

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOPOROZ PLATİNYUMUN ELEKTROLİZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. Ve Malz. Müh. Abdullah Cahit KARAOĞLANLI

Enstitü Anabilim Dalı : MET. VE MALZ. MÜH.

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Eşref AVCI

Nisan 2008

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANOPOROZ PLATİNYUMUN ELEKTROLİZİ VE
KARAKTERİZASYONU**


YÜKSEK LİSANS TEZİ


Met. Ve Malz. Müh. Abdullah Cahit KARAOĞLANLI

Enstitü Anabilim Dalı : MET. VE MALZ. MÜH.

Bu tez 28 / 04 /2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Eşref AVCI
Jüri Başkanı


Prof. Dr. Osman TUTKUN
Üye


Doç. Dr. Ahmet FURK
Üye

TEŞEKKÜR

Çalışmamın titizlikle yönetilmesi ve sonuçlandırılmasında değerli fikir ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, çalışmalarımı yakından ilgilenen, her türlü teşvik ve fedakarlığı esirgemeyen, sahip olduğu tüm olanakları çalışma imkanı olarak şahsıma sunan değerli hocam Prof. Dr. Eşref AVCI' ya katkılarından dolayı teşekkür ederim. Forschungszentrum Karlsruhe Nanoteknoloji Enstitüsün'de değerli fikir ve tecrübelerini esirgemeyen, çalışmamın her aşamasında beni destekleyen değerli hocalarım başta Dr. Ajay MISHRA, çalışma arkadaşım Met. Müh. Elif TAŞTABAN, Prof. Dr. Horst HAHN, Prof. Dr. Chandahas BANSAL, Dr. Mohammad GHAFARI, Yrd. Doç. Dr. İlkey ŞİŞMAN ve Yük. Müh. Mehmet Oğuz GÜLER'e katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Elektroliz öncesi ana malzemelerin hazırlanması aşamasındaki yardımlarından dolayı Dr. Torsten SCHERER ve değerli arkadaşlarım doktora öğrencileri Babak NASR'e, Peter MAREK 'e teşekkür ederim. Bu aşamada çalışmalarımda emeği olan tüm çalışanlara da teşekkürü bir borç bilirim. Uzakta olsa da her zaman yanımda olduğunu hissettiğim, yüksek ahlak ve karakterini kendime örnek aldığım, ışığıyla önümü aydınlatan, çok değer verdiğim Yük. Müh. Basri KÖSELER'e içten teşekkür ederim.

Emekleri ile bu aşamalara gelmemi sağlayan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve beni her konuda destekleyen, ailemin değerli bireyleri saygıdeğer annem, babam ve sevgili kardeşimi şükran ve minnet duygularıyla anmayı bir borç bilir ve kendilerine sevgilerimi sunarım.

Nisan 2008

Abdullah Cahit KARAOĞLANLI

İÇİNDEKİLER

| | |
|--------------------------------------|------|
| TEŞEKKÜR..... | ii |
| İÇİNDEKİLER | iii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ..... | vii |
| ŞEKİLLER LİSTESİ | viii |
| TABLolar LİSTESİ..... | xii |
| ÖZET..... | xiii |
| SUMMARY..... | xiv |

BÖLÜM 1.

| | |
|---|---|
| GİRİŞ..... | 1 |
| 1.1. Elektrokimyanın Alanı..... | 1 |
| 1.2. Elektrot Reaksiyonlarının Doğası..... | 1 |
| 1.3. Termodinamik ve Kinetik Reaksiyonları..... | 3 |
| 1.4. Elektrotlardaki Reaksiyonlar..... | 6 |
| 1.5. Elektrokimyanın Uygulama Alanları..... | 7 |

BÖLÜM 2.

| | |
|---|----|
| ELEKTROLİTİK KAPLAMA..... | 8 |
| 2.1. Polarizasyon Eğrilerinin Eldesi..... | 12 |
| 2.2. Kaplama Banyoları..... | 16 |
| 2.3. Elektrolitik Kaplama Tekniği..... | 17 |
| 2.3.1. Kaplama aygıtları..... | 17 |
| 2.3.1.1. Akım üretimi..... | 17 |
| 2.3.1.2. Akım dağılımı..... | 17 |
| 2.3.1.3. Akım yoğunluğu..... | 18 |
| 2.3.1.4. Kaplama tankı..... | 18 |

| | |
|---|-----------|
| 2.3.1.5. Karıştırma ve hareketli ortamda kaplama..... | 18 |
| 2.3.1.6. Dolaşım ve süzme..... | 19 |
| 2.3.2. Kaplamada izlenen aşamalar..... | 19 |
| 2.4. Modern Galvanoteknik..... | 20 |
| 2.4.1. Elektrolitik kaplamanın kalitesi üzerine etki eden faktörler.. | 21 |
| 2.4.1.1. Akım yoğunluğu..... | 21 |
| 2.4.1.2. Konsantrasyon ve karıştırma..... | 22 |
| 2.4.1.3. Sıcaklık..... | 22 |
| 2.4.1.4. Temel metalin ve elektrolitin tabiatı..... | 22 |
| 2.4.1.5. pH 'ın etkisi..... | 23 |
| 2.4.1.6. Dağılma gücü..... | 23 |
| 2.5. Platinin Özellikleri..... | 24 |
| 2.5.1. Platinin kaplama metali olarak kullanımı..... | 26 |
| 2.5.2. Platinin elektrokimyasal özellikleri..... | 27 |
| 2.5.3. Kullanım alanları..... | 27 |
| | |
| BÖLÜM 3. | |
| DÖNÜŞÜMLÜ VOLTAMETRİ | 28 |
| 3.1. Voltametri | 28 |
| 3.1.1. Voltametride uyarma sinyalleri..... | 29 |
| 3.2. Elektrokimyasal İşlemlerde Kullanılan Materyaller..... | 30 |
| 3.2.1. Elektrokimyasal hücre..... | 30 |
| 3.2.2. Voltametride kullanılan elektrotlar..... | 35 |
| 3.2.2.1. Referans elektrotlar..... | 35 |
| 3.2.2.2. Çalışma elektrodu..... | 39 |
| 3.2.2.3. Karşıt elektrot..... | 39 |
| 3.2.2.4. Çalışma ve karşıt elektrotların ilişkisi..... | 39 |
| 3.2.3. Akım-potansiyel eğrileri (Voltamogramlar)..... | 40 |
| 3.2.4. Elektrokimyasal analizör..... | 41 |
| 3.3. Dönüşümlü Voltametri..... | 43 |
| 3.3.1. Çift tabaka..... | 44 |
| 3.4. Elektroliz..... | 46 |
| 3.4.1. Sabit akım elektrolizi..... | 46 |

| | |
|---|----|
| 3.4.2. Potansiyel kontrollü elektroliz..... | 47 |
| 3.4.3. Çözücüler..... | 47 |

BÖLÜM 4.

NANO BOYUTTAKİ MALZEMELERİN AYARLANABİLİR

| | |
|--|----|
| ÖZELLİKLERİ..... | 48 |
| 4.1. Nanometre Boyutundaki Mikroyapılarla Katıların Elektronik Yapısının Ayarlanması..... | 48 |
| 4.1.1. Dışarıdan voltaj uygulanması yoluyla nanokristalin malzemelerin elektronik yapısının kontrollü modifikasyonu. | 49 |
| 4.1.2. Dışarıdan uygulanan voltaj yoluyla malzemelerin modifikasyonu..... | 51 |
| 4.1.2.1. Manyetik özellikler..... | 52 |
| 4.1.2.2. Optik özellikler..... | 53 |
| 4.1.2.3. Mekanik ve elektriksel özellikler..... | 53 |
| 4.1.2.4. Dışarıdan bir voltaj uygulama yoluyla ortaya çıkan malzeme özelliklerinde tersinir olmayan değişimler | 54 |
| 4.1.3. Arayüzey uzay şarjı bölgeleri ile malzemelerin elektronik yapısının modifikasyonu..... | 55 |
| 4.2. Ayarlanabilir Elektronik Yapı Ve Özelliklere Sahip Katılar İçin Bir Yöntem..... | 57 |
| 4.2.1. Nanokristalin malzemelerin elektronik yapısının kontrollü modifikasyonu..... | 58 |
| 4.2.1.1. Dış voltaj ile oluşan uzay şarj bölgesi..... | 58 |
| 4.2.1.2. İç elektrik alanları ile uzay şarjlı bölgelerin ortaya çıkması..... | 63 |
| 4.2.2. Malzeme özelliklerinin modifikasyonu..... | 65 |
| 4.2.3. Dışarıdan voltaj uygulama yoluyla şarj transferi..... | 68 |
| 4.3. Bir Metalde Şarja Bağlı Olarak Değiştirilebilen Gerilme..... | 71 |
| 4.3.1. Değerlendirme..... | 74 |

| | |
|---|-----|
| BÖLÜM 5. | |
| DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... | 75 |
| 5.1. Numune Özellikleri..... | 77 |
| 5.2. Numune Peletinin Hazırlanması..... | 78 |
| 5.3. Elektroliz İşleminde Kullanılan Elektrolitler..... | 78 |
| 5.4. Elektroliz İşleminde Kullanılan Elektrokimyasal Hücre Ve Diğer Ekipmanların Özellikleri..... | 79 |
| 5.4.1. Elektrokimyasal analizör (Potansiyostat)..... | 82 |
| 5.5. Dönüşümlü Voltametri (CV) Çalışmaları..... | 83 |
| 5.6. XRD Çalışmaları..... | 83 |
| 5.7. SEM Çalışmaları..... | 83 |
| BÖLÜM 6. | |
| DENEYSEL SONUÇLAR..... | 84 |
| 6.1. Yüzey Yük Yoğunluğu-Direnç Değişimi ($\Delta R / \Delta Q$) Grafikleri..... | 88 |
| 6.2. Dönüşümlü Voltametri Ölçümleri..... | 90 |
| 6.3. XRD Grafikleri..... | 93 |
| 6.4. SEM Sonuçları..... | 94 |
| BÖLÜM 7. | |
| TARTIŞMA VE ÖNERİLER..... | 101 |
| KAYNAKLAR..... | 103 |
| EKLER..... | 105 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 117 |

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

| | |
|---------------|-----------------------------------|
| M | : Metal |
| μm | : Mikrometre |
| nm | : Nanometre |
| Å | : Angstrom |
| DC | : Doğru akım |
| AC | : Alternatif akım |
| E | : Potansiyel |
| E_f | : Fermi enerji seviyesi |
| I_0 | : Değişim akımı |
| I_a | : Anodik polarizasyon bölgesi |
| I_c | : Katodik eğrisi |
| e | : Elektron |
| v_i | : Stokiyometrik rakam |
| c_i | : Konsantrasyon |
| γ_i | :Aktivite katsayısı |
| k_d | : Kütlesel taşınım katsayısı |
| α_c | : Katodik şarj transfer katsayısı |
| α_a | : Anodik şarj transfer katsayısı |
| eV | : Elektron volt |
| SEM | : Taramalı elektron mikroskobu |
| XRD | : X ışınları difraktometresi |

ŞEKİLLER LİSTESİ

| | | |
|-------------|--|----|
| Şekil 2.1. | Elektroliz hücresi..... | 10 |
| Şekil 2.2. | Elektrolitik metal kaplamada gerçekleşen adımlar..... | 11 |
| Şekil 2.3. | Polarizasyon ölçülmesi..... | 12 |
| Şekil 2.4. | Polarizasyon eğrisi..... | 13 |
| Şekil 2.5. | Konsantrasyon polarizasyonu..... | 15 |
| Şekil 2.6. | Platinin yörüngesel olarak gösterimi..... | 25 |
| Şekil 2.7. | Pt indirgenme potansiyeli..... | 25 |
| Şekil 3.1. | Dönüşümlü voltametriye zamana bağlı potansiyel değişimi..... | 30 |
| Şekil 3.2. | İki elektrotlu bir elektroliz hücresi..... | 31 |
| Şekil 3.3. | Standart hidrojen referans elektrot..... | 33 |
| Şekil 3.4. | Tipik bir kapalı üç elektrotlu bölünmemiş hücre..... | 34 |
| Şekil 3.5. | Farklı bir tip kapalı üç elektrotlu hücre..... | 35 |
| Şekil 3.6. | İdeal polarize (a) ve ideal polarize olmayan (b) elektrotlar için akım-potansiyel diyagramları..... | 36 |
| Şekil 3.7. | Bir gümüş/gümüş klorür referans elektrot..... | 38 |
| Şekil 3.8. | Bir işlemsel yükselteçli potansiyostat..... | 41 |
| Şekil 3.9. | Bir elektrokimyasal analizörün çalışma prensibi..... | 42 |
| Şekil 3.10. | Tipik bir voltamogram gösterimi | 45 |
| Şekil 4.1. | Bir kapasitöre bağlı iç içe geçmiş R ₁ ve R ₂ çapında iki küre arasındaki şarj geçişi, enine kesitin şematik gösterimi | 49 |
| Şekil 4.2. | Bir elektrolit içerisine daldırılmış, koruyucu kaplamalı serbest yüzeye sahip, birbirine bağlı nano kristallerin oluşturduğu zincir..... | 50 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Şekil 4.3. | a. Nano tüp tabanlı elektromekanik bir aktüatör içerisinde şarj geçişinin örneği, b.Dışarıdan uygulanan voltaja bağlı levhalar arası mesafenin değişimi ve konsolun sağa ve sola doğru hareketinin şematik gösterimi..... | 54 |
| Şekil 4.4. | Uygulanan potansiyelle 1 M KOH elektroliti içerisindeki 10 nm boyutundaki Pt kristallerinin latis sabiti değişimleri..... | 56 |
| Şekil 4.5. | a. İki metalik bileşen ile farklı kimyasal kompozisyondaki bir nanokristalin kompozite bağlı uzay şarjı yayılımı, b. Bir Fe-Pd arayüzeyinden Moessbauer değişim elektron spektroskopuyla doğrudan elde edilen ara yüzey uzaklığı, c. Bir C60 katı filmi içerisinde harmanlanmış gümüş kümelerindeki optik soğurmanın ölçülmesi..... | 57 |
| Şekil 4.6. | Koruyucu ara yüzlere uygulanan yüksek voltaja bağlı sonsuz yarı kristaldeki şarj yoğunluğu..... | 59 |
| Şekil 4.7. | Ayarlanabilir elektronik yapılarla ilgili düzenek, koruyucu kaplama ile bir elektrolit içerisine daldırılmış birbirine bağlı nanokristalin ağı..... | 61 |
| Şekil 4.8. | Au nanokristalin birbirine bağlı zincirin geçirimli SEM resmi..... | 62 |
| Şekil 4.9. | d kalınlığında np yarı iletkenlerin (s.c) uzay şarjı bölgelerindeki bağlantı..... | 64 |
| Şekil 4.10. | İki farklı doplamaya sahip yarı iletken kristalleri, l:tabaka kalınlığı, r:şarj yoğunluğu..... | 65 |
| Şekil 4.11. | İç bir elektrik alandan kristallerle şarj edilmiş nanokristalin kompozitler, a. n ve p ile dop edilmiş nanokompozit ve yarı iletken kristaller, b. Metalik nanokompozit A metalinin (gri) Fermi enerisi B metalinden (beyaz) yüksektir, c. Metalik nanokompozit (gri) ve yarı iletken kristaller (beyaz) | 67 |
| Şekil 4.12. | Metal oksit yarı iletken alet (MOS)'un oksit ara yüzeyde taşınan giriş voltajı metal ve yarı iletkenler arasında zenginleşme, gerilimde değişmeye sebep olması | 69 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Şekil 4.13. | Bir karbon nano tüpteki şarj enjeksiyonunun şematize edilmiş görüntüsü..... | 70 |
| Şekil 4.14. | (A) Nanoporoz platinyum numunesinin yüzey SEM görüntüsü (B) Bir elektrolit içerisine daldırılmış birbirine sıra ile bağlı şarj edilmiş nanopartiküllerin şematik gösterimi..... | 72 |
| Şekil 4.15. | 0.5 M H ₂ SO ₄ elektrolit içerisinde, yerinde dönüşümlü tarama uygulanarak dilatometre ile elde edilen ölçüm sonuçları, (a) Ara yüzey şarj yoğunluğunun tersinir olarak değişimi, (b) Tersinir olan bir genleşme ve büzölmeye bağlı boyut değişimi, (c) Gerilmenin lineer olarak potansiyele bağlılığının histeriz ile gösterimi | 73 |
| Şekil 5.1. | Elektrokimyasal ve direnç ölçümleri için deneylerde kullanılmak üzere kurulmuş olan düzeneğin şematik gösterimi..... | 75 |
| Şekil 5.2. | Bir elektrolit içerisine daldırılmış birbirine sıra ile bağlı şarj edilmiş nanopartiküllerin şematik gösterimi..... | 76 |
| Şekil 5.3. | Deneylerde kullanılan numunenin temsili şekli..... | 78 |
| Şekil 5.4. | Çalışmalarımızda kullandığımız kapalı üç elektrotlu hücre referans | 80 |
| Şekil 5.5. | Üç bağlantılı metotta kullanılan elektrot direncinin ölçümündeki devre parçaları..... | 82 |
| Şekil 6.1. | 1 No'lu hazırlanmış peletin SEM görüntüsü | 85 |
| Şekil 6.2. | Nanokristalin platinyumun yüzey merkezli kübik X-ray kırılma paterni | 85 |
| Şekil 6.3. | Bir elektrokimyasal hücre içerisinde referans elektrot gibi çalışan Ag/AgCl ve çalışma elektrodu gibi çalışan numunemiz üzerindeki on dönüşümlü çevrim sonrası uygulanan potansiyel ve akım grafiği..... | 86 |
| Şekil 6.4. | 1 No'lu numune için $\Delta R/\Delta Q$ grafiği..... | 88 |
| Şekil 6.5. | 2 No'lu numune için $\Delta R/\Delta Q$ grafiği | 89 |
| Şekil 6.6. | 3 No'lu numune için $\Delta R/\Delta Q$ grafiği | 89 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Şekil 6.7. | 1 No'lu numune için bir elektrokimyasal hücre içerisinde; çalışan bir elektrot olarak kullanılan nanoporoz platinyum ve referans elektrot olarak kullanılan Ag/AgCl 'nin akım ve potansiyele bağlı çevrimli voltametri görüntüsü..... | 90 |
| Şekil 6.8. | 1 No'lu numune için bir elektrokimyasal hücre içerisinde; çalışan elektrot olarak kullanılan nanoporoz platinyum ve referans elektrot olarak kullanılan Ag/AgCl 'nin akım ve potansiyele bağlı çevrimli voltametri görüntüsü | 91 |
| Şekil 6.9. | 2 No'lu numune için bir elektrokimyasal hücre içerisinde; çalışan elektrot olarak kullanılan nanoporoz platinyum ve referans elektrot olarak kullanılan Ag/AgCl 'nin akım ve potansiyele bağlı çevrimli voltametri görüntüsü | 91 |
| Şekil 6.10. | 3 No'lu numune için bir elektrokimyasal hücre içerisinde; çalışan elektrot olarak kullanılan nanoporoz platinyum ve referans elektrot olarak kullanılan Ag/AgCl 'nin akım ve potansiyele bağlı çevrimli voltametri görüntüsü | 92 |
| Şekil 6.11. | Nanokristalin platinyumun yüzey merkezli kübik X-ray kırılma paterni..... | 93 |
| Şekil 6.12. | 1 No'lu numunenin SEM görüntüsü | 94 |
| Şekil 6.13. | 1 No'lu numunenin SEM görüntüsü | 95 |
| Şekil 6.14. | 1 No'lu numunenin SEM görüntüsü | 95 |
| Şekil 6.15. | 2 No'lu numunenin SEM görüntüsü | 96 |
| Şekil 6.16. | 2 No'lu numunenin SEM görüntüsü | 97 |
| Şekil 6.17. | 2 No'lu numunenin SEM görüntüsü | 97 |
| Şekil 6.18. | 3 No'lu numunenin SEM görüntüsü | 98 |
| Şekil 6.19. | 3 No'lu numunenin SEM görüntüsü | 99 |
| Şekil 6.20. | 3 No'lu numunenin SEM görüntüsü | 99 |
| Şekil 6.21. | 3 No'lu numunenin EDX analizi sonucu..... | 100 |
| Şekil 6.22. | 3 No'lu numunenin % bileşim sonucu..... | 100 |

TABLolar LİSTESİ

| | | |
|------------|---|----|
| Tablo 2.1. | Platinin fiziksel ve kimyasal özellikleri..... | 26 |
| Tablo 5.1 | Deneylerde kullanılan elektrolitler..... | 77 |
| Tablo 5.2. | Nanoporöz platinyum tozunun yüzey alan özellikleri..... | 77 |
| Tablo 5.3. | Numunelerin fiziksel özellikleri..... | 77 |
| Tablo 5.4. | Kullanılan elektrolit türleri..... | 78 |
| Tablo 6.1. | Tane boyutu ölçümleri..... | 84 |

ÖZET

Anahtar kelimeler: Elektronik ve Manyetik yapı, Faz dönüşümleri, Kristal Yapıları, Elektriksel Şarj ve Optik özellikler

Günümüzde çalışılmış yada teknolojik olarak kullanılmakta olan malzemelerin birçoğu elektronik olarak nötr, pozitif veya negatif elektrik şarjları dengededir. Bu malzemelerin özellikleri atomik özelliklerinin modifiye edilmesi ile değiştirilebilir.

Nötr durumdan şarj yoluyla sapmalarda malzemelerin özelliklerinin değiştirilmesi seçeneği üzerine çok fazla ilgi gösterilmemiştir. Nötr şarjdan benzeri sapmalar farklı kimyasal kompozisyonlarla birlikte malzemelerin ara yüzeyleri arasında boşluk şarjları ile ya da aşırı voltaj uygulama ile elde edilebilirler.

Katı malzemelerin birçok özelliklerinin elektronik yapıya bağlı olarak, nötr şarjdan önemli sapmalar göstermesi, malzemelerde yeni ve henüz çoğunlukla araştırılmamış birçok geliştirilmiş elektrik, ferromanyetik özelliklerinde ortaya çıkmasına neden olmuştur. Özellik değişimlerinde iki nitelik göze çarpar: Dış bir voltaja bağlı olarak ortaya çıkan değişimler ve voltajın kesilmesi ile özelliklerin geri kazanılması. Bu özellikler uygulanan voltajın değiştirilmesi ile düzenlenebilirler. Özellik değişiminin ikinci türü ise sürekli olanlardır. Uygulanan voltajın kesilmesi sonrasında bile aynı özelliği göstermeye devam ederler. Yeni tür atomik yapıya sahip yeni alaşımlar ya da malzemeler kalıcı varyasyonlara örnek olarak verilebilirler. Bu çalışmada, bir elektrokimyasal hücre içerisinde çalışan bir elektrot olarak kullanıldığında ve yüzeyi şarj edildiğinde nanoporlu platinyumun DC elektriksel iletkenliğinde bir değişme gözlemlenmiştir. Nötr hale gelirken sapmalar gösteren katıların mevcut ve mantıklı teknolojik uygulamaları tartışılmıştır.

ELECTROLYSIS AND CHARACTERIZATION OF NANOPOROUS PLATINUM

SUMMARY

Key Words: Electronic and magnetic structure; Phase transformations; Crystal structure; Electric charge neutrality; Optical properties

Most materials studied and/or used technologically today are electrically neutral, i.e. the positive and negative electric charges are balanced. The properties of these materials are varied predominantly by modifying the atomic structure.

Limited attention has been paid so far to the option of influencing the properties of materials by deviating from charge neutrality. In fact, solids with nanometer-sized microstructures may open the way to generate materials with an excess or a deficit of electrons or holes of up to 0.3 electrons/holes per atom. Such deviations from charge neutrality may be achieved either by means of an extremely applied voltage or by space charges at interfaces between materials with different chemical compositions .

As many properties of solid materials depend on their electronic structure, significant deviations from charge neutrality result in materials with new, yet mostly unexplored properties such as modified electric, ferromagnetic, optical etc. properties. In fact, two types of property variations may be distinguished: Variations that last as long as the external voltage is applied and subsequently vanish reversibly once the external voltage is removed. These properties may be tuned by tuning the applied voltage. The second type of property changes are the persistent ones. They remain even if the material returns to the electrically neutral state. New types of alloys or materials with new types of atomic structures seem to be examples of persistent variations. In this study, a change of the DC electrical conductivity of a nanoporous platinum was observed when surface charge was induced on the nanomaterial by making it a working electrode in an electrochemical cell. Existing and reasonable new technological applications of solids deviation from charge neutrality are discussed .

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1.1. Elektrokimyanın Alanı

Elektrokimya konusu şarj ayrışması içerisinde meydana gelen kimyasal olayların tümünü içerir. Bu şarj ayrışması genellikle bir çözelti içerisinde homojen ya da elektrot yüzeylerinde heterojen olarak meydana gelen şarj transferlerine yönelir. Gerçekte, elektro nötralliği sağlayabilmek için farklı yönlerde meydana gelen iki ya da daha fazla şarj transferi ortaya çıkar. Homojen redoks reaksiyonları haricinde, bir hücre içerisindeki çözeltiye daldırılmış farklı elektrotlar yoluyla gerçekleştirilir. Şarjın taşınabilmesi için bu elektrotlar gerek çözelti içerisinde (iyonik taşınma yoluyla) ya da gerekse dışarıdan sisteme eklenen kaynaklarla (elektrik telleri yoluyla) birbirlerine bağlanırlar. Hücre yapısının uygun olması durumunda, iki elektrot reaksiyonu birbirinden ayrılabilir. Her iki elektrot üzerindeki serbest enerji değişimi negatif olması durumunda meydana gelen elektrik enerjisi kullanılabilir (örneğin, piller). Pozitif olması durumunda ise dışarıdan bir elektriksel kaynak kullanmak vasıtasıyla elektrotlar üzerindeki reaksiyonlar kimyasal malzemelerin oluşumu için kullanılabilir (elektroliz).

1.2. Elektrot Reaksiyonlarının Doğası

Elektrot reaksiyonları heterojendir ve elektrot ile çözelti yüzeyinde meydana gelirler. Bu bölgede ise şarj dağılımı katı fazlardan değişim gösterir. Elektrot prosesleri bu bölgenin yapısından yüksek oranda etkilenirler. Bununla birlikte, öncelikle şarj ayrışmasının herhangi bir etkisi olmadığını varsayacağız. Her bir elektrotta, şarj ayrışması bir kapasitans yoluyla ve şarj transferinin direnci ise bir rezistans ile sembolize edilebilir. Bunun sonucu olarak da burada öncelikle sadece tek bir elektrodu göz önüne alınmıştır.

Anot reaksiyonunda, metal olan bir anot, metal atomlarını iyonize etmekle bir oksidasyon (yükseltgenme) reaksiyonuna uğrar. Metal iyonları elektrolit içerisine girerken elektronlar anodu elektriksel bağlantıya doğru bırakır. Elektrolitik kaplamada, katot da anottaki reaksiyonun tersi bir indirgenme reaksiyonu olur [2].

Bunu aşağıdaki gibi ifade etmek mümkündür;



İfadesinde sırası ile O ve R oksidasyona uğramış ve indirgenmiş türleri ifade etmektedir [1].

Alternatif olarak, bir M metalinin çözünmesinde meydana gelen elektrot reaksiyonu aşağıdaki gibi ifade edilebilir;



Elektron transferinin alıcılar ve vericiler arasında meydana gelebilmesi için elektron orbitallerinin enerjileri arasında bir uyumluluk olmalıdır. Elektrodun bu seviyesinde örneğin, bir metaldeki Fermi enerji seviyesi, E_f , en yüksek doluluk oranına sahiptir. Çözülebilir türlerde ise basit olarak valans elektronunun orbitali verilebilir ya da alınabilir;

Böylelikle;

- 1- İndirgenme için, elektronların elektrot yüzeyinden transfer edilebilmesi için bir minimum enerji vardır ve bu enerji yeterli oranda negatiftir (voltaj seviyesinde),
- 2- Oksidasyon elektrotta en düşük boş seviyede pozitif (voltaj olarak) bir maksimum enerji bulunmaktadır.

Potansiyellerin değerleri dışarıdan kontrol edilebilir. Bu yolla hangi yönde nasıl bir elektrot reaksiyonunun meydana gelebileceğini ve ne meydana gelebileceğini kontrol edebiliriz.

Bununla birlikte, ara yüzey bölgelerinin yapısı dikkatli bir şekilde irdelenmelidir. Bu bölgelerde meydana gelen katı üzerindeki şarj dağılımlarının değişimi katı fazlarla karşılaştırıldığında elektrottaki ve reaksiyona giren türlerdeki bağlı enerji seviyelerinin aynı olmadığı görülmüştür ve elektron transferinin gerçekleştirilebilmesi için çözülebilir türlerin kullanılması gerektiği ortaya çıkmıştır. Elektrot proseslerinin kinetiklerinin işlemleri için bu etkiler düzeltilmelidir ve bunun için daha ince ara yüzey bölgeleri daha iyi sonuçlar vermektedir [1].

1.3. Termodinamik ve Kinetik Reaksiyonları

Elektrot reaksiyonları yarım reaksiyonlardır ve geleneksel olarak indirgenme ile açıklanırlar. Her biri standart bir elektrot potansiyeline sahiptir, E^\ominus hidrojen elektrotu baz alınarak ölçülmüş değerlerdir.

Denge halindeki yarı reaksiyonlar için E potansiyeli Nernst denklemi yoluyla hesaplanır;

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \sum v_i \ln a_i = E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \sum \ln a_i^{v_i} = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln K_a \quad (1.3)$$

İfadesinde v_i stokiometrik katsayılarıdır ve ürünler için pozitif (indirgenmiş türler) ve reaktifler içinse negatiftir (oksidasyona uğramış türler için). NHE referansına bağlı olarak indirgenmenin gerçekleşmesi standart şartlar altında aşağıdaki eşitlik kullanılarak bulunabilir;

$$\Delta G^\ominus = -nFE^\ominus \quad (1.4)$$

Böylelikle, çok yüksek negatif E^\ominus değerlerine sahip IA grubu metalleri oksidasyona uğrama eğilimindedirler.

Aktivite yerine genellikle c_i konsantrasyonlarının kullanımı oldukça faydalıdır.

Buna bağlı olarak i türlerinin γ_i aktivite katsayıları $a_i = \gamma_i \cdot c_i$ ifadesi kullanılarak hesaplanabilir. Buna bağlı olarak ise Nernst denklemi aşağıdaki gibi yeniden düzenlenebilir;

$$E = E^{\theta'} - \frac{RT}{nF} \sum v_i \ln \gamma_1 c_i \quad (1.5)$$

ifadesinde E^{θ} 'e bağılı olarak bir logaritmik aktivite katsayısı içermesinden dolayı kullanılan ortam bazında E^{θ} ifadesi normal potansiyeli ifade etmektedir.

Bir elektrot reaksiyonunda bulunan okside edilmiş ya da indirgenmiş türler elektrot yüzeyinde denge durumunda ise, Nernst denklemi kullanılabilir. Elektrot reaksiyonu buna bağılı olarak termodinamik tersinirliğin şartlarını yerine getirmesi halinde tersinir bir reaksiyon olarak bilinir. Açık bir şekilde, Nernst denkleminin kullanımı ve buna bağılı olarak tersinirliği denge haline ulaşabilmek için elektrot reaksiyonları zamana bağılı olarak gerçekleşir [1].

Ara yüzeydeki türlerin konsantrasyonu çözeltilerden bu türlerin kütleli taşınımına bağılıdır ve genellikle k_d kütleli taşınım katsayısı ile ifade edilirler. Elektrot reaksiyonunun kinetiklerinin taşınımından çok daha hızlı olduğu durumlar tersinir reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır. $E=E^{\theta}$ olması durumunda kinetik k_0 sabit oranı ile hesaplanır.

Buna bağılı olarak, tersinir bir reaksiyon için kriter aşağıdaki gibi olur;

$$k_0 \ll k_d \quad (1.6)$$

Bunun tersi durumu ise elektrot reaksiyonunun geri dönüşümü gerçekleşemez ve tersinir olmayan reaksiyon şeklinde adlandırılır. Oluşan yüksek kinetik bariyer, η , aşırı potansiyeli adı verilen ekstra bir potansiyel uygulanması ile gerçekleştirilebilir ve bu durumda ise aşağıdaki eşitlik geçerli olur;

$$k_0 \gg k_d \quad (1.7)$$

Yarı tersinir reaksiyonlar tersinir ve tersinir olmayan reaksiyonlar arasında bir davranış gösterirler ve aşırı potansiyel nispeten küçük değerlere sahip olur.

Buna bağılı olarak, bu ekstra potansiyel reaksiyonları ile birlikte reaksiyonlar tersinir olarak gerçekleştirilebilir. Bir elektrot reaksiyonunun sabit oranı için potansiyele bağılı tanımlamalar indirgenme için aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir;

$$k_c = k_0 \exp\left[-\alpha_c nF(E - E^{\phi'}) / RT\right] \quad (1.8)$$

ve oksidasyon için aşağıdaki eşitlik geçerlidir;

$$k_a = k_0 \exp\left[-\alpha_a nF(E - E^{\phi'}) / RT\right] \quad (1.9)$$

Bu denklemde α_c ve α_a ifadeleri sırası ile katodik ve anodik şarj transfer katsayılarını ifade etmektedir ve aktivasyon bariyerinin simetrisinin bir ölçüsüdür ve metalik elektrotlar için 0.5 değerine sahiptir ve basit bir elektron prosesini ifade eder. Yukarıda da bahsedildiği gibi standart oran sabiti $E=E^{\phi}$ olması durumunda oran sabitidir.

Elektrot reaksiyonlarının oranlarının açıklanmasındaki diğer bir alternatif yöntem ise I_0 değişim akımıdır. Bu ise E_{eq} denge potansiyelinde anodik ya da katodik kısmi akımının bir ölçüsüdür. k_0 standart denge sabitinin ölçüsüne denktir. Deneysel olarak, elektrot reaksiyonlarının oranları geçen akıma bağılı olarak ölçülürler ve doğru orantılıdır. Akım potansiyele üstel olarak bağılıdır ve $\lg I$ ve potansiyel arasında lineer bir ilişki olduğunu göstermektedir. Buna ise Tafel ilişkisi adı verilir [1]. Bununla birlikte, oran (oran sabiti ve reaktif konsantrasyonunun ürünü) açıklanamayacak şekilde yükselmez. Çünkü reaktiflerin kaynağı tükenmeye başlar ve taşınım sınırlı hale gelir.

Bununla beraber, elektrot reaksiyonlarının oranları geçen akıma bağılı olarak ölçülür ve kütle taşınım parametreleri belirlenir. Yarı tersinir ve tersinir olmayan reaksiyonlar için hem kinetik hem de termodinamik parametreler ölçülebilir. Elektrot malzemelerinin elektrot proseslerini etkileyeceği unutulmamalıdır.

Bir elektrot reaksiyonunun sabit oranı kendi başına elektron transferinin oranının ölçüsü değildir. Bunun nedeni ise adyabatik bir proses olması ve Frank-Condon prensibine bağlı olarak yaklaşık olarak her 10^{-16} sn'de gerçekleşmesi verilebilir. Ölçebildiği değer türleri için gerekli süre olup; ara yüzey bölgesine ulaştıklarında elektron transferi için gerekli olan iyonik atmosferi oluşturup, kendilerine belirli bir düzen içerisine sokarlar. Daha karmaşık elektrot prosesleri için daha ardışık elektronlar transferleri ya da bütünsel homojen reaksiyonlar içerirler. Bu reaksiyonların teorisi de oldukça karmaşıktır. Fakat özellikle organik ve biyolojik bileşikler içeren önemli reaksiyonların gerçekçi bir sınıfına sahiptirler.

1.4. Elektrotlardaki Reaksiyonlar

Elektrot reaksiyonlarının gerçekleşebilmesi için verimli ve tekrarlanabilir deneysel şartlar oluşturulmalı ve istenmeyen faktörlerden kaçınmak içinse sistemin optimizasyonu doğru bir şekilde gerçekleştirilmelidir. Normal olarak bu çalışmalarda göç etkilerini bastırmaya çalışılır ve elektrota yakın olan bölgelerde mümkün olduğunca ara yüzey bölgeleri kapatılır ve çözelti direncini minimize edilir.

Bu amaçlar yerine getirilebilmesi için yüksek oranda saf elektrolit (1 mol/dm^3) kullanımı ve elektro aktif türlerin konsantrasyonunun ise yaklaşık olarak 5 M ya da daha düşük olacak şekilde düzenlemesi ile elde edilmeye çalışılır.

Bir elektrot prosesinin detaylı olarak çalışılması kinetik parametrelerin yanında termodinamik parametrelerinin de çalışılması ile gerçekleştirilir [2]. Bu ise sistemin tersinir olmadığı şartlar içerisinde kullanılmalıdır. k_0 standart oran sabitinin değiştirilememesinden dolayı, k_d , kütle transfer katsayısının reaksiyonun en azından yarı dönüşür hale gelene kadar artırılması gerekir. Bu ise farklı deney türlerinde farklı yöntemler kullanılarak gerçekleştirilebilir:

- 1-Kararlı hal yöntemleri: hidrodinamik elektrotlar, artan konveksiyon; mikroelektrotlar, küçülen boyutlar,
- 2-Lineer süpürme yöntemleri: artan süpürme oranı,
- 3-Adımlı ve pulse teknikleri: artan genlik ve/veya frekans,

4-İmpedans yöntemleri: artan düzensizlik frekansı, yüksek harmoniklerin ortaya çıkması, vs.

Seçilmiş tekniğin türü elektrot reaksiyonunun zaman ölçeğine yüksek oranda bağlıdır. Elektrokimyasal olmayan yöntemler elektrot yüzeylerinin ve ara yüzey bölgelerinin yapılarını incelemede kullanılabilir. Bu ölçümlerde özellikle yerinde gerçek zaman testlerinin mümkün olduğunca kullanılması gereklidir.

1.5. Elektrokimyanın Uygulama Alanları

Elektrot reaksiyonlarının ve elektrot proseslerinin anlaşılması sonrasında bu bilgiler aşağıdaki çalışmalarda etkili bir şekilde kullanılabilir:

- 1- Elektrot reaksiyonlarının düzenlenmesi ile arzu edilen veya edilmeyen elektrot reaksiyonlarının ortadan kaldırılması ve hatta elektrot malzemelerinin değiştirilmesi ya da yeni elektrot malzemelerinin dizayn edilmesi,
- 2- Biyokimyasal alanlarda olduğu gibi birçok elektrot reaksiyonlarının elde edilebileceği karmaşık sistemlerin eş zamanlı ya da ardışık olarak çalışması,
- 3- Elektroaktif türlerin konsantrasyonlarının ölçülmesi, potansiyel seçici olarak kullanımının sağlanması ve elektrot malzemelerinin dengede ya da denge dışında kalmasının sağlanması (potansiyometrik, amperometrik, voltametrik ve enzim sensörlerinde olduğu gibi).

Böylece, uygulama alanlarının çok geniş olduğu görülebilir. Elektroanalizler, potansiyometrik ve voltametrik çalışmalar, endüstriyel elektroliz, elektrokaplama, piller, yakıt hücreleri, elektrokimyasal işlemler ve korozyonunun simülasyonu, biyosensörler ve biyoelektrokimya gibi buna bağlı diğer uygulamalar elektrokimyanın kapsamı içerisinde verilebilir [1].

BÖLÜM 2. ELEKTROLİTİK KAPLAMA

Metallerin elektrokimyasal birikim ve çözünmesi birçok sayıda metal işleme yöntemlerinde kullanılır. Bunlardan en yaygın kullanım alanı bulan ve en iyi bilineni elektrolitik kaplamalardır. Metal kaplama yüzeylere elektrolitik birikim yolu ile uygulanır. İletken bir yüzey tabakası sağlanması koşuluyla, kaplanan yüzey metal ya da metal olmayan bir maddedir. Elektrolitik olarak metalik bir eşyanın başka bir metal tabakasıyla kaplanması şu amaçlarla yapılır:

- 1 - Korozyona karşı koruma dayanıklılığının artırılması,
- 2 - Dekoratif amaçlarla daha iyi bir görünüm,
- 3 - Aşınma ve yıpranmaya karşı dayanıklılığının artırılması,
- 4 - Kalıpların ve piston yataklarının darbelere karşı dayanıklılığın artırılması için.

Bir kaplama birimi başlıca bir katot, bir anot, bir elektrolit ve uygun bir kaplama banyosundan oluşur. Bunun yanında bazı ek araçlara da gereksinim duyulur. Bunlar elektrolitin karıştırılması ve saflaştırılması için gerekli olan ve herhangi bir kontrol için gerekli olan araçlardır.

Elektriksel araçlar ise ana güç kaynağından gerekli düşük gerilim(doğru akım) sağlamak amacıyla bir azaltıcı dönüştürücü (transformer) ve rektifiye edici araçlardır. Bu hallerde motor jeneratörler'de kullanılmaktadır. Bu arada kapsam hücrelerine gerekli gücün istenen oranda verilmesini sağlayacak kontrol sistemlerine gereksinim vardır. Bir metal yüzeyinin elektrolitik olarak kaplanmasında, yüzeyi kaplanacak olan cisim uygun bir elektrolite batırılır ve katot olarak kullanılır.

Anot ise çöken metalden (kaplama cinsine göre çinko, bakır, nikel, kalay vs.) ve yüksek safiyette (%99.998) olmalıdır. Krom kaplamada ise çözünmeyen kurşun anot (%7 Sn+%93 Pb) kullanılır.

Elektrolitik kaplamada kullanılan akım doğru akım olup, düşük voltajlıdır. Bunun için redresörlerden yararlanır. Redresörlerin uygulama şekli 10 –20 V ve 1200 – 2500 A verecek şekilde ayarlanır. Kademeli değil, değişken redresörler tercih edilmelidir [3].

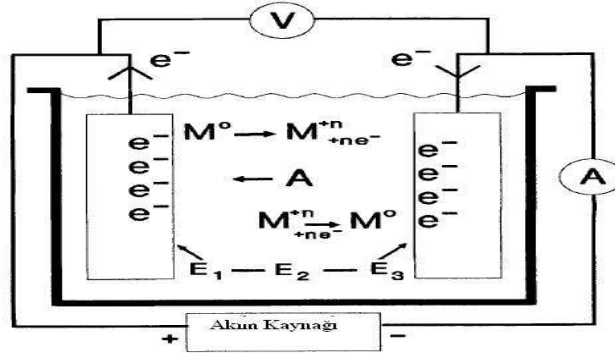
Elektrolitik olarak elde edilen bir metal tabakasını biçim ve yapısı yalnız metal cinsine değil, elektroliz koşullarına da bağlıdır. Bununla beraber işleme etki eden çeşitli yapıda tabakalar elde edilebilir. Bugün gerek metalografik, gerek X ışınları difraksiyon yöntemleriyle metallerin kristal bir yapıda oldukları saptanmıştır. Buna göre katotta bir metalin ayrışması bir kristalleşme olarak düşünülebilir. Ayrışan metalin özellikleri kristalin yapısına ve büyüklüğüne bağlıdır.

Kristallerin oluşma biçimi iki etkene bağlıdır :

- 1- Kristallerin oluşum hızı ve
- 2- Kristallerin gelişme hızı.

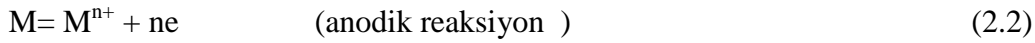
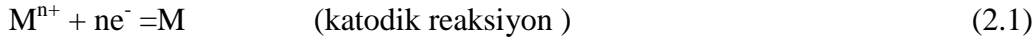
Eğer kristal zerrelerin büyüme hızları bunların oluşum hızından çok daha büyük ise çöküntü büyük kristaller halinde, aksi halde küçük kristaller halinde olur. Demek oluyor ki zerrelerin oluşumunu kolaylaştıran koşullarda, küçük kristaller meydana gelir, küçük kristalli yapı gayet düzgün ince ve yapışık bir tabaka sağlar.

Bir DC kaynağı genellikle redresör, sistemde bir potansiyel farka maruz kaldığında devrenin dış kısmından tek yönlü bir akım uygular. Akım akışı dış iletkenlerdeki elektronlardır. Çözeltideki elektriksel transferin mekanizması iyon adı verilen elektriksel güçle şarj edilmiş partiküller yoluyla yapılır. Potansiyel uygulandığında pozitif iyonlar (katyonlar) negatif elektrota (katot) doğru ve negatif iyonlar (anyonlar) pozitif elektrota (anot) doğru hareket ederler ve böylece elektrik devre tamamlanmış olur [4] .



Şekil 2.1. Elektroliz hücresi [4].

Şekil 2.1' de görüldüğü gibi, elektrolitik kaplama, metal iyonlarının içerdiği bir çözeltiye iletken bir yüzeyin daldırılması ile metalin kaplanması gerçekleşir. Yüzey elektriksel olarak dıştan sağlanan bir güçle bağlıdır ve akım çözeltinin içinden yüzeye geçer. Bu M metalin oluşması için elektronlarla (e^{-}) M^{n+} metal iyonlarının reaksiyonuna neden olur [5].



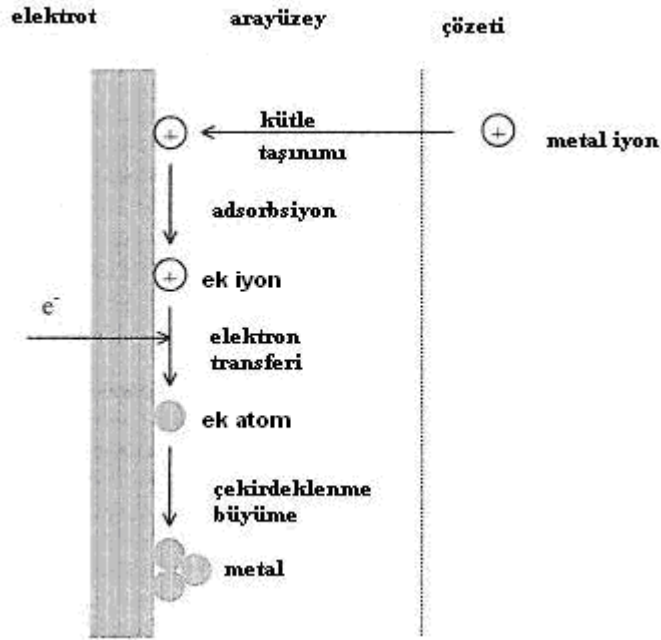
Katot reaksiyonlar, ilgili iyonların indirgenmesi ve elektronların tüketilmesinden dolayı indirgenme reaksiyonları olarak karakterize edilir. Elektronların serbest kaldığı ve valans değerlerinin arttığı oksidasyon reaksiyonlarıdır. Anodik reaksiyonlarda serbest kalan elektron sayısı katodik reaksiyonlarda harcanan elektron sayısına eşit olmak zorundadır.

Bir M metalini M^{+z} iyonları içeren bir çözeltiye daldırıldığında, metal ve çözelti iki faz arasında M^{+z} iyonları yer değiştirecektir. Bazı M^{+z} iyonları kristal latisten çözeltiye bazıları çözüldüden kristal latise hareket eder [6].

Bir metalin kaplanması üç adımda gerçekleşmektedir:

- Çözeltiden ara yüzeye metal iyonlarının transferi,
- Elektrot metalin üzerine metal iyonlarının adsorpsiyonu ve adatomların oluşması için elektrottaki elektronların transferi,

c-) Son olarak da ek atomların yüzey difüzyonu sırasında çekirdeklenmesi ve büyümesidir.



Şekil 2.2. Elektrolitik metal kaplamada gerçekleşen adımlar [6].

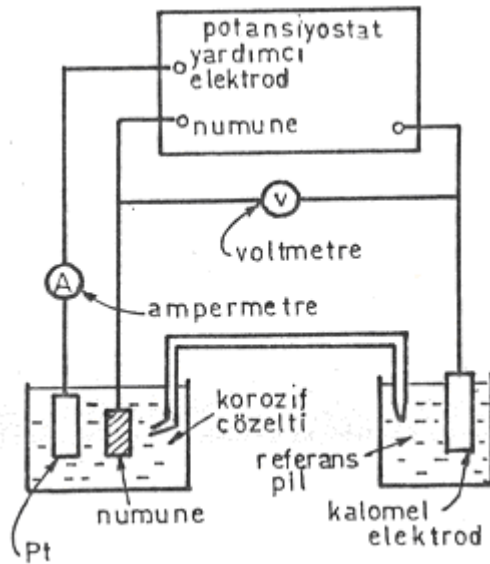
Çözeltinin reaksiyon hızı metalin birikme hızıdır ve çözeltideki akım yoğunluğu ile belirlenebilir. Akım yoğunluğu itici güce bağlıdır ve bu yüzden aşırı potansiyel yüzeyi ile alakalıdır [6].

Eğer yeteri kadar negatif olduğunda çözeltiliye aşırı voltaj uygulandığında tüm metal iyonları reaksiyona girer. Elektrolitik kaplamada limit akım yoğunluğu terimi yeterli birikimin elde edilmediği değerin üzerindeki değeri ifade eder. Bu değerin üzerinde birikim, koyu ve pudramsı ya da süngerimsi görüntüde olabilir.

Limit akım yoğunluğu değeri hücre koşullarına ve metal iyonlarının erişimine bağlıdır. Kaplama hızının büyük olması için yüksek derişimler gereklidir. Uygulamada birçok kaplama sistemlerinde katot akım yoğunluğu 1 ile 10 A /dm² aralığındadır, fakat bazı özel durumlar için daha yüksek değerler kullanılır [7].

2.1. Polarizasyon Eğrilerinin Eldesi

Herhangi bir tepkimenin gerçekleşmesi için uygulanan gerilimin bu iki değer farkından büyük olması gerekir. Reaksiyon sırasında anodik davranan bir metalin ortamdaki davranışı polarizasyon eğrisinin çıkarılmasıyla bulunabilir. Polarizasyon ölçümü Şekil 2.3' deki gibi bir devreyle yapılır. Korozyon akımının direkt ölçülmesi uygun değildir. Çünkü bu durumdaki akım metal yüzeyindeki sayısız anot ve katot arasından geçen akımdır. Bu yüzden, dolaylı olarak yapılır. Şekil 2.3' de görüldüğü gibi, bunun için yardımcı bir elektrot ve bir dış devre gereklidir.



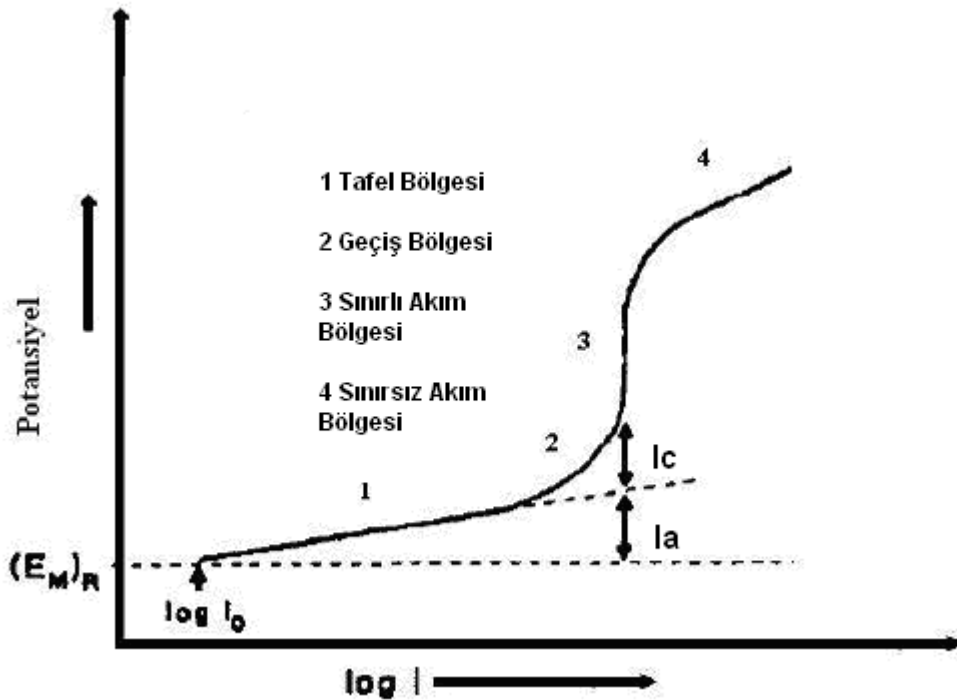
Şekil 2.3. Polarizasyon ölçülmesi [8].

Şekilde görülen devre yardımıyla elimizdeki bir metalin dış devredeki potansiyelini ayarlamak suretiyle anot olarak davranmasını sağlayabiliriz. Böylece yardımcı elektrod katot olarak davranmış olur. Bu şekilde, metali anodik yönde polarizlemiş oluruz. Bunun terside elbetteki mümkündür. Anodik reaksiyonun bulunabilmesi için anodik ve katodik polarizasyon özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. Devrede daldırıldığı sıvı ortam içerisinde çözünmekte olan bir metalin ölçülen potansiyeli anodik reaksiyon potansiyelidir [8].

Aşağıdaki şekilde tipik bir akım potansiyel eğrisi gösterilmektedir. Anodik polarizasyon bölgesi I_a , katodik polarizasyon eğrisi I_c , anodik ve katodik eğrinin kesiştiği yer I_0 ile gösterilir [3]. Aynı zamanda aşırı potansiyel veya aşırı voltaj diye bilinen polarizasyon elektrolitik yöntemlerde önemli bir faktördür.

Kimyasal reaksiyonun meydana gelmesi için minimum bir enerjiye sahip reaktanlara sahip olması gereklidir. Elektrokimyasal reaksiyonun devam etmesi için elektrot/çözelti ara yüzeyinde potansiyel bariyeri yenmesi için aşırı potansiyele ihtiyaç vardır ve bu aşırı potansiyel aktivasyonu diye isimlendirilir.

Kendi kendine yük transfer reaksiyonu için aşırı potansiyeline ihtiyaç vardır ve kinetik kontrollüdür. Daha önce belirtildiği gibi, hücre koşullarında katot tepkimesi en düşük negatif değere sahip yük bırakma potansiyelindeki tepkimedir. Benzer şekilde anot tepkimesi en küçük pozitif potansiyele sahip tepkimedir [4].



Şekil 2.4. Polarizasyon eğrisi [6].

Birikimin kalınlığının yüzeyin her bölgesinde aynı olması için, akım yoğunluğunun katodun bütün noktalarında aynı olması gerekir. Bu ise ancak anodun en yakın noktası ile katodun her noktası arasındaki uzaklık aynı ise olasıdır. Anot ve katodun değişik noktaları arasındaki akımla ilgili direnç farklıdır ve bu yüzden de bu noktalardaki akım yoğunluğu değişkenlik göstermektedir. Bu tür durumlarda birikimin kalınlığı her noktada aynı değildir. Eğer yalnızca direnç tek etken olsa birikimin her noktada aynı olmaması yalnızca elektrot sisteminin geometrisine bağlı olur. Ancak diğer etkenlerde örneğin, elektrolitte birikimin tekdüzeliği etkiler buna rağmen kaplama sisteminin geometrik düzenlenişi de önemlidir.

"Dağıtma gücü" terimi düzensiz bir katot yüzeyinde kaplama sisteminin düzenli bir birikim üretme yeteneğini tanımlamak için kullanılır. Bir elektrolitin dağıtma gücü, akım veriminin akım yoğunluğu ile ve polarizasyonunun akım yoğunluğu ile değişimi sağlanarak iletkenlik ile saptanır. Elektrolit iletkenliğindeki daha büyük değişimler, direnç değişiminde daha küçük ve bu nedenle akım yoğunluğunda daha küçük değişimlere neden olur. Metalin birikiminde etkili olan toplam akımın yüzdesi olan akım verimi, akım yoğunluğu ile değişir. Bazı çözeltilerde akım yoğunluğu arttıkça akım verimi de artar bu ise dağıtma gücünün gelişimine neden olur. Diğer bazı çözeltilerde akım veriminin değişimi dağıtma gücünü azaltıcı yöndedir. Katottaki polarizasyon doğrudan doğruya akım yoğunluğuna bağlıdır.

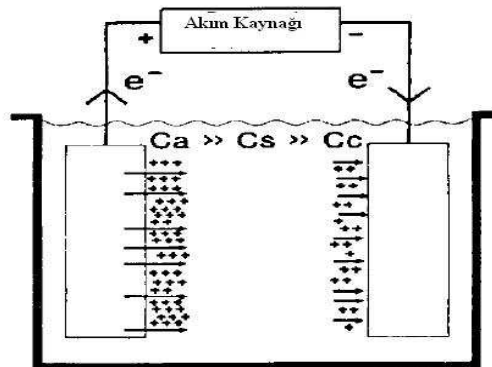
Anoda yakın bölgelerdeki polarizasyon uzak olanlara göre daha fazladır. Polarizasyonun artırılmasının etkisi, elektrot tepkimesinin gerçekleşmesi için gerekli uygulanan gerilim payının artırılması şeklindedir. Bu ise akım miktarının azalmasıyla gerçekleşir.

Bu nedenle polarizasyonun etkisi akım yoğunluğundaki değişimlerin azalması şeklindedir. Polarizasyonun akım yoğunluğu ile değişiminin daha büyük olması, tüm diğer değişimlerin daha küçük olmasına ve dağıtma gücünün daha büyük olmasına neden olur.

Bazı kaplama çözeltilerinde akımın belirli aralıklarla yön değiştirmesi yoluyla birikimin daha tekdüze olduğu saptanmıştır. Bu genellikle siyanür çözeltisinde ve özellikle bakırın elektrolitik rafinasyonunda uygulanır. Akım yönünün değiştirilmesi katot çevresindeki elektrolit tabakasında bir değişime, yüzeydeki katkı maddelerinden oluşan ince tabakada iyileşmeye, yük çekimi ile tutulan yabancı taneciklerin koparılmasına ve bir miktar metalin çözünmesine neden olur.

Bu prosesler difüzyon kontrollüdür ve eğer önemli oranda gerçekleşirse yön değiştirme zamanı saniye ya da daha fazla büyüklükte olmalıdır. Yön değiştirme zamanı ve akımdaki yön değiştirmenin daha büyük değerleri kaplama prosesinin toplam veriminden daha düşük değerlerin elde edilmesine neden olur. Çoğu kez ters yönde akan elektrik miktarı normal yönde akan miktarın %20'sinden azdır, fakat bazı durumlarda daha büyük yüzde değerlerde kullanılmaktadır. Katodik aşırı potansiyel aktivasyonu potansiyel bariyere en yakın içerideki elektriksel çift tabakada iyonların enerji seviyelerini kaydırır.

Elektrotta iyon konsantrasyonundaki değişiminin polarizasyona etkisi büyüktür. Prosesin biriktirme ve çözünme sonucu olarak anotta metalik iyon konsantrasyonunun artışı ve katottaki konsantrasyonun azalması şekilde gösterilmiştir. Konsantrasyon değişiminden dolayı bu etki konsantrasyon polarizasyonu diye adlandırılır ve iyon hareket kontrollüdür [4].



Şekil 2.5. Konsantrasyon Polarizasyonu [4].

Katodik konsantrasyon polarizasyonu hidrojen çıkışına neden olabilir ve katot filmin pH'ı artar. Sonra hidrat veya hidroksitler çökebilir ve kaplamada gazlar absorbe olabilir. Hidrojenin birlikte birikmesi kaplamanın mat olmasına ve altlığın içine difüzyonu ve göçü ile hidrojen gevrekliğine neden olabilir [3].

Bir hücreye bir gerilim uygulandığında hücrede geçerli koşullar altında en az negatif değerde yük bırakma potansiyeli için katotta reaksiyon olur. Yük bırakma potansiyelleri iyonik derişim, akım yoğunluğu, sıcaklık vs. gibi etkenlerle değişir, bu değişimin büyüklüğü farklı türler için farklı değerdedir.

Katotta istenen birikimin sağlanabilmesi için elektrolitin durumu önceden düzenlenmelidir. İki prosesin yük bırakma potansiyelleri birbirine çok yakın değerde ise, her ikisi birden oluşur, iki metalin birlikte birikimi alaşım kaplamada kullanılır. Hidrojenin yük bırakma potansiyeli metalinkine yakınsa, kaplama ile birlikte hidrojen gazı çıkışında söz konusu olur. Bu durumla uygulamada birçok sistem için karşılaşılır ve bu ise akım veriminin düşmesine neden olur. Hidrojen çıkışı birikimde delik ve gözeneklerin oluşumuna ve bunun sonucu toz haldeki birikimlerin oluşumuna neden olur. Kaplanan metal tarafından hidrojen absorpsiyonu kırılğanlığa neden olur. Öte yandan hidrojen kabarcıkları çözeltide etkili bir karışmayı sağlar [7].

2.2. Kaplama Banyoları

Birçok elektrolitik kaplama banyosu, kaplanacak metalin basit tuzunu içerir. Ayrıca pH'ı kontrol için az oranlarda eklenen diğer maddeler, parlak bir kaplamanın elde edilmesine, anodun çözünmesine neden olur.

Yüksek metal tuzu konsantrasyonlarında (~1-2M) ve yüksek akım yoğunluklarında metalin katot yüzeyinde hızlı bir şekilde tüketilmesi önlenerek, uygulanabilir bir kaplama hızının edilmesi gerekir.

2.3. Elektrolitik Kaplama Tekniği

2.3.1. Kaplama aygıtları

2.3.1.1. Akım üretimi

Elektro kaplamalarda kullanılan doğru akım düşük voltajdadır. Kromdan başka çelik kaplamalarda 6 V yeterlidir; krom ile varil kaplamalarında 12 V gerilim uygulanmalıdır.

Pek çok üreteçler doğrudan, doğruya motora bağlanmıştır. Jeneratör üretim güçlerine göre 50-2500 A ile 6 veya 12 V arasında imal edilirler. Büyük motor jeneratör tipi ise 500 beygir gücünde olup 30 ton ağırlığındadır.

İşlemin sürekliliği önemli ise tamir ve duraklama göz önüne alındığında, en az iki jeneratör gereklidir. Eğer değişik işlemler yapılacaksa reostalarda güç kaybını önlemek için 6-12 V'luk jeneratörler kullanılır.

2.3.1.2. Akım dağılımı

Akım, jeneratörlerden kaplama banyolarına iletkenlik çubuklarıyla taşınırlar; genellikle dikdörtgen biçimindedirler. Bakır çubuklar yüksek iletkenliklerinden ötürü her yerde kullanılırlar. 6,5 mm kalınlıkta ve 2,5-10 cm genişlikte düz çubuklar halinde imal edilirler.

6 m veya daha kısa uzaklıklarda her 800-1000 A için 6,5 cm² kesit gerekir. Uzun mesafeler için kesit arttırılmalıdır. Jeneratörlerden 6 m. ötede olan bir banyo için 12 m. iletken gereklidir. Her inç karede 100 A için 0,3 V'luk bir gerilim düşmesi olacaktır. Elektroliz banyolarında, tankların tümünü her tanka seri bağlanmış bir reosta ile ayrı kaynaktan beslemek uygundur.

2.3.1.3. Akım yoğunluğu

Elektrolitik kaplamalarda, akım yoğunluğunun kaplamanın oluşması üzerinde büyük etkisi vardır. Böylece tanktaki akımı bilmek önemlidir. Düzgün şekilli cisimler için yüzey kolayca hesaplanır ve ampermetre ona göre ayarlanır. Şekli düzgün olmayan cisimler için yaklaşık kaplama yüzeyini hesaplamak olanaksızdır. Bu taktirde akımın ayarlanabilmesi için bir voltmetre gerekir.

2.3.1.4. Kaplama tankı

Başlıca istenen özellikler kaplama banyosunun bulunduğu kabın elektrolit tarafından etkilenmeyen bir maddeden yapılmış olmasıdır. Çelik tanklar alkali elektrolitler ve kurşun kaplı ya da çelik tanklar asit elektrolitler ile kullanılır. Çelik tankların lastik ya da plastik ile kaplanması yaygındır ve camla kuvvetlendirilmiş plastik tank yapımında kullanılır. İşlem sıcaklığı ve ısıtmanın şekli tankın yapılacağı maddenin seçiminde önemli etkenlerdir. Isıtma doğrudan doğruya brülörle, buhar ceket ile ya da su buharı geçirilen helezon borularla yapılır [3].

2.3.1.5. Karıştırma ve hareketli ortamda kaplama

Bazı elektrolitik kaplamalarda çözeltiyi karıştırmak gerekir. Karıştırma çözeltinin bileşimini daha homojen tutar ve büyük akım yoğunluğunda çalışmasını sağlar. Hava yardımıyla tanktaki elektroliti karıştırma kolay yoldur. Hava genellikle delikli kurşun veya boru ile verilir ve çıkan kabarcıklar devamlı olarak çözeltiyi tutar. Çözeltiyi karıştırarak kaba birikimler oluşmasına yol açar, fakat yüksek akım yoğunluğu eldesine olanak sağlar ve yoğun bakır birikimi üretir.

Kaplama tamburu, direnci arttırarak 10 veya 12 V'luk bir gerilim oluşturur. Direnci arttırmak için kaplama çözeltisi yüksek metal iyonun konsantrasyonunda hazırlanır. Her iki tip elektrolitik kaplama varili özellikle somun, civata, vida gibi ufak cisimleri kaplamaya yarar.

Dönen cihazlarda kaplama bölümü tankın üzerinde bir dikey planda hafifçe dönen bir tekerleğe asılmıştır. İçindeki anot sıraları da zıt yönde dönerler. Başka bir tip olan uzun dikdörtgen şeklindeki tanka, kaplanacak malzeme tankın etrafında taşıyıcı bir konveyör ile hareket ettirilir [3].

2.3.1.6. Dolaşım ve süzme

Kaplamada kullanılan anotlar saf değildir ve tankın dibinde anot çamuru zamanla birikir. Bazı karıştırma işlemlerinin uygulandığı tanklarda bir kısım çamur süspansiyon halinde çözeltide kalır. Çamuru gidermek için kaplama çözeltisi arada bir süzülmalıdır.

Çözelti uygun bir filtre yardımıyla süzülür. Bilinen filtreprese benzer bir tip filtre inşa edilmiştir. Çözeltinin metalle temasa geldiği kısımlar bronzdandır. Benzer çözeltileri ihtiva eden birden fazla tank mevcut ise çözelti tanklarda dolaşır ve filtrelerden süzülür.

2.3.2. Kaplamada izlenen aşamalar

Süngerli, gözenekli (zamak gibi) yapılarda kristaller arasında hidrojen (H₂) gazının yerleşmiş olmasından dolayı az yapışık özelliktedir, zamanla kabarmalar yapar. Onun için katotta hidrojen çıkışını önlemek gerekir. Temel metale iyi yapışık ve dayanıklı bir tabakanın elde edilmesinde en başta gelen en önemli faktör kaplanacak parçanın yüzeyinin temizliğidir.

Bir kaplama işlemi genel olarak;

a-) Polisaj,

b-) Elektrolitik yolla kaplama olmak üzere iki kısımda incelenebilir.

Burada en önemli husus; demir, zamak veya alüminyum parçaların polisajlarının birlikte ve aynı polisaj tezgâhında değil, ayrı ayrı tezgâhlarda yapılmasıdır. Birlikte ve aynı tezgâhta yapılan polisajda alüminyum tozları yangına sebep olur.

Zamak döküm parçalarda, döküm hatalarından ileri gelen, gözle görülemeyen süngerimsi poröz oluşumdan dolayı boşluklarda hava veya kimyasal atık kalması nedeniyle kaplamadan sonra bu yerlerde kabarmalar olur. Bu kabarmaların bir önemli sebebi de zamak döküm işlerinde yolluk adı verilen parçaların hurda malzeme ile orijinal malzemeye fazla katılmasından doğar [3].

2.4. Modern Galvanoteknik

Elektrolitik yolla metal kaplamacılığı tarihçe olarak 1843 yılında başlamıştır. R. Boettper ilk nikel kaplamayı yapmıştır. Banyo terkiibi nikel sülfat ve amonyum sülfattır. 1849' da ilk olarak ticari anlamda nikel kaplamacılığı başlamıştır. Gittikçe yeni terkipler geliştirilmiştir.

Elektrolitik olarak metalik bir eşyanın başka bir metal tabakasıyla kaplanması şu amaçlarla yapılır :

- 1-Korozyona karşı koruma dayanıklılığının artırılması,
- 2-Dekoratif amaçlarla daha iyi bir görünüm,
- 3-Aşınma ve yıpranmaya karşı dayanıklılığının artırılması
- 4-Kalıpların ve piston yataklarının darbelere karşı dayanıklılığın artırılması için.

Bu teknik bugün o kadar ilerlemiştir ki ABS (Akrilonitril – Butadien – Stiren) cinsi plastiklerin (bunlar iletken değildirler) bazı ön işlemlerden sonra iletken hale getirilerek istenilen kaplamalarla (bakır, nikel, krom, altın, sarı ve gümüş) kaplanmaları mümkün olmaktadır.

Bu kaplama cinsleri sadece dekoratif amaçlı ve ince kaplamalardır. Kaplanacak parçalar radyo, televizyon düğmeleri, küçük panolar ve bijuteride kullanılan parçalardır. Bu plastikler enjeksiyon makinelerinde şekillendirildikten sonra iletken hale getirilerek istenilen kaplama yapılabilir.

Bir metal yüzeyinin elektrolitik olarak kaplanmasında, yüzeyi kaplanacak olan cisim uygun bir elektrolite batırılır ve katot olarak kullanılır.

Anot ise çöken metalden (kaplama cinsine göre çinko, bakır, nikel, kalay vs.) ve yüksek safiyette (%99.998) olmalıdır. Krom kaplamada ise çözünmeyen kurşun anot (%7 Sn+ %93 Pb) kullanılır. Elektrolitik yolla kaplamada kullanılan akım doğru akım olup, düşük voltajlıdır. Redresörlerden yararlanır. Redresörlerin uygulama şekli 10 –20 V ve 1200 – 2500 A verecek şekilde ayarlanır. Kademeli değil, değişken redresörler tercih edilmelidir.

2.4.1. Elektrolitik kaplamanın kalitesi üzerine etki eden faktörler

Kaliteli, iyi bir elektrolitik kaplama için banyo terkibi ve cinsi, elektrolitte kullanılan parlaticı, parlak taşıyıcı ve nemlendirici, stabilizatör gibi adlarla üretici veya mümessil (temsilci) firmalar aracılığıyla satılan kimyasallar da çok önemlidir.

Bu maddelerin seçimi ve kullanımı çok iyi yapılmalıdır. Kullanılan kimyasalların menşei de çok önemlidir. Bir Degussa siyanürü (NaCN) ile Uzakdoğu malı asla kıyaslanamaz. Ayrıca elektroliti (bakır-nikel-krom) hazırlarken kullanılacak su da çok önem arz eder. Sertliği çok yüksek olan kuyu ve artezyen suları asla kullanılmamalıdır. En iyisi deiyonize su kullanmaktır.

2.4.1.1. Akım yoğunluğu

Galvanoteknikte akım şiddetinin yerine elektrodların birim yüzeyine isabet eden akım şiddeti alınır. Buna akım yoğunluğu denir. Birim yüzeyi [dm²]’dir.

$d = i \text{ [amper]} / S \text{ [dm}^2\text{]} = \dots \text{ [A /dm}^2\text{]}$ ile gösterilir.

Akım yoğunluğundaki artışının kaplamanın yapısı bakımından birbirine zıt iki etkisi vardır: Akım yoğunluğu artınca kristallerin oluşma hızı artar ve kaplama ince yapılı olur. Fakat akım yoğunluğu daha da artınca katot dolayında deşarj olan metal iyonları çözelti içinden gelenlerle yeterince karşılanamadığından, katotta bir fakirleşme meydana gelir. Bunun sonucu kaplama homojen olmaz ve kalite bozulur, siyah ve süngerimsi kaplamalara yol açar. Katotta fazla hidrojen gazı çıkışı, akım yoğunluğunun artmış olduğunun işaretidir.

2.4.1.2. Konsantrasyon ve karıştırma

Kaplamanın yapısı üzerinde konsantrasyonun etkisi büyüktür. Kristallerin oluşum hızı büyük olacağından ince yapılı ve temel metale iyice yapışık, sağlam bir kaplama elde edilir. Katottaki yerel fakirleşmeyi karşılamak amacıyla banyodaki kaplanacak malzemeye hareket verilmelidir.

Ayrıca banyonun belli periyotlarda filtre edilmesi çok faydalıdır. Bazı özel banyolar da devamlı filtrasyona tabi tutulur. Bazı banyolarda da elektrolite düşük basınçla hava tatbik edilerek elektrolitin hareketi sağlanır. Burada dipteki tortuların devamlı sirkülasyondan etkilenerek kaplanacak parçaların üzerine yapışma ihtimali vardır [3].

2.4.1.3. Sıcaklık

Sıcaklığın iki karşıt etkisi vardır. Bir taraftan difüzyonu artırdığından kristallerin oluşum hızı artar ve böylece küçük kristalli yapılar elde edilir. Fakat diğer taraftan katot polarizasyonunu azaltır ve böylece büyük kristallerin oluşumuna ve bunların büyümesine neden olur. Ayrıca hidrojen aşırı gerilimi de azalacağından hidrojen çıkışı kolaylaşacak ve kaplama süngerimsi yapıda olacaktır. Her banyonun belli çalışma sıcaklığı vardır. Kimyasal ürünleri satan firmaların verdikleri terkip ve çalışma talimatları doğrultusunda hepsi belirlenmiştir.

2.4.1.4. Temel metalin ve elektrolitin tabiatı

Kaplamanın kalitesi üzerinde temel metalin etkisi büyüktür. Özellikle zamak döküm parçaların kaplaması çok itina ve dikkat ister. Dökümün kalitesi ve terkibi çok önemlidir. Zamak dökümünde “yolluk” tabir edilen parçaların ziyan olmaması için orjinal zamaka katılma oranı fazla tutulursa, hele soğuk, itinasız bir döküm ya da enjeksiyon yapıldığında, zaten poröz bir yapıya sahip olan parçada bu porözlük daha da artar. Kaplama sonucunda kabarcıklar (kabarmalar) oluşur. Bu kaplamanın kötü oluşundan değil, temel metalin bozuk oluşundandır (Otomobillerin zamak kapı kollarında görülen kabarmalarda olduğu gibi).

Elektrolitlerin tabiatına gelince, kompleks tuzların elektroliziyle elde edilen kaplamaların, normal tuzlarla elde edilenlerden daha üstün olduğu uzun zamandan beri bilinen bir gerçektir. Özellikle kadmiyum, çinko, bakır, altın ve gümüş kaplamalarında bu metallerin çifte tuzlarını eritmek suretiyle “elektrolitler” hazırlanır. Çifte tuzlarda metallerin ayrılması iki kademedede olur.

2.4.1.5. pH 'ın etkisi

Elektrolitler ya asidik (nikel, asitli bakır, asitli çinko ve asitli kalay), ya da alkalik karakterde; alkalik-siyanürlü ve alkalik-siyanürsüz (çinko, kadmiyum, sarı – “pirinç”, altın ve gümüş) hazırlanırlar. Elektrolitlerin belirtilen pH değerlerinin altında veya üstünde olması kaplama kalitesini derhal etkiler ve bozar.

Sürekli kaplamalarda, yukarda izah edildiği gibi, (dekoratif krom hattında) ara yıkamalar alkali banyolardan asit kaplamalara geçerken nötrleme vs. gibi pH değerini etkileyecek faktörlere çok dikkat edilmelidir.

2.4.1.6. Dağılma gücü

Elektrolitik kaplamada, kaplamanın sadece görünümünün ve özelliklerinin istenen şekilde olması yeterli değildir. Aynı zamanda kaplamanın, malzemenin tüm yüzeyinde aynı kalınlıkta olması da gereklidir. Ekonomik bakımdan kaplamanın minimum kalınlıkta olması istenir.

Düzgün olmayan, dekoratif amaçlı şekillendirilmiş bir malzeme üzerinde oldukça düzgün bir kaplama elde edilmesi için çözeltinin gösterdiği özelliğe “dağılma gücü” denir. Bu anlam “kaplama gücü” terimiyle daha iyi mana kazanır.

Dağılma gücü son yıllarda kaplama dağılımının, yani şekillendirilmiş eşyanın çeşitli kısımlarındaki kaplama kalınlığının bir ölçüsü olarak kullanılmaya başlamıştır. Bu iki deyim pratikte sıkı sıkıya birbirine bağlıdır.

Düzgün olmayan, dekoratif bir parça kaplanmak istenildiğinde, anoda daha yakın olan kısımlar daha uzaktakilere göre daha kalın bir tabaka ile kaplanırlar. Zira Ohm Kanunu' na göre; yakın olan noktalar arasında direnç daha azdır.

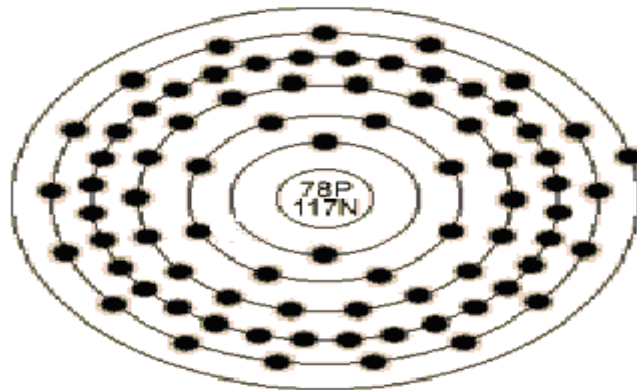
Anoda yakın olan bir nokta öteki noktalara göre daha yüksek bir akım yoğunluğuna tabi tutulduğunda, bir süre sonra bu nokta metalik iyon bakımından fakirleşmiş olur ve polarizasyon kendini gösterir, karşıt bir e.m.k. (elektromotor kuvveti) meydana gelir ki bu, düşünülen nokta ile anot arasında elektrolit direncinin artmasına karşılıktır.

Eğer polarizasyon meydana gelmemiş olsa, anoda yakın noktalar daha yaklaşmış olacağından kaplama saçaklı olur. Çözelti iletkenliğinin fazlalığı sonucunda polarizasyon fazladır. O halde, iletkenliği fazla olan elektrolitlerde kaplama gücü fazladır. Sıcaklık artışı iletkenliği artırırsa da, polarizasyonu daha fazla artıracığından kaplama gücünü azaltmış olur. Kaplama kalınlığı mikron [μ] olarak, parçanın banyoda kalma (kaplama) süresi [dakika] ve akım yoğunluğu [A /dm^2] ile ilgilidir [3].

2.5. Platinin Özellikleri

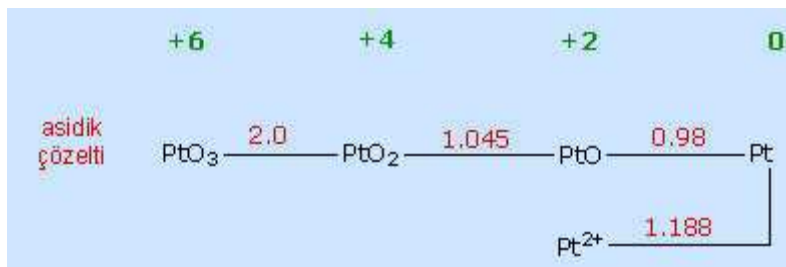
Platinin ilk keşfi 1735 yılında Antonio de Ulloa tarafından gerçekleştirilmiştir. Metal, d bloğu elementidir. Ru, Rh, Pd, Os, Ir Platin Grubu Elementleri, olarak adlandırılır.

Platin kalay beyazı rengindedir. İşlenebilir ve yumuşak bir metaldir ve yoğunluğu $21.45 g/cm^3$ 'tür. Atmosferik korozyona ve çoğu kimyasal reaktifin saldırısına karşı tamamen dayanıklıdır. Elektriksel iletkenliği gümüşün yaklaşık 1/6'sı kadar olup 2 ya da 4 değerlidir [9].



Şekil 2.6. Platinin yörüngesel olarak gösterimi [10].

Speryelit (PtAs_2) bilinen en yaygın mineralidir. Mineralinin nitrik asit, hidroklorik asit ile çözündürülmesi ile altın, platin H_2PtCl_4 kompleksleri oluşur. Çözeltideki altın FeCl_3 ile, platin ise NH_4Cl ile $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ şeklinde çöktürülerek çözeltiden uzaklaştırılır. Daha sonra bu bileşiğin yanması ile saf platin metali elde edilir.



Şekil 2.7. Platinin İndirgenme Potansiyeli [9].

Tablo 2.1. Platinin fiziksel ve kimyasal özellikleri [9].

| | |
|--------------------------------|---|
| Sembol: | Pt |
| Atom numarası: | 78 |
| Atom ağırlığı: | 195.078 g/mol |
| Oda koşullarında (25°C 298 K): | Gri-beyaz renkli katı |
| Fiziksel Özellikleri | |
| Yoğunluğu: | 21.090 g/mL |
| Erime noktası: | 1768.3 °C (2041.4K) |
| Kaynama noktası: | 3825 °C (4098K) |
| Molar hacmi: | 9.09 ml/ mol |
| Mineral sertliği: | 3.5 |
| Özgül ısı: | 0,130 J g ⁻¹ K ⁻¹ |
| Isı iletkenliği : | 0.716 W/cmK |
| Buharlaşma entalpisi: | 490 kJ mol ⁻¹ |
| Atomlaşma entalpisi: | 565 kJ mol ⁻¹ |
| Kimyasal Özellikleri | |
| Elektronik konfigürasyonu: | [Xe].4f ¹⁴ .5d ⁹ .6s ¹ |
| Kabuk yapısı: | 2.8.18.32.17.1 |
| Elektron ilgisi: | 205.3 kJmol ⁻¹ |
| Elektronegatiflik: | 2.28(Pauling birimine göre) |
| Atomik yarıçapı: | 135 pm (177 pm hesaplama ile) |
| Oksidasyon sayısı | 2, 4 |
| İyonlaşma Enerjisi | |
| I. İyonlaşma enerjisi | 870 kJ/mol |
| II. İyonlaşma enerjisi | 1791 kJ/mol |

2.5.1. Platinin kaplama metali olarak kullanımı

Platin, kaplama metali olarak küçük ölçüde kuyumculukta ve oldukça yaygın olarak da kimyasal donanımların korunması amacıyla kullanılır. Günümüzde elektriksel temas noktalarının ve aşındırıcı elektrolitlerin içine konulduğunda erimemeleri için anotların kaplanmasında önerilmekte ve kullanılmaktaysa da, platinin kullanımı oldukça sınırlıdır.

2.5.2. Platinin elektrokimyasal özellikleri

Çoğu banyoda platin platinik durumda (platin içeren tuz) veya 4 değerlikli halde iken kaplanır ve %100 verimlilikte, 25 mikron platin 9,3 dm² 'lik yüzeye kaplamak için 27,8 amper-saat elektrik gerekir. Amper-saat başına 1,82 gr. platin kaplanır.

Katot verimi genellikle %10 ile %20 arasındadır. Hidroksil türü banyoların verimi daha yüksektir [9].

2.5.3. Kullanım alanları

- a-) Laboratuvarda tel olarak (alev deneyi için),
- b-) Saf platin, kral suyu hariç hiç bir bileşikten ve yüksek sıcaklıktan etkilenmediği için çeşitli laboratuvar cihazlarının yapımında,
- c-) Saf platin yumuşak olduğu için Cu, Au, Ir, Pd ve W gibi metallerle yaptığı alaşımları elektrik malzemeleri ve termoelektrik pillerin yapımında,
- d-) Cis-platin [PtCl₂(NH₃)₂] kompleksi bileşiği ilaç yapımında ve kanser tedavisinde,
- e-) Platin rezistans telleri yüksek sıcaklıklara dayanıklı olduğu için elektrikli fırınların yapımında,
- f-) Arabalardaki hava kirliliğini önleyici donanımların yapımında,
- g-) Diş protezlerinde,
- h-) Kobalt-platin alaşımı manyetik özelliğe sahip olduğundan birçok uygulamada,
- ı-) Platin metali çok yüksek hacimlerde hidrojen gazını absorblama ve ısıtıldığında hidrojeni açığa çıkarma özelliğine sahiptir. Bu nedenle arabaların benzin depolarının yapımında,
- i-) Cam elektrotlarındaki açıklık kısmı kapatmak için,
- j-) Ham petrolün işlenmesinde ve sülfürik asit eldesinde katalizör olarak,
- k-) Kuyumculuk gibi pek çok sektörde kullanım alanına sahiptir.

BÖLÜM 3. DÖNÜŞÜMLÜ VOLTAMETRİ

3.1. Voltametri

Bu yöntem, alanı çok küçük olan bir mikro çalışma elektrotu ile bir karşılaştırma elektrotu arasına uygulanan ve değeri zamanla değişen potansiyele bağlı olarak, çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasındaki akım ölçümüne dayanır.

Voltametri, bir çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında, çalışma elektrodu ile bir referans elektrodu arasına uygulanan ve değeri zamanla değişen potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar [11]. Polarizasyonu sağlamak için voltametricde, çalışma elektrotlarının yüzey alanı birkaç milimetre kare ve bazılarında ise birkaç mikrometre kare olarak alınır.

Voltametri, 1920'lerin başlarında Çek kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından geliştirilen bir tekniktir. Bu teknik voltametrinin özel bir tipi olan polarografi tekniğine dayanarak geliştirilmiştir [12]. Voltametrinin önemli bir kolu olan polarografinin diğer voltametric tekniklerden en büyük farkı, çalışma mikroelektrotu olarak damlayan civa elektrotunun kullanılmasıdır.

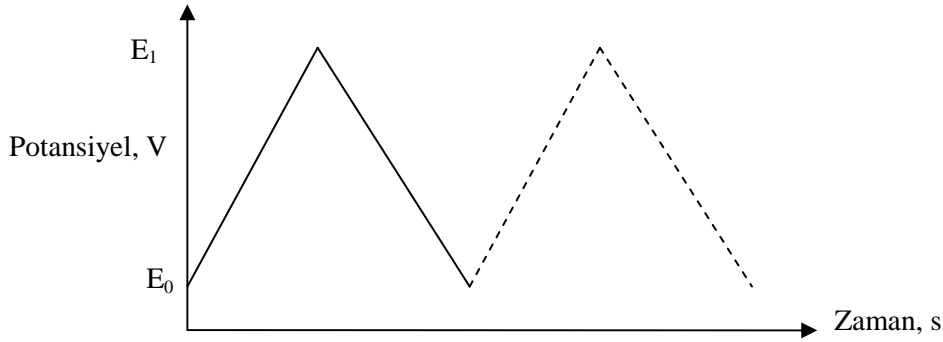
Voltametri, birçok analitik amaçlı çalışmanın yanı sıra çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorbsiyon işlemlerinin araştırılması ve kimyasal olarak modifiye elektrot yüzeylerinde cereyan eden elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması gibi analitik olmayan amaçlar içinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Özellikle ilaç endüstrisinde önemli olan çok sayıda ürünün tayinini voltametri mümkün kılmıştır. Voltametri sıvı kromatografisi ile birleştirilerek, çeşitli kompleks karışımların analizinde kullanılacak güçlü sistemler geliştirilmiştir. Modern voltametri, yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin yanı sıra adsorbsiyon işlemleri ile de ilgilenen çeşitli kimyacılar için son derece kullanışlı bir metot olmaya devam etmektedir [13].

3.1.1. Voltametrizde uyarma sinyalleri

Voltametrizde bir mikroelektrot içeren elektrokimyasal hücreye değiştirilebilir uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali metodun temelini teşkil eden karakteristik akım cevapları oluşturur. Voltametri yöntemi uyarma sinyaline bağlı olarak doğrusal taramalı, dönüşümlü, diferansiyel puls ve kare dalga voltametrisi olmak üzere dört grup altında incelenir. Burada daha çok dönüşümlü voltametri üzerinde durulacaktır.

Potansiyel taraması ileri yönde belli bir gerilim değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde terse çevrilirse, bu yöntemin adı dönüşümlü voltametri (CV) olur. Potansiyel taraması sıklıkla ilk taramanın sonunda sona ermesine rağmen, birçok sayıda taramaya devam edilebilir. Şekil 3.1’de voltametrizde zamana bağlı potansiyel değişimi gösterilmektedir. Çalışma elektroduna uygulanan gerilim negatif yönde artırılırsa, elektrotta indirgenme tepkimesi gerçekleşir ve çalışma elektrodu katot olarak davranır. Redüksiyon prosesi sonucu ölçülen akım katodik akım olur. Potansiyel pozitif yönde değiştirilse, elektrot bu kez de anot olarak davranır ve anodik akım oluşur.



Şekil 3.1. Dönüşümlü voltametri potansiyel-zaman grafiği [14].

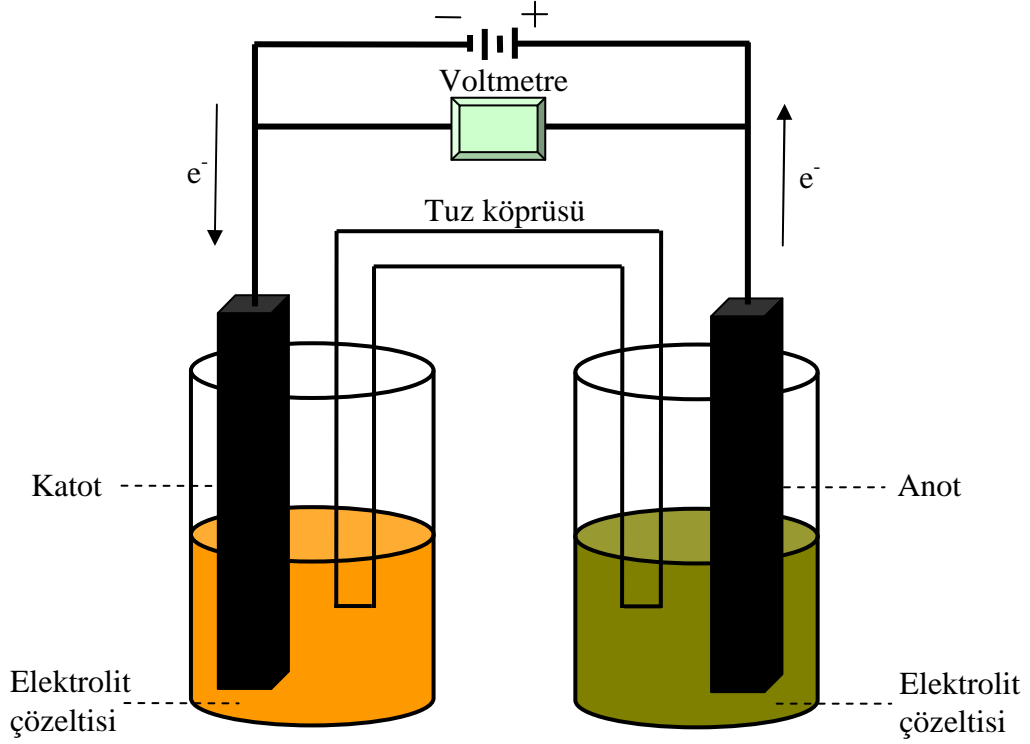
3.2. Elektrokimyasal İşlemlerde Kullanılan Materyaller

Kimyasal dönüşümlerin elektrik enerjisi kullanarak gerçekleştirildiği elektrokimyasal işlemler, elektrokimyasal hücrelerde gerçekleştirilir. Analiz edilecek madde, çözücü, destekleyici elektrolit, elektrotlar ve bu elektrotların bağlandığı potansiyostat olarak adlandırılan bir dış devre elektrokimyasal hücreyi oluşturan kısımlardır [14].

3.2.1. Elektrokimyasal hücre

Bir elektrokimyasal hücre, her biri uygun bir elektrolit çözeltisine daldırılmış, katot ve anot elektrot olarak adlandırılan iki iletken ibarettir. Bir hücrede bir akım oluşabilmesi için, elektrotların bir metalle dış bağlantılarının yapılması, çözeltiler arasında birinden diğerine iyon geçişine imkan verecek bir temas olması ve her iki elektrotta elektron aktarım reaksiyonunun gerçekleşmesi gereklidir. Anot, yükseltgenme reaksiyonunun gerçekleştiği, katot ise indirgenme reaksiyonunun gerçekleştiği elektrottur. Elektrokimyasal bir sistemde elektroaktif madde yükseltgen ya da indirgen olarak davranabilir. Yükseltgen, kuvvetli elektron ilgisine sahip ve bu yüzden karşısındaki türden elektron alma eğilimi olan maddedir. İndirgen ise karşısındaki maddeye kolayca elektron verebilen türdür. Elektrokimyasal reaksiyon, güç kaynağının pozitif ucuna anodun, negatif ucuna da katodun bağlanmasıyla gerçekleştirilir. İki elektrotlu hücrelerin çoğunda, reaktifler arasındaki doğrudan reaksiyonun önüne geçmek amacıyla anot ve katot ayrı çözeltilere daldırılır.

Şekil 3.2' den görüleceği gibi ayrı hücrelerdeki anot ve katot bölmeleri dışarıdan cam ya da plastikten yapılmış bir tuz köprüsü vasıtasıyla birleştirilmiştir. Tuz köprüsünün amacı, elektriksel bağlantıyı sağlarken, hücrenin iki yarısının içeriklerini birbirinden ayrı tutmaktır.



Şekil 3.2. İki elektrotlu bir elektroliz hücresi [15].

Tuz köprüsünde genellikle KCl , NH_4NO_3 , KNO_3 gibi tuzlar kullanılır ve bu tuzların anyon ve kationları yaklaşık olarak aynı hızda hareket eder. Bu tuzlardan birinin çözeltisini içeren tuz köprüsü, iki yarı hücre arasında bağlantıyı sağladığında, iki daldırma sınırında oluşacak sıvı bağlantı gerilimleri küçük ve birbirine ters yönde olacaktır. Dolayısıyla sıvı bağlantı gerilim değeri en aza indirilmiş olur. Elektrokimyasal hücrede elektrot reaksiyonu, bir metal veya yarıiletken ile çözelti arasındaki faz sınırı olarak ifade edilen ara yüzeyde, elektron aktarımıyla meydana gelen heterojen kimyasal bir değişmedir. Elektrokimyasal hücreler ya galvanik ya da elektrolitiktir. Galvanik hücreler elektrik enerjisi depolayan pillerdir.

Bu hücrelerde elektrotlardaki reaksiyonlar kendiliğinden olur. Oysa, bir elektrolitik hücrenin çalışması için, elektrik enerjisine ihtiyaç vardır. Elektrotları birbirine bağlayan devredeki metalik kısımlarda elektrik yükü elektronlar tarafından taşınır.

Metallerde bulunan değerlik elektronları, bir örgü düzeni içinde bulunan ve belli bir frekans ile titreşen metal iyonları arasında serbestçe hareket ederek yükü taşırlar. Çözeltide ya da erimiş tuz içinde elektrik yükünün taşınması bu ortamlarda bulunan iyonlar tarafından gerçekleştirilir. Metallerdeki elektronların elektrik yükünü taşınması sonucu metalik iletkenlik, çözeltiler veya erimiş tuzlarda iyonların taşınması sonucu ise iyonik iletkenlik ortaya çıkar. Metallerde sıcaklık arttıkça örgüdeki metal iyonlarının titreşimi arttığından elektronların hareketi engellenir ve direnç artar. Çözeltilerde ise direnç, iyonların hareketinin engellenmesiyle ortaya çıkar. İyon çiftlerinin oluşumu, iyonların çözücü molekülleriyle sarılması ve çözücü moleküllerinin birbirleriyle etkileşmesi, elektrik iletimine karşın direncin ortaya çıkmasına neden olan faktörlerdir.

İki elektrotlu hücrelerde elektroaktif maddelerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli belirlenemez. Çünkü bütün potansiyel ölçüm aletleri, sadece potansiyeldeki farkları ölçtüğünden dolayı tek bir elektrotla mutlak potansiyelin ölçümü mümkün değildir. Bunun için potansiyel farkını ölçen bir cihazdan çıkan bir iletken söz konusu elektrotla bağlanır. Ancak bu iletken elektrotun bulunduğu çözeltiyle temas edeceği için ikinci bir yarı-hücre gibi davranır. Bu ikinci yarı-reaksiyon nedeniyle belirlenmek istenen yarı-hücre potansiyelinin mutlak değeri ölçülemez. Yarı hücre potansiyeli ancak belli bir karşılaştırma elektrotuna göre ölçülebilir. Bu amaçla kullanılan referans elektrodu, standart hidrojen elektrot (SHE) adı verilen elektrottur.

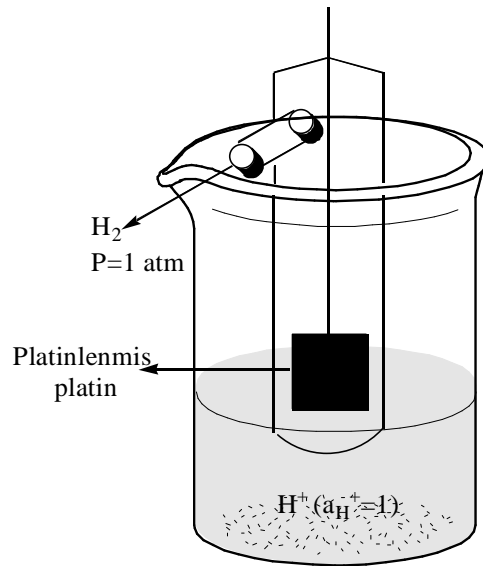
Bu elektrot elektron aktarımını sağlayan, iletken ve üzerinde ince platin siyahı ile kaplanmış bir platin levhadan oluşur (Şekil 3.3). Bu levha üzerinden geçirilen H_2 gazının basıncı 1 atm ve levhanın daldırıldığı çözeltinin H^+ iyonu derişimi birim aktivitededir. Platin levha, reaksiyonda doğrudan rol oynamaz sadece e^- alıcısı olarak görev yapar. Platin yüzeyindeki potansiyel, çözeltideki hidrojen iyonunun aktivitesi ve çözeltiyi doyurmak için kullanılan hidrojenin kısmi basıncına bağlıdır.

Platin levhayı platinleme işlemi H_2PtCl_6 'nın hızlı kimyasal veya elektrokimyasal indirgenmesi ile oluşan ince parçacıklar halindeki platin tabakası ile metalin kaplanması işlemidir.

Platin siyahının görevi elektrotta gerçekleşen;



reaksiyonunun elektrot yüzeyinde hızla yürümesini güvenceye alacak geniş bir yüzey alanı sağlamaktır. Genelde bu elektrodun potansiyeli tüm sıcaklıklarda tam sıfır volt olarak kabul edilir. Uygun şartlar altında hidrojen elektrot elektrokimyasal olarak tersinirdir. Yani bu elektrot birleştiği yarı hücreye bağlı olarak hem anot hem de katot olarak davranır.



Şekil 3.3. Standart hidrojen referans elektrot [15].



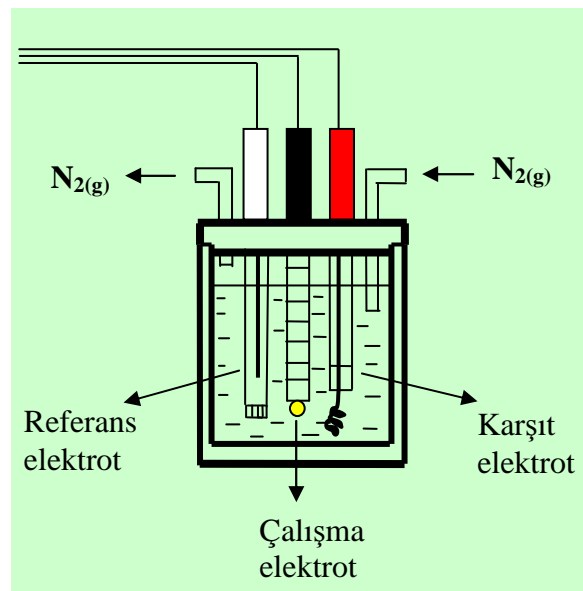
Günümüzde uygulanan potansiyele göre bir elektrot hem anot hem de katot gibi kullanılabilir.

Bu sebeple iki elektrotlu iki ayrı yarı-hücre yerine içerisinde uygun bir elektrolit, hem anot gibi hem de katot gibi çalışabilen bir çalışma elektrotu, devreyi tamamlayan bir karşıt elektrot ve yukarıda bahsedilen bir referans elektrot bulunan üç elektrotlu elektrokimyasal hücreler kullanılmaktadır.

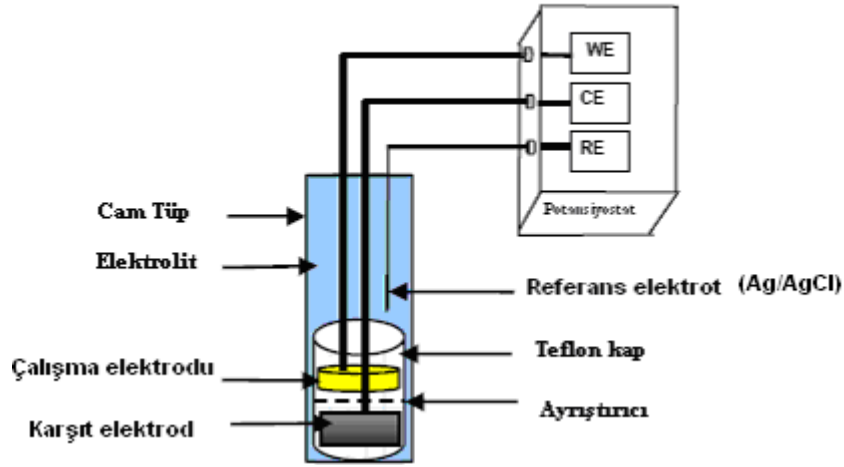
Üç elektrotlu hücrelerde karşıt, çalışma ve referans elektrotu olarak adlandırılan elektrotlar, içinde elektroaktif bir bileşik ile elektrolitin çözüldüğü çözücüye daldırılmıştır. Gerçekleştirilecek elektrokimyasal reaksiyonun türüne bağlı olarak bu hücreler, basit veya karmaşık olabilir.

Elektroliz hücreleri elektroliz çözeltisinin tamamını içeren "grup tip" ya da elektroliz çözeltisinin hücreye gönderilip hücre çıkışından elektroliz edilmiş çözeltinin alındığı "akıcı tip" şeklinde olabilir. Küçük miktarlarda elektroliz için grup tip hücreler, büyük miktarlarda elektroliz için ise akıcı tip hücreler kullanılabilir [15].

Elektrokimyasal işlemlerde çalışma, karşıt ve referans elektrotun tek bölmeye yerleştirildiği bölünmemiş hücre ve üç elektrotun farklı bölmelere yerleştirildiği bölünmüş hücre kullanımı önemli faktörlerden birisidir.



Şekil 3.4. Tipik bir kapalı üç elektrotlu bölünmemiş hücre [15].



Şekil 3.5. Farklı bir tip kapalı üç elektrotlu hücre [21].

Elektrokimyasal bir reaksiyon değişik hücrelerde gerçekleştirilebilir. Hücre seçiminde atmosferik oksijenin indirgeyici etkisini bertaraf etmek amacıyla, genellikle açık tip hücrelerdence kapalı tip hücreler tercih edilir. Özellikle elektrokimyasal indirgenme reaksiyonlarında oksijenin kolayca indirgenmesi nedeniyle kapalı tip hücreler kullanılmalıdır. Hatta çözülmüş oksijeninde bozucu etkisinden korunmak amacıyla kapalı tip hücrelerde azot, argon gibi inert gazların atmosferi altında çalışılmalıdır.

3.2.2. Voltametricde kullanılan elektrotlar

Voltametricde eskiden sadece anot ve katot olarak iki elektrot kullanılırdı. Günümüzde genellikle üç elektrot kullanılmaktadır. Üç elektrotlu bir hücrede çalışma, karşıt ve referans olmak üzere üç tip elektrot kullanılmaktadır [14].

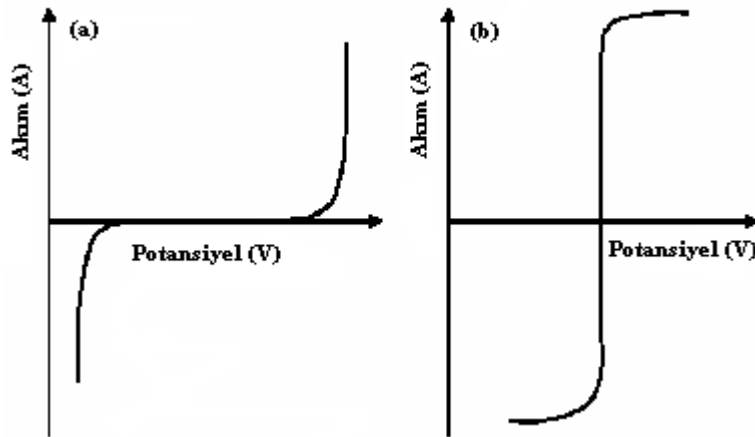
3.2.2.1. Referans elektrotlar

Elektrokimyasal işlemlerde elektrotlardan birinin değeri bilinen ve sabit bir potansiyele sahip olması ve çalışılan çözeltinin bileşenlerinden bağımsız olması gerekir.

Bu özellikleri taşıyan elektrotlar referans elektrot olarak adlandırılmaktadır. Referans elektrot, potansiyelinin potansiyostat tarafından çalışma elektrotunun gerçek potansiyelini belirlemede referans olarak alındığı bir elektrottur. Yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenebilmesi, bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybının önlenmesi ve ayrıca çözelti direncinin giderilmesi için referans elektrot kullanılmalıdır. Referans elektrotlar tüm voltametrik deneyler ve potansiyel kontrollü elektroliz için gereklidir.

Referans elektrotlar, yarı hücre potansiyeli sabit, çalışılan çözeltinin bileşiminden bağımsız ve potansiyel değeri bilinen elektrotlardır. Referans elektrot, çalışma elektrotunun potansiyelini ölçer, reaksiyon ile hiçbir ilgisi yoktur.

İndirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenebilmesi için referans elektrot kullanılmalıdır. Genellikle referans elektrotlar polarize olmayan elektrotlardan seçilir.



Şekil 3.6. İdeal polarize (a) ve ideal polarize olmayan, (b) elektrotlar için akım-potansiyel diyagramları [13].

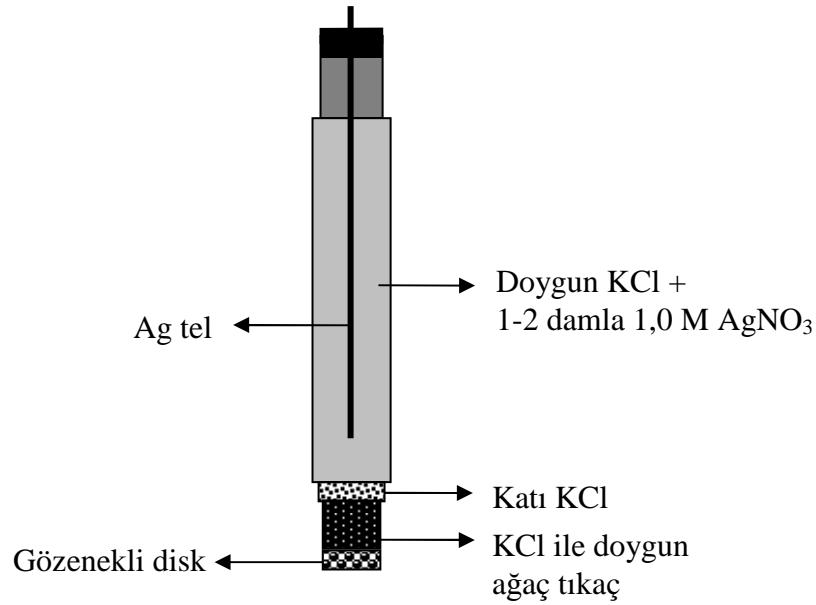
İdeal bir referans elektrot tersinirdir. Zamanla değişmeyen bir potansiyeli vardır. Ufak bir akıma maruz kaldıktan sonra orijinal potansiyeline döner.

En çok kullanılan referans elektrotlar, doymuş kalomel referans elektrot (SCE) ve gümüş-gümüş klorür referans elektrotlarıdır (Ag/AgCl). Ag/AgCl elektrotu, bir gümüş telin elektrolitik yoldan AgCl ile kaplandıktan sonra hem gümüş klorür hem de potasyum klorür yönünden doymuş bir çözeltiye daldırılmasıyla elde edilir (Şekil 3.7).

Bilinen temel referans elektrotlardan birisi, standart hidrojen referans elektrottur (SHE). Standart hidrojen elektrotlar geçmişte referans elektrot olarak kullanılmalarının yanı sıra pH ölçümlerinde indikatör elektrot olarak da kullanılmışlardır. Geleneksel olarak standart hidrojen elektrotun potansiyeli tüm sıcaklıklarda sıfır volt olarak kabul edilir [13].

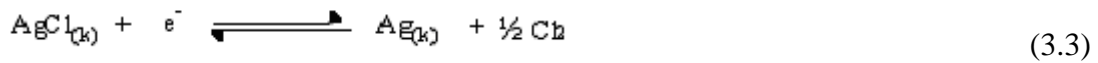
Potansiyel ölçümlerinde kullanılan standart hidrojen elektrot (SHE), temelde çok önemli olmasına rağmen, elektrot yüzeyinin hazırlanmasında ve reaktif aktivitelerinin kontrolünde karşılaşılan güçlük nedeniyle uygulamada pek kullanışlı değildir. Bir referans elektrot kolay hazırlanabilmeli, belli bir akım aralığında tersinir davranmalı, gerilimin sıcaklıkla değişme katsayısı küçük olmalıdır. Ayrıca bir referans elektrotun potansiyeli zamanla değişmemeli yani içinden küçük akımlar geçerken sabit bir potansiyel oluşmalıdır.

Yukarıda sıralanan özelliklere sahip olmayan standart hidrojen elektrotun yerini Hg, Ag gibi bir metal ile o metalin az çözünen tuzundan yapılmış, hazırlanması ve kullanımı daha kolay referans elektrotlar almıştır. En çok kullanılan referans elektrotlar, doymuş kalomel referans elektrot (SCE) ve gümüş-gümüş klorür referans elektrotlarıdır (Ag/AgCl).



Şekil 3.7. Bir gümüş/gümüş klorür referans elektrot [13].

Bu elektroda ait yarı hücre tepkimesi,



şeklinde dir.

Ve elektrot potansiyeli,

$$E = E^\circ_{\text{AgCl/Ag}} - \frac{RT}{nF} \log a_{\text{Cl}^-} \quad (3.4.)$$

eşitliği ile verilir. Ag / AgCl elektrodun potansiyeli 25 °C’de standart hidrojen elektrota karşın 0,199 V’dur. Ag / AgCl ve doymun kalomel referans elektrot için çözeltildeki potasyum klorürün molar konsantrasyonu elektrot potansiyelini etkiler. Örneğin, kalomel elektrot için potasyum klorürün molar konsantrasyonu 1,0 M olarak alındığında 25°C’deki gerilimi 0,280 V’tur. Kalomel elektrotlarla 60°C’nin üzerinde çalışılmazken, gümüş-gümüş klorür elektrotlarla çalışılabilir.

Referans elektrotların potansiyeli zamanla değişebileceğinden dikkatli bir şekilde muhafaza edilmelidir. Gerek kalomel, gerekse Ag/AgCl referans elektrotu kullanılarak ölçülen potansiyeller, ölçülen değerden referans elektrotunun potansiyeli çıkartılmak suretiyle bulunabilir [13].

3.2.2.2. Çalışma elektrodu

Çalışma elektrotu üzerinde elektrokimyasal reaksiyonun meydana geldiği elektrottur. İdeal bir çalışma elektrotu, analit iyon aktivitesindeki değişimlere hızlı ve tekrarlanabilir cevaplar verir. Çalışma elektrotu seçilirken aktivitesi ve yüzey morfolojisi göz önünde bulundurulmalıdır. Çalışma elektrotu olarak genellikle altın, platin, gümüş ve bazı metaller tercih edilir.

3.2.2.3. Karşıt elektrot

Karşıt elektrotun görevi devreyi tamamlamaktır. Elektrokimyasal reaksiyonlarda karşıt elektrot olarak genelde, altın, platin, grafit, karbon ve çeşitli metal oksitler kullanılmaktadır.

3.2.2.4. Çalışma ve karşıt elektrotların ilişkisi

Çalışma elektrotu elektrokimyasal türlerin üzerinde reaksiyona girmesiyle incelenecek reaksiyonun gerçekleştiği, elektroliz sisteminin en önemli parçasıdır. Karşıt elektrot ise devreyi tamamlamak için kullanılmaktadır. Çalışma elektrotundaki (WE) elektriksel akım elektron transferi nedeniyle faradayık akım olarak tanımlanır. Karşıt elektrot (CE) çalışma elektrotundaki faradayık prosesi dengede tutmak için karşı yönde elektron transferi ile potansiyostatik devrede yer alır. Karşıt elektrotta elektrolit türlerinden kaynaklanan küçük bir akım gözlenir.

Ancak bu akım çalışma elektrotundaki prosesi etkilemez. Dolayısıyla karşıt elektrottaki prosesle ilgilenilmez. Çalışma elektrodu, referans elektrodun tersine kolayca polarize edilebilmeli yani potansiyeli değiştirilebilmelidir.

Üç elektrotlu bir elektrokimyasal bir hücrede yukarıda da değinildiği üzere çalışma elektrotu redüksiyon esnasında indirgenme reaksiyonunun cereyan ettiği katot materyali, oksidasyon esnasında ise yükseltgenme reaksiyonunun olduğu anot materyali olarak görev yapmaktadır.

Anodik ve katodik çalışmalarda elektrot materyalinin seçimi oldukça önemlidir [16]. Bundan dolayı elektrot materyali seçilirken aktivitesi ve yüzey morfolojisi göz önüne alınmalıdır. Katot materyali olarak Hg, C, Ag, Pt, Au ve pek çok metal kullanılabilir. Anot materyali olarak Pt, C, Au veya çeşitli metal oksitler gibi daha sınırlı sayıda materyal kullanılır. Katot olarak kullanılan metaller, oksidasyon esnasında kolayca oksitlenebileceğinden anot olarak kullanılmazlar [17].

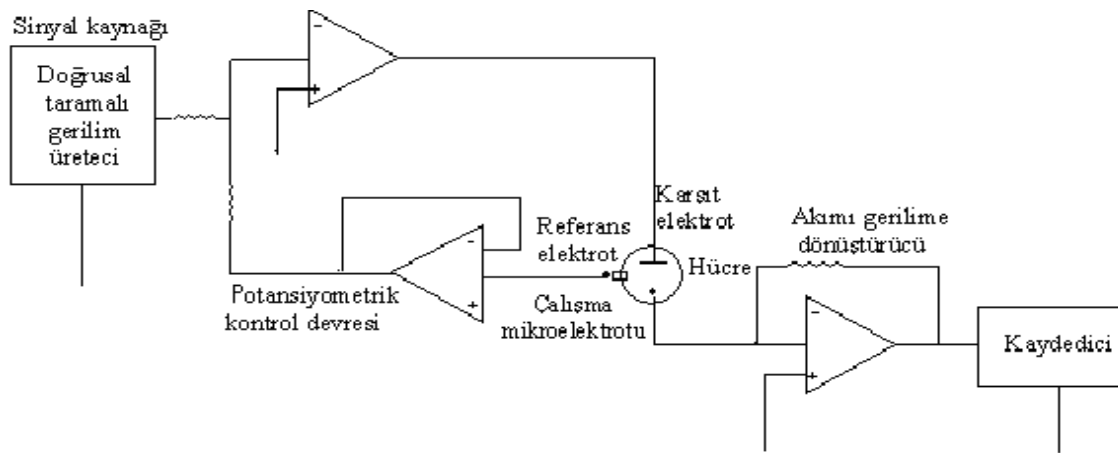
Elektrotlar boyutlarına göre iki farklı grupta sınıflandırılabilir. Bunlar, yarıçapı 100 µm'den büyük olan makroelektrotlar ve mikrometre seviyesinde kritik boyuta sahip mikroelektrotlardır. Mikroelektrotlarda yarıçap 10 A° 'a kadar küçük olabilir. Elektrot yüzey alanı, reaksiyon süresinin daha kısa olabilmesi için preparatif elektrolizde büyük, polarizasyonu sağlamak içinde voltametrik çalışmalarda küçük tutulmalıdır.

3.2.3. Akım-potansiyel eğrileri (Voltamogramlar)

Elektrokimyasal bilgiler çoğunlukla voltamogram adı verilen uygulanan potansiyele karşı ölçülen akım değerlerinin alındığı grafikler şeklinde verilir [13]. Referans elektrotun potansiyeli esas alınarak çalışma elektrotunun potansiyeli negatif ve pozitif yönde belirlenen değerler arasında değiştirilir. Elektrot potansiyeli negatif yönde taranacak olursa, ortamdaki iyon veya moleküllerin redüksiyon potansiyeline ulaştığında elektroaktif maddelerin indirgenmesi nedeniyle bir akım oluşacaktır. Bu akım katodik akım olarak adlandırılır. Elektrot potansiyeli eğer pozitif yönde taranacak olursa ortamdaki iyon veya moleküllerin oksidasyon potansiyeline ulaştığında bir akım oluşur. Bu akım ise anodik akım olarak adlandırılır.

3.2.4. Elektrokimyasal analizör

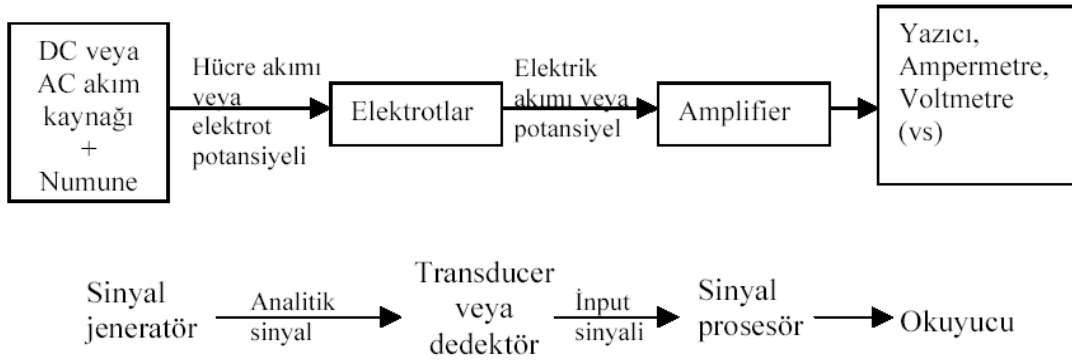
Potansiyostat olarak adlandırılan elektrokimyasal analiz cihazı, referans elektrota karşı çalışma elektrotunun potansiyelini ayarlayan elektronik bir alettir. Şekil 3.8' de doğrusal taramalı voltametrik ölçümler yapmak için kullanılan modern bir cihazın bileşenleri şematik olarak gösterilmiştir. Elektrokimyasal hücrede, potansiyelleri zamanla doğrusal bir şekilde değişen ve iletken tuz içeren çözelti içine daldırılmış çalışma, karşıt ve referans elektrot olmak üzere üç elektrot bulunmaktadır.



Şekil 3.8. Bir işlemsel yükselteçli potansiyostat [13].

Elektroanalitik amaçlı cihazlar genel olarak dört ana bölümden oluşur (Şekil 3.9). Cihazın sinyal jeneratörü, özellikleri incelenmek istenen numune ve tekniğe bağlı olarak AC (alternatif akım) veya DC (doğru akım) kaynağından oluşur. Elektroda uygulanan AC veya DC uyarma sinyali sonucu numune etkilenerek gerek akım, gerekse potansiyel yönünden bir analitik sinyal oluşturur.

Bu analitik sinyalin anlaşılabilir bir dile çevrilmesi gerekir ve bu işlemi dedektörler gerçekleştirir. Elektroanalitik tekniklerde, analitik sinyal elektrotlar vasıtasıyla elektrik akımına dönüştürülür. Bu akım sinyal işlemciye giriş sinyali olarak girer ve eğer değeri düşükse yükseltici (amplifier) vasıtasıyla artırılarak değişik işlemlere tabi tutulurlar.



Şekil 3.9. Bir elektrokimyasal analizörün çalışma prensibi [13].

Voltametik analizde çalışma elektroduna uygulanan potansiyel ile numune seçiciliği sağlanır. Numune çözeltisindeki elektroaktif türler için yarı hücre potansiyeli uygulanarak çalışma elektrotunda reaksiyon gerçekleştirilir. Diğer yarı-hücre reaksiyonu karşıt elektrotta meydana gelir ve elektron akışı tamamlanır. Oluşan akım aktivite, konsantrasyon gibi elektroaktif tür hakkında bilgi verir.

Sinyal kaynağı, integrasyon devrelerine benzer doğrusal taramalı potansiyel üreticidir. Kaynaktan gelen çıkış sinyali bir potansiyostatik devreye beslenir. Yani sinyal ilk olarak potansiyel kontrol devresine gelir. Referans elektrot içeren kontrol devresinin giriş direnci o kadar büyüktür ki ($>10^{11}\Omega$), devreden hemen hemen hiç akım geçmez. Böylece, kaynaktan gelen akımın tamamı karşıt elektrottan çalışma elektrotuna taşınır. Potansiyostatta hücrenin çalışma elektrotuna bir akım ölçme devresi, referans elektrotta ise bir potansiyel izleyicisi bağlanmıştır. Potansiyel izleyicisi, hücreden hiçbir akım geçmeden referans elektrodun potansiyelini sürekli olarak gösterir.

Ayrıca, kontrol devresi, çalışma elektrotu ve referans elektrot arasındaki potansiyelin doğrusal gerilim üreticinin çıkış potansiyeline eşit olmasını sağlamak için bu akımı ayarlar. Oluşan akım, potansiyele dönüştürülür. Ölçülen potansiyel, çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasındaki potansiyel değil, çalışma ile referans elektrot arasındaki potansiyeldir. Çalışma elektrotu, deney işlemi boyunca bilinen gerçek potansiyelindedir. Sonuç olarak bu potansiyel zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir.

3.3. Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri potansiyel bir başlangıç potansiyelinden başlanarak belirli bir tarama hızıyla bir dönüşüm potansiyeline kadar değiştirilir. Dönüşüm potansiyeline ulaşıldığında beklemeksizin tekrar aynı doğrusal eğimle yani aynı tarama hızıyla başlangıç potansiyeline geri dönülür. Bu şekilde istenildiği kadar tarama yapılabilir. Dönüşümlü voltametri ileri ve geri yöndeki tarama hızları aynı olabileceği gibi, farklı tarama hızları da kullanılabilir. Reaksiyon mekanizmasına bağlı olarak voltamogramlar, değişik şekiller almaktadır. Voltamogramlar; dönüşümlü, dönüşümsüz ya da yarı dönüşümlü (önce elektron transferi daha sonrada kimyasal reaksiyonun gerçekleştiği EC tipi dönüşümlü) olabilir. Genel olarak elektron transfer hızı, kütle transfer hızı ve elektrotta meydana gelen reaksiyonlar bir voltamogramın şeklini belirleyici unsurlardır [13].

Dönüşümlü bir voltamogram aşağıdaki gibi bir dönüşümlü reaksiyonu göstermektedir.



İleri yöndeki taramada bir elektroredüksiyon meydana gelmişse, tarama tersine çevrildiği zaman oluşan pik indirgenme sırasında oluşan ürünün elektrotta yeniden yükseltgenmesi ile oluşmuştur. İleri yöndeki tarama sırasında oluşan ürün kararlı ise anodik pik akımı (I_{pa}), katodik pik akımına (I_{pc}) eşit olur.

Eğer çözeltilerde yalnız oksidant maddesinin bulunduğu ve elektron aktarımı dışında herhangi bir kimyasal reaksiyonun bulunmadığı kabul edilirse; tersinir bir elektrot reaksiyonunun pik akımı I_p , Randles-Sevcik eşitliği ile verilir.

Bir elektrokimyasal tepkime için Randles-Sevcik eşitliği;

$$I_p = 2.687 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (3.6)$$

şeklindedir.

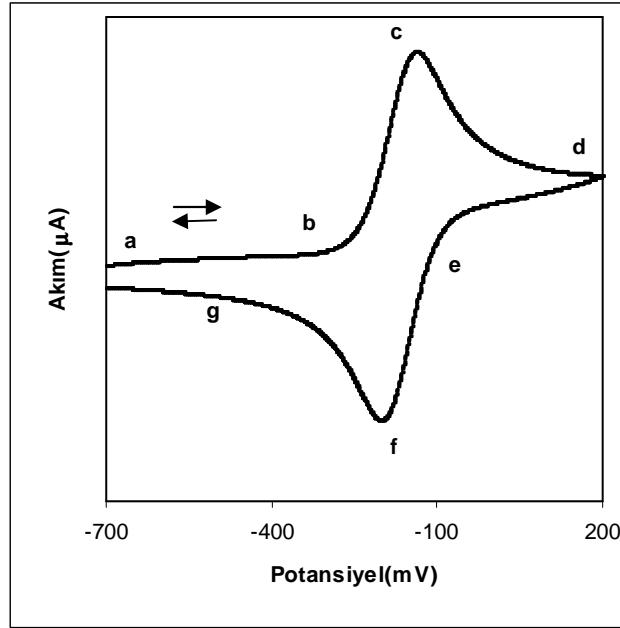
I_p , pik akımı (amper); n , transfer edilen elektronların sayısı; A , yüzey alanı (cm^2); D , difüzyon katsayısı (cm^2/s); C , konsantrasyon (mol/cm^3); v , tarama hızı (V/s) olarak verilmiştir. Pik akımı tarama hızı ile artmasına rağmen, pik potansiyeli tarama hızından bağımsızdır; fakat dönüşüm potansiyeli ve tarama sayısına bağlıdır. Dönüşümlü bir elektrot tepkimesi için anodik pik potansiyeli, E_{pa} , ile katodik pik potansiyeli, E_{pc} , arasında $(0.059/n)$ V değerinde bir potansiyel farkı olmalıdır ve bu iki pik potansiyelinin orta noktası, söz konusu redoks çiftinin formal potansiyeline (E^0) eşittir. Gerçek deneylerde tek elektron transferi için beklenen 59 mV, çözelti rezistans etkileri ve verinin elektronik veya matematiksel düzenlenmesi nedeniyle küçük bozulmalar sonucu nadiren gözlenir. Tarama hızı sabit olduğunda, I_p değeri maddenin derişimi ile doğru orantılıdır ve bundan yararlanarak nicel analiz yapılabilir.

Dönüşümlü bir voltamogram için anodik pik akımının katodik pik akımına oranı yaklaşık olarak bir ($I_{pa}/I_{pc} \cong 1$) olup, tarama hızının arttırıldığı durumlarda bile bu oran değişmemektedir. Dönüşümlü voltametriyi bir örnek üzerinde açıklamaya çalışalım. Şekil 3.10'da tipik bir voltamogram gösterilmiştir.

3.3.1. Çift tabaka

Çift tabaka kısaca bir kapasitansa benzetilebilir. Herhangi bir elektrot, içerisinde iyonlar bulunan bir çözeltiye daldırıldığında, elektrodun yüküne göre çözültideki iyonlar elektrot yüzeyinde birkaç tabaka oluştururlar.

Elektroda en yakın tabaka genelde çözücü iyonlarından oluşur. Bazen özel olarak absorblanan zıt yüklü iyonlarda olabilir. Bu tabakaya Helmholtz veya Stern tabakası adı verilir. Özel olarak adsorblanmış iyonların merkezinden geçen düzleme İç Helmholtz düzlemi denir. Bu düzleme komşu çözülmüş iyonların oluşturduğu tabakanın merkezinden geçen düzlemede Dış Helmholtz düzlemi adı verilir [19].



Şekil 3.10. Tipik bir voltamogram gösterimi [13].

Bu voltamogram -700 mV ile $+200$ mV arasında 50 mV/s⁻¹ tarama hızında alınmış dönüşümlü bir voltamogramdır. Potansiyel -700 mV'tan başlanıp b noktasına ulaşıncaya kadar tarandığında, potansiyel yeterince negatif olmadığından dolayı herhangi bir akım gözlenmez. Potansiyel b noktasına gelince A türünün A⁺ türüne yükseltgenmesi nedeniyle bir anodik akım gözlenir. Akımın maksimum olduğu c noktasına kadar A türünün yüzey derişimi giderek azalırken akımda ani bir artış meydana gelir. Daha sonra akım, difüzyon tabakasının elektrot yüzeyinden genişlemesi sonucu hızla azalır. d noktasında tarama yönü çevrildiğinde bu defa reaksiyon tersine döner. Yani A⁺ türü A türüne indirgenir. Dolayısıyla f noktasında bir katodik akım gözlenir. Yine aynı şekilde difüzyon tabakasının elektrot yüzeyinden genişlemesine paralel olarak g noktasına kadar akım azalır.

3.4. Elektroliz

Elektroaktif maddenin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri ile incelendikten sonra maddenin verdiği reaksiyon sonucu oluşacak ürünlerin izole edilmesi ve tanınması ve ayrıca deney şartlarının belirlenmesi için elektroliz yapılmalıdır. Elektroliz sabit akım ve potansiyel kontrollü elektroliz olmak üzere ikiye ayrılır. Sabit akım elektrolizinde seçici reaksiyonlar yapılması güç olduğundan yaygın olarak potansiyel kontrollü elektroliz uygulanır.

3.4.1. Sabit akım elektrolizi

Değişken voltaj kaynağı veya değişken direnç kullanılarak, anot ile katot arasından sabit doğru akımın geçirilmesiyle yapılır.



Mekanizması için ‘Nernst denklemine’ göre zamanla oksidant konsantrasyonu azalır. Buna bağlı potansiyel zamanla değişir. Ortamdaki oksidant tamamen tüketildiğinde potansiyel kısa bir süre için sabit değerde kalacaktır.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \quad (3.8)$$

Sistem iki tane redoks sistemi ihtiva ediyor ve bu redoks sistemlerinin potansiyelleri birbirine çok yakın ise elektrolizi sona erdirmek ve seçici reaksiyon yapmak mümkün olmayabilir. Bu dezavantaja sahip sabit akım elektrolizi, reaktiflerin elektrokimyasal metotla oluşturulup, ortamdaki reaktantlarla reaksiyona girmesinde çok kullanılır.

3.4.2. Potansiyel kontrollü elektroliz

Bu yöntemde elektrot potansiyeli sabit tutularak reaksiyon yapılır.



Yukarıdaki reaksiyon için, zamanla yüzeye gelen oksidant miktarı azalacağından akım düşecek ve reaksiyon bitecektir. Böylece, potansiyel ayarlanarak seçici bir reaksiyon gerçekleşecektir. Bu sistemde çalışma ve karşıt elektrot yanı sıra referans elektrotta kullanılmaktadır.

Nernst denklemine göre, zamanla elektroaktif maddelerin konsantrasyonları değişeceğinden, potansiyostat kullanılarak çalışma elektrotunun potansiyeli daima sabit tutulur.

3.4.3. Çözücüler

Elektrokimyada, incelenecek maddeyi çözebilecek kadar yüksek dielektrik sabitine, yüksek elektriksel iletkenliğe, çok yüksek saflığa sahip çözücüler tercih edilir. Aynı zamanda kullanılacak bu çözücünün çalışılan potansiyelde inert olması yani çalışılan aralıkta reaksiyona girmemesi gerekir. Bu durum iletken tuz için de geçerlidir. Çözücünün bu derece önemli olması nedeniyle, elektrokimyasal çalışmalardan önce detaylı bir şekilde çözücünün fiziksel ve kimyasal özellikleri araştırılmalıdır.

BÖLÜM 4. NANO BOYUTTAKİ MALZEMELERİN AYARLANABİLİR ÖZELLİKLERİ

4.1. Nanometre Boyutundaki Mikroyapılarla Katıların Elektronik Yapısının Ayarlanması

Günümüzde çalışılmış ya da teknolojik olarak kullanılmakta olan malzemelerin birçoğu elektronik olarak nötr, pozitif veya negatif elektrik şarjları dengededir. Bu malzemelerin özellikleri atomik özelliklerinin modifiye edilmesi ile değiştirilebilir (örneğin, alaşımlama ile latis kusurlarının ortaya çıkması). Nötr durumdan şarj yoluyla sapmalarda malzemelerin özelliklerinin değiştirilmesi seçeneği üzerine çok fazla ilgi gösterilmemiştir. Gerçekte, nanometre boyutuna sahip mikroyapılar 0.3 elektron/ boşluk değerinin üzerinde bir değere sahip malzemeler üretilir. Nötr şarjdan benzeri sapsmalar farklı kimyasal kompozisyonlarla birlikte malzemelerin ara yüzeyleri arasında boşluk şarjları ile ya da aşırı voltaj uygulama ile elde edilebilirler. Katı malzemelerin birçok özelliklerinin elektronik yapıya bağlı olarak, nötr şarjdan önemli sapsmalar göstermesi malzemelerde yeni ve henüz çoğunlukla araştırılmamış birçok geliştirilmiş elektrik, ferromanyetik özelliklerinde ortaya çıkmasına neden olur. Gerçekte, özellik değişimlerinde iki nitelik göze çarpar: Dış bir voltaja bağlı olarak ortaya çıkan değişimler ve voltajın kesilmesi ile özelliklerin geri kazanılması. Bu özellikler uygulanan voltajın değiştirilmesi ile düzenlenebilir. Özellik değişiminin ikinci türü ise sürekli olanlardır. Uygulanan voltajın kesilmesi sonrasında bile aynı özelliği göstermeye devam ederler. Yeni tür atomik yapıya sahip yeni alaşımlar ya da malzemeler kalıcı dönüşümlere örnek olarak verilebilir.

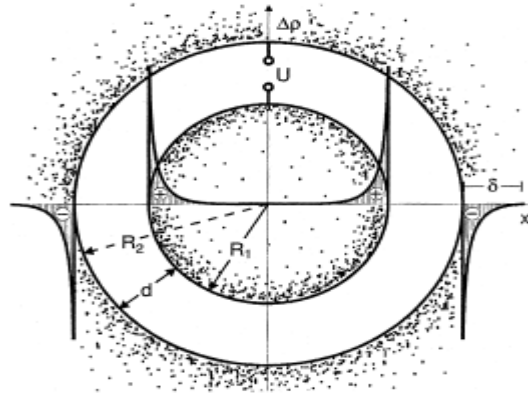
Katıların özellikleri ve yapıları arasındaki ilişki Katı Hal Fiziği ve Malzeme Bilimi açısından çok önemlidir. Bu ilişki atomik yapının yanı sıra elektronik yapıya da uygulanabilir.

Döndürme yoluyla ergitme, bütünleştirme, bilyalı öğütme ya da küme birleştirme gibi yöntemler kullanılarak yeni atomik mikro yapılara ve dolayısı ile yeni malzemelerin sentezine yardımcı olacak teknikler geliştirilmiştir.

Ancak bu yöntemlerle üretilen malzemelerin genel özelliği ise elektriksel olarak nötr olmalarıdır. Buradaki çalışmaların amacı elektrik şarj nötralliğinden sapma gösteren katılar üzerine ilginin yoğunlaştırılmasıdır [22].

4.1.1. Dışarıdan voltaj uygulanması yoluyla nanokristalin malzemelerin elektronik yapısının kontrollü modifikasyonu

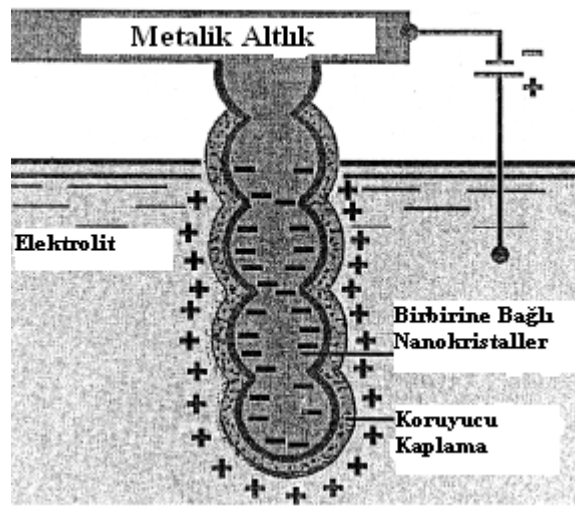
Kimyasal olarak benzer iki kristalin küresel bir kapasitör olduğunu düşünelim (Şekil 4.1) (örneğin, mobil şarj taşıyıcıları ile birlikte iki benzeri metal ya da yarı iletken kristal). Dışarıdan bir şarj uygulanması ile bir kristalden diğerine şarj geçişi gerçekleşir. Şekil 4.1’ de kabul edilen polarlık ile en içteki küre dışarıdaki ile karşılaştırıldığında daha fazla şarj taşır. Her iki kristalin küresel yüzey bölgelerinde (d kalınlığı) şarj öncelikle birikir. Mobil şarj taşıyıcılarının tarama uzunluğu boyunca d kontrol edilir ve (metallerde) kafes sabitleri kontrol edilir.



Şekil 4.1. Bir kapasitöre bağlı iç içe geçmiş R_1 ve R_2 çapında iki küre arasındaki şarj geçişi, enine kesitin şematik gösterimi [22].

Küreler arasındaki d boşluğu ile birlikte R_1 ve R_2 yarıçapları birkaç nano seviyesinde ise ve iki küreye de uygulanan voltaj sadece birkaç volt ise (metaller için) şarj edilmiş bölgede nötr durumdan yaklaşık olarak 0.3 elektron/atom kadar sapma gözlemlenir.

Yarı iletkenlerde, uygulanan voltaja bağlı olarak şarj nötralliğinden meydana gelen sapma doplama yoluyla elde edilmiş şarj taşıyıcı yoğunluğundan daha yüksek bir mesafe elde edilir. Şarj nötralliği ile tüm hacminden önemli derecede sapma gerçekleştirecek katılar elde etmede, bu katıların karakteristik boyutlarının f izleme boyutu ile karşılaştırılabilir olması gereklidir. Bu tür mikroyapıya sahip olan katılar elde etmenin tek yolu Şekil 4.2 ve 4.3'te görüldüğü gibi nanometre boyutunda kristallerin bir zincirine sahip ve yüzeyleri 1 nm kalınlığında ince bir izolator ile kaplanmış yapılar verilebilir.



Şekil 4.2. Bir elektrolit içerisine daldırılmış, koruyucu kaplamalı serbest yüzeye sahip, birbirine bağlı nano kristallerin oluşturduğu zincir [22].

Nanometre boyutundaki kristallerin zincirleri inert gaz kondensasyonu ile üretilebilirler. İntert gaz atmosferinde büyüyen kristaller birbirine bağlı zincir şebekeleri şeklinde toplanırlar. Al kristallerinin bir şebekesi örneğin, oksijen içeren bir atmosfer içerisinde, serbest yüzeyi oksitlenerek kaplanır.

Oksit kaplı kristalitler bir elektrolit içerisine daldırılabilir (Şekil 4.2). Kristalitlerin zincirli yapısı voltaj uygulamak yoluyla şarj edilebilirler; U ; d kalınlığındaki bir yüzey bölgesindeki elektron yoğunluğu U 'nun değiştirilmesi ile ayarlanabilir. Metaller konusunda (latis sabiti yaklaşık olarak 0.4 nm olanlar) kristalin boyutu 4 nm ve daha küçük olanları için yaklaşık olarak % 50 elektroniksel olarak düzenlenebilir.

Yarı iletkenler hususunda ise ($\delta \sim 10 - 100$ nm arası), 10 nm'lik bir kristalin boyutu yeterlidir. Nanokristalin şebekenin ve elektrolitin tamamen elektronik ve iyonik olması durumunda izole kaplama (Şekil 4.2) ihmal edilebilir. Bu durumda, şarj edilmiş bir yüzey çift katmanı yaklaşık 10^9 V/m'nin üzerinde bir yerel elektrik alanı elde edilebilir ve buna bağlı olarak ise şarj nötralliğinde çok daha yüksek oranda bir şarj nötralliği elde edilir.

Monovalent metallerde ise 0.3 elektron/atamluk bir şarj sapması elektronların iletim bandında 0.7 ile 1.3 arasında atom başına elektronların sayısı değişkenlik gösterebilir. Diğer bir deyişle, iletim bandının doluluk faktörü (ve ayrıca iletim elektron yoğunluğuna bağlı tüm özellikler) değiştirilebilir nitelik haline gelirler. Bu ise örneğin dielektrik metalleri, metal-izolatör geçişlerini, tüm elektron-elektron ya da elektron-foton etkileşim etkilerini (örneğin, süperiletkenlik), boşluk oluşumu ve polarizasyonları, manyetik ve ferroelektrik özellikleri ve atomlar arası etkileşimleri sırası ile atomik yapıyı, taşınım etkilerinin yanında termodinamik ve mekanik özellikleri etkiler. Yarı metaller durumunda ise (As, Bi, Sb, grafit), atom başına düşen elektron ya da boşluk konsantrasyonları $10^{23}..10^{25}$ seviyesindedir. Buna bağlı olarak, burada tartışılmış olan şarj nötralliğinden sapmalarda bir metal/izolatör geçişine yol açar. Ayrıca, elektronik yapı ve kimyasal özellikler arasındaki yakın ilişki yüksek oranda şarj edilmiş katıların elektriksel olarak nötr olan parçalardan kimyasal olarak sapma gösterdiğini belirtmektedir.

4.1.2. Dışarıdan uygulanan voltaj yoluyla malzemelerin modifikasyonu

Katıların mevcudiyeti ve dışarıdan uygulanan voltaj yoluyla değiştirilebilen elektronik yapısı katıların elektron hassas özelliklerinin değiştirilebilmesinde bir kapı açabilir. Özellik değişimlerinin iki türü özellikle göze çarpar: dış voltaj uygulandığı sürece özellik değişiminin sürmesi ve voltajın kesilmesi sonrasında ise özellik değişimlerinin sona ermesi ve malzemenin eski haline gelmesi.

Tersinir özellik değişimlerine ilave olarak dışarıdan uygulanan bir voltaj donmuş olan özellikleri yeniden başlatabilecek ve böylelikle dış voltaj kesildiğinde ise sabit olarak kalacaktır.

4.1.2.1. Manyetik özellikler

3D geçiş metalleri metalik halde kısmen dolu olan d-bantları içerirler. Daha iyi anlaşılması açısından 3d bantlarındaki boşluklardan manyetizasyon değerleri elde edilir. Örneğin, nikelin manyetik özelliği 3d bandındaki 0.54'lik boşluk ile başlar.

Saf Cu durumunda ise 3d bandı on elektron tutar ve tamamen doludur. Bakırın 4s bandı atom başına iki elektron tutabilir. Bu ise Cu'ın yarı dolu olduğunu gösterir. Ni içerisinde Cu Ni-Cu katı çözeltilisi şeklinde eklenirse Cu'nun 4s bandındaki elektronlar nikelin 3d bandındaki boşluklara geçer; ve böylelikle de atom başına düşen manyetik momenti düşürür. Ni içerisinde 0.54 elektron eklenirse, nikelin 3d bandı tamamen doldurulur ve manyetizasyon sıfıra eşit olur. Deneysel gözlemlerle ise yaklaşık olarak %60 Cu ilavesi yapılarak bu kanıtlanmıştır. Bu bilgilerin ışığında Mott-Slater modeli kullanılarak şarj nötralliğinden sapmalar ferromanyetik malzemelerde açıklanabilir. Ni'nin fazla elektronla şarj edilmesi durumunda (uygulanan voltaj yoluyla), bu aşırı elektronlar Cu durumunda olduğu gibi nikelin boş olan 3d bantlarını doldurur. Ni-Cu alaşımlarında olduğu gibi, boş 3d durumlarının değişen miktarı Ni'in manyetik özelliklerinin geliştirilmesinde Cu ile birlikte alaşımlama ile karşılaştırılabilir. Böylesi bir durumda, dışarıdan uygulanan bir voltaj yoluyla aşırı elektronların artışı doymuş manyetizasyonu azaltacak ve muhtemelen aynı zamanda Ni'in Curie sıcaklığını değiştirir.

Elektron yoğunluğu ve elektron yoğunluğunun ayarlanması ile manyetik özelliklerin değiştirilmesi (anahtar açık-kapalı) yapılabilir, bu da malzemelerin üretilmesini sağlayabilir. Örneğin, Ni-Cu alaşımlarındaki ferromanyetizm ağırlıkça yaklaşık %60 Cu'a kadar gerçekleştirilebilir. Bununla birlikte bir alaşımın kimyasal kompozisyonu dışarıdan bir voltaj uygulanması ile pozitif olarak şarj edilebildiğinde, alaşımdan gelen elektronlar (uygulanan voltaja bağlı olarak) boş olan 3d durumları ortaya çıkarabilir.

Böylelikle, uygulanan bir voltaj yoluyla pozitif olarak şarj edilmiş bir takım Ni-Cu alaşımları ferromanyetik olabilir. Şarjın nötür hale dönmesi ile (uygulanan voltajın kaldırılması ile) ferromanyetizm yeniden kaldırılabilir. Karşılaştırılabilir etkiler diğer ferromanyetik 3d geçiş metal alaşımlarına ve hatta Pd gibi paramanyetik alaşımlara bile uygulanabilir. .

4.1.2.2. Optik özellikler

Yukarıda da belirtildiği gibi yarıiletkenlerdeki taşıyıcı şarj yoğunluğu dışarıdan bir voltaj uygulanması ile değişkenlik gösterir. Yarı iletken malzemelerdeki yansıma serbest elektron taşıyıcılarının yoğunluğunun kareköküne plasmon frekansının bağlı olması dışarıdan voltaj uygulamak yoluyla tersinir şekilde değiştirilebilir. Değiştirilebilir reflektiviteye sahip yarıiletkenler teknolojik olarak çalışılmakta olabilir (örneğin; monitörler, değişken aynalar, güneş ışığına bağlı olarak değişken şeffaflığa sahip olan pencereler, optik filtreler, vs.).

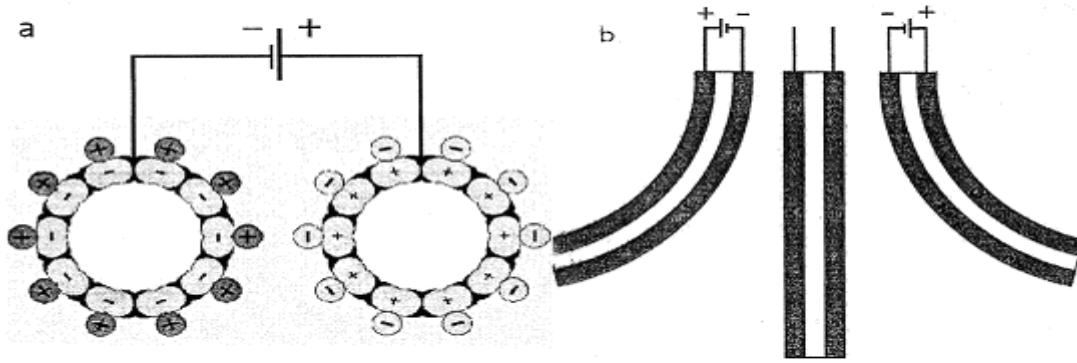
4.1.2.3. Mekanik ve elektriksel özellikler

Elektrokapilerite olayı yüzeyindeki elektrokimyasal çift tabakaya bağlı olarak elektroda uygulanan voltajdan dolayı ortaya çıkan gerilme ve genlemeyi göstermektedir. Bu prensibe dayanan bir cihaz tek çeperli karbon nano tüp (SWNT) üretimi ile önerilmiştir.

İki nanotüp levhanın uzunluğu arasındaki eşitlik dışarıdan bir voltaj uygulandığında değişmiş ve bahsedilen tetikleyicinin sağa ya da sola doğru hareket etmesini sağlamıştır (Şekil 4.3 a ve b).

Dışarıdan voltaj uygulama yoluyla şarj taşıyıcılarının yerel yoğunluklarının kontrollü gelişmesinin ya da tüketilmesinin en önemli örneği Alan Etkisi Transistorü (FET) olduğu görülmektedir.

Bu cihazlar genellikle doplanmış yarı iletken kristalinin ters tarafında bir kaynak/çekici elektrodundan ve diğer köşesinde ise bir ya da iki giriş elektrodundan oluşurlar. Kaynak ve çekici elektrodları arasındaki elektron akışı n-doplu yarı iletkendeki elektronların yoğunluğuna bağlıdır. Giriş ve çıkış arasındaki pozitif potansiyel giriş yanında çok yüksek bir elektron yoğunluğu meydana getirir ve böylelikle de yarı iletkenin iletkenliğini geliştirir.



Şekil 4.3. a. Nano tüp tabanlı elektromekanik bir aktivatör içerisinde şarj geçişinin örneği, b. Dışarıdan uygulanan voltaja bağlı levhalar arası mesafenin değişimi ve konsolun sağa ve sola doğru hareketinin şematik gösterimi [22].

4.1.2.4. Dışarıdan bir voltaj uygulama yoluyla ortaya çıkan malzeme özelliklerinde tersinir olmayan değişimler

Elektriksel olarak nötr metallerin atomlar arası potansiyelleri tekrarlı sert bir çekirdek dağılımına, en yakın komşu bileşende çekime ve uzun alanlı salınımlı potansiyelle sahiptirler. Geçiş metallerinde, kohezif enerji ve kristal yapısı d-bağlı dağılıma bağlı olarak baskındır. Şarj nötralliğinden artarak metallerde sapma göstermeyle iyonlar arası coulomb sıçraması ile etkileşim potansiyeli üzerinde artma şeklinde baskın olmaya başlar.

Böylelikle, Coulomb sıçraması nötrallikten artan sapmalarla kristal yapısını etkiler. Elektriksel olarak şarj edilmiş durumlara bağlı olarak kristal yapı donar ve ısının yükseltilmesi ile yüksek oranda şarj edilmiş nano boyuttaki kristaller ortaya çıkar.

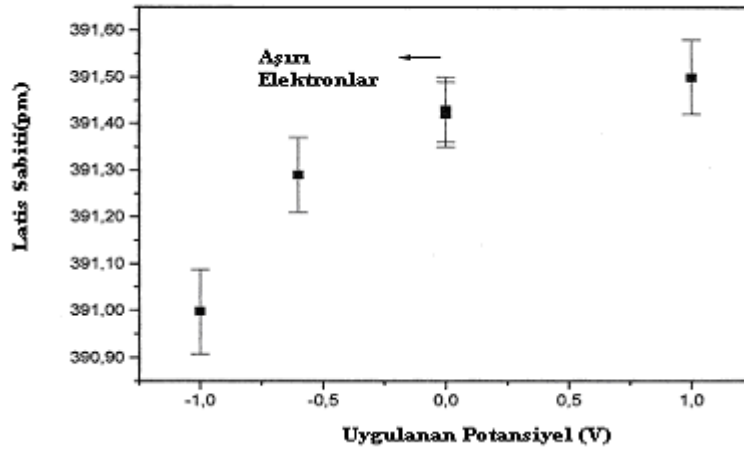
Yüksek sıcaklıklarda, şarj edildikleri duruma bağlı olarak kristal yapılara dönerler (örneğin, difüzyon yolu ile). Şarj edilmiş ya da yapısal olarak dönüştürülmüş kristalitleri soğutma yoluyla yapının korunması sağlanabilir. Atomlar arası kuvvetler ve şarj nötralliğinden sapmalar arasındaki çiftler için doğrudan kanıt aşırı elektrik şarjlarının bir fonksiyonu olarak 10 nm Pt kristallerinin latis sabitlerinin ölçülmesi ile elde edilmiştir. Bu konu ile ilgili olarak kullanılmakta olan deneysel düzenek Şekil 4.2' deki gibidir. 6.1 V olarak uygulanan potansiyel (Şekil 4.5) Pt atomu başına yaklaşık olarak 0.3 elektron olarak ölçülmüştür [22].

4.1.3. Arayüzey uzay şarjı bölgeleri ile malzemelerin elektronik yapısının modifikasyonu

Ara yüzeylerdeki termodinamik denge ara yüzeylerin tüm köşelerinde aynı olmasını gerektirir. Farklı kimyasal kompozisyonlarla birlikte iki kristal arasındaki bir ara yüzey (heterofaz sınırı olarak adlandırılır) durumunda ise kimyasal potansiyel farkı heterofaz sınırının diğer kısmında olan elektriksel şarj tabakasının formunda bir elektrostatik potansiyel tarafından dengelenir (buna ise uzay şarj tabakası adı verilir, (Şekil 4.5 a).

Analog olarak katıların dışarıdan şarj edilmesi yoluyla (Şekil 4.1 ve 4.2), heterofazlarda oluşan boşluk şarjları nötr şarjdan sapan malzemelerin elde edilmesine yardımcı olur. Burada yeniden, temel düşünce uzay şarjlı bölgelerin yüksek bir yoğunluğu ile birlikte bütünleştirmeyi sağlamaktır .

Buna bağlı olarak hacimsel oran malzemenin toplam hacminden ya da daha fazlası olacak şekilde genleşme gösterir. Elektriksel şarj yoluyla %50'lik ya da daha fazlası şeklinde gerçekleşecek bir hacimsel genleşme elde edilebilir.



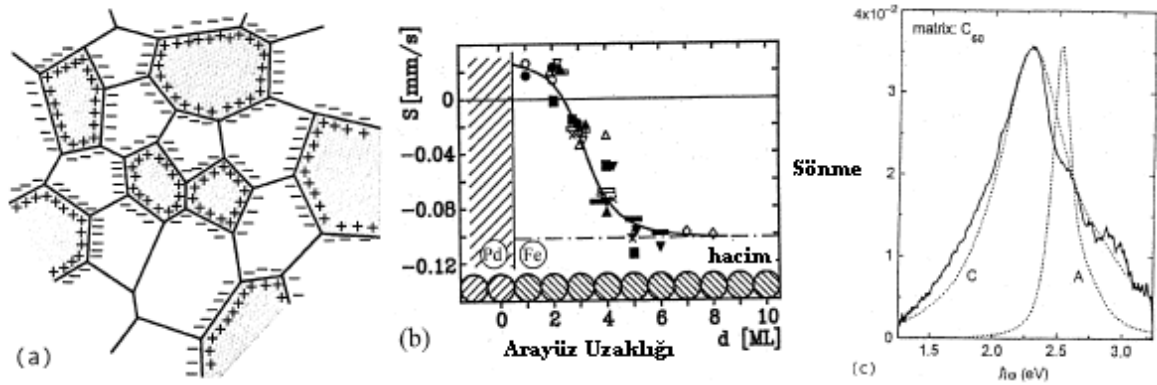
Şekil 4.4. Uygulanan potansiyelle 1 M KOH elektroliti içerisindeki 10 nm boyutundaki Pt kristallerinin latis sabiti değişimleri [22].

Polikristalin bir malzemenin kristal boyutu (farklı kimyasal kompozisyonlarla birlikte kristallerin hacimsel oranlarını ve benzeri boyutta olanlarını içeren) uzay şarj bölgesindeki genişliği ile karşılaştırılabilirse gerçekleşir (Şekil 4.5). Farklı kimyasal kompozisyonlarla birlikte nanometre boyutundaki kristallerden oluşmuş polikristaller nanokompozitler olarak adlandırılır.

Nanokompozitlerin “elektronik mikroyapısı” kaba taneli bir polikristalin ile karşılaştırıldığında değişkenlikler gösterir. Kaba taneli polikristalin malzemelerde, eğer çapları uzay bölgesinin kalınlığı ile karşılaştırıldığında çok genişse kristalitler pratikte elektriksel olarak nötrdürler.

Nano kristalin malzemeler, sistemin toplam enerjisi üzerinde pozitif etkide bulunan ara yüzeylerin (tane ya da faz sınırları) bir şebekesi ile birbirinden ayrılmış nanometre boyutundaki polikristallerden meydana gelmiştir. Sonuç olarak, benzeri sistemlerin tane büyümesi hususunda kararsız kılan ve tüm yüzey alanının küçük kalmasını sağlayan itici bir güç bulunmaktadır [20].

Uzay şarj etkilerine bağlı olarak nanokompozitlerin temel şarj durumlarının doğrudan etkisi açıklanmıştır. Örneğin, optik bir ölçümden (Şekil 4.5 c). C60 matrisi içerisinde harmanlanmış olan 2nm'lik Ag kristalleri için tükenme meydana gelmesi 2nm'lik Ag kristallerinin her bir Ag atomu başına 0.2 elektron ile şarj edildiğini göstermektedir (Şekil 4.5. c'deki C eğrisi). Metalik nanokompozitler durumunda ise (Şekil 4.5a) kimyasal olarak farklı metallerin arasındaki uzaylı şarjlı bölgelerde intermetalik ara faz sınırlarının tüm köşelerindeki bir takım kafes sabiti kalınlıkları ile sınırlandırılmıştır ve Pd/Fe ara yüzeylerinden doğrudan elde edilmiştir (Şekil 4.5. b) [22].



Şekil 4.5. a. İki metalik bileşen ile farklı kimyasal kompozisyondaki bir nanokristalin kompozite bağlı uzay şarjı yayını, b. Bir Fe-Pd arayüzeyinden Moessbauer değişim elektron spektroskopuyla doğrudan elde edilen ara yüzey uzaklığı, c. Bir C60 katı filmi içerisinde harmanlanmış gümüş kümelerindeki optik soğurmanın ölçülmesi [22].

4.2. Ayarlanabilir Elektronik Yapı Ve Özelliklere Sahip Katılar İçin Bir Yöntem

Nanokristalin malzemeler nanometre boyutunda tane yapılarına sahip polikristalin katılardır. X-ışınları ya da nötron difraksiyonu, yüksek atomik çözünürlük mikroskobu (HRTEM, STM) ve çeşitli spektroskopik teknikler (örneğin, NMR, pozitron emilimi, Mössbauer spektroskopisi, EXAFS) ile çalışılmış olan nanokristalin malzemelerin atomik yapısı nispeten nanokristalin malzemelerin elektronik yapısı üzerine ilgi göstermiştir. Kimyasal olarak benzer ya da kimyasal olarak farklı kristaller arasında ara yüzeylerin büyük bir hacmine bağlı olarak nanokristallerin elektronik yapısı mükemmel tek kristalden çok daha farklıdır [23].

4.2.1. Nanokristalin malzemelerin elektronik yapısının kontrollü modifikasyonu

4.2.1.1. Dış voltaj ile oluşan uzay şarj bölgesi

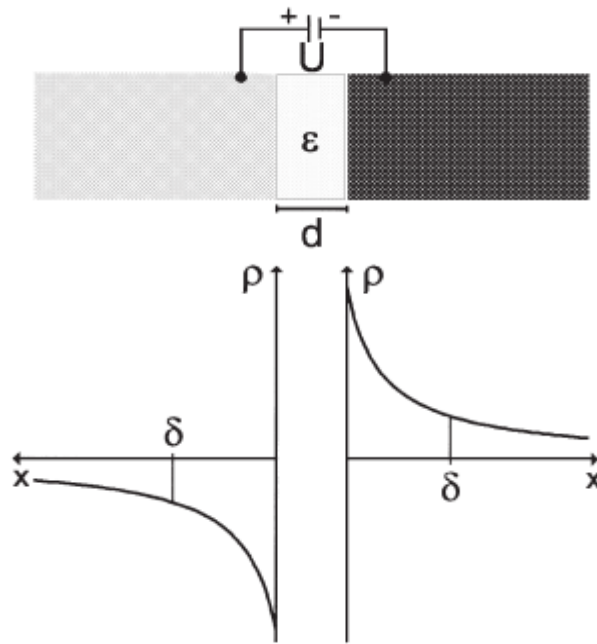
Öncelikle kimyasal olarak benzer ve yüzeyleri düzlemsel olarak paralel olan iki yarı-sonlu kristali düşünerek işe başlayalım (metaller ya da yarıiletken kristaller, (Şekil 4.6). Her iki kristal yüzeyi arasındaki boşluk (d genişliği) bir dielektrik malzeme ile (ϵ bağıl dielektrik sabitine sahip) doldurulduğunu düşünelim ve böylelikle düzenleme temel olarak bir kapasitör olur.

Eğer bir U voltajı iki kristal arasında uygulanırsa, q şarj yoğunluğu (birim alan başına) bir kristalden diğerine aşağıdaki bağıntı yoluyla transfer edilir;

$$q = \epsilon_0 \epsilon \frac{U}{d} \quad (4.1)$$

İfadesinde ϵ_0 vakumun dielektrik sabitidir.

Bu şarj her iki kristalin yüzey bölgelerinde (Şekil 4.6, d kalınlığı) bulunmaktadır. d ise izleme uzunluğudur. Bir metalin kullanılması durumunda ise δ latis sabiti yaklaşık olarak birdir. Yarıiletkenlerde, izleme boyu şarj taşıyıcı yoğunluğuna bağlıdır ve yaklaşık olarak 10 ile bin latis sabiti arasında değişkenlik gösterir. İlk yaklaşım olarak, δ yarıiletkenler için aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir;



Şekil. 4.6. Koruyucu ara yüzlere uygulanan yüksek voltaja bağlı sonsuz yarı kristaldeki şarj yoğunluğu [22].

$$\delta = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 U}{ne}} \quad (4.2)$$

İfadesinde n yarı iletkenlerde hacim başına düşen şarj taşıyıcı yoğunluğunu ve ϵ ise başlangıç şarjını ifade etmektedir. Birim alan başına şarj yoğunluğu (Eşitlik 4.1) mukavemetin kırılması ve ϵ dielektrik sabiti ile sınırlandırılmıştır. Modern katı hal elektronik cihazları SiO_2 dielektrik tabakası ile birlikte ($d=10\text{nm}$, $\epsilon=3.8$) $U/d=5\text{MV/cm}$ 'ye kadar ulaşırlar. Bu ise $0.3\ \mu\text{F/cm}^2$ 'lik bir kapasitansa ve $q=0.02\ \text{As/m}^2$ 'lik bir maksimum şarj yoğunluğuna karşılık gelir [23].

Ferroelektrik malzemeler kritik sıcaklığın hemen yanında ϵ 'nin geliştirilmiş değerlerini verirler ve bu nedenle q 'nun daha yüksek değerlerinin ortaya çıkmasına yardımcı olurlar. $14\ \mu\text{F/cm}^2$ 'nin üzerinde kapasitanslar $q\sim 0.3\ \text{As/m}^2$ 'lik değere sahip olan 2V 'luk aşırı voltaj altında kabul edilebilir sızma değerleri gösteren (Ba,Sr)- TiO_3 esaslı kapasitörler literatürde rapor edilmiştir. q 'nun büyük değerleri aynı zamanda elektrolitle temas halinde yüzeye voltaj uygulanması ile de elde edilebilir.

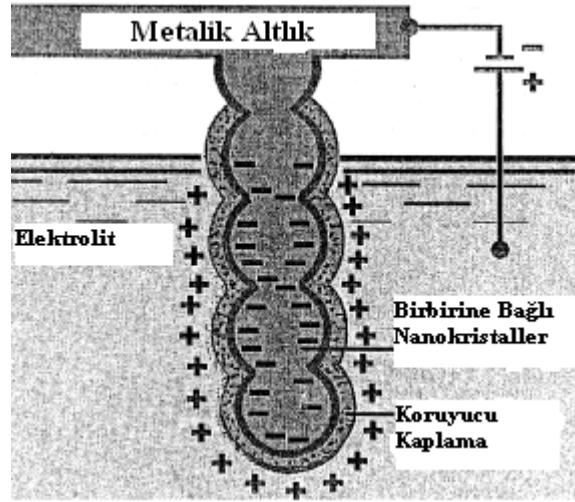
Temiz bir metal yüzeyinin elektrik çift katmanı tipik olarak sıvı elektrolitler içerisinde 15-30 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 'lik bir değere sahiptir ve yaklaşık olarak 1.2'lük voltaj değerlerini destekler. Bu ise $q \leq 0.3 \text{ As}/\text{m}^2$ 'lik değere denk gelir. İletkenin yüzeyindeki ortalama atomlar arası boşluklar r_0 ise ve şarj edilmiş yüzey bölgeleri atomların N tabakalarından oluşuyorsa; atom başına q^- element şarjının ortalama sayısı tek kristalin şarj tüketim bölgesinden (Şekil 1'deki sol kristal) diğer kristalin şarj olarak geliştirilmiş bölgesine geçişi aşağıdaki formülle açıklanabilir;

$$\bar{q} = \frac{qr_0^2}{Ne} \quad (4.3)$$

$r_0=0.3 \text{ nm}$ için, $e=1.6 \times 10^{-19} \text{ As}$, $N=1$ (metal) ve $N=300\ddagger$ (yarıiletken) ve $q=0.3 \text{ As}/\text{m}^2$ ile metal durumunda $q^- < 0.18$ elektron/atom ve yarıiletkenler için ise atom başına $q^- < 6 \times 10^{-4}$ elektron elde edilir. Diğer bir deyişle, d kalınlığındaki yüzey bölgelerinde katı madde durumunda şarj nötrallikinden sapma görülür. Sapma tüm kristallerde ters işarete sahiptir (Şekil 4.6).

Örneğin, Cu, Ag, Au ya da Na gibi monovalent metalleri göz önüne alacak olursak; şarj edilmiş yüzey bölgesinden iletim elektronlarının %18'inden fazlasını enjekte edebilir ya da çıkarabiliriz. Uygulanan voltaja bağlı olarak q 'nun lineer artması (Eşitlik 4.1), şarj nötrallikinden sapma değişken U miktarına bağlı olarak ayarlanabilir. Temelde, iki kristalin yarıiletken malzeme olması durumunda aynı şey uygulanabilir.

Gerçekte, yukarıda sözü edilmiş durumda ($N=300$), şarj taşıyıcı yoğunluğu $10^{22} / \text{m}^3$ ile elektriksel nötral durumda ise $10^{25} / \text{m}^3$ 'ün üzerinde bir artış gösterir. Şarj yoğunluğunun yarı iletken malzeme içerisinde $q=0.3 \text{ As}/\text{m}^2$ olması durumunda ise uygulanan voltaj ile aynı durum ortaya çıkar. Diğer bir deyişle, yarıiletken malzemelerin d bölgesindeki şarj taşıyıcı yoğunluğu dışarıdan bir voltajın uygulanması durumunda sürekli olarak değişkenlik gösterir.



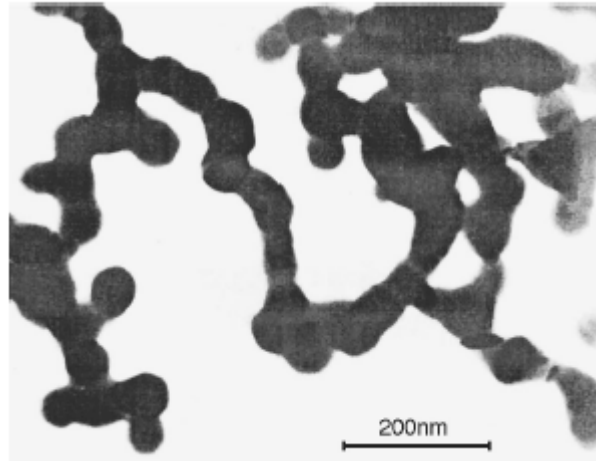
Şekil 4.7. Ayarlanabilir elektronik yapılarla ilgili düzenek, koruyucu kaplama ile bir elektrolit içerisine daldırılmış birbirine bağlı nanokristalin ağı [22].

Burada tartışılmış olan konular ayarlanabilir elektronik yapıya sahip katıların elde edilmesi içindir. Bu türe ait katıların elde edilmesindeki tek yol Şekil 4.7’de şematik olarak gösterilmiştir ve şekilden de görülebileceği üzere birbirine bağlı nanometre boyutundaki kristallerin bir zinciri ve yüzey ince bir izole tabaka ile kaplanmış serbest bir yüzey görülmektedir.

Nanometre boyutundaki Al kristalitlerin zincirleri ya da sırası ile n-doplu Si kristallerinin yüzeyleri ince bir Al_2O_3 ya da SiO_2 izole tabakası ile kaplanmıştır. Nanometre boyutunda Al ya da Si kristalleri inert gaz kondensasyonu ile üretilebilirler. İntert gaz atmosferinde büyüyen nanometre boyutundaki tek kristaller soğuk bir metalik parça üzerinde ya da uygun bir altlık üzerinde biriktirilebilirse, kristaller eş zamanlı olarak birbirleri ile bağlantılı olan kristalin zincirler şeklinde agrega oluştururlar (Şekil 4.8). Bu zincir şebekelerinin serbest yüzey alanları gram başına birkaç yüz metre kare olup, BET cihazı ile yapılan analizlerle belirlenir. Tüm şebekenin yüzey alanı çok ince bir Al_2O_3 ya da SiO_2 izole tabakası ile oksijen atmosferinde kaplanabilir.

Son olarak, oksit kaplanmış kristalitler Al_2O_3 ya da SiO_2 izole tabakası ile reaksiyona girmeyen elektrolitik bir banyo içerisine kimyasal olarak daldırılır. Nano kristalin şebekenin ve elektrolitin saf halde elektronik ve iyonik olması durumunda izole tabaka ihmal edilebilir. Kristalinlerin zincirli şebekesi bir U voltajı ile elektrolit içerisinde şarj edilirse, d kalınlığındaki bir yüzey bölgesinde elektron yoğunluğu değişken U değerleri ile ayarlanabilir.

Kristalinlerin t çapı δ ile karşılaştırılabilirse; elektronik olarak ayarlanabilir yüzey bölgesinin hacim oranı % 50 ya da daha fazlası şeklinde karşımıza çıkar. Metallerde ise (kafes sabiti yaklaşık olarak 0.4 nm olan) kristalin boyutu yaklaşık olarak 4nm olması durumunda, elektronik olarak ayarlanabilir malzemenin yaklaşık olarak %50'si elde edilebilir. Yarı iletkenler hususunda ise malzeme ve doplama miktarına göre latis sabiti yaklaşık olarak 10 ile 1000 nm arasında değişkenlik gösterir. Buna bağlı olarak 10 nm (ya da daha yüksek) kristalin boyutu doğru voltajın uygulanması ile kristalitlerin tüm hacmindeki ortalama şarj yoğunluğu yeterli derecede değiştirilebilir [23].

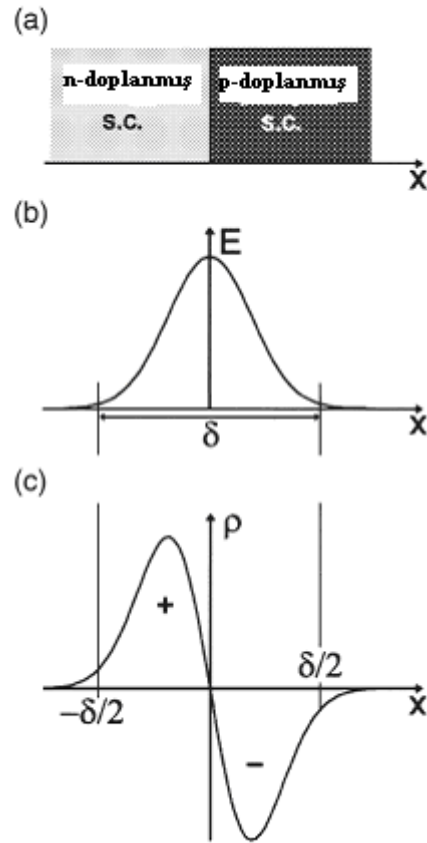


Şekil 4.8. Au nanokristalin birbirine bağlı zincirin SEM resmi [22].

4.2.1.2. İç Elektrik alanları ile uzay şarjlı bölgelerin ortaya çıkması

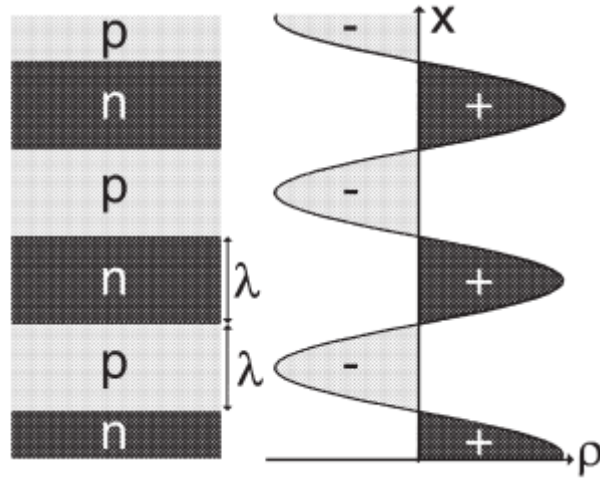
Metaller ve yarıiletkenler arasındaki Schottky bariyerlerinde farklı oranlarda dop edilmiş yarıiletkenler (Şekil 4.9 a) arasındaki p/n bileşimlerinde kimyasal olarak farklı metaller arasında ya da katılar ve elektrolitler arasındaki ara yüzeyde, yerel elektriksel alanlar meydana gelir (Şekil 4.9 b). Bu elektriksel alanlar temasın diğer köşelerinde iki uzay şarjlı bölgeleri (Şekil 4.9 c) ile birleşirler. Tüm uzay şarjlı bölgelerinde şarj nötralliği yerel olarak ortadan kaldırılır: diğer tarafta ise aşırı bir pozitif şarj meydana gelir. Bu aşırı şarj ters tarafta aşırı bir negatif şarj ile dengelenir. Tüm uzay şarjlı bölgeleri şarj nötralliğinden sapma gösteren malzemelerin elde edilebilmesi için kullanılır.

Burada yeniden, elektriksel olarak şarj edilebilir katıların sentezlenmesi hususundaki temel düşünce hacim oranları yaklaşık olarak %50'ye yaklaşan ya da malzemenin toplam hacminden daha yüksek olan uzay şarjlı bölgelerin yüksek bir yoğunluğuna sahip olması ile sentezlenmenin gerçekleştirilmesidir. Buna bir örnek Şekil 4.10 a'daki gibidir. Farklı oranlarda n- ve p-tipi çoklu katmanlara sahip bir yarıiletkeni ele alalım (Şekil 4.10.). Tabakaların l kalınlığı d izleme uzunluğuna denk geliyorsa (Eşitlik 4.2 ve Şekil 4.9 b ve 4.9 c); tüm n-doplu kristaller pozitif yük taşıırken tüm p-doplu kristaller negatif yük taşırlar (Şekil 4.10).



Şekil 4.9. d kalınlığında np yarı iletkenlerin (s.c) uzay şarjı bölgelerindeki bağlantı E:Elektriksel alan kuvveti, ρ :şarj yoğunluğu [22].

Düzenli doplamalarla yarıiletken çoklu tabakalarının üretimi moleküler ışın ya da sıvı faz epitaksi yöntemi kullanılarak hazırlanabilir ve düzenlenebilir optik özellikler gösterirler. Şekil 4.10'un 3 boyutlu bir benzeri iki farklı doplamaya sahip yarıiletken kristallerini belirtmektedir (Şekil 4.11 a). Kristalin boyutunun yakındaki Si kristalleri arasındaki her bir p/n bileşimi ile bütünleşmiş uzay şarjlı bölgelerin kalınlığından küçük olması durumunda, her kristalin şarj nötralliğinden sapma gösterir. n-doplu kristaller pozitif yük taşırlar ve p-doplu kristaller ise negatif yük taşırlar. Böylelikle, bu nanokompozitin kristallerindeki şarj taşıyıcı yükü (Şekil 4.11 a) doplamaya bağlı olarak taşıyıcıların toplamına eşittir ve ilave taşıyıcılar uzay şarjı yoluyla elde edilebilir. Diğer bir deyişle, farklı doplanmış yarı iletken kristallerin bir nanokompozitinde kristalitlerin elektronik yapısı kaba taneli kompozitlerden önemli derecede farklılık gösterir.



Şekil 4.10. İki farklı doplamaya sahip yarı iletken kristalleri, l :tabaka kalınlığı, r :şarj yoğunluğu [22].

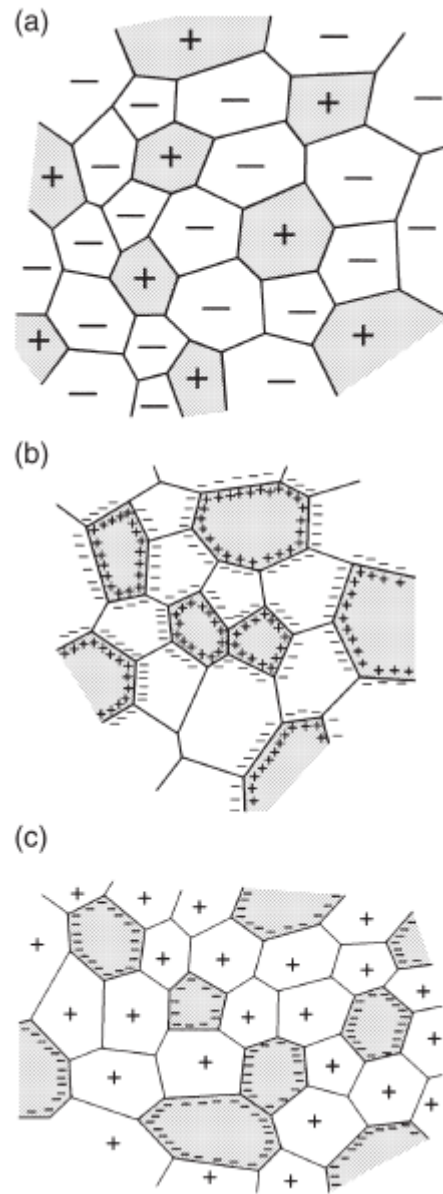
Metalik nano kompozitlerde ise (Şekil 4.11 b), kimyasal olarak farklı olan metaller arasında birleşimlerin yokluğunda uzay şarjlı bölgeler metalik arafaz sınırlarının (Şekil 4.11 b) diğer köşesinde yaklaşık bir kafes sabitindeki bölgelerle sınırlandırılmıştır. Metalik ve yarı iletken kristallerin nano kompozitlerinin uzay şarjlı dağılımının asimetrisi tüm malzemelerde elektronik izlemenin farklı uzunluk ölçeğini yansıtır (Şekil 4.11 c).

4.2.2. Malzeme özelliklerinin modifikasyonu

Dışarıdan bir voltaj uygulama yoluyla ayarlanabilen elektronik yapıya sahip katılar elektron hassasiyetinde ayarlamalara tabi tutulabilirler. Özellik değişimlerinin iki türü göze çarpabilir. Birincisi, dışarıdan voltaj uygulandığı sürece özelliklerin değişmesi ve voltaj kesildiğinde ise özelliklerin tersinir olması. Bu türe örnekler olarak elektrik, optik, ferromanyetik, dielektrik, elastik ve süper iletken özellikleri verilebilir. Örneğin, atomik manyetik momentin elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak değişkenlik gösterdiği ferromanyetik geçiş metal alaşımlarında nispeten doğru olarak görülmektedir.

Diğer taraftan, Ni₄₀Cu₆₀ gibi ya da Stoner geliştirme faktörüne sahip Pd gibi paramanyetik metallerde sıfıra yakın momente sahip alaşımlarda uygulanan voltaja bağlı olarak paramanyetik ve ferromanyetik faz dönüşümlerinin de meydana gelebileceği söylenebilir. Bu tersinir özellik değişimlerine bağlı olarak dışarıdan uygulanan voltaj donam şeklinde gözlemlenen yapısal değişkenlikler ortaya çıkarabilir ve böylelikle de voltajın kaldırılması durumunda bile kalıcı olabilirler. İki örnek (yeni kimyasal bileşimlere ve yeni kristal özelliklerinin yeni türü) burada tartışılacaktır.

Alaşım fazlarının belirli türlerinin oluşumu (örneğin, Hume Rothery fazları) atom başına elektron yoğunluğunun iletimine bağlı olduğu bilinmektedir (e/a). Böylelikle, (e/a) değişirse (örneğin, Şekil 4.6 'da gösterilen yöntemle), Hume-Rothery fazlarının oluşumu elektriksel olarak şarj edilmiş durumda yeni kimyasal kompozisyonlarda beklenir. Bu fazlar nispeten düşük sıcaklıklara soğutulursa (elektriksel olarak şarj edilmiş durumda) donarlar ve aşırı voltajın kaldırılması durumunda bile tersinir olamazlar. Aynı yöntem yeni kristal yapılarına uygulanabilirler. Bu denge kristal yapısının atomlararası etkileşim potansiyeline (bir kristalin iç enerjisini kontrol edilmesiyle) ve kristalin entropisine (esas olarak titreşimsel modun ve yapısal entropinin kontrol edilmesiyle) bağlı olduğu bilinmektedir [23].



Şekil 4.11. İç bir elektrik alandan kristallerle şarj edilmiş nanokristalin kompozitler, a. n ve p ile dop edilmiş nanokompozit ve yarı iletken kristaller, b. Metalik nanokompozit A metalinin (gri) Fermi enerjisi B metalinden (beyaz) yüksektir, c. Metalik nanokompozit (gri) ve yarı iletken kristaller (beyaz) [22].

Yüksek oranda şarj edilmiş kristallerde, atomlar arası potansiyelin yanında titreşimsel modunda nötral durumda birbirinden farklılık gösterdiği bilinmektedir. diğ er bir deyiş le, yüksek oranda şarj edilmiş durumun dengesel kristal yapısı şarj nötralligine karşılık gelen denge yapısından farklılık göstermektedir. Elektriksel olarak şarj edilmiş durumdan elde edilmiş kristal yapısı düşük sıcaklıklara soğutulursa (şarj durumundan), yapıda donma meydana gelir.

Buna bağılı olarak uygulanan aşırı voltajın kaldırılması halinde bile kararlı kalır. Alaşımların kimyasal kompozisyonu ve aşırı elektriksel şarjı arasındaki çift, nanokompozitlerde katı çözeltiler oluştururken aynı bileşenler kütsel malzemelerde önemsiz olarak görülebilir. Bu duruma örnek olarak Ag-Fe nanokompozitleri verilebilir. Ag ve Fe gerek katı gerekse sıvı durumda karışmazlar. Ag ve Fe'nin farklı Fermi enerjilerine bağılı olarak, Ag-Fe arafaz sınırlarında bir uzay şarjlı bölge meydana gelir. Bu uzay şarjı elektronik olarak Fe'yi Co'a, Ag'yi ise Pd'a doğru modifiye eder. Katı halde Pd ve Co karışabilirken, Fe-Ag arafaz sınırlarının her iki kısmında da uzay şarjlı tabakalar tüm bileşenlerin katı çözünlüğünü geliştirmektedir [23].

Elektronik yapı ve alaşım termodinamiği arasındaki ilişki metal hidrojen sistemleri için detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Pd'deki hidrojen çözünlüğü Pd'nin d bandında doldurulmamış elektronik durumlarının sayısı ile sınırlıdır ve üçlü Pd-soy metali-H alaşımında hızlı bir şekilde düşüş gösterir ve bu durumların bir kısmı ise soy metallerle doldurulur. Benzeri bir şekilde, ara yüzeylerdeki şarj transferlerine bağılı olarak metalik çok katmanlardaki elektronik yapıdaki değişiklikler ara yüzeylerde yerel hidrojen çözünlüğünde büyük değişiklikler meydana getirir.

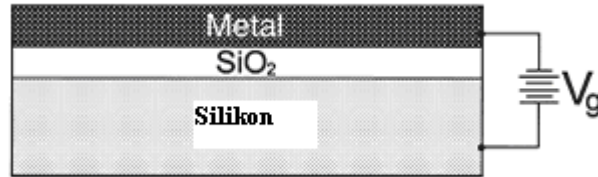
4.2.3. Dışarıdan voltaj uygulama yoluyla şarj transferi

Dışarıdan voltaj uygulanması yoluyla şarj taşıyıcılarının yerel yoğunluğunun geliştirilmesinin ya da tüketilmesinin kontrolüne verilebilecek en güzel örnek (Şekil 4.6 ve 4.7) metal-oksit-yarıiletken alan-etkisi transistörü (MOSFET) cihazlarıdır. Bu cihazlar (Şekil 4.12) ince bir oksit tabakası (çoğunlukla SiO₂ tabakası) ile bir yarı iletken kristalden ayrılmış bir metal elektrottan oluşmaktadır.

Metal elektrodu ve yarıiletken Si kristali arasında bir giriş voltajı (V_g) uygulanması durumunda, metal elektroda yakın bir yerdeki yarıiletkendeki şarj taşıyıcı yoğunluğu uygulanan voltajın kontrol edilmesiyle değişebilir. MOSFET cihazlarındaki taşıyıcı yoğunluğunun bu değişimi metalik tabakaya paralel olan yarı iletken kristalin elektriksel iletkenliğini azaltır.

Açık bir şekilde, bu cihazlarda kullanılan deneysel düzenek; (Şekil 4.12.) elektronik voltaj uygulanarak düzenlenebilen elektronik yapı aynı fiziksel etkilere sahiptir. Elektrokapilarite olayı elektrodun yüzey alanında elektrokimyasal çift katmanın kapasitesine bağlı olduğunu açıklamamaktadır. Bu ise katı-elektrolit arayüzeyinin ara yüzey geriliminde bir değişime neden olur ve tanjant gerilmelerine bağlı olarak ara yüzey aşırı serbest enerjinin bir türevidir. Deneysel sonuçlar çift katmanın dağılımına bağlı olarak, metal yüzeyindeki elektronik prosesler elektrokimyasal potansiyelle birlikte ara yüzey gerilimlerinin değişimine bağlı olabilir. Bu nedenle, uygulanan voltaj yoluyla ortaya çıkarılan elektrot yüzeyinin elektronik durumundaki değişiklikler tersinir bir mekanik gerilme oluşturabilir. Benzeri bir prensibe bağlı olarak bir cihaz tek çeperli nanotüpler için önerilmiştir (Şekil 4.13).

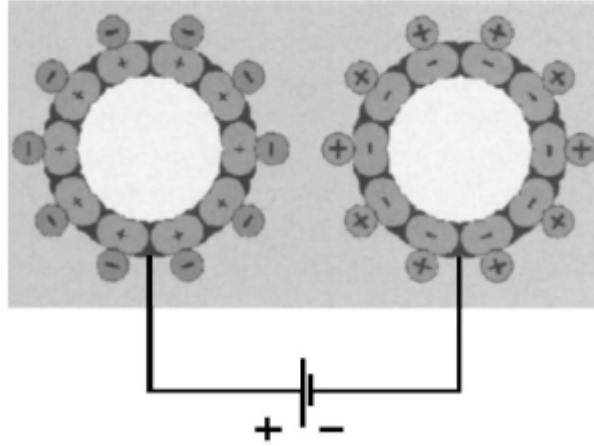
Bu uygulamada enjekte edilen elektronik şarj bir çift katman oluşturan elektrolit iyonları ile telafi edilebilir. Şarj enjeksiyonları nanotüpün boyutsal değişimlerle bütünleşmiştir. Buna bağlı olarak, tek çeperli nanotüp levhalar tetikleyicilerin yeni bir sınıfı olarak önerilmektedir.



Şekil 4.12. Metal oksit yarı iletken alet (MOS)'un Oksit ara yüzeyde taşınan giriş voltajı metal ve yarı iletkenler arasında zenginleşme, gerilimde değişmeye sebep olmaktadır (V_g :giriş voltajı) [22].

Nanokristalin malzemeler için burada önerilene yakın Au/HClO₄/Au gibi bir deneysel düzenek, metallerin elektroreflektansının modülasyonunda çalışılmıştır. Hücreye voltajın uygulanması yoluyla metalin optik yansımadaki değişim izleme uzunluğunun kalınlığının yüzey tabakasında serbest elektron değişiminin alanla değişimine ithaf edilebilir. Daha yakından bir kontrolde ise bantlar arası adsorbsiyonun modülasyonu bulunmuştur [23].

Yüzeyin bağıl değişimine ve kütlelesel elektronik bantlara bağlı olarak reflektansın elektromodülasyonu örnek olarak verilebilir. Elektromodülasyonun bu tekniği gerçektende yarıiletkenlerin elektronik özelliklerinin çalışılmasında güçlü bir araç olmuştur.



Şekil 4.13. Bir karbon nano tüpteki şarj enjeksiyonunun şematize edilmiş görüntüsü [22].

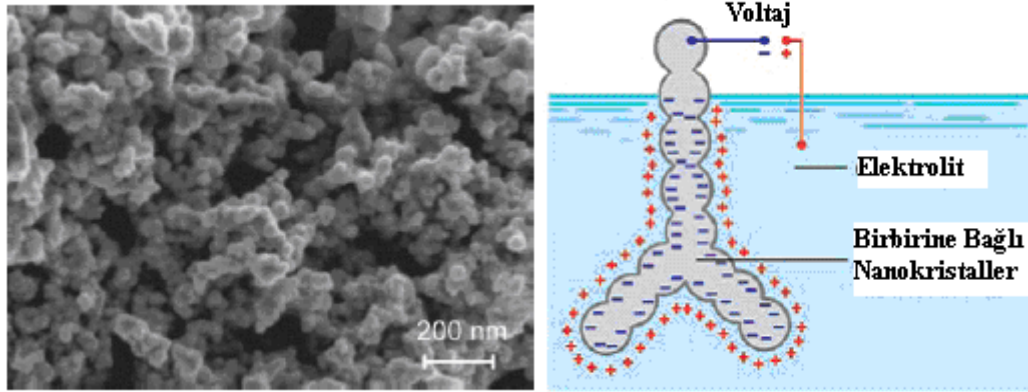
Nanokristalin malzemelerin ayarlanabilir özelliklerinin mevcut içeriğinde, elektrokromik cihazlar için WO_3 ya da NiO gibi porlu nanokristalin filmlerin potansiyelleri işaret etmektedir. Elektrokromizm dışarıdan şarj uygulamak yoluyla şarj transferini esas alan daha önemli bir etkiyi göstermektedir. elektrokromik malzemeler iç yüzeylerde mobil iyonların alan etkileşimli enjeksiyonu ve ihracı üzerinde tersinir bir renk değişimine sahiptir. Nanokristalin malzemelerin süper elektrokromik özellikleri çok yüksek iç yüzey alanından gelmektedir [23].

4.3. Bir Metalde Şarja Bağlı Olarak Değiştirilebilen Gerilme

Seramikler, polimerler ve karbon nanoyapılar gibi malzemelerde uygulanan bir voltaja karşılık % 0.1 oranında hacimde değişimler meydana gelir. Ancak metaller için bu fazla geçerli bir konu değildir. Yapılan çalışmada; bu ticari piezoseramiklerle karşılaştırıldığında tersinir gerilme genlikleri metallerin yüzeylerinde nanometre boyutunda sürekli porlar oluşturup, yüzey alanını artırarak ve porlar tarafından emilen bir elektrolite bağlı olarak yüzeyin elektronik şarj özelliklerinin geliştirilebileceği gösterildi.

Uygulanan bir voltaj gibi bir dış uyarım yoluyla malzemelerin kendi boyutları tersinir olarak değiştirilebilir ve birçok uygulamada tetikleyici olarak kullanılırlar. Bunlara en iyi örnekler olarak piezoseramikler ve elektron seçici seramikler verilebilir. Ancak polimerler ve karbon nanotüpler bu konuda günümüzde önerilmektedir. Bununla birlikte, voltaja bağlı olarak boyut değişimleri malzemelerde günümüze kadar rapor edilmemiştir. Bu nedenle, metallerdeki boyut değişimlerinin derecesini araştırmak yüzeyi şarj edip sonra yüzeyi bırakmayla kolaylıkla ölçülebilir. Bu kavram yarıiletken mikro elektronik cihazlarda elektronik değiştirme temelinde bir alan etkisi kullanımı ile gerçekleştirilebilir. Alan etkisinin karbon nano yapılar da tersinir ayarlanabilir karbon nano yapılar da kullanılabilmesine karşılık metalleri baz alan, alan etkisi cihazları henüz rapor edilmiş değildir. Bunun nedenlerinden bir tanesinin metallerdeki iletim elektronlarının yüksek yoğunluğunun yüksek etkinlikte elektronik izleme uygun olması ve esas olarak atomik seviyedeki bir bölgede uzay şarj katmanları sınırlaması olabilir. Metal yüzeylerindeki uzay-şarj yoğunlukları oldukça dardır ve uzay-şarj katmanında geliştirilmiş elektronik yoğunluktan kaynaklanır. Metaldeki yüzey hacim oranının yüksek olması durumunda da tüm performans üzerinde değişimlere neden olur. Diğer taraftan, etkin görüntüleme yeni bir şaşırtıcı fırsatı da yanında getirir. Çünkü uygulanan yük yaklaşık olarak her bir ara yüzey atomunun bir elektronun onundan fazladır ve bu atomların yakınlarında yerel olarak kalırlar. Atomlar arası bağ ya da atomik manyetik momentleri gibi bölgesel özelliklere etkisi nispeten yüksektir ve daha yüksek bir hacimde alan başına benzeri şarj miktarında yarı iletkenlerde daha yüksek değerler verir [24].

Yapılan çalışmada Şekil 4.14 a' da öncelikle 6 nm tane boyutundaki ticari siyah nanoporöz platinyum numuneleri hazırlandı. Daha sonra bu numuneler farklı sıvı elektrolitler içerisine daldırıldı ve dilatometre ve difraktometre ile çeşitli elektrokimyasal potansiyeller ölçüldü. Buradaki Şekil 4.14 b' de partikül yüzeylerindeki elektrokimyasal çift tabaka üzerinde şarj etkisi gösterilmektedir.

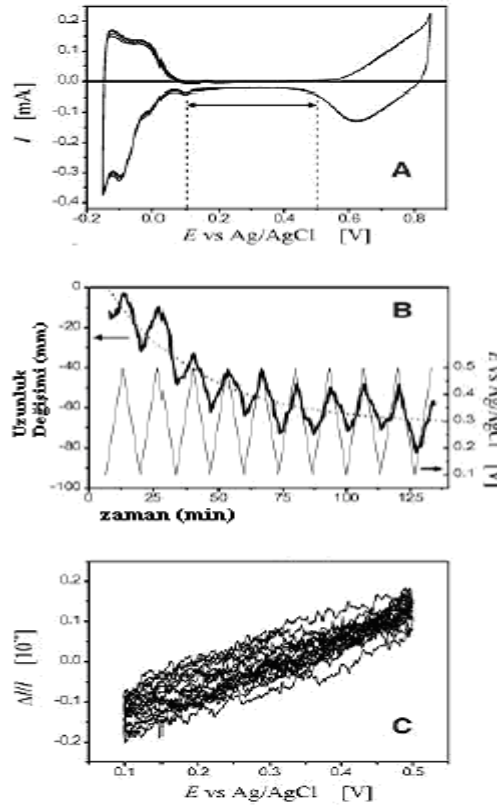


a) b)
Şekil 4.14. a) Nanoporoz platinyum numunesinin yüzey SEM görüntüsü, b) Bir elektrolit içerisine daldırılmış birbirine sıra ile bağlı şarj edilmiş nanopartiküllerin şematik gösterimi [24].

Elektrolit olarak H_2SO_4 içeren bir çözelti içerisinde dilatometre cihazı kullanılarak akım (I) ve potansiyel (E) grafiğinin yerinde döngüsel voltagramları birbirine çok yakın ve tekrarlanabilir döngüler ortaya koyulmuştur. Bu ise ara yüzey şarj yoğunluğunun tersinir olarak değiştiğini göstermektedir (Şekil 4.15 A). Voltagramlar negatif uçta geniş H adsorpsiyonu ve pozitif uçta ise geniş OH desorpsiyonları göstermiştir ve aralık ise 0.1 V ile 0.5 V arasında değişmiştir. Bu prosesin etkisini araştırabilmek için belirli bir adsorpsiyonunun yokluğunda E'nin döngüsel olarak değişimini 0.1 ile 0.5 V arasında değiştirerek teste tabi tutulmuştur. Şekil 4.15 B'de Δl uzunluk değişimini göstermektedir ve E potansiyeli ise zamanın potansiyeli olarak gösterilmiştir. Numunede tersinir olan bir genleşme ve büzülme net olarak görülmüştür. Numunede meydana gelen döngüsel hatalar ise küçük miktarlarda çekme şeklinde gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin ise sinterleme olduğu düşünülmektedir. Uygulanan voltaj dışında büzülme aynı zamanda ölçülebilse de, negatif E'nin ilk taramasından sonra hızlanmıştır. Bu ise metal elektrolit yüzeyinde Pt taşınımı için kinetiklerin geliştirildiğini göstermiştir.

Asimtotik olarak döngü başına tersinir olmayan büzülme tersinir olan ile karşılaştırıldığında oldukça, düşüktür ve büzülme üstel olarak net bir şekilde hesaplanabilir (Şekil 4.15 B).

Şekil 4.15 C ise gerilmenin tersinir olan kısmının $\Delta I/I$ 'ye karşılık potansiyelin dokuz başarılı taramasını göstermektedir. Şekilden de görülebileceği gibi, gerilme lineer olarak potansiyele çok küçük ya da hiç olmayan bir histeriz ile bağlıdır. Bu ise gerilmenin başlangıcındaki çift katmanlı şarjın kapasitif değişmesi ile uyumlu görülmektedir.



Şekil 4.15. 0.5 M H₂SO₄ elektrolit içerisinde, yerinde dönüşümlü tarama uygulanarak dilatometre ile elde edilen ölçüm sonuçları, (a) Ara yüzey şarj yoğunluğunun tersinir olarak değişimi, (b) Tersinir olan bir genişleme ve büzülmeye bağlı boyut değişimi, (c) Gerilmenin lineer olarak potansiyele bağlılığının histeriz ile gösterimi [24].

Spesifik adsorpsiyonların bulunduğu bölgelerde dahil olmak üzere nispeten daha yüksek voltajlarda tarama yapıldığında daha yüksek gerilmeler elde edilmiştir. Yapılan testler üç elektrolit kullanılarak gerçekleştirilmiştir (H_2SO_4 (0.5 M), $HClO_4$ (1 M) ve KOH (1 M)). En geniş gerilme genlikleri KOH (1 M) ile elde edilmiştir.

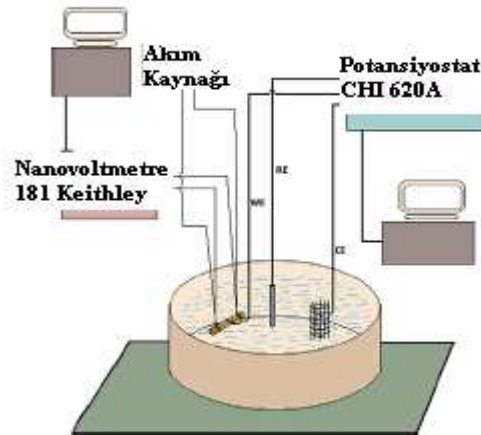
4.3.1. Değerlendirme

Bununla birlikte, zamanla tane sınırları difüzyonu ve yüzey difüzyonu ile ortaya çıkan sürünme çalışılmamıştır. Nanoporlu metallere meydana gelen cihazlardan elde edilen değerlerin uygulamalarda sürekliliğinin de sağlanması zorunludur. Bu bakımdan nanoporlu tek kristaller granül malzemelerle karşılaştırıldığında çok daha büyük avantajlara sahiptirler. Çünkü tek kristal oldukları için herhangi bir tane sınırına sahip değildir ve sinterleme sonrasında sürünme eğilimi göstermemektedirler. Benzeri malzemeler ise seçici çökeltme yoluyla yaklaşık 5 nm’inde altın tane boyutlarında elde edilebilirler. Birçok fiziksel özelliğin elektronik yoğunluk üzerinde etkisi olmasından dolayı, benzeri yüksek yüzey hacim oranları gibi katılarda yüzey şarj yoğunluğunun tersinir varyasyonu konsepti birçok uygulama alanı bulabilir. Örnek olarak, ayarlanabilir elektriksel iletkenliği, optik adsorpsiyon ve manyetik etkileşimler gibi özelliklerle birlikte malzemelerin yeni türlerinin üretilmesi verilebilir [24].

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada ticari olarak üretilmiş, Chempure ve Sigma Aldrich firmalarından alınan nanoporoz platinyum tozları kullanıldı. Alınan bu tozlar belirli ağırlık oranlarında tartılmış ve basınçla sıkıştırılmaları sonucu düzenli bir yapı elde edildi. Bu işlemden sonra nanoporoz platinyum tozları, hidrolik pres kullanılarak 100 MPa'lık bir basınç altında preslendi ve voltametrik analizlerde kullanılacak pelet numuneleri hazırlandı. Bu çalışmadaki amaç, nanoporoz platinyumun yüzeyi şarj edildiğinde, çeşitli voltaj döngüleri içerisinde elektriksel iletkenliğinde bir değişikliğin olup olmayacağını belirlenmesidir. Buna ek olarak nanoporoz platinyumun XRD, SEM, EDS analizleri yapılmış olup, bunlar da aynı şekilde yorumlandı.

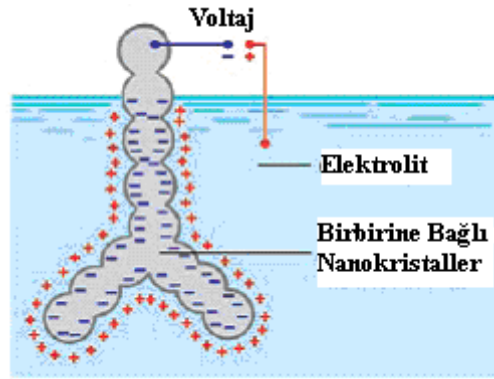
Nanoporlu alaşım numunesinin direnci dört problu bir yapıda düzelemsel alaşım diski üzerine 10 mA'lık sabit bir akım uygulayarak ve potansiyel düşüşlerini Keithley model 181 türü bir nanovoltmetre kullanarak sürekli voltagramlarla ölçüldü. Deney düzeneğinin şematik görüntüsü Şekil 5.1'deki gibidir.



Şekil 5.1. Elektrokimyasal ve direnç ölçümleri için deneylerde kullanılmak üzere kurulmuş olan düzeneğinin şematik gösterimi [26].

Bu çalışmanın yapılmasındaki temel görüş; bir elektrolit içerisinde nanoporlu bir malzemenin kapasitif bir çift katman oluşturan elektrolit-malzeme yüzeyi boyunca bir potansiyelin uygulanması ile yüzeyde şarjların (yükler) oluşmasıdır.

Elektroda herhangi bir adsorbsiyon ya da reaksiyonun meydana gelmemesi için voltaj aralığı sınırlandırılmıştır. Mevcut çalışmamızda nanoporlu platinyum metalinin şarjlara bağlı olarak iletkenlik davranışlarındaki değişkenlikler incelenmiştir. Şekil 5.2’de partikül yüzeylerindeki elektrokimyasal çift tabaka üzerinde şarj etkisi gösterilmektedir.



Şekil 5.2. Bir elektrolit içerisine daldırılmış birbirine sıra ile bağlı şarj edilmiş nanopartiküllerin şematik gösterimi [24].

Nanoporlu numunenin yüzey şarjı elektrokimyasal hücre içerisinde çalışma elektrodu olarak kullanılması ile gerçekleştirilmiştir. Referans elektrodu olarak Ag/AgCl kullanılmış ve karşıt elektrot olarak ise geniş bir yüzey alanına (1600 m²/g) sahip grafit fiber kullanılmıştır.

Elektrokimyasal hücre belirli zaman aralıklarında saf su ile temizlendi ve safsızlıklardan arındırıldı. Anodik akım pozitif olarak alındı ve potansiyel tarama oranı 5 mVs 'dir. Oda sıcaklığı 11°C ± 0.1' dir.

Tablo 5.1. Deneylerde kullanılan elektrolitler

| |
|--|
| 1 M HClO ₄ |
| 0,5 M LiClO ₄ (Polikarbonat içerisinde) |
| 0,5 M LiClO ₄ (Polikarbonat içerisinde) |

Tablo 5.1’ de elektrokimyasal hücre içerisinde elektrolit olarak 1 M HClO₄, poli karbonat içerisinde 0,5 M LiClO₄ ve polikarbonat organik malzeme içerisinde 1 M LiClO₄ gösterilmektedir. Kapasitif bir çift katman elektrolit ve metal yüzeyi arasında elde edildi ve elektrik alanının uygulanması ile yüzey bölgelerinde bir şarj oluşumu sağlandı.

5.1. Numune Özellikleri

Çalışmamızda Sigma Aldrich ve Chempure firmalarından sipariş edilen 2 farklı nanoporöz platinyum tozu kullanılmıştır. Tablo 5.2 ve Tablo 5.3’de kullanılan tozların yüzey alan özellikleri ile fiziksel özellikleri verilmiştir.

Tablo 5.2. Nanoporöz platinyum tozunun yüzey alan özellikleri

| Yüzey Alanı (m ² /gr) (Sigma Aldrich Firması) | Yüzey Alanı (m ² /gr) (Chempure Firması) |
|--|---|
| 15 | 30 |

Tablo 5.3. Numunelerin fiziksel özellikleri

| Numune Numaraları | Kalınlık (µm) | Uzunluk (mm) | Genişlik (mm) | Altın Elektrotlar Arası Mesafe (mm) |
|-------------------|---------------|--------------|---------------|-------------------------------------|
| 1.Numune | 90 | 10,5 | 4 | 2 |
| 2.Numune | 76 | 10 | 2 | 2 |
| 3.Numune | 95 | 11,5 | 4 | 2 |

5.2. Numune Peletinin Hazırlanması

Elektrolitik reaksiyon hücresinde voltametrik analizlerde kullanılacak nanoporöz platinyum tozları ilk olarak pelet haline getirildi. Bunun için elimizdeki nanoporoz platinyum tozları, her biri belirli gramlarda Sartorius AG marka tartıda tartıldı. Daha sonra 13 mm çapında DIE Perkin Elmer marka cihazda basınçla tozlar sıkıştırıldı ve Perkin Elmer marka Hidrolik presle 100 MPa'lık bir basınç uygulanarak preslendi. Uygulanan basınç nanoporlu bir yapı elde edecek şekilde seçilmiştir ve özellikle tam bir yoğunlaşmadan kaçınılmıştır.

Preslenerek pelet haline getirilen numuneler için; güvenilirlik açısından 3 farklı noktalarından ölçüm yapılarak, kalınlıkları saptandı. Tüm bu hazırlık işlemlerinden sonra deney numunesinin hazırlanması tamamlandı ve elektroliz işlemine geçildi. Şekil 5.3' de deney numunelerimizin temsili şekli gösterilmektedir.



Şekil 5.3. Deneylerde kullanılan numunenin temsili şekli

5.3. Elektroliz İşleminde Kullanılan Elektrolitler

Tablo 5.4'de elektrokimyasal hücre içerisinde kullanılan 3 farklı elektrolit belirtilmektedir. Elektrolit olarak kullanılan HClO_4 suda çözünmektedir. LiClO_4 ise organik çözücüde kullanılmaktadır.

Tablo 5.4. Kullanılan elektrolit türleri

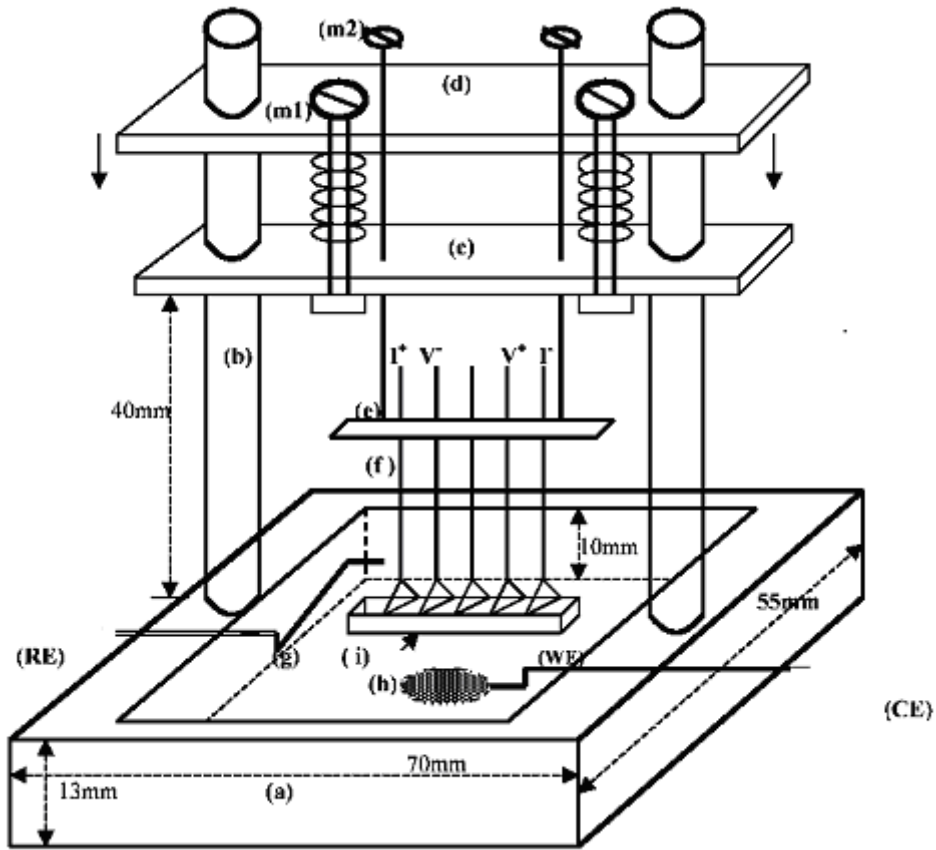
| Numune Numarası | Kullanılan Elektrolit / Çözücü |
|-----------------|--|
| 1 | 1 M HClO_4 / Su |
| 2 | 0,5 M LiClO_4 / Polikarbonat içerisinde |
| 3 | 0,5 M LiClO_4 / Polikarbonat içerisinde |

5.4. Elektrolizde Kullanılan Elektrokimyasal Hücre Ve Diğer Ekipmanların Özellikleri

Kimyasal dönüşümlerin elektrik enerjisi kullanarak gerçekleştirildiği elektrokimyasal işlemler, elektrokimyasal hücrelerde gerçekleştirilmektedir. Deneylerde; analiz edilecek madde, çözücü, destekleyici elektrolit, elektrotlar ve bu elektrotların bağlandığı potansiyostat olarak adlandırılan bir dış devre elektrokimyasal hücreyi oluşturan kısımlar olarak kullanıldı.

Ayrıca bu çalışmada kullanmış olduğumuz, özel olarak tasarlanmış teflon hücre Şekil 5.4'de gösterilmiştir. Hücremiz üç elektroda sahiptir. Bunlar çalışma, karşıt ve referans elektrotlarıdır.

Referans elektrodumuz, potansiyelinin potansiyostat tarafından çalışma elektrotunun gerçek potansiyelini belirlemede referans olarak alındığı bir elektrottur. Yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenebilmesi, bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybının önlenmesi ve ayrıca çözelti direncinin giderilmesi için Ag / AgCl referans elektrot kullanılmıştır.



Şekil 5.4. Deneylerde kullanılan kapalı ve üç elektrotlu referans hücre [27].

Nanoporöz platinyumun yerinde ölçümleri için önceden özel bir hücre tasarımı yapılmıştır. Tüm deneysel ölçümler için Şekil 5.4'deki bu özel hücre kullanılmıştır.

Temel olarak;

a-) Bu hücre teflondan yapıldı ve yeterli elektroliti taşıyabilmesi için iç çeper derinliği 10 mm' dir. Uzunluğu 70 mm, genişliği ise 55 mm'dir. Hücremizde 2 paslanmaz çelik tutucu vardır.

b-) Bunların uzunluğu 40 mm' dir ve bu tutucular yerine sabitlenmiştir. Bunlar üst tabakanın monte edildiği kısım ile alt-üst kısım bağlantı elemanıdır.

c-) Düşey pozisyonundaki hareketli bu levha, polietilen ketondan kaplanmıştır.

d-) Bu kısım ayarlanabilir kayma hareketi yapılarak vidalama yapılmaktadır.

e-) Hücrenin üzerinde yer alan levha c kısmında olduğu gibi kaplanmıştır.

Hücremizde 5 adet altın tel elektrotumuz vardır. Bunlar voltmetre, potansiyostat ve akım kaynağından bağlantı sağlayıcı olarak kullanılmaktadırlar.

f-) Altın kalın sonda teller (bağlantı sağlayıcılar) %99,99 saflıkta ve 0.5 mm kalınlığındadırlar. Bağlantının sağlanması için, peletin yüzeyine hasar vermeden basınç yapmaktadırlar. İnce altın tellerin çapı 0.125 mm' dir ve üçgen şeklindedirler. Vidalama yaptığımız zaman aynı anda gerilme oluşmaktadır. Bir basınç uygulayıp temas sağlandığında arkı düzleştirmektedir.

Çalışma elektrodu üzerinde elektrokimyasal reaksiyonun meydana geldiği elektrottur. İdeal bir çalışma elektrotu, analitik iyon aktivitesindeki değişimlere hızlı ve tekrarlanabilir cevaplar verir. Çalışma elektrotu seçilirken aktivitesi ve yüzey morfolojisi göz önünde bulundurulmalıdır. Çalışma elektrotu olarak genellikle altın, platin, gümüş ve bazı metaller tercih edilir. Çalışmalarda nanoporöz platinyum çalışma elektrodu kullanıldı.

Karşıt elektrotun görevi devreyi tamamlamaktır. Elektrokimyasal reaksiyonlarda karşıt elektrot olarak genelde, altın, platin, grafit, karbon ve çeşitli metal oksitler kullanılmaktadır. Bu çalışmada karbon nano fiber karşıt elektrod kullanılmıştır.

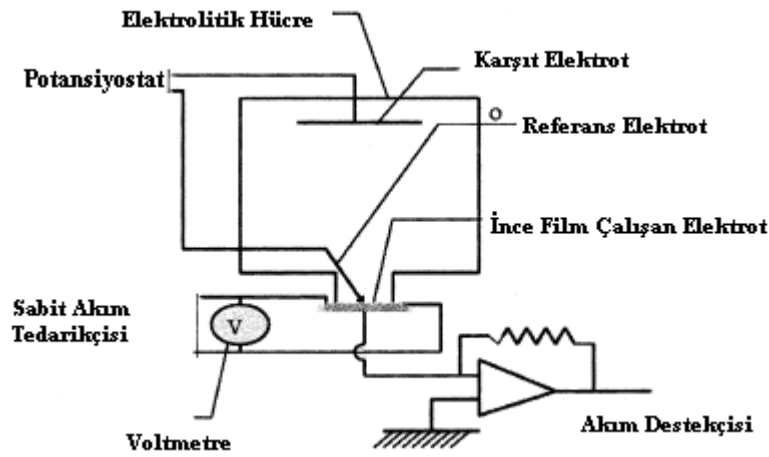
Çalışmamızda kullandığımız üç elektrotlu elektrokimyasal bir hücrede, nanoporöz platinyum çalışma elektrodunun yapması gereken görev şu şekildedir. Çalışma elektrodu; redüksiyon esnasında indirgenme reaksiyonunun cereyan ettiği katot materyali, oksidasyon esnasında ise yükseltgenme reaksiyonunun olduğu anot materyali olarak görev yapmaktadır. Elektrot yüzey alanı, reaksiyon süresinin daha kısa olabilmesi için preparatif elektrolizde büyük, voltametrik çalışmalarda polarizasyonu sağlamak için küçük tutulmalıdır.

Voltametrik çalışmalarda; çalışma elektrotu olarak nanoporöz platinyum, karşıt elektrot olarak karbon nano fiber ve referans elektrot olarak da gümüş/gümüş klorür referans elektrot kullanılmıştır. Karbon fiber karşıt elektrot kullanımının avantajı; elektrokatalitik etkilerinden dolayı çok tercih edilen bir malzemedir.

Mekaniksel olarak direnci fazla, elektriksel iletkenlik artışı diğer karşıt elektrotlara göre daha iyidir. Minyatürize edilip, küçük sistemler içinde kullanılabilmesi gibi özellikleri avantajlarını oluşturmaktadır.

5.4.1. Elektrokimyasal analizör (Potansiyostat)

Potansiyostat referans elektroda karşı çalışma elektrotunun potansiyelini ayarlayan elektronik bir alettir. Elektrokimyasal hücrede, potansiyelleri zamanla doğrusal bir şekilde değişen ve iletken tuz içeren çözelti içine daldırılmış çalışma, karşıt ve referans elektrot olmak üzere üç elektrot bulunmaktadır.



Şekil.5.5. Üç bağlantılı metotta kullanılan elektrot direncinin ölçümündeki devre parçaları [25].

Deneylerde Şekil 5.5.'dekine benzer bir düzenek olan, CHI 620A marka işlemsel yükselteçli bir potansiyostat kullanıldı. Bu potansiyostat yardımıyla dönüşümlü voltmetri, doğrusal taramalı voltmetri, kronoamperometri, polarografi, kulometri ve potansiyel kontrollü elektroliz gibi değişik teknikler kullanılarak kalitatif ve kantitatif analizlerin yanı sıra elektrokimyasal sentezlerde yapılabilmektedir.

Çalışmalarda elektrot potansiyelleri pozitif ve negatif yönlerde belirli tarama hızında taranarak anodik ve katodik akımlar elde edilmiştir. Ortalama 5 mV/s tarama hızı seçilmiştir.

5.5. Dönüşümlü Voltametri (CV) Çalışmaları

Bu bölümde; içerisinde nanoporöz platinyum içeren özel olarak tasarlanmış elektrokimyasal hücremize değiştirilebilir uyarma sinyalleri uygulandı. Temel olarak ;nanoporöz platinyum elektrod ile karşılaştırma elektrod arasında uygulanan ve değeri zamanla değişen potansiyele bağlı olarak, nanoporoz platinyum çalışma elektrodu ile karşıt elektrod arasındaki akım ölçümüne bağlı olarak değerler elde edilmiştir.

Uyarma sinyallerine bağlı olarak; potansiyel taraması ileri yönde belli bir gerilim değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde ters çevrilerek, dönüşümlü voltametri (CV) elde edildi.

Çalışma elektroduna uygulanan gerilim negatif yönde artırılırsa, elektrotta indirgenme tepkimesi gerçekleşmekte ve çalışma elektrodu katot olarak davranış göstermektedir. Redüksiyon prosesi sonucu ölçülen akım katodik akım olmaktadır. Potansiyel pozitif yönde değiştirilirse, elektrot bu kez de anot olarak davranmakta ve anodik akım oluşmaktadır.

5.6. XRD Çalışmaları

Nanoporöz platinyum numunelerinin XRD analizlerinde; Cu-K α radyasyon tipi, Ni radyasyon filtreli Philips X'PERT marka X-Ray cihazı kullanıldı.

5.7. SEM Çalışmaları

Nanoporöz platinyum numunelerin bu teknik ile elementel analizinde LEO 1530 marka SEM/EDS cihazı kullanıldı. Her numune için tamamlanan çalışmalardan sonra, taramalı elektron mikroskobu ile mikroyapıdaki değişimlerin kaydedilmesi sağlanmıştır.

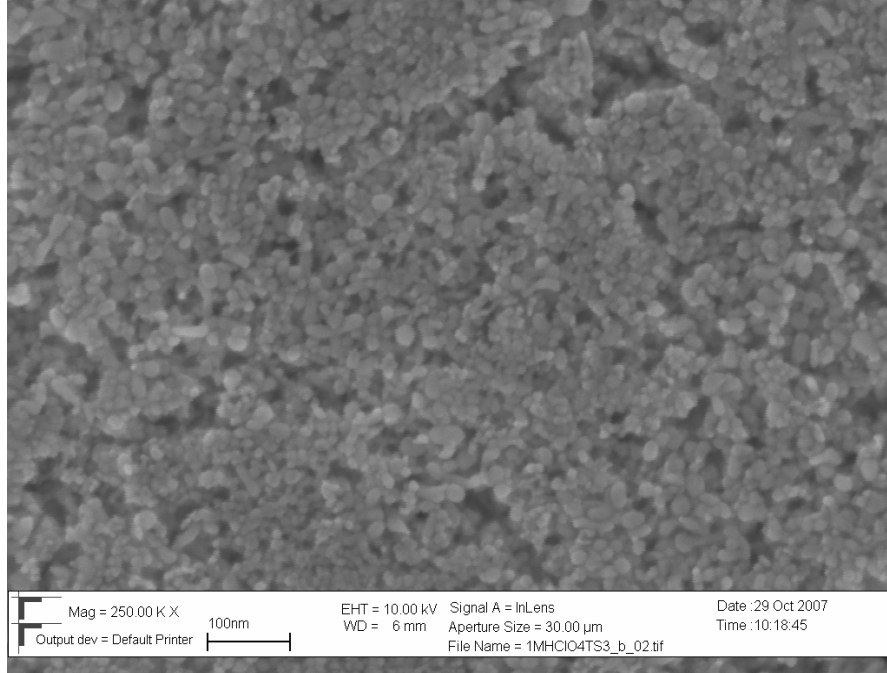
BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR

Elektroliz işleminden sonra elde edilen voltaj değerlerine bağlı olarak dönüşümlü voltametri grafikleri elde edilmiş ve bu ölçümlere ait yorumlar aşağıda belirtilmiştir. Bir elektrokimyasal hücre içerisinde çalışan bir elektrot olarak kullanıldığında ve yüzeyi şarj edildiğinde, nanoporlu nanoporoz platinyumun DC elektriksel iletkenliğinde bir değişme gözlemlenmiştir. Belirli voltaj aralıkları arasında değişen çeşitli voltaj döngülerinde gerçekleştirilen benzeri voltametri ve iletkenlik ölçümleri; iletkenlikte bazı değişmeler göstermiştir. Bir elektrolit içerisine daldırılmış birbirine sıra ile bağlı nanopartiküllerin yüzeylerinde, elektrokimyasal çift tabaka üzerinde şarj etkisi oluşmaktadır.

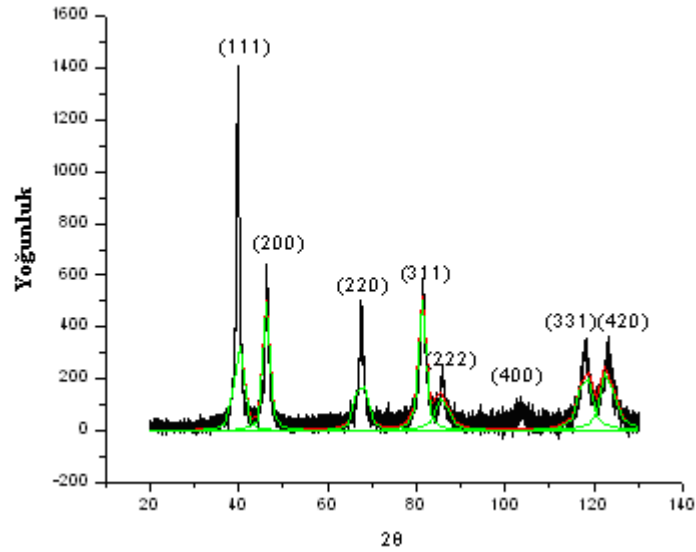
Şekil 6.1' deki taramalı elektron mikroskobu görüntüsü nanoporoz platinyum numunesinin nanoporlu yapısını göstermektedir. Şekil 6.2'de nanoporoz platinyumun X-Ray kırılma paternleri gösterilmektedir. X-ışınları kullanılarak ortalama kristalit boyutu Scherer formülasyonu ile yaklaşık olarak 12 nm olarak belirlendi. Tablo 6.1' de kullanılan numuneler için bulunan tane boyutları verilmiştir.

Tablo 6.1. Tane boyutu ölçümleri

| Numune Numarası | Kuru nanoporoz platinyum ; | 1 no'lu numune ; | 1 no'lu numune; | 2 no'lu numune; | 3 no'lu numune; | 3 no'lu numune; |
|------------------|----------------------------|------------------|--|---|-----------------|---|
| Numune Özelliği | İlk alınan numune ; | Kuru numune ; | 1 M HClO ₄ ile muamele edilen ; | PC içinde 0,5 M LiClO ₄ ile muamele edilen ; | Kuru numune ; | PC içinde 0,5 M LiClO ₄ ile muamele edilen ; |
| Tane Boyutu (nm) | 10,59 | 13,90 | 14,27 | 14,39 | 11,19 | 11,59 |



Şekil 6.1. 1 No'lu hazırlanmış peletin SEM görüntüsü

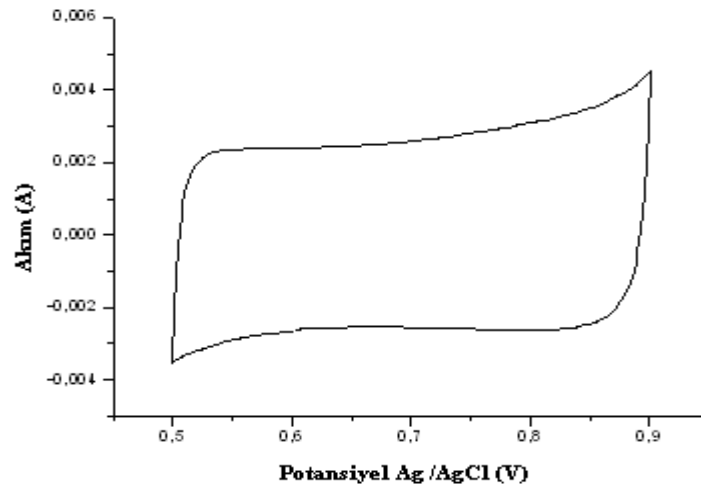


Şekil 6.2. Nanokristalin platinyumun yüzey merkezli kübik X-ray kırılma paterni

Elektrokimyasal hücre içerisinde 1 M HClO₄, polikarbonat içerisinde 0,5 M LiClO₄ ve yine polikarbonat içerisinde 1 M LiClO₄ elektrolit olarak kullanılmıştır. Kapasitif bir çift katman elektrolit ve metal yüzeyi arasında elde edilmiş ve elektrik alanının uygulanması ile yüzey bölgelerinde bir şarj oluşumu sağlanmıştır.

Akım ve potansiyelin 10 döngüden oluşan döngüsel voltajları ölçümleri yapılmıştır. Potansiyel tarama hızı 5 mVs 'dir ve anodik akım pozitif olarak alınmıştır. 0.5 V ile 0.9 V arası bir potansiyelde elde edilen voltajlar yüksek oranda tekrar edilebilirliğe sahiptir. Küçük sabit akım değerleri çok geniş bir potansiyel aralığında çalışma elektrodu yüzeyinin sürekli bir şarjı ve deşarjını göstermektedir. Potansiyelin negatif ve pozitif uçlarında akımın değişmesi elektrolitteki muhtemel nemlere bağlı olarak sırası ile H^+ ve OH^- adsorpsiyonu/desorpsiyonunu göstermektedir.

Katodik yöndeki taramada elektrot yüzeyi negatif, anodik yöndeki taramada ise elektrot yüzeyi pozitif yüklenmektedir. Negatif ve pozitif yükler birbirine yaklaşmakta ve böylece kapasitif akım oluşmaktadır. Çözeltide kapasitif olmayan bir akım oluşursa oksitlenme ve indirgeme olayları da buna bağlı olarak gerçekleşmektedir.



Şekil 6.3. Bir elektrokimyasal hücre içerisinde referans elektrot gibi çalışan Ag/AgCl ve çalışma elektrodu gibi çalışan numune üzerindeki on dönüşümlü çevrim sonrası uygulanan potansiyel ve akım grafiği

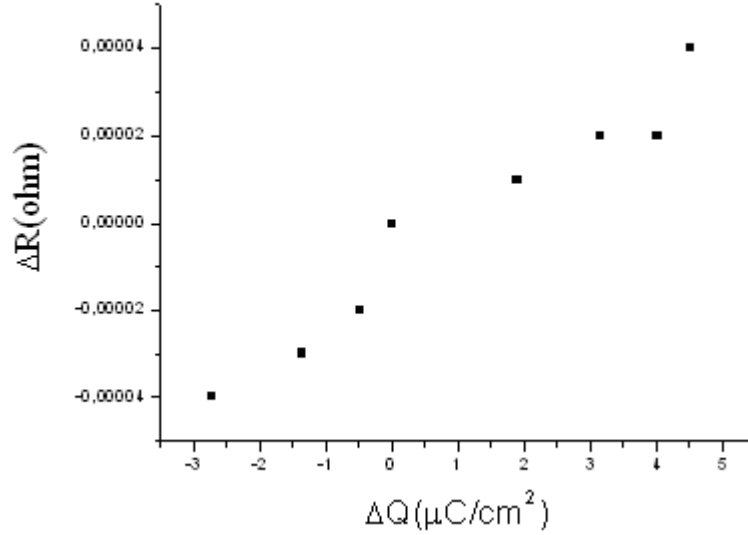
Altın ve platin gibi metallerin oksitlenme ve redüklenme reaksiyonları esnasında; yükseltgenirken yüzeylerinde bir oksit tabakası oluşur.

Daha sonra indirgenme reaksiyonları esnasında da ise tam tersi bir proses vuku bularak, bu oksit tabakası sıyrılmaktadır. Voltametrik çalışmalarda kapasitif alan dışına çıkılmadığından bu reaksiyonlar numunelerimizde görülmemektedir.

Şekil 6.3'de 1M HClO₄ sulu çözeltisi içerisindeki nanoporöz platinyumun 5 mV/s hızında alınmış ve +0.5 V ile 0.9 V arası dönüşümlü voltamogramı görülmektedir. Anotta yükseltgenme olduğu için bu bölge oksitlenme bölgesidir. İlk döngü ve son döngü arasında örtüşebilirlik(simetri) vardır.

Elektrokimyasal hücre içerisinde çalışma elektrodunu oluşturan nanoporlu numunedeki aşırı elektron şarjı oluşmaktadır. Aşırı şarjın, nanoporlu metalin iletkenliğinde bir değişime neden olduğu daha önce yapılan çalışmalarda da belirtilmiştir. Bunun nedeni olarak da, yüzey iletkenliğinin toplam iletkenliğe paralel hareket etmesinden kaynaklandığı açıklanmıştır. İletkenlikteki değişim yüzey şarjına bağlı olarak numunede meydana gelen hacimsel genlemeden meydana gelmektedir.

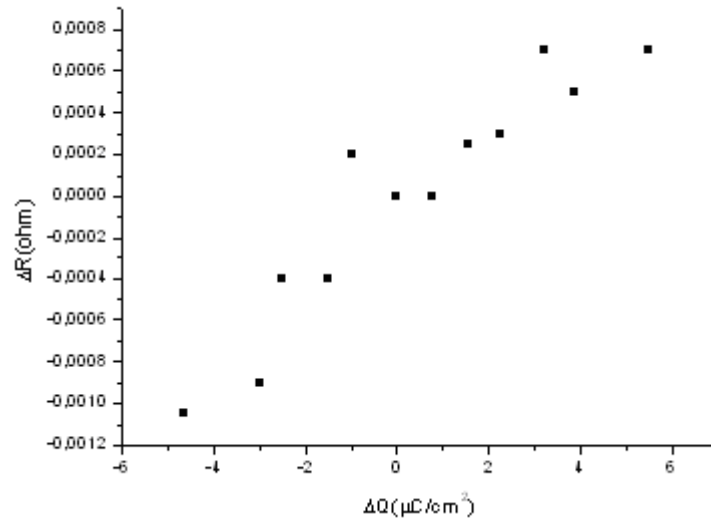
6.1. Yüzey Yük Yoğunluğu-Direnç Değişimi ($\Delta R / \Delta Q$) Grafikleri



Şekil 6.4. 1 No'lu numunenin $\Delta R/\Delta Q$ grafiği

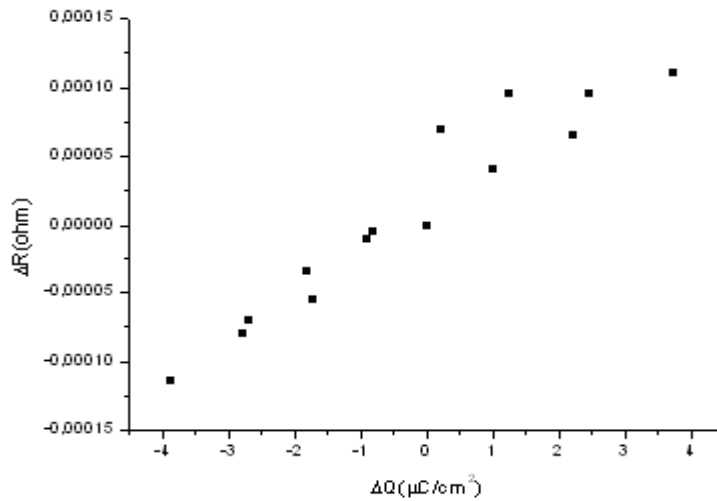
Şekil 6.4 'de ki $\Delta R/\Delta Q$ grafiği; yüzey yük yoğunluğu ile direnç arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Yüzey yük yoğunluğu arttıkça (direnç farkı arttıkça) yük yoğunluğu da buna bağlı artmaktadır diyebiliriz. Literatürde de daha önceden incelendiği gibi; yüzey yük yoğunluğu ile direnç ve buna bağlı değişen iletkenlik arasında doğrusal bir ilişki olduğu bulunmuştur [25].

Çalışmalarda dönüşümlü voltametri bize bir çift alan içerisinde seçilen potansiyele bağlı durumu vermektedir. Bu kapasitif alanda akım yaklaşık olarak sabittir. Sisteme, yani çalışma elektroduna pozitif ya da negatif potansiyel uygulanırsa sisteme de aynı şekilde elektron eklenmiş ya da çıkartılmış olunur. Sonuç olarak da çalışma elektrodumuz üzerinde iletkenlik oluşmaktadır. Elektronlar sisteme yüklendiğinde, buna bağlı olarak iletkenlik artmaktadır ve bunun tam tersi de geçerlidir.



Şekil 6.5. 2 No'lu numunenin $\Delta R/\Delta Q$ grafiği

Şekil 6.4 'deki grafikte olduğu gibi Şekil 6.5' de de yüzey yük yoğunluğu ile direnç arasındaki ilişki görülmektedir. Yüzey yük yoğunluğu arttıkça (direnç farkı arttıkça) yük yoğunluğu da artmaktadır.

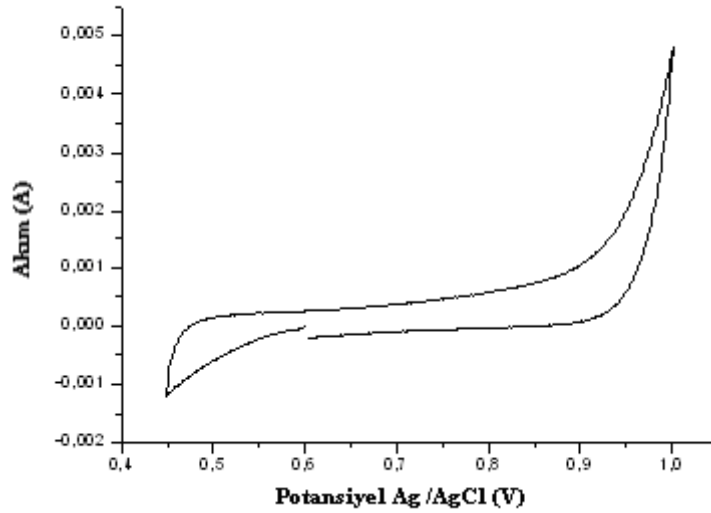


Şekil 6.6. 3 No'lu numunenin $\Delta R/\Delta Q$ grafiği

Şekil 6.6'da ki grafikteki numunede Sigma Aldrich marka yüzey alanı yaklaşık olarak diğer numunelerdeki toz yüzey alanlarından 2 kat fazla olan (30 m²/gr) nanoporöz platinyum tozu kullanılmıştır.

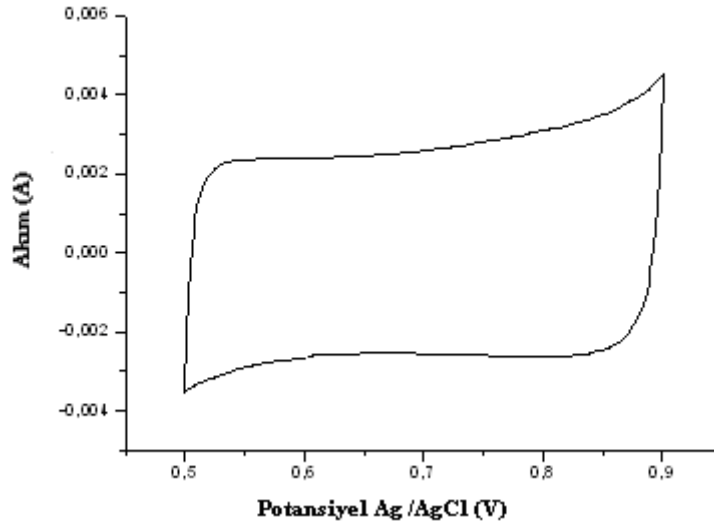
Yüzey alanıyla ilişkili olarak yorum yaptığımızda; yüzey alanının büyük olmasından dolayı, direnç artış yüksekliğinin de buna bağlı olarak arttığı düşünülmüştür.

6.2. Dönüşümlü Voltametri Ölçümleri



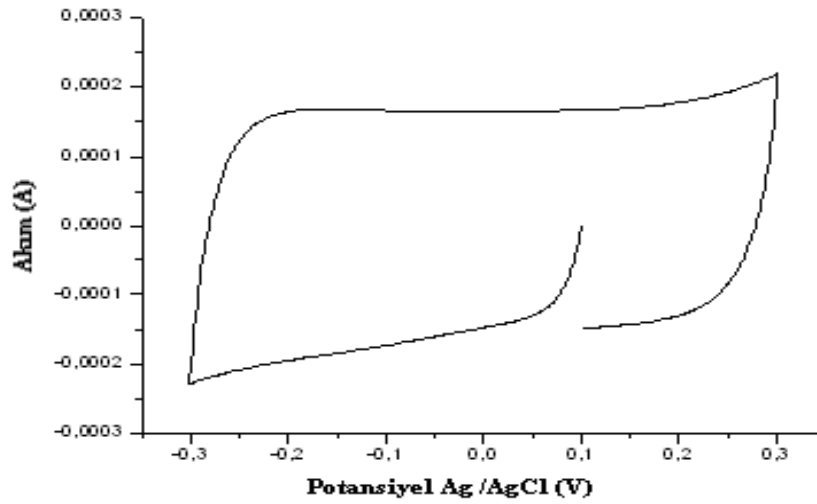
Şekil 6.7. 1 No'lu numune için bir elektrokimyasal hücre içerisinde; çalışan elektrot olarak kullanılan nanoporoz platinyum ve referans elektrot olarak kullanılan Ag/AgCl 'nin akım ve potansiyele bağlı çevrimli voltametri görüntüsü

Şekil 6.7'de 1M HClO₄ sulu çözeltisi içerisindeki nanoporoz platinyumun 5 mV/s⁻¹ hızında alınmış ve +0.45 V ile 1.0 V arası dönüşümlü voltamogramı görülmektedir. Anotta yükseltgenme olduğu için bu bölge oksitlenme bölgesidir. İlk döngü ve son döngü arasında örtüşebilirlik(simetri) vardır. Bu örtüşme tekrarlanabilirliğin yüksekliğini vermektedir. Tam 1,0 V noktası; oksidasyon reaksiyonları için başlangıç noktasıdır. Bu değer üzerinde oksidasyon oluşmakta, 0.45 V'un altında kalan noktada ise indirgenme reaksiyonları başlangıç göstermektedir. Voltametrik çalışmalarda kapasitif alan dışına çıkılmadığından bu prosesler numunelerde görülmemektedir.



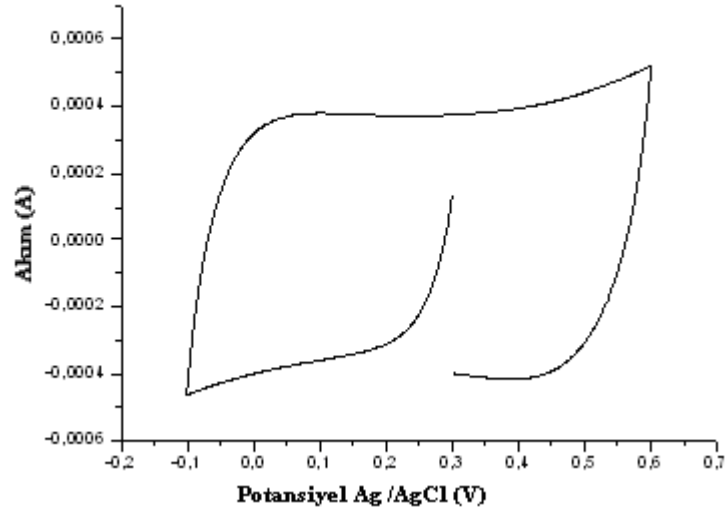
Şekil 6.8. 1 No'lu numune için bir elektrokimyasal hücre içerisinde; çalışan elektrot olarak kullanılan nanoporoz platinyum ve referans elektrot olarak kullanılan Ag/AgCl 'nin akım ve potansiyele bağlı çevrimli voltametri görüntüsü

Şekil 6.7 ve Şekil 6.8 karşılaştırıldığında, alan oranlarına bakılarak, daha geniş bir alan gözükmekte ve bu da daha fazla yük birikmesi olduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 6.9. 2 No'lu numune için bir elektrokimyasal hücre içerisinde; çalışan elektrot olarak kullanılan nanoporoz platinyum ve referans elektrot olarak kullanılan Ag/AgCl 'nin akım ve potansiyele bağlı çevrimli voltametri görüntüsü

Şekil 6.9’da 0.5 M LiClO₄ polikarbonat içerisinde nanoporoz platinyumun 5 mV/s hızında alınmış ve -0,3 V ile +0,3 V arası dönüşümlü voltamogramı görülmektedir. Anotta yükseltgenme olduğu için bu bölge oksitlenme bölgesidir. İlk oksitlenme başlangıcı +0,3 ve bu değerin üzerinde vuku bulmaktadır.



Şekil 6.10. 3 No’lu numune için bir elektrokimyasal hücre içerisinde; çalışan elektrot olarak kullanılan nanoporoz platinyum ve referans elektrot olarak kullanılan Ag/AgCl ‘nin akım ve potansiyele bağlı çevrimli voltametri görüntüsü

Şekil 6.10’ da 0.5 M LiClO₄ propilen karbonat içerisindeki nanoporoz platinyumun 5 mV/s hızında alınmış ve -0,1 V ile +0,6 V arası dönüşümlü voltomogramı görülmektedir. Anotta yükseltgenme olduğu için bu bölge oksitlenme bölgesidir. İlk oksitlenme başlangıcı +0,6 ve bu değerin üzerinde vuku bulmaktadır.

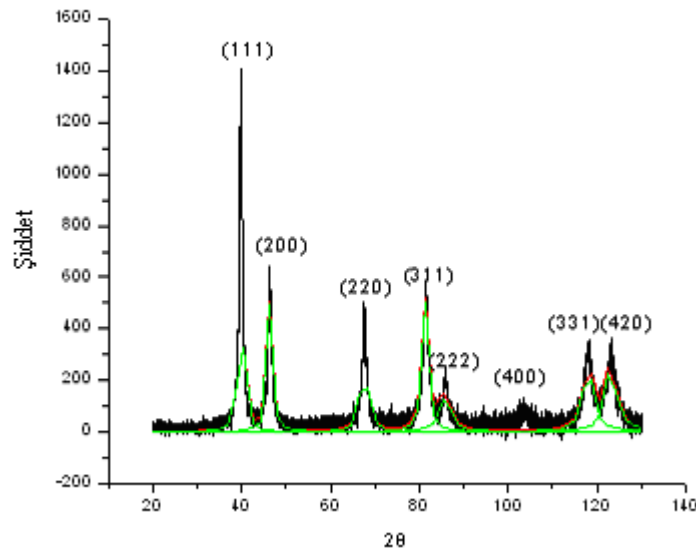
Çözücü, elektrolitler ve çalışma elektrodu gerilim taramasının aralığını belirleyen en önemli parametrelerdir. Çözücü faktörü (örneğin, su için); suyun sadece belirli olduğu yükseltgenme ve indirgenme bölgeleri vardır ve biz bunun bölgenin dışına çıkamayız. Elektrolit belki bu alanı sınırlayamayabilir ama çözücü sınırlayabilmektedir.

Elektrot olarak civayı örnek vererek açıklarsak; civanın potansiyel olarak çalışabilirlik aralığı 0.40- 0.45 V arasında değişmektedir. Kendisi yükseltgendiği için bu gerilimlerin üzerinde anodik olarak çalışma elektrodu şeklinde kullanılamaz. Bu sebepten dolayı Pt ve Au gibi metaller tercih edilmiştir. Çalışma alanı bize uygulamamız için daha geniş aralık vermektedir.

Kapasitif bölgede incelediğimiz ve bu bölge içerisinde kaldığımızdan dolayı oksitlenme ve indirgenme olayları çalışmalarımızda görülmemektedir. Eşit çift kapasitif alan içerisinde ki tüm değişimler gözlemlenmiştir.

6.3. XRD Grafikleri

Nanoporöz platinyumun elektrolizi sonrası; atomların geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkında fikir vermesi için X-ışınları analizi yapılmıştır. Bundan dolayı x-ışınları kırınımı (XRD) kristalin bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. Şekil 6.11’ de nanoporöz platinyumun XRD paternleri görülmektedir. Yapı homojen olduğundan, bulunan pikler de platinyum pikleridir.

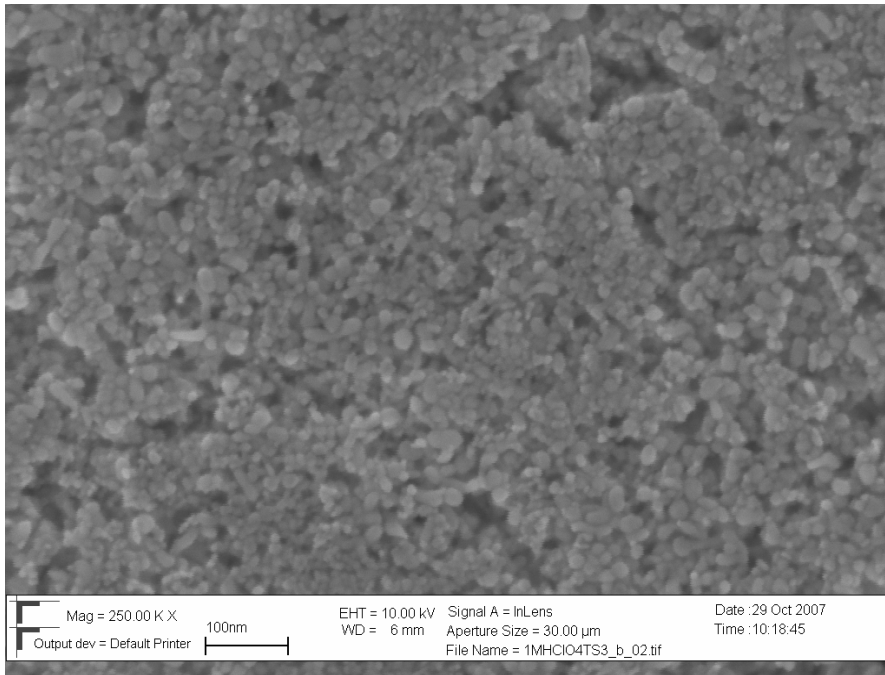


Şekil 6.11. Nanokristalin platinyumun yüzey merkezli kübik X-ray kırılma paterni

6.4. SEM Sonuçları

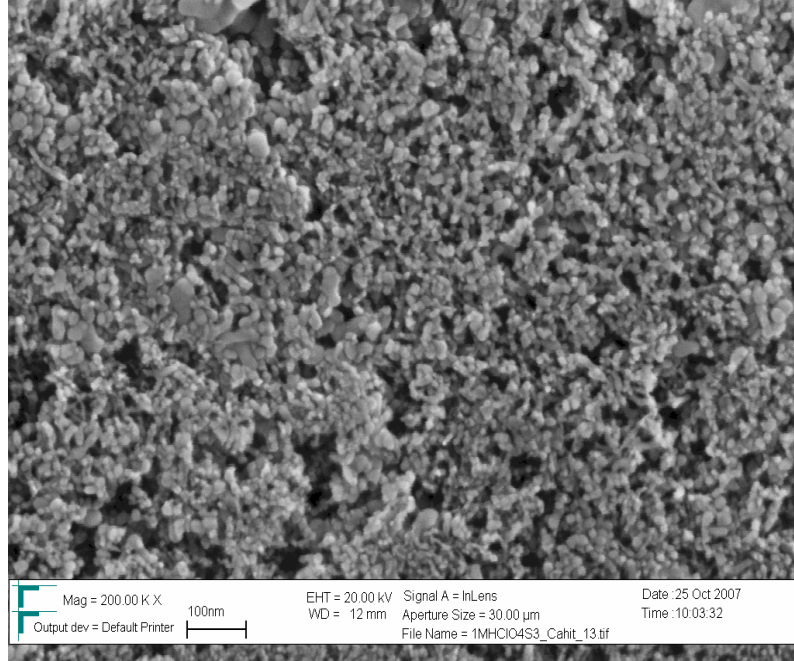
Aşağıdaki verilen şekillerde üç farklı nanoporöz platinyum numunesi için SEM fotoğrafları görülmektedir. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri platinyum pelet numunelerinin nanoporlu yapılarını göstermektedir. X-ışınları kullanılarak, Scherer formülasyonu ile ortalama kristalit boyutu yaklaşık olarak 12 nm belirlenmiştir. Scherer formülasyonuna göre elde edilen ortalama tane boyutumuz; 20 nm, 100 nm ve 200 nm gibi ölçeklenen belirli ölçülerdeki SEM görüntülerine bakıldığında ortalama tane boyutumuzun 12 nm olduğu görülebilmektedir.

Yüksek büyütmede ve diğer büyütme oranlarında mikroyapıda düzenli tek faz yer almaktadır.



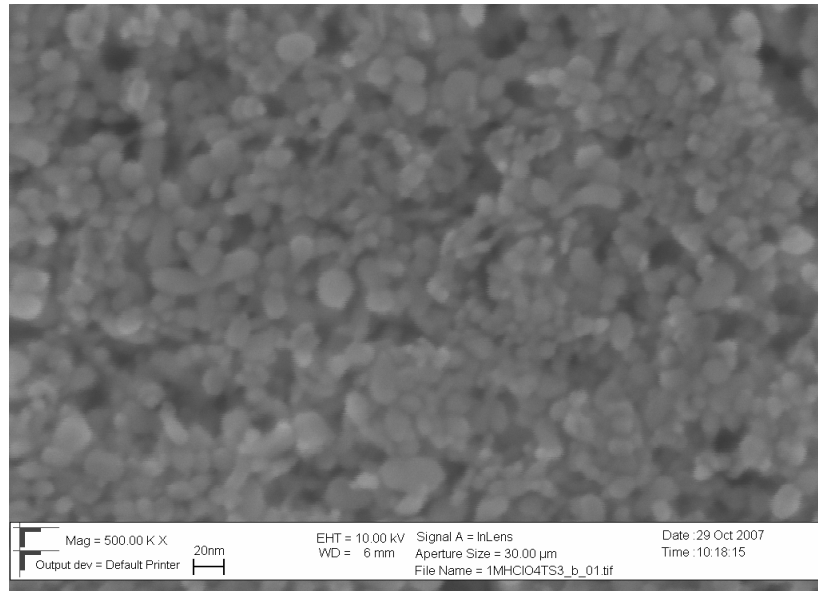
Şekil 6.12. 1 No'lu numunenin SEM görüntüsü

Şekil 6.12' de nanoporöz platinyumun 100 nm boyutundaki SEM görüntüsü görülmektedir. Bu büyütme oranında ve 100 nm boyutunda yapının homojen olduğu ve uniform dağılımın olduğu görülmektedir. Ortalama tane boyutumuzun da yaklaşık olarak 10 nm civarında olduğu görülmektedir.



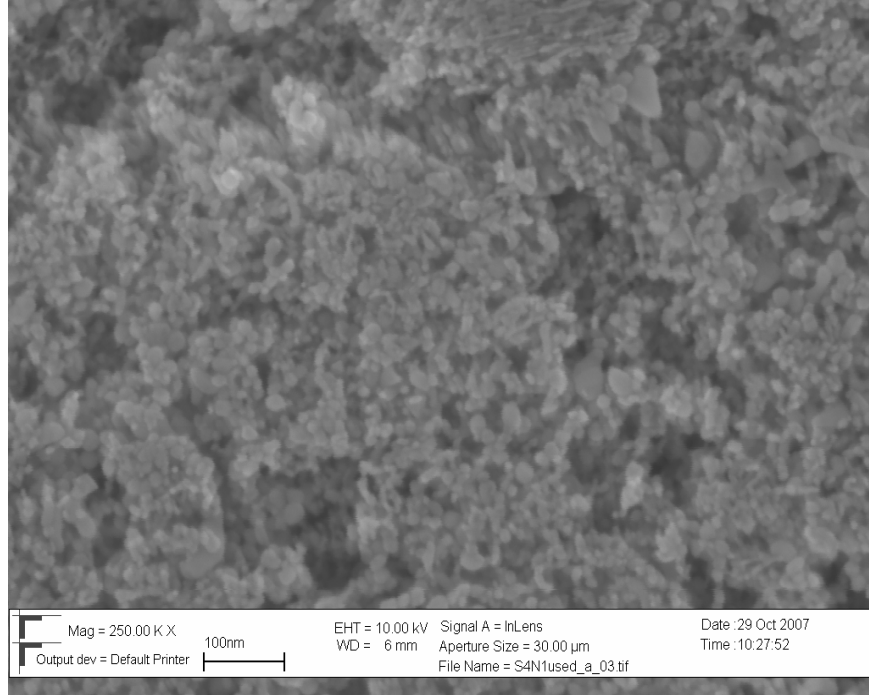
Şekil 6.13. 1 No'lu numunenin SEM görüntüsü

Şekil 6.13' de 100 nm boyutundaki SEM görüntümüzde homojen yapı açıkça görülmektedir.



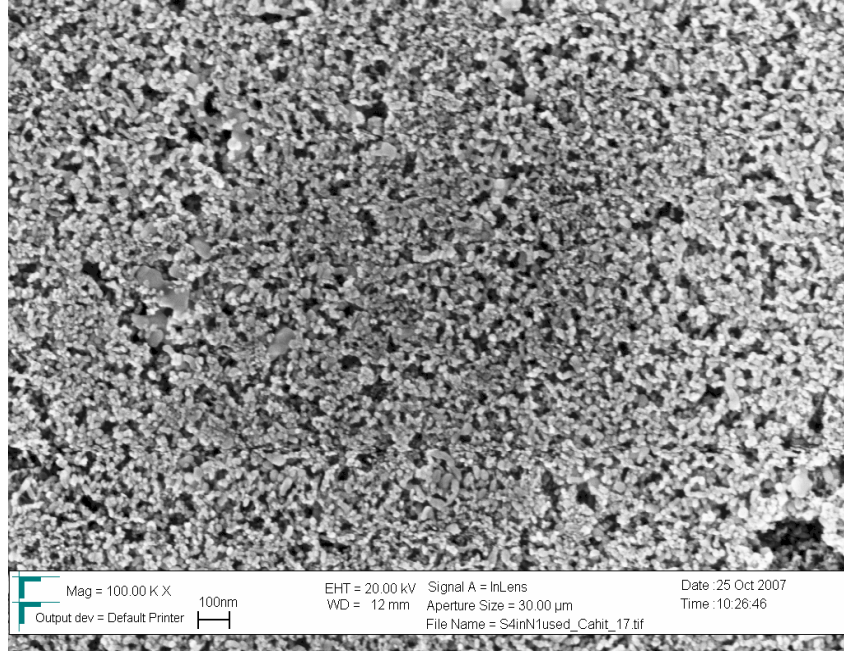
Şekil 6.14. 1 No'lu numunenin SEM görüntüsü

Şekil 6.14' de 1 No'lu numunenin yapısının küresel formda olduğu görülmekte ve tane boyutu ortalama 20 nm den daha küçüktür. Ayrıca yapı nispeten uniform boyutludur.



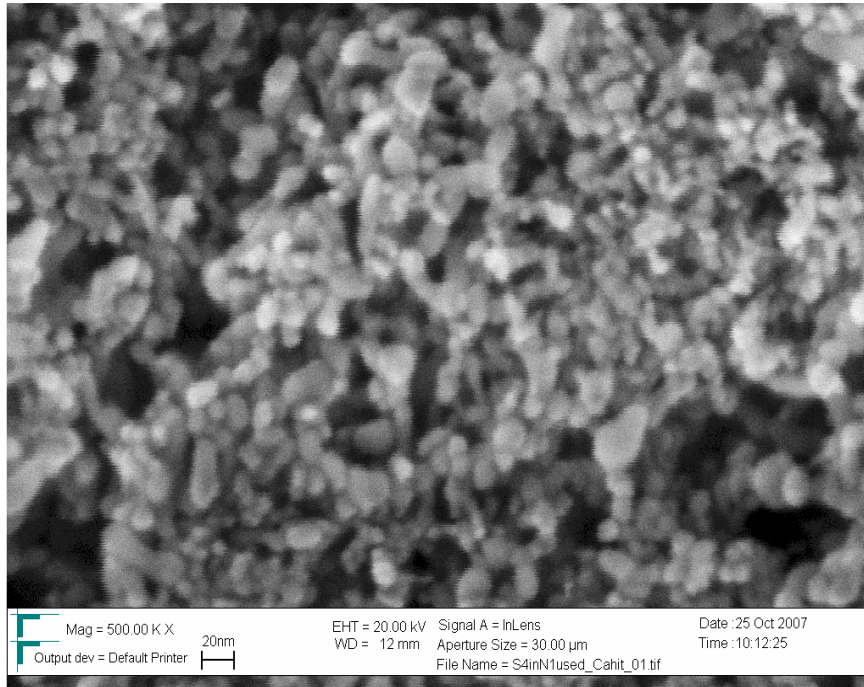
Şekil 6.15. 2 No'lu numunenin SEM görüntüsü

Şekil 6.15' de 2 No'lu numunenin 100 nm boyutundaki SEM görüntüsü görülmektedir. Genel itibarı ile homojen bir yapı vardır. Görülen beyaz bölgeler; numunenin hazırlanma aşamasındaki başlangıç kalitesi ve bunun gibi faktörlerden kaynaklanmaktadır.



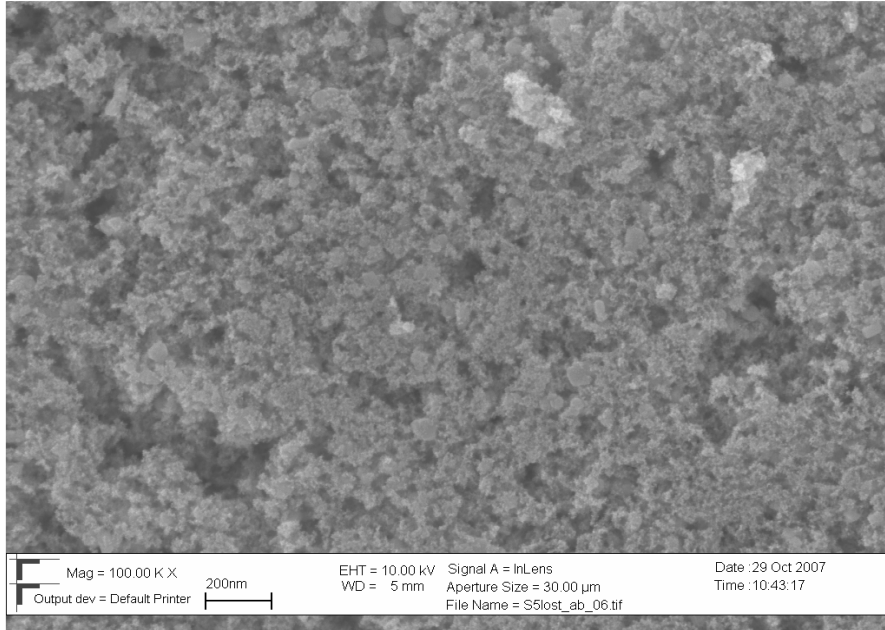
Şekil 6.16. 2 No'lu numunenin SEM görüntüsü

Şekil 6.16' da 2 No'lu numunenin 100 nm boyutundaki SEM görüntüsü verilmiştir. Genel itibari ile homojen bir yapı vardır.



Şekil 6.17. 2 No'lu numunenin SEM görüntüsü

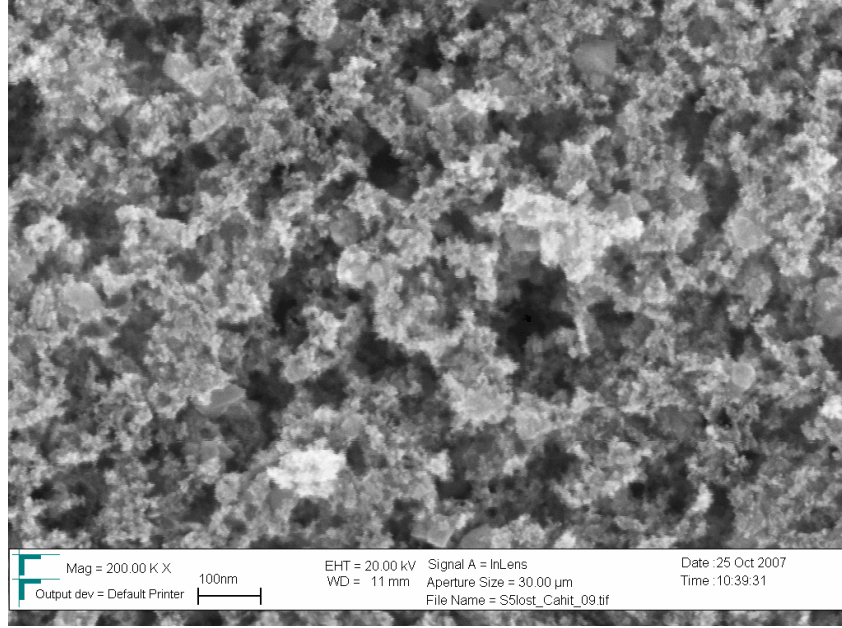
Şekil 6.17' de 2 No'lu numunenin 20 nm boyutundaki SEM görüntüsü verilmiştir. Ortalama tane boyunun 20 nm' dir.



Şekil 6.18. 3 No'lu numunenin SEM görüntüsü

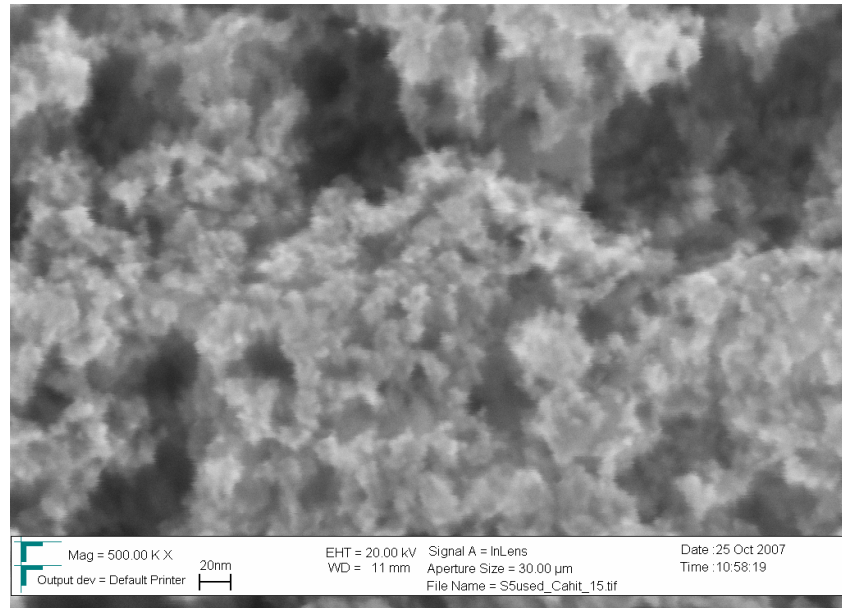
Şekil 6.18' de 3 No'lu numunenin 200 nm' deki görüntüsü görülmektedir. Şekilde görülen açık renk presleme işlemi esnasında dokunma, dökülme ya da yüzeyin düzgün olmamasından kaynaklanabilir.

Elektroliz esnasında işlem parametreleri harici bazı öğelerin oynaması (elektroliz esnasındaki sarsıntı, gürültü v.b. parametreler) veya resmin farklı ışık yansıtımalarından alınması bu duruma yol açabilen sebepler olarak sayılabilir.



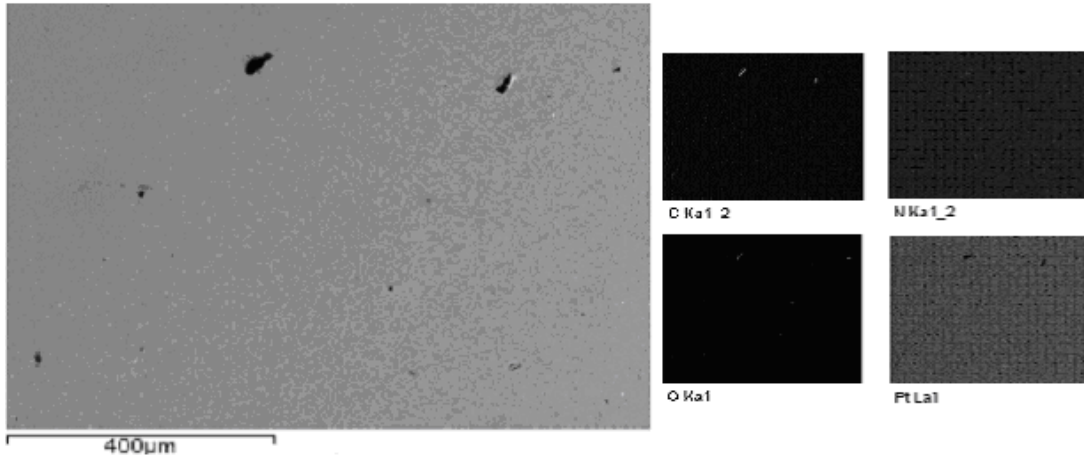
Şekil 6.19. 3 No'lu numunenin SEM görüntüsü

3 No'lu numunenin 100 nm boyutundaki SEM görüntüsü Şekil 6.19' da görülmektedir. Genel itibarı ile homojen bir yapı vardır.

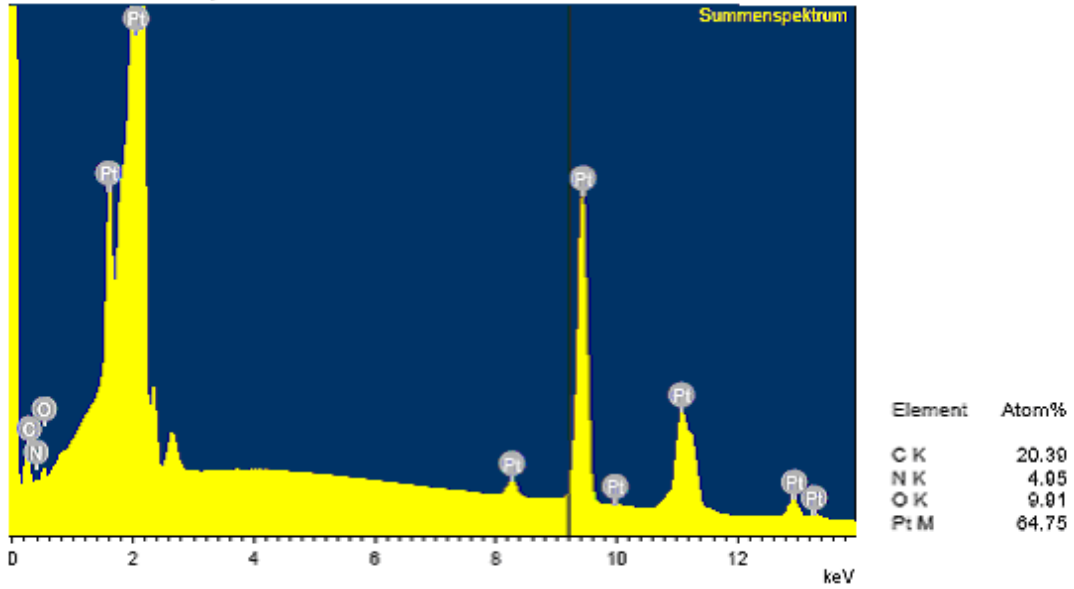


Şekil 6.20. 3 No'lu numunenin SEM görüntüsü

Şekil 6.20' de 3 No'lu numunenin 20 nm boyutundaki SEM görüntüsü görülmektedir. Ortalama tane boyutu 20 nm'dir.



Şekil 6.21. 3 No'lu numunenin EDX analizi sonucu



Şekil 6.22. 3 No'lu numunenin % bileşim sonucu

Şekil 6.22'de 3 numaralı numune için yapılan EDX analiz sonuçlarında, bölgenin %64,75 Pt, %20,39 C, %9,91 O, %4,95 N'dan oluştuğu belirlenmiştir. Bu analiz sonucunun % 100 Pt'den farklı olması beklenen bir durumdur. Çünkü SEM analizi yapılırken; peletin üzerine yapıştırıldığı karbon bantın analiz sonucuna etkisi % 21'lik bir oranın çıkmasına sebebiyet vermiştir.

BÖLÜM 7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın yapılmasındaki amaç; nanoporlu yapıdaki nanoporoz platinyumun yüzeyi şarj edildiğinde, çeşitli voltaj döngüleri içerisinde elektriksel iletkenliğinde bir değişikliğin olup olmayacağını belirlemek ve bu tür çalışmalarla elektrik şarj nötralliklerinden sapma gösteren katılar üzerine ilginin yoğunlaştırılmasıdır. Çalışmalardaki temel görüş ise; bir elektrolit içerisinde nanoporlu bir malzemenin kapasitif bir çift katman oluşturan elektrolit-malzeme yüzeyi boyunca bir potansiyelin uygulanması ile yüzeyde şarjların oluşmasıdır.

Bu çalışmada, nanoporoz platinyum yüzeyinde nanometre boyutunda sürekli porlar oluşturularak, yüzey alanı artırılmıştır. Böylece porlar tarafından emilen bir elektrolite bağlı olarak yüzeyin elektronik şarj özelliklerinin değiştiği gözlemlenmiştir. Elektrolit olarak 1 M HClO₄ ve 0.5 M LiClO₄ kullanılmıştır. X-ışınları kullanılarak ortalama kristalit boyutu 12 nm olarak Scherrer formülasyonu ile belirtilmiştir. Benzer bir çalışmada ise; bir elektrokimyasal hücre içerisinde çalışan bir elektrot olarak kullanıldığında ve yüzeyi şarj edildiğinde nanoporlu Au₇₅-25Fe alaşımının DC elektriksel iletkenliğinde bir değişim gözlemlendiği rapor edilmiştir. Elektrolit olarak 0.1 M tetrabutylamonyum perklorat kullanıldığı ve -0.4 ile +0.7 V arasında değişen çeşitli voltaj döngülerinde ölçümlerin yapıldığı belirtilmiştir. Gerçekleştirilmiş benzeri voltametri ve iletkenlik ölçümleri iletkenlikte yaklaşık olarak % 1.3'lük değişim gösterdiği ve X-ışınları kullanılarak ortalama kristalit boyutu 4.7 ± 0.1 nm olarak Scherrer formülü kullanılarak belirlendiği belirtilmiştir.

Bununla birlikte, metalik sistemler için birçok etki şarj özelliklerinde henüz gözlemlenebilmiş değildir. Weissmüller ve arkadaşları [24] nanoporlu platin metalinde uygulanan şarja bağlı olarak bir gerilmenin meydana geldiğini ifade etmişlerdir. Ve porlu yapıya sahip olan ticari Pt karası numunesinin küçük voltajlara maruz kaldığında elektriksel olarak değişkenlikler gösterdiğini rapor olarak belirtmişlerdir.

Gelecek yıllarda nanometre boyutundaki mikro yapıların elektronik yapıların ayarlanmasına dışarıdan bir voltaj uygulama ya da mikroyapının kontrolü yoluyla (örneğin, kristal boyutu ve bileşim) bir yol açılması hedeflenmektedir. Voltaja bağlı olarak boyut değişimleri malzemelerde günümüze kadar rapor edilmemiştir. Bu nedenle metallerdeki boyut değişimlerinin derecesini araştırmak, yüzeyi şarj edip sonra yüzeyi bırakmayla kolaylıkla ölçülebilir. Bu kavram yarıiletken mikro elektronik cihazlarda elektronik olarak ayarlamayla, temelinde bir alan etkisi kullanımı ile gerçekleştirilebilir.

Bununla beraber elektrik şarj nötralliğinden sapma gösteren katılar üzerine yapılan çalışmalar, henüz bilinmeyen birçok nitelikte birlikte umut veren malzemelerin sentezi ya da açıklanamayan etkileri üzerine bir giriş kapısı niteliğinde olacaktır. Bu çalışma ve bundan önceki çalışmalarda da yüzeyin elektronik şarj özellikleri geliştirilmiş, ileriye yönelik çalışmalar için bir model oluşturulmuştur. Tüm bunlara ek olarak; şarj mekanizmalarının tam olarak anlaşılabilmesi için nanoporlu malzemelerde iletkenliğin değişiminin varyasyonları üzerinde çalışmalar devam etmektedir.

KAYNAKLAR

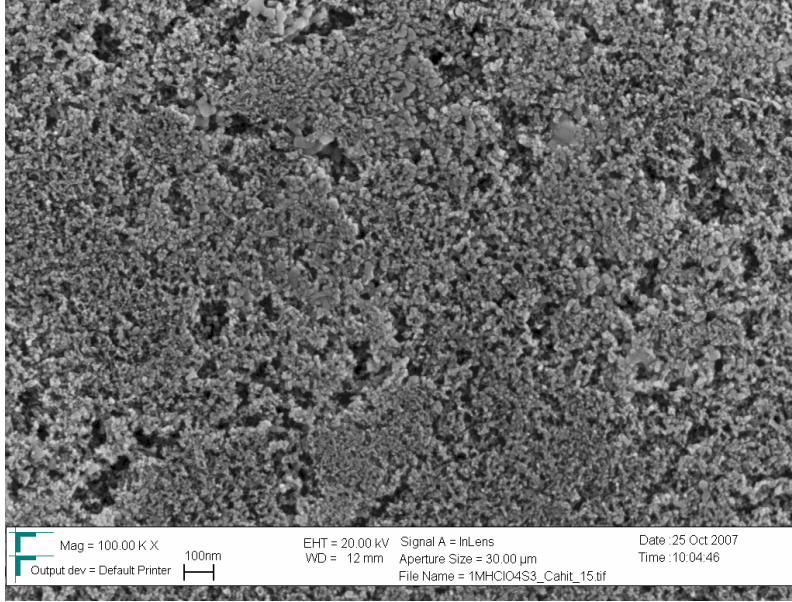
- [1] BRETT, C.M.A., BRETT, A.M.O., Electrochemistry Principles, Methods, and Applications, S.25-30, Oxford University Press, 1994.
- [2] ASKELAND, D.R., University of Missouri-Rolla, Çeviri: M.ERDOĞAN., Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri, Cilt I-II, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, 2004.
- [3] BERK, V., Yüzey İşlemler Teknolojileri 1, Ders Notları, İstanbul, 2004.
- [4] ROINTAN, F., BUNSHAH, Handbook Of Deposition Technologies For Films And Coatings University Of California At Los Angeles, William Andrew Publishing, 1994.
- [5] UYSAL, M., Metalurji ve Malz. Müh., Elektrolitik Kalay Kaplama ve Oksidasyonu, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [6] SCHLESINGER, M., PAUNOVIC, M., Modern Electroplating University Of Windsor, John Wiley&Sons, Inc., 2000.
- [7] SARAÇ, S.A., "Metal Kaplama ve Elektrokimyasal Teknolojiler", Çağlayan Kitabevi-Beyoğlu/İstanbul. 1995.
- [8] ŞENGİL, İ.A., Korozyon Kitabı, T.C. İ.T.Ü. Sakarya Mühendislik Fakültesi Matbaası, Ekim, 1992.
- [9] <http://www.kimyaevi.org/elementler/platin/fiziksel.asp>, 12.2007.
- [10] <http://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/Pt.html>, 12.2007.
- [11] SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., NIEMAN, T.A., Principles of Instrumental Analysis. Ed. Harbor Drive, part IV. Orlando, Florida, 1998
- [12] HEYROVSKY, J., Electrolysa so rtufovou kapkovou katkodou. Chem.Listy, 16, 256, 1922.
- [13] ŞİŞMAN, İ., Voltametri Ders Notları, Sakarya Üniversitesi, Kimya Bölümü, 2007.

- [14] MALACHESKY, P.A., Correlation of linear sweep voltammetric and chronoamperometric data for n-value determinations. *Anal.Chem.*, 41, 1493, 1969.
- [15] GOODRIDGE, F., KING, C.J.H., WEINBERG, N.L, *Technique of Electroorganic Synthesis*, Part 1, L., Ed., Wiley, New York, 1974.
- [16] WEINBERG, N.L., Simplified Construction of Electrochemical Cells. *J.Chem.Educ.*, 49, 120, 1972.
- [17] LUND, H., *Organic Electrochemistry*, chapter 5, Dekker, New York, 1983.
- [18] KISSINGER, P.T., HEINEMAN, W.R., *Cyclic Voltammetry*, *J.Chem.Educ.*, 60, 702, 1983.
- [19] DEMİR, Ü., *Elektroorganik Kimya Ders Notları*, Sakarya Üniversitesi, Kimya Bölümü, 2005.
- [20] KRILL, C.E., EHRHARDT, H., BIRNINGER, R., Thermodynamic Stabilization of Nanocrystallinity, *Materials Division*, Vol:96, No.10, S.1134-1141, Saarbrücken, Germany, 2005.
- [21] LEMIER, C., GHOSH, S., WISWANATH, R. N., FEI, G.T., WEISSMÜLLER, J., Charge induced Variation of the Magnetization in Nanoporous Ni-Pd, Vol:876, *Material Research Society*, Germany, 2005.
- [22] GLEITER, H., Script matter, *Forschungszentrum Karlsruhe GmbH*, Institut für Nanotechnologie, Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe, Germany, 2000
- [23] GLEITER, H., WEISSMULLER, J., and WOLLERSHEIM, Nanocrystalline materials: a way to solids with tunable electronic structures and properties?, *Acta Mater.* 49, S.737-745, 2001.
- [24] WEISSMÜLLER, J., WISWANATH, R.N., KRAMER, ZIMMER, P., WURSCHUM, R., GLEITER, H., *Reports, Material Science* 300, February 2003, (312).
- [25] FUJIHIRA, M., KUWANA, T., *Electrochim. Acta* 20, S.565, 1975.
- [26] TUCCERI, R.A, Review about the surface resistance technique in electrochemistry, 1900 La Plata, Argentina 12 August 2004.
- [27] BANSAL, C., SARKAR, S., MISHRA, A.K., ABRAHAM, T., LEMIERB, C., HAHN, C., Electronically tunable conductivity of a nanoporous Au-Fe alloy, *Scripta Materialia* 56, S:705-708, 2007.
- [28] MISHRA, A.K., *Dönüşümlü Voltametri Deney Laboratuvarı Notları*, Karlsruhe, Almanya, 2007.

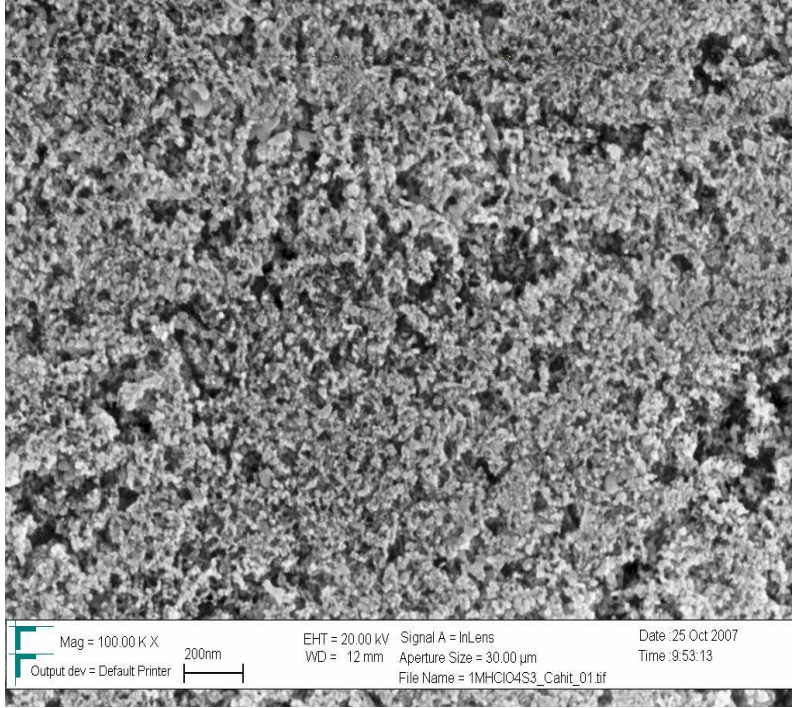
EKLER

Ek A1: Nanoporoz platinyum, 1 No'lu numune için farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

a) 100 nm b) 200 nm



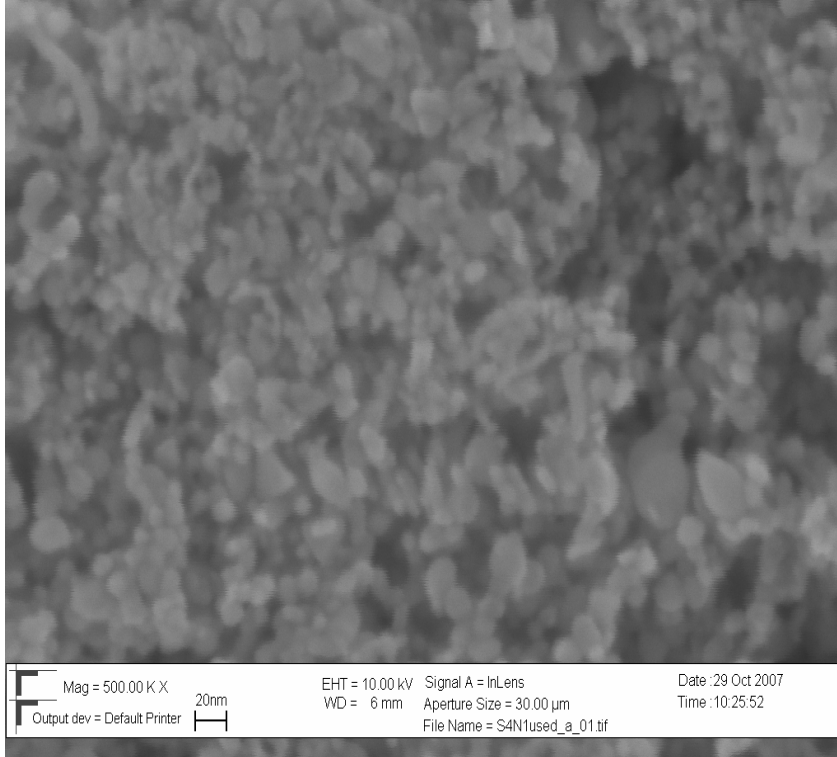
a-) 1 No'lu numunenin SEM görüntüsü



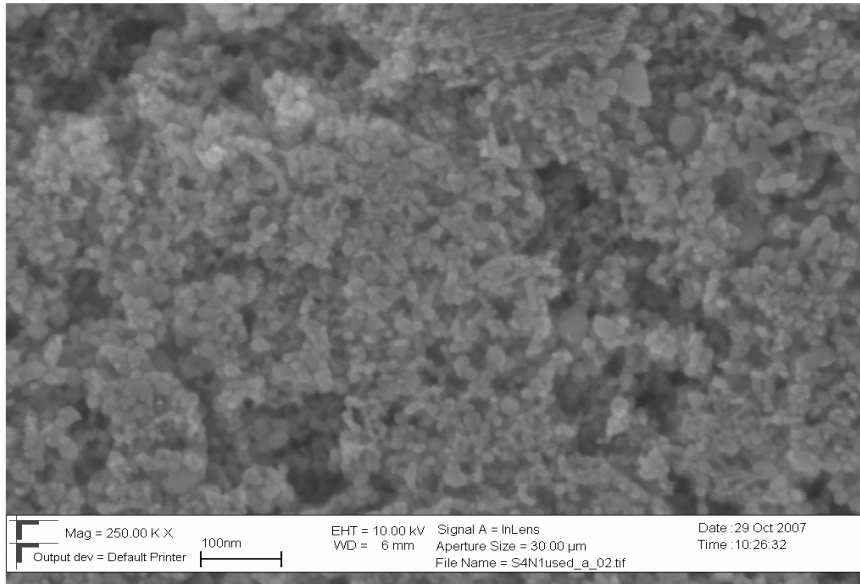
b-)1 No'lu numunenin SEM görüntüsü

EK A2: Nanoporoz platinyum, 2 No'lu numune için farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri

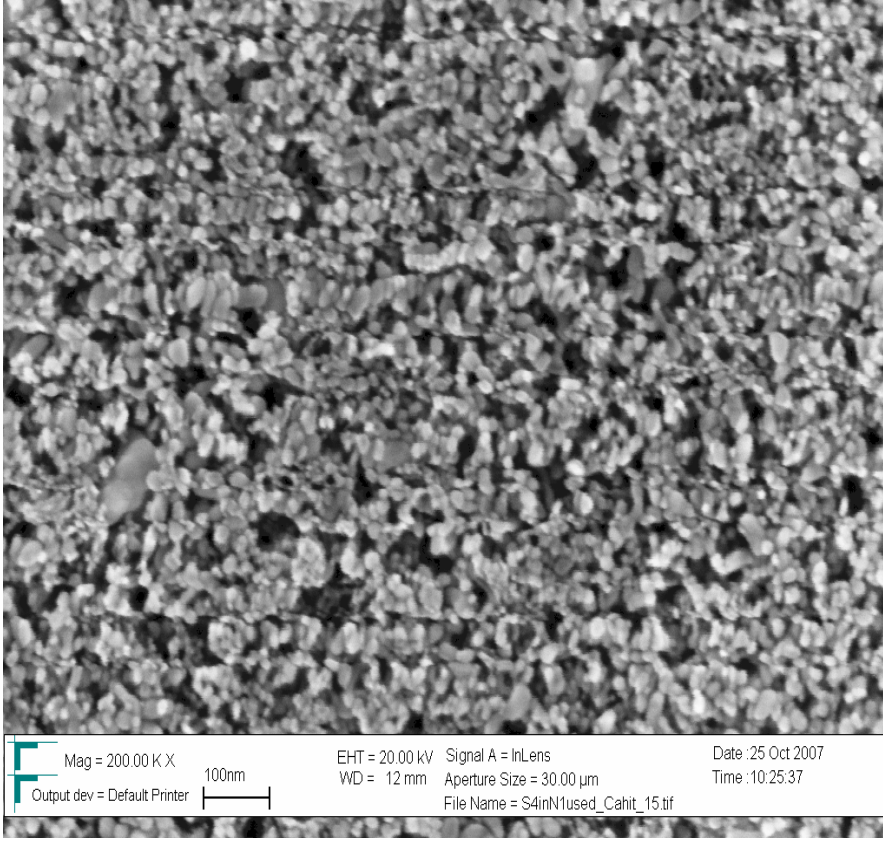
a) 20 nm b) 100 nm c) 100 nm d) 200 nm



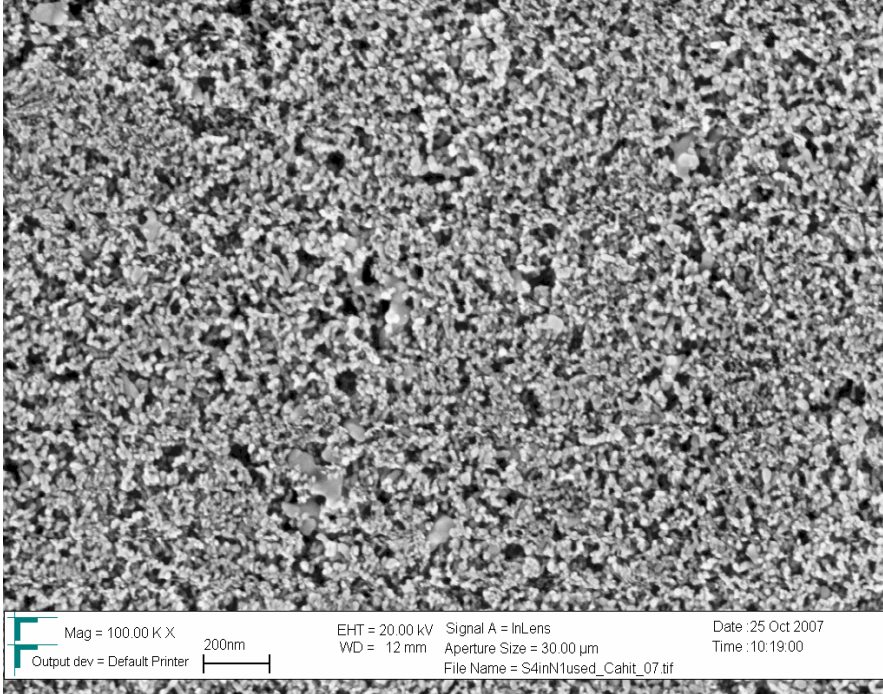
a) 2 No'lu numunenin SEM görüntüsü



b) 2 No'lu numunenin SEM görüntüsü



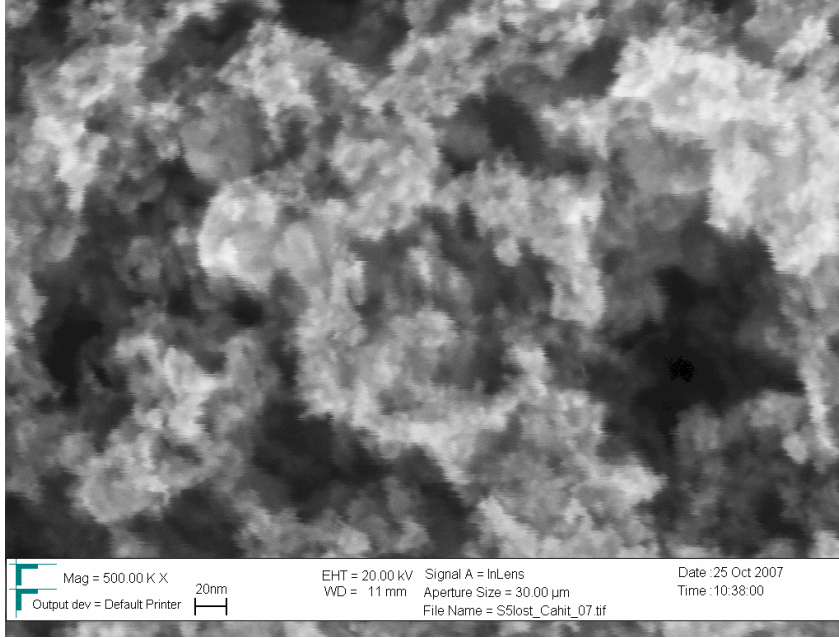
c) 2 No'lu numunenin SEM görüntüsü



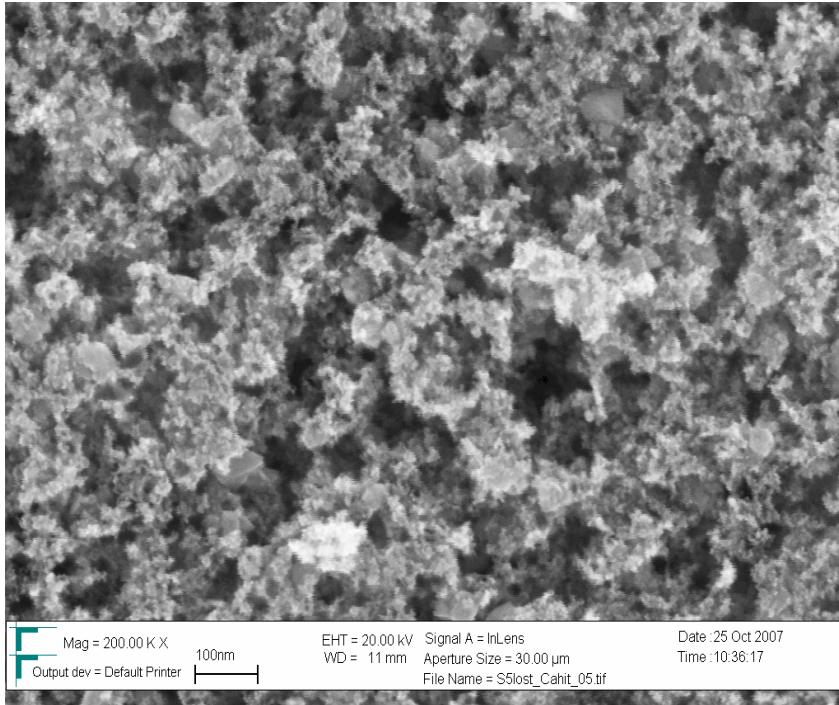
d) 2 No'lu numunenin SEM görüntüsü

EK A3: Nanoporoz platinyum, 3 No'lu numune için farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

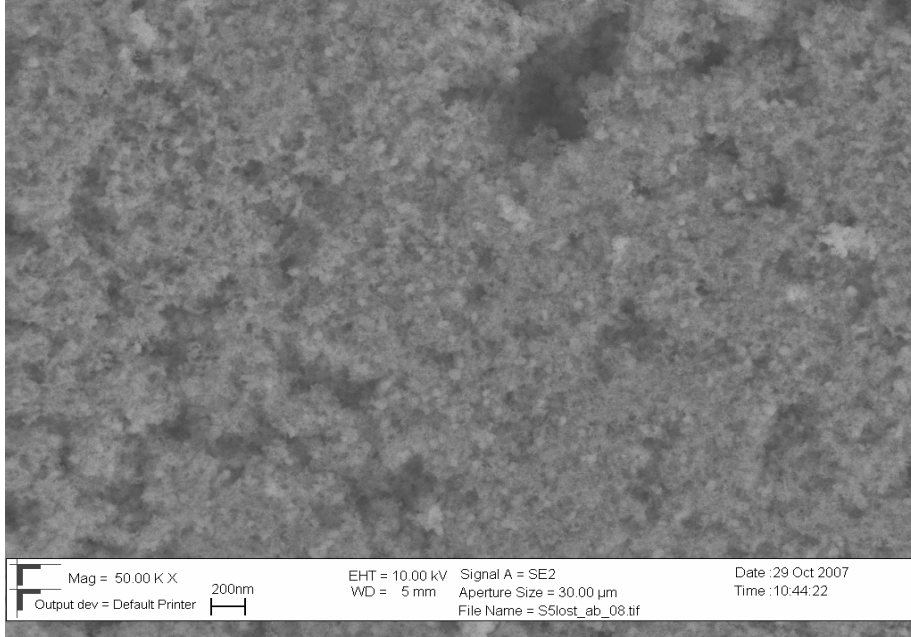
a) 20 nm b) 100 nm c) 200 nm d)200 nm e)1 μ m f) 2 μ m



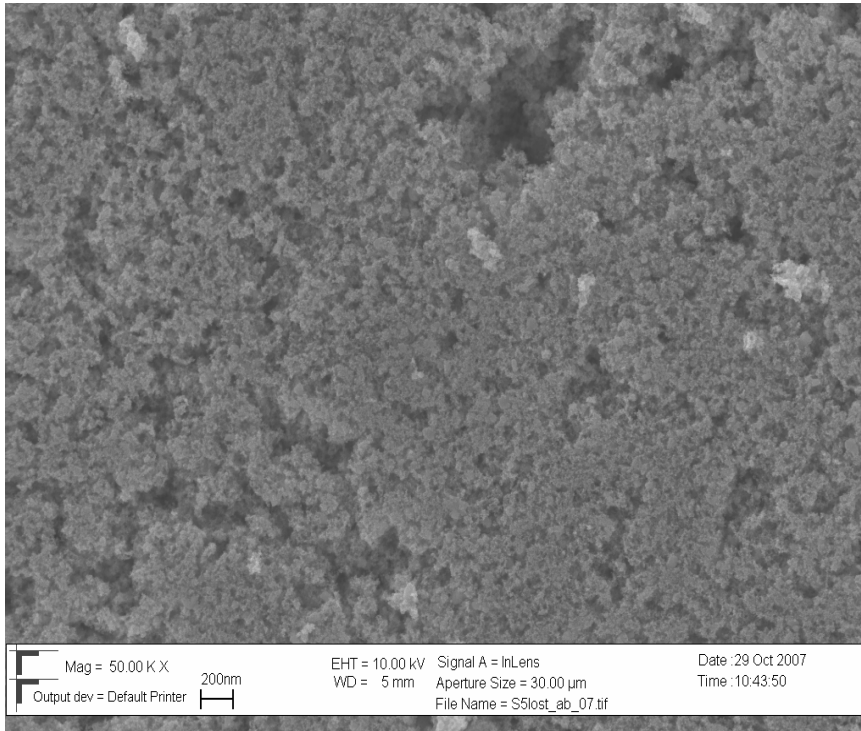
a) 3 No'lu numunenin SEM görüntüsü



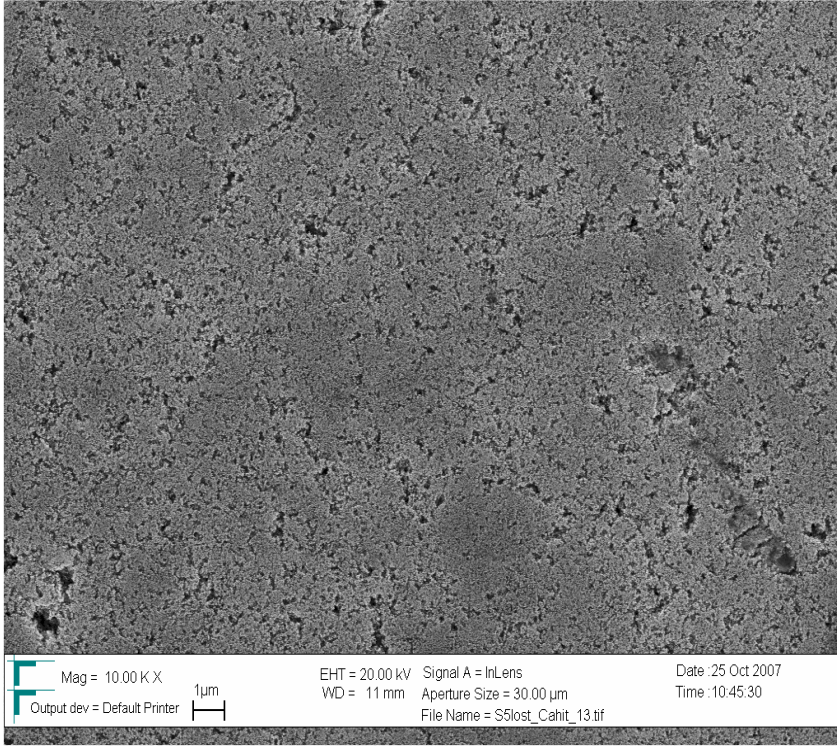
b) 3 No'lu numunenin SEM görüntüsü



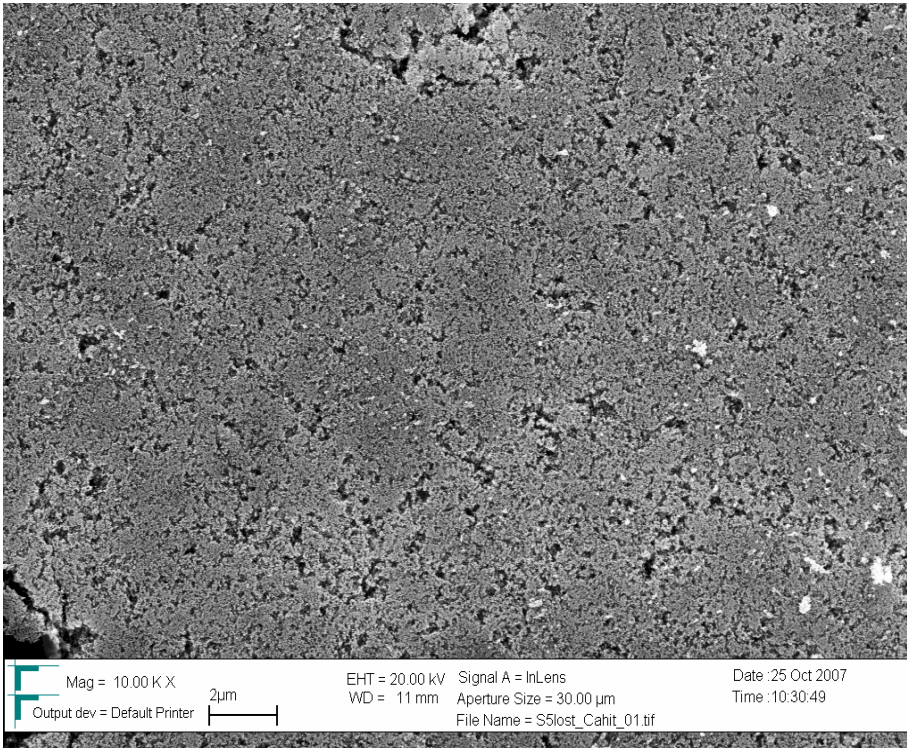
c) 3 No'lu numunenin SEM görüntüsü



d) 3 No'lu numunenin SEM görüntüsü

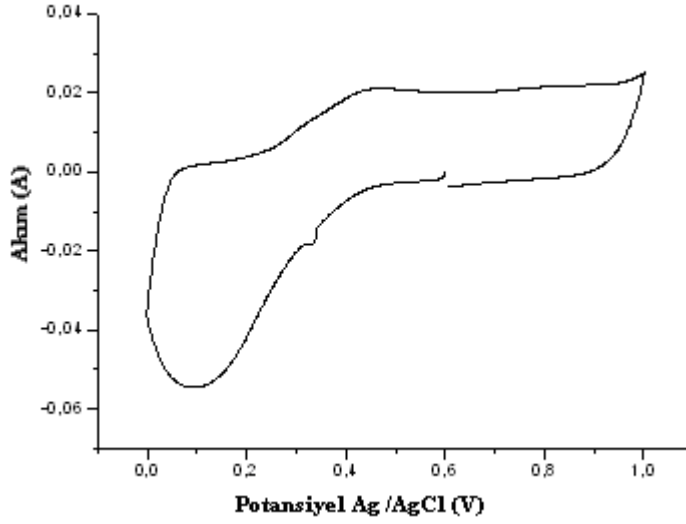


e) 3 No'lu numunenin kesit yüzeyden SEM görüntüsü



f) 3 No'lu numunenin kesit yüzeyden SEM görüntüsü

EK A4: 1 No'lu numune için bir elektrokimyasal hücre içerisinde; çalışan elektrot olarak kullanılan nanoporöz platinyum ve referans elektrot olarak kullanılan Ag/AgCl 'nin akım ve potansiyele bağlı çevrimli voltametri görüntüsü



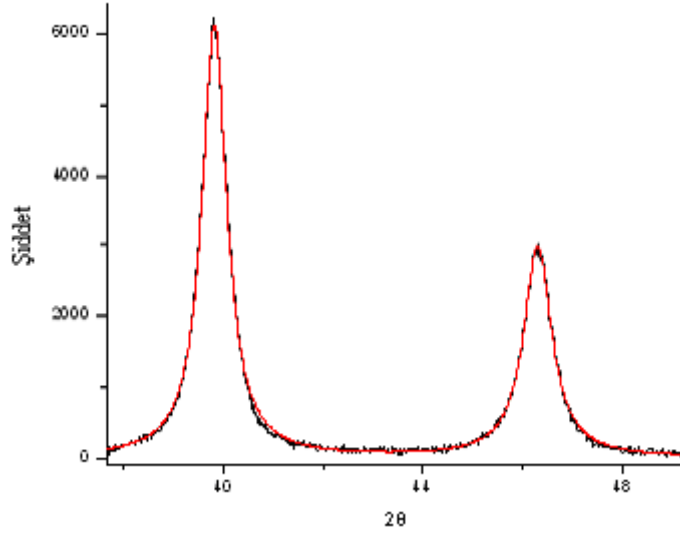
a-) 1 No'lu numunenin, nanoporöz platinyum ve referans elektrot olarak kullanılan Ag/AgCl'nin akım ve potansiyele bağlı çevrimli voltametri görüntüsü

EK A5: 1 No'lu numune için hazırlanan XRD grafikleri,

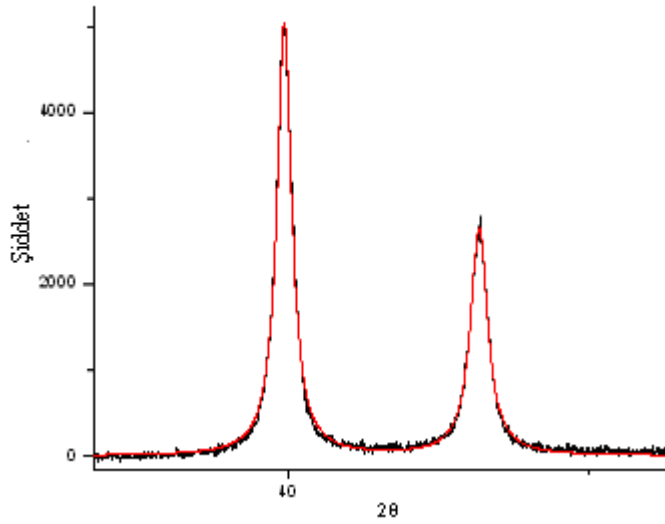
a-) Hazırlanıp, sıkıştırılmış X-ray kırılma paterni

b-) HClO₄ ile muamele edilmiş X-ray kırılma paterni

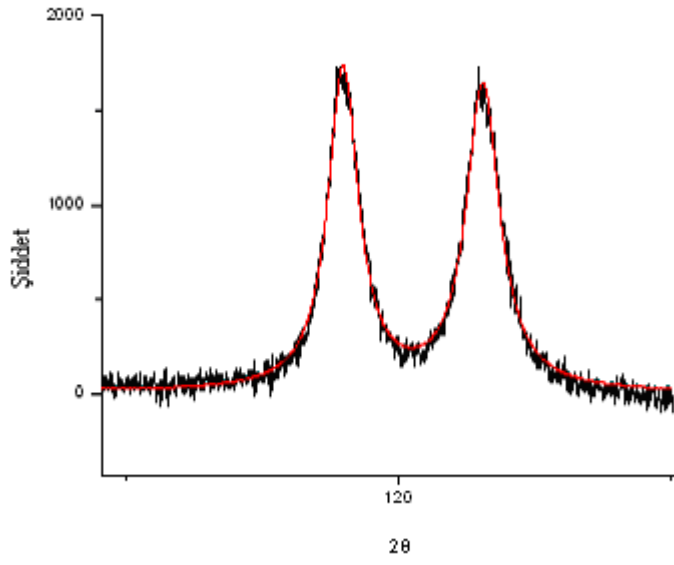
c-) HClO₄ ile muamele edilmiş 2. X-ray kırılma paterni



a-) Hazırlanıp, sıkıştırılmış X-ray kırılma paterni

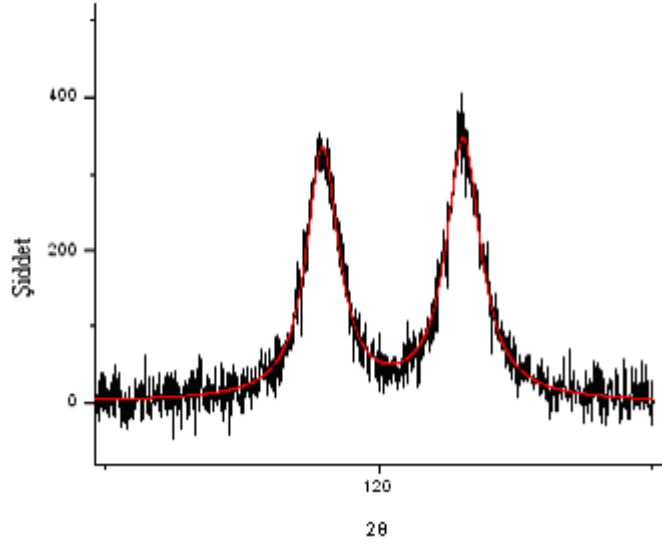


b-) HClO₄ ile muamele edilmiş X-ray kırılma paterni



c-) HClO₄ ile muamele edilmiş 2. X-ray kırılma paterni

EK A6: 2 No'lu numune PC içinde LiClO₄ ile muamele edilmiş X-ray kırılma paterni

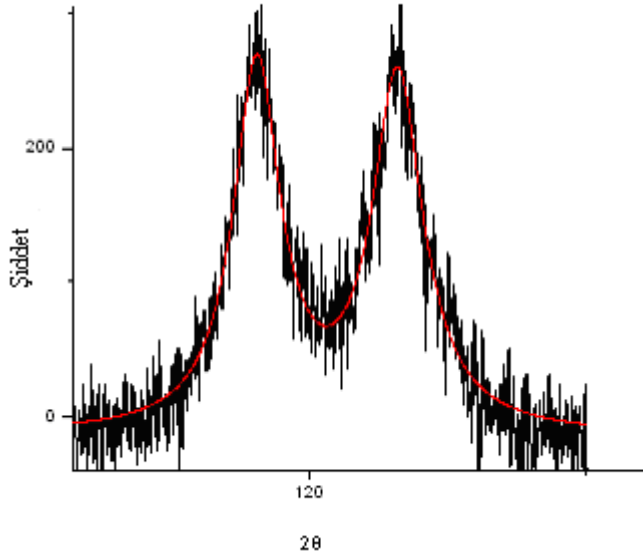


a-) PC içinde LiClO₄ ile muamele edilmiş X-ray kırılma paterni

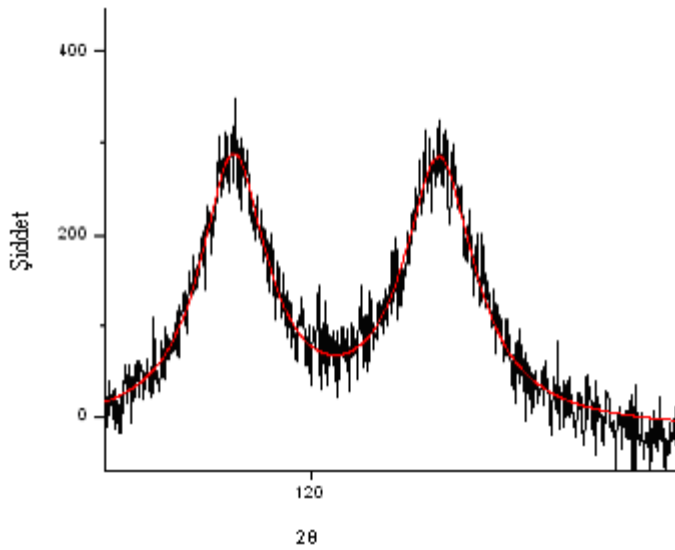
EK A7: 3 No'lu numune PC içinde LiClO₄ ile muamele edilmiş (Yüzey alanı büyük Sigma Aldrich tozu ile) X-ray kırılma paterni

a-) PC içinde LiClO₄ ile muamele edilmiş X-ray kırılma paterni

b-) PC içinde LiClO₄ ile muamele edilmiş 2.X-ray kırılma paterni



a-) PC içinde LiClO₄ ile muamele edilmiş X-ray kırılma paterni



b-) PC içinde LiClO₄ ile muamele edilmiş 2.X-ray kırılma paterni

ÖZGEÇMİŞ

Abdullah Cahit KARAOĞLANLI, 29.08.1982 de Eskişehir' de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Eskişehir'de tamamladı. 1999 yılında Mat-FKB Gelişim Lisesinden mezun oldu. 2001 yılında Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne girdi ve 2005 yılında aynı bölümden mezun oldu. Lisans eğitimi esnasında Çift Ana Dal (ÇAP) eğitimi hakkını kazanarak Endüstri Mühendisliğinde de okuma hakkını elde etti ve 2006 yılında da bu bölümden mezun oldu. 2006-2007 yılında yüksek lisans eğitiminin tez çalışmaları için Karlsruhe Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü ve Karlsruhe Nanoteknoloji Enstitüsün'de ERASMUS öğrencisi olarak bulundu. İngilizce bilmekte ve bilgisayar programlarına hakimdir.