ganeshb, T., Soo-Hyoung Lee., 2008. "Structural and optical properties of electrodeposited $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Se}$ thin films Effect of annealing.", Chonbuk National University, Duckjin-dong 664-14, Jeonju 561-756, Republic of Korea
- Çatal, S., 2007. "Aluminyumun yüzeyindeki oksit tabakasının fosforik asit (H_3PO_4) anodizing yöntemiyle geliştirilmesi." Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 12-15, 28-35.
- Çelikkan, H., ÖZTÜRK, M., AYDIN, H., and AKSU, M., (2007). "Boriding titanium alloys at lower temperatures using electrochemical methods." *Thin Solid Films*, 5348(5352)
- Dibari, A.G, 1999. "Electrochemical and Optical Characteristic of Conducting.", *DMFCInformation* p.267
- Döner, A., 2012. **Nikel – Kadmiyum Kaplı Grafit Elektrotta Metanol Oksidasyonunun Araştırılması.** Ç.Ü. Fen Ed. Fak. Kimya Böl.-Doktora Tezi 165 sayfa
- Düzgün, E., 2007. **Hetero çok çekirdekli komplekslerden elektrokimyasal yöntemler yardımıyla hazırlanan malzemelerin incelenmesi.** ANKARA ÜNİVERSİTESİ Kimya Böl. – Doktora Tezi 125 sayfa
- Erbil, M., 1985. **Korozyon** Segem, Ankara 31-52.
- Erbil, M., Tüken, T., Yazıcı, B., 2005, "Polypyrrole/polythiophene coating for copper protection.", *Prog. Org. Coat.*, 53, 38-45.
- Gorbunova, K.M., 1966. "Electrodeposition of alloys." Ed. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, P. Delahay, C. Tobias, 5, p.249

- Kutun, Ş., 1995. “**CdS/CdTe, ün İletken Üzerine Elektrokimyasal Olarak Depolanması.**” Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 13-51, 33-48.
- Mizushima, N., 2005. “**The pleiotropic role of autophagy: From protein metabolism to bactericide**”. Cell Death Differ. 12 (Suppl. 2) 1535–1541.
- Panicker, P.R., Knaster, M., Kroger, F.A., (1978). “**J.Electrochem. Soc.**”, 125,p.556
- Pourbaix, M., 1974. Atlas of “**Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions.**”, Press, New York, 1432.
- Ram, M.K., **Electrochemical and optical characteristics of conducting poly(o-toluidine) films.** Thin Solid Films Volume 304, Issues 1–2, July 1997, Pages 65–69
- Sarıkaya, Y., 1997. “**Fizikokimya**”, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 2. Baskı.
- Sığırcık, G., 2011. “**İyonik Sıvıda Poliselenofen, Politiyofen Sentezi ve Karakterizasyonu.**”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 8-11, 23-32.
- Tüken, T., Yazıcı, B., 2004, “**The use of polythiophene for mild steel Protection.**”, Prog. Org. Coat., 51, 205-212.
- Üneri S., 1978. “**Elektrokimya.**”, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, 153-159s.
- Üneri S., 1998. “**Korozyon ve Önlenmesi. Korozyon Derneği.**”, Ankara, 413s.
- Vedel, J., 1989. “**Cathodic Deposition of Cadmium Telluride on Conducting Glass .**” Electrochem Soc 136: 1646-1652.
- Yazıcı, B., Arslan, G., Erbil, M., Zor, S., 1998. Effect of thiourea on the hydrogen yield in electrolysis. Int. J. Hydrogen Energy, 23 (10): 867-872.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında yakın ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden her fırsatta yararlanmama olanak sağlayan, Farabi Programının tüm zorluklarında yardımını hiçbir zaman esirgemeyen lisans hayatım boyunca da öğrencilerinin yanında olan değerli hocam Danışmanım Sayın Prof. Dr. Nureddin ÇOLAK' a tezimin yürütülmesindeki desteklerinden ve dostane yaklaşımlarından ötürü derin saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Farabi Programı çerçevesinde beni öğrencisi olarak kabul eden, Nureddin hocam sayesinde tanıdığım, deneysel çalışmalarında ve Çukurova Üniversitesinde desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen, bana kendisiyle çalışma onurunu yaşatan saygıdeğer Farabi Danışmanım Prof. Dr. Mehmet ERBİL' e sonsuz şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında değerli görüş, katkı ve bilgilerini esirgemeyen hocalarım sayın Doç. Dr. Tuncay ÖZYILMAZ, Tunç TÜKEN 'e, Yrd. Doç. Dr. Cemile ÖZDEMİR DİNÇ, M. Kemal SANGÜN' e Arş. Gör. Gökmen SIĞIRCIK, Süleyman YALÇINKAYA, Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü ve Kimya Bölüm Başkanlığına,

Tez çalışmalarım süresince ilgi ve desteklerini gördüğüm Anabilim Dalımızdaki tüm hocalarıma ve Yüksek lisans arkadaşlarıma,

Her zaman yanımda olan ve her konuda gösterdiği büyük maddi manevi ve desteğini hissettiğim Mehmet, Belkız, Z.Belma AKKUŞ'a,

Beni her zaman ve her koşulda özveriyle, güvenle destekleyip, bugüne gelmemi sağlayan sevgili annem Emine SARI' ya

En içten minnet ve şükran duygularımla sonsuz teşekkürler.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında ADANA’ da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Adana’ da tamamladı. 2006 yılında girdiği Mustafa Kemal Üniversitesi Kimya Bölümünden 2010 yılında mezun oldu. Stajını İSDEMİR A.Ş.’ de yaptı. Diploma çalışmasını Biyodizel üretimi ve kullanım alanları konusunda yaptı. 2010’da Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.