

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**HETERO ÇOK ÇEKİRDEKLİ KOMPLEKSLERDEN ELEKTROKİMYASAL
YÖNTEMLER YARDIMIYLA HAZIRLANAN MALZEMELERİN
İNCELENMESİ**

ECE DÜZGÜN

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA

2007

Her hakkı saklıdır.

Ece DÜZGÜN tarafından hazırlanan “**HETERO ÇOK ÇEKİRDEKLİ KOMPLEKSLERDEN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER YARDIMIYLA HAZIRLANAN MALZEMELERİN İNCELENMESİ**” adlı tez çalışması 05/10/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Orhan ATAKOL

Jüri Üyeleri:

Başkan : Prof. Dr. Levent AKSU
(Gazi Üniversitesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı)

Üye : Prof. Dr. Orhan ATAKOL
(Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı)

Üye : Prof. Dr. Filiz ERCAN
(Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü)

Üye : Prof. Dr. Abdülkadir AKAY
(Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı)

Üye : Doç. Dr. Kaan Cebesoy EMREGÜL
(Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı)

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr.Ülkü MEHMETOĞLU

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

HETERO ÇOK ÇEKİRDEKLİ KOMPLEKSLERDEN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER YARDIMIYLA HAZIRLANAN MALZEMELERİN İNCELENMESİ

Ece DÜZGÜN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Orhan ATAKOL

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

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

2007, 125 sayfa

Anahtar Kelimeler: Schiff bazları, dönüşümlü voltametri, elektroliz, alaşım, elektrobiriktirme, döner disk elektrot.

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

STUDY OF THE MATERIALS WHICH ARE PREPARED FROM THE HETEROPOLYNUCLEAR COMPLEXES BY ELECTROCHEMICAL METHODS

Ece DÜZGÜN

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Science

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Orhan ATAKOL

In this study, three dinuclear and five trinuclear complexes were prepared with Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) and Co(II) ions using ONNO type Schiff base compounds. These complexes were used in obtaining surface alloys by electrolysis in DMSO. The alloys were electrodeposited on the steel disk surface of a rotating disk electrode. Cyclic voltammetric techniques were employed in establishing the electrolytic deposition potential. The results indicate that as a result of the chelating effect and catode material, the deposition potential shifts to more negative values indicating stability.

Phase structure and chemical composition of the alloys were characterized using XRD, XRF, AAS and IC techniques. The topology analysis of some alloys were also studied by AFM (atomic force microscopy).

2007, 125 pages

Key Words: Schiff bases, cyclic voltammetry, electrolysis, alloy, electrodeposition, rotating disc electrode.

TEŞEKKÜR

Öncelikle, bu doktora tez çalışmasının hazırlanması ve yürütülmesinde, çalışmalarımın her aşamasında değerli bilgileri ve önerileri ile beni yönlendiren ve her konuda bana destek olup yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen çok değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Orhan ATAKOL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında çok büyük yardımlarını gördüğüm Sayın Prof. Dr. Filiz ERCAN ve Sayın Dr. Abdullah ZARARSIZ'a çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında değerli bilgileri ve önerilerini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Levent AKSU ve Sayın Prof. Dr. Abdülkadir AKAY'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca her türlü destek ve yardımlarını gördüğüm sevgili arkadaşım Araş.Gör.Ümit ERGUN'a teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve destek veren değerli aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Ece DÜZGÜN

Ankara, Ekim 2007

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Çalışmanın Amacı.....	1
1.2 Çalışmanın Önemi.....	2
1.3 Çalışmanın Hipotezi.....	3
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1 Elektrobiriktirme Tarihi.....	5
2.2 Elektrobiriktirme Sistemleri.....	6
2.3 Alaşımların Elektrobiriktirilmesi.....	8
2.3.1 Alaşım nedir?.....	8
2.3.2 Elektrobiriktirme ile hazırlanmış alaşımlar.....	9
2.3.3 Alaşım biriktirilmesinde etkili olan faktörler.....	13
2.4 Susuz Çözeltilerde Elektrobiriktirme.....	19
2.5 Elektrokimyasal Metotların Sınıflandırılması.....	24
2.5.1 Voltametri.....	24
2.6 Alaşımların İncelenmesinde Kullanılan Yöntemler.....	29
2.6.1 X-ışınları yöntemi.....	29
2.6.2 Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS).....	32
2.6.3 İyon kromatografisi (IC).....	33
2.6.4 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM).....	34
2.7 Çok Çekirdekli Komplekslerin Koordinasyon Kimyasındaki Önemi.....	35
2.8 Schiff Bazlarının Yapısı ve Koordinasyon Kimyasındaki Önemi.....	38
2.9 Kaynak Araştırması.....	40
3. MATERYAL YÖNTEM.....	50
3.1 Schiff Bazı Komplekslerinin Hazırlanması.....	50
3.1.1 Schiff bazının (ligandın) hazırlanması.....	50
3.1.2 Komplekslerin hazırlanması.....	50
3.2 Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar.....	56
3.3 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	59
3.4 Kullanılan Çözeltiler.....	60
3.4.1 Destek elektrolit stok çözeltisinin hazırlanması.....	60
3.4.2 Schiff bazlarının stok çözeltilerinin hazırlanması.....	60
3.4.3 Deneylerde kullanılan çözeltilerin hazırlanması.....	61
3.5 Deneylerin Yapılışı.....	61
3.5.1 CV deneyleri.....	61
3.5.2 Elektroliz deneyleri.....	61
3.5.3 XRD deneyleri.....	61
3.5.4 XRF deneyleri.....	62
3.5.5 AFM deneyleri.....	62
3.5.6 AAS deneyleri.....	62

3.5.7 IC deneyleri.....	62
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	63
4.1 Sonuçlar.....	63
4.1.1 CV sonuçları.....	63
4.1.2 Elektroliz sonuçları.....	71
4.1.3 XRD sonuçları.....	75
4.1.4 XRF sonuçları.....	82
4.1.5 IC spektrumları.....	86
4.1.6 XRF, AAS ve IC sonuçları.....	89
4.1.7 AFM sonuçları.....	91
4.2 Tartışma.....	99
KAYNAKLAR.....	113
ÖZGEÇMİŞ.....	125

SİMGELER DİZİNİ

A	Elektrot yüzeyi (cm ²)
AAS	Atomik absorpsiyon spektroskopisi
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
BL	γ-Butirolakton
C	Madde konsantrasyonu (mol/L)
C _L	Daha zor indirgenebilen metalin çözeltideki miktarı
C _M	Daha kolay indirgenebilen metalin çözeltideki miktarı
CuL	N-N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato bakır(II)
CV	Dönüşümlü voltametri
ÇDE	Çelik disk elektrot
D	Difüzyon katsayısı (cm ² /s)
DDE	Döner disk elektrot
DEC	Dietil karbonat
DEE	Dietileter
DMC	Dimetil karbonat
DMSO	Dimetil sulfoksit
EC	Etilen karbonat
EDS	Enerji dispersive X-ışınları spektroskopisi
EMC	Etil metil karbonat
F	Faraday sabiti (C/mol)
HEDP	1-hidroksi etiliden difosfonat
IC	İyon kromatografisi
ICDD	International Centre for Diffraction Data
I _{lim}	Sınır akım (mA)
L	Daha zor indirgenebilen metalin alaşımdaki miktarı
LH ₂	N-N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan
M	Daha kolay indirgenebilen metalin alaşımdaki miktarı
M ₁	Elektroliz çözeltisindeki ilk metalin miktarı
M ₂	Elektroliz çözeltisindeki ikinci metalin miktarı
MeOH	Metanol
MF	Metil format
n	Elektron sayısı
NiL	N-N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato nikel(II)
PC	Propilen karbonat
PVD	Fiziksel buhar biriktirme
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TBAHFP	Tetra(n-bütül)amonyum hekzaflorofosfat
TBATFB	Tetrabutylamonyumtetrafloroborat
THEED	N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroksietil)etilendiamin
THF	Tetrahidrofuran
XPS	X-ışınları fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-ışınları kırınım
XRF	X-ışınları floresans
v	Kinematik vizkozite (cm ² /s)
Ω	Açısal dönme hızı 2πf (f= saniyedeki devir sayısı)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Altın kaplama işlemine ait bir elektroliz hücresi.....	7
Şekil 2.2	Elektrokimyasal metotların sınıflandırılması.....	25
Şekil 2.3	Voltametrde kullanılan üç elektrotlu bir cihazın şeması.....	28
Şekil 2.4	Dönüşümlü voltametri uyarma sinyali.....	28
Şekil 2.5	Üçgen dalga uygulandığında elde edilen voltamogram.....	29
Şekil 2.6	Bir kristal tarafından oluşturulan X-ışınları kırınımı.....	31
Şekil 2.7	Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin genel şeması.....	33
Şekil 2.8	İyon kromatografisi ile geçiş metalleri iyonlarının tayini için kullanılan sistemin şeması.....	34
Şekil 2.9	Atomik kuvvet mikroskopunun genel şeması.....	35
Şekil 2.10	Schiff bazlarının iskelet yapıları.....	39
Şekil 2.11	İminik azota bağlı grupların düzenlenmesi.....	40
Şekil 3.1	N-N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan (LH ₂) sentezine ait reaksiyon.....	50
Şekil 3.2	N-N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato bakır(II) (CuL) sentezine ait reaksiyon.....	51
Şekil 3.3	N-N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato nikel(II) (NiL) sentezine ait reaksiyon.....	51
Şekil 3.4	Bis{(μ-asetato)[μ-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato]nikel(II)} bakır(II) (NiLCu(AcO) ₂ NiL) sentezine ait reaksiyon.....	52
Şekil 3.5	Bis{(μ-asetato)[μ-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato]nikel(II)} çinko(II) (NiLZn(AcO) ₂ NiL) sentezine ait reaksiyon.....	52
Şekil 3.6	Bis{(μ-asetato)[μ-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato]nikel(II)} kobalt(II) (NiLCo(AcO) ₂ NiL) sentezine ait reaksiyon.....	53
Şekil 3.7	Bis{(μ-asetato)[μ-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato]bakır(II)} kadmiyum(II) (CuLCd(AcO) ₂ CuL) sentezine ait reaksiyon.....	54
Şekil 3.8	Bis{(μ-asetato)[μ-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato]nikel(II)} kadmiyum (II) (NiLCd(AcO) ₂ NiL) sentezine ait reaksiyon.....	54
Şekil 3.9	[μ-N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminatonikel(II)]dikloroçinko(II) (NiLZnCl ₂) sentezine ait reaksiyon.....	55
Şekil 3.10	[μ-N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminatobakır(II)]dikloroçinko(II) (CuLZnCl ₂) sentezine ait reaksiyon.....	55
Şekil 3.11	[μ-N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminatobakır(II)] diiyodokadmiyum(II) (CuLCdI ₂) sentezine ait reaksiyon.....	56
Şekil 3.12	a., b. Hazırlanan elektrodun elektroliz sonucu kaplanmış hali.....	57
Şekil 3.13	a. Döner Disk Elektrot b. CV ve elektroliz çalışmalarında kullanılan üçlü elektrot sistemi c. Tüm sistem	58
Şekil 4.1	Liganda ait voltamogram (Çalışma elektrodu Pt).....	64
Şekil 4.2	Liganda ait voltamogram (Çalışma elektrodu ÇDE).....	64
Şekil 4.3	NiL kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu Pt).....	64
Şekil 4.4	NiL kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu ÇDE).....	65
Şekil 4.5	CuL kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu Pt).....	65
Şekil 4.6	CuL kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu ÇDE).....	65
Şekil 4.7	NiLCu(AcO) ₂ kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu Pt).....	66
Şekil 4.8	NiLCu(AcO) ₂ kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu ÇDE).....	66
Şekil 4.9	NiLZn(AcO) ₂ kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu Pt).....	66

Şekil 4.10	NiLZn(AcO) ₂ kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu ÇDE).....	67
Şekil 4.11	NiLCd(AcO) ₂ kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu Pt).....	67
Şekil 4.12	NiLCd(AcO) ₂ kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu ÇDE).....	67
Şekil 4.13	NiLCo(AcO) ₂ kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu Pt).....	68
Şekil 4.14	NiLCo(AcO) ₂ kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu ÇDE).....	68
Şekil 4.15	CuLCd(AcO) ₂ kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu Pt).....	68
Şekil 4.16	CuLCd(AcO) ₂ kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu ÇDE).....	69
Şekil 4.17	NiLZnCl ₂ kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu Pt).....	69
Şekil 4.18	NiLZnCl ₂ kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu ÇDE).....	69
Şekil 4.19	CuLZnCl ₂ kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu Pt).....	70
Şekil 4.20	CuLZnCl ₂ kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu ÇDE).....	70
Şekil 4.21	CuLCdI ₂ kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu Pt).....	70
Şekil 4.22	CuLCdI ₂ kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu ÇDE).....	71
Şekil 4.23	NiL kompleksine ait I-t eğrisi (-2,3 V, 1500 rpm).....	72
Şekil 4.24	CuL kompleksine ait I-t eğrisi (-2,3 V, 1500 rpm).....	72
Şekil 4.25	NiLCu(AcO) ₂ kompleksine ait I-t eğrisi (-2,4 V, 1500 rpm).....	72
Şekil 4.26	NiLZn(AcO) ₂ kompleksine ait I-t eğrisi (-2,4 V, 1500 rpm).....	73
Şekil 4.27	NiLCd(AcO) ₂ kompleksine ait I-t eğrisi (-2,4 V, 1500 rpm).....	73
Şekil 4.28	NiLCo(AcO) ₂ kompleksine ait I-t eğrisi (-2,4 V, 1500 rpm).....	73
Şekil 4.29	CuLCd(AcO) ₂ kompleksine ait I-t eğrisi (-2,3 V, 1500 rpm).....	74
Şekil 4.30	NiLZnCl ₂ kompleksine ait I-t eğrisi (-2,4 V, 1500 rpm).....	74
Şekil 4.31	CuLZnCl ₂ kompleksine ait I-t eğrisi (-2,4 V, 1500 rpm).....	74
Şekil 4.32	CuLCdI ₂ kompleksine ait I-t eğrisi (-2,4 V, 1500 rpm).....	75
Şekil 4.33	ST 42 çeliğe ait kırınım deseni.....	75
Şekil 4.34	a. NiL kompleksinden elde edilen iyi bir kaplamaya ait kırınım deseni.....	76
Şekil 4.34	b. NiL kompleksinden elde edilen kötü bir kaplamaya ait kırınım deseni....	76
Şekil 4.35	a. CuL kompleksinden elde edilen iyi bir kaplamaya ait kırınım deseni.....	76
Şekil 4.35	b. NiL kompleksinden elde edilen kötü bir kaplamaya ait kırınım deseni...	77
Şekil 4.36	a. NiLCu(AcO) ₂ kompleksinden elde edilen iyi bir kaplamaya ait kırınım deseni.....	77
Şekil 4.36	b. NiLCu(AcO) ₂ kompleksinden elde edilen kötü bir kaplamaya ait kırınım deseni.....	77
Şekil 4.37	a. NiLZn(AcO) ₂ kompleksinden elde edilen iyi bir kaplamaya ait kırınım deseni.....	78
Şekil 4.37	b. NiLZn(AcO) ₂ kompleksinden elde edilen kötü bir kaplamaya ait kırınım deseni.....	78
Şekil 4.38	a. NiLCd(AcO) ₂ kompleksinden elde edilen iyi bir kaplamaya ait kırınım deseni.....	78
Şekil 4.38	b. NiLCd(AcO) ₂ kompleksinden elde edilen kötü bir kaplamaya ait kırınım deseni.....	79
Şekil 4.39	a. NiLCo(AcO) ₂ kompleksinden elde edilen iyi bir kaplamaya ait kırınım deseni.....	79
Şekil 4.39	b. NiLCo(AcO) ₂ kompleksinden elde edilen kötü bir kaplamaya ait kırınım deseni.....	79
Şekil 4.40	a. CuLCd(AcO) ₂ kompleksinden elde edilen iyi bir kaplamaya ait kırınım deseni.....	80

Şekil 4.40	b. CuLCd(AcO) ₂ kompleksinden elde edilen kötü bir kaplamaya ait kırınım deseni.....	80
Şekil 4.41	a. NiLZnCl ₂ kompleksinden elde edilen iyi bir kaplamaya ait kırınım deseni.....	80
Şekil 4.41	b. NiLZnCl ₂ kompleksinden elde edilen kötü bir kaplamaya ait kırınım deseni.....	81
Şekil 4.42	a. CuLZnCl ₂ kompleksinden elde edilen iyi bir kaplamaya ait kırınım deseni.....	81
Şekil 4.42	b. CuLZnCl ₂ kompleksinden elde edilen kötü bir kaplamaya ait kırınım deseni.....	81
Şekil 4.43	a. CuLCdI ₂ kompleksinden elde edilen iyi bir kaplamaya ait kırınım deseni.....	82
Şekil 4.43	b. CuLCdI ₂ kompleksinden elde edilen kötü bir kaplamaya ait kırınım deseni.....	82
Şekil 4.44	NiLCu(AcO) ₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın XRF spektrumu.....	83
Şekil 4.45	NiLZn(AcO) ₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın XRF spektrumu.....	83
Şekil 4.46	NiLCd(AcO) ₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın XRF spektrumu.....	83
Şekil 4.47	NiLCo(AcO) ₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın XRF spektrumu.....	84
Şekil 4.48	a., b. CuLCd(AcO) ₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın XRF spektrumu.....	84
Şekil 4.49	NiLZnCl ₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın XRF spektrumu.....	85
Şekil 4.50	CuLCdI ₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın XRF spektrumu.....	85
Şekil 4.51	CuLZnCl ₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın XRF spektrumu.....	85
Şekil 4.52	NiLCu(AcO) ₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın IC kromatogramı.....	86
Şekil 4.53	NiLZn(AcO) ₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın IC kromatogramı.....	86
Şekil 4.54	NiLCd(AcO) ₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın IC kromatogramı.....	87
Şekil 4.55	CuLCd(AcO) ₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın IC kromatogramı.....	87
Şekil 4.56	NiLCo(AcO) ₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın IC kromatogramı.....	87
Şekil 4.57	CuLZnCl ₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın IC kromatogramı.....	88
Şekil 4.58	NiLZnCl ₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın IC kromatogramı.....	88
Şekil 4.59	CuLCdI ₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın IC kromatogramı.....	88
Şekil 4.60	a., b. Kaplanmamış çelik elektrodun AFM görüntüsü.....	92
Şekil 4.61	a., b. CuCdI ₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın AFM görüntüsü.....	93
Şekil 4.62	a., b., c., d. NiLCd(AcO) ₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın AFM görüntüsü.....	95
Şekil 4.63	a., b., c., d. NiLCu(AcO) ₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın AFM görüntüsü.....	97
Şekil 4.64	a., b. NiLZnCl ₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın AFM görüntüsü.....	98
Şekil 4.65	CuLZnCl ₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın AFM görüntüsü.....	99
Şekil 4.66	Ni-Ni-Ni kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu Pt).....	109
Şekil 4.67	Cu-Cu-Cu kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu Pt).....	109

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	a., b. Elektrokimyada önemli olan bazı organik polar aprotik çözücüler. c. Elektrokimyada önemli olan bazı inorganik susuz çözücüler	21
Çizelge 3.1	Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri.....	59
Çizelge 4.1	NiLCu(AcO) ₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın XRF, AAS ve IC ile bulunan yüzde bileşimi, kütle ve mol oranları.....	89
Çizelge 4.2	NiLZn(AcO) ₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın XRF, AAS ve IC ile bulunan yüzde bileşimi, kütle ve mol oranları.....	89
Çizelge 4.3	NiLCo(AcO) ₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın XRF, AAS ve IC ile bulunan yüzde bileşimi, kütle ve mol oranları.....	89
Çizelge 4.4	NiLCd(AcO) ₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın XRF, AAS ve IC ile bulunan yüzde bileşimi, kütle ve mol oranları.....	90
Çizelge 4.5	CuLCd(AcO) ₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın XRF, AAS ve IC ile bulunan yüzde bileşimi, kütle ve mol oranları.....	90
Çizelge 4.6	NiLZnCl ₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın XRF, AAS ve IC ile bulunan yüzde bileşimi, kütle ve mol oranları.....	90
Çizelge 4.7	CuLZnCl ₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın XRF, AAS ve IC ile bulunan yüzde bileşimi, kütle ve mol oranları.....	90
Çizelge 4.8	CuLCdI ₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın XRF, AAS ve IC ile bulunan yüzde bileşimi, kütle ve mol oranları.....	91
Çizelge 4.9	ICDD kütüphanesinde bulunan bazı alaşımlara ait XRD desenleri.....	102
Çizelge 4.10	Nikel iyonu içeren farklı çok çekirdekli komplekslerle elde edilen sonuçların karşılaştırılması.....	105

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Amacı

Bilindiği gibi Schiff bazları yaklaşık 140 yıl önce keşfedilmiş organik bileşiklerdir. Başlangıçta renkli organik maddeler olarak tanımlanmış olan Schiff bazı bileşikleri, imin bağı denilen karbon-azot çifte bağı içerirler ($C=N$) ve bu maddeleri keşfeden H. Schiff adlı kişinin ismi ile anılırlar. Bu madde grubunun bilimsel alanda popülerlik kazanması, ünlü Alman kimyacı Paul Pfeifer'in 1932 yılında bu maddeleri ligand olarak kullanmaya başlamasıyla ortaya çıkmıştır (Pfeifer *et al.* 1933, Pfeifer *et al.* 1936, Pfeifer *et al.* 1940). Schiff bazları bu tarihten sonra koordinasyon kimyası alanında çok sık kullanılan madde gruplarından birisi olarak karşımıza çıkar ve yaklaşık 70 yıldır Schiff bazı metal iyonu kompleksleri çeşitli çalışma grupları tarafından devamlı üretilmektedir. Başlangıçta, sadece tek çekirdekli olarak hazırlanan bu kompleksler, 1970'li yılların başından günümüze kadar çok çekirdekli olarak da sentezlenmektedir (Barclay *et al.* 1965, Maggio *et al.* 1974, Butcher 1976, Fukuhara *et al.* 1990).

Schiff bazı metal iyonu komplekslerinden teknoloji alanında yararlanma yöntemlerinin araştırılması 1950'li yılların başına rastlar bu yıllarda Schiff bazları ve kompleksleri boyar madde olarak kullanılmaya başlanmış ve çok sayıda patent alınmıştır (Martell *et al.* 1958). Schiff bazları ve metal kompleksleri 1980'li yıllardan sonra tıp alanında görüntüleme materyali olarak, sıvı kristal olarak ve analitik kimyada analize yardımcı madde olarak kullanılmaktadır (Blower 1998, Reichert *et al.* 1999, Madhu Mohan *et al.* 1999, Hoshino *et al.* 2001, Song *et al.* 2005, Wang *et al.* 2005).

Dünyadaki bu gidişata paralel olarak, bölümümüzde yaklaşık 1951 yılından bugüne kadar Schiff bazları ile çalışan çalışma grupları mevcuttur. Bölümümüzde 1951'den günümüze kadar Schiff bazları ve kompleksleri üzerine 24 adet lisansüstü tez çalışması ve çok sayıda bilimsel yayın yapılmıştır (Yorulmaz 2005). Özellikle çalışma grubumuz tarafından yapılan çok sayıda çok çekirdekli Schiff bazı metal kompleksi literatürde yer almaktadır (Ercan *et al.* 1998, Ercan *et al.* 1998, Atakol *et al.* 1999a, Atakol *et al.* 1999b, Tatar *et al.* 1999, Kaynak *et al.* 1999, Atakol *et al.* 2000, Atakol *et al.* 2001, Ülkü *et al.* 2002, Atakol *et al.* 2003, Ercan *et al.* 2004, Kurtaran *et al.* 2005, Durmuş *et al.* 2006). Tez metninin deneysel kısmında, çok çekirdekli komplekslerin yapıları

detaylı olarak verilmektedir. Bunun yanı sıra Schiff bazları ve komplekslerinin elektrokimyasal yöntemlerle incelenmesi üzerine de literatürde çok sayıda paralel çalışma vardır (Kuder *et al.* 1975, Costamagna *et al.* 1992, Jöuger *et al.* 1997, Isse *et al.* 1997, Isse *et al.* 1997, Freire *et al.* 1998, Gómes *et al.* 2000, Mondal *et al.* 2001, Losada *et al.* 2001, Shamsipur *et al.* 2001, Fernandez *et al.* 2002, Zolezzi *et al.* 2002).

Elektrobiriktirme ile yüzeyi alaşım ile kaplamak uzun yıllardır çalışılan bir konudur. Özellikle, sulu ortamda metal tuzlarının çözülmesi ile oluşturulan çözeltilerden, ortama kompleksleştirici ilave edilerek elektroliz yoluyla, yüzeylerin alaşım ile kaplanması hakkında pek çok makaleye ulaşılabilir. Ancak, Schiff bazından hazırlanmış tek bir metal kompleksten yapılmış elektrobiriktirme çalışması yok denecek kadar azdır (Samide and Peters 1998), sadece bazı ince film polimer oluşturulması üzerine çalışmalar vardır (Dham and Peters 1994, Ding *et al.* 2002). Bu tez çalışmasına ilham veren araştırma, 1995 yılında, farklı çok çekirdekli Ni-Cu komplekslerinin elektrolizlerini içermektedir (Dubé *et al.* 1995).

Grubumuzun çalışmalarında çok sayıda farklı çok çekirdekli kompleksler hazırlanmış ve literatürde yayınlanmıştır. Bu tez çalışması, hazırlanan bu komplekslerden elektrobiriktirme yöntemi ile elektrot yüzeylerinde alaşım birikebileceği amacıyla yapılmıştır. Çalışmada kullandığımız metal komplekslerinin hepsinde aynı ONNO tipinde Schiff bazı ligandı kullanılmış olup bu Schiff bazı Bis-N-N'(salisiliden)-1,3-propandiamindir. Tek Schiff bazı ile ilgili çalışmalarımızdaki amaç komplekslerin dönüşümlü voltametri ile incelenmesinde, ligandan kaynaklanan belirsizlikleri en aza indirmektir.

Bu tezde çalışma elektrodu olarak düşük karbonlu yumuşak çelik elektrot kullanılmıştır. Bu elektrodun seçilmesinin amacı, çalışmanın, teknolojik olarak da değer kazanmasını sağlamaktır. Aksi takdirde, platin yüzeyine alaşım kaplamanın teknoloji açısından bir anlamı yoktur.

1.2 Çalışmanın Önemi

Malzeme bilimi, oluşturulan materyallerin yapısal özellikleri ve bu materyalleri elde etme yöntemleri arasındaki ilişkiyi incelemektedir. Bu nedenle alaşım oluşturmada

kullanılan elektrobiriktirme yöntemi, malzeme biliminin çalışma konularından birisi haline gelmiştir. Bu yöntemle, çok değişik yapıda ve bileşimde metal ve metal alaşımları biriktirilebilmektedir. Elektrobiriktirme sırasında yöntemde yapılacak küçük değişikliklerle (örneğin çeşitli katkı maddelerinin veya kompleksleştiricilerin eklenmesi) hazırlanan malzemenin mikroyapılarında ve bileşimlerinde değişiklikler yapmak mümkün olmaktadır.

Buhar fazı kullanan teknolojilere göre elektrobiriktirme, alet fabrikasyonu için birçok avantaj sağlamaktadır. Öncelikle, elektrokimyasal prosesler nispeten ucuz olup bunun yanında metallerin gerekli olan bölgelerde biriktirilebilmesi konusunda yüksek seçiciliğe sahiptir. Elektrokimyasal biriktirme, fiziksel buhar biriktirmeye (PVD, physical vapor deposition) nazaran metal oranları, yüzeyde istenilen hassaslıkta biriktirilebilmektedir. Elektronik sanayinde bu yöntem kullanılarak çipler, çip modülleri ve devre kartları kaplanmaktadır. Bu sayede mekaniksel ve kimyasal etkilere karşı koruma sağlanmış olur. Modern bilgisayarların hafıza kartlarında, transistor devrelerinin üst kısımlarına bağlı olan çok basamaklı çip modülleri bulunmaktadır. Bu modüller elektrik sinyalinin iletilmesini sağlar. IBM, 1997 yılında, daha önce buhar biriktirme ile yapılan alüminyum kaplama yerine, bu modüllerin elektrokimyasal olarak bakır ile kaplanacağını belirtmiştir. Bakır, alüminyuma göre daha yüksek iletkenliğe sahip olup, yüksek akım yoğunluklarında elektrik göçü nedeniyle ortaya çıkan bozulmalara karşı yüksek direnç göstermektedir. Bu çiplerin bağlantıları, elektrokimyasal yolla üretilen kurşun-kalay alaşımları ile yapılmaktadır.

Daha önce kullanılan PVD teknolojisine nazaran elektrokaplama sadece ekonomik olarak avantaj sağlamakla kalmayıp aynı zamanda çevreyle dost olan bir teknoloji olmuştur. Bunun sebebi, PVD’de püskürtme ile gelişmiş güzel yapılan kaplama, reaktör duvarlarında da metallerin birikmesine yol açmaktadır. Halbuki elektrokaplama tekniğinde, metaller sadece istenilen bölgede biriktirilebildiğinden, temizlik ve atık maddelerin bertarafı en az düzeye inmektedir.

1.3 Çalışmanın Hipotezi

Çalışmanın amacında da belirtildiği gibi, bu tez çalışmasında ana gaye elektrobiriktirme ile çelik yüzeyinde alaşım oluşturabilmektir. Çalışma, farklı metal iyonları içeren

komplekslerin tek bir potansiyelde aynı anda indirgenerek alaşım oluşturabilecekleri düşüncesiyle planlanmıştır. Çalışılan çok çekirdekli kompleksler iki veya üç birimin μ -köprüleri ile birleştirilmesinden oluşan M_1-M_2 veya $M_1-M_2-M_1$ çekirdek yapısına sahiptir. Herhangi bir katodik potansiyelde elektroliz yapılması sonucunda m_1 veya m_2 metal iyonun bağlı olduğu birimin indirgenip metalin çökmesiyle kompleks yapı bozulur. Ancak burada uygulanan potansiyel hem M_1 hem de M_2 birimlerini indirgeyebilecek değerde bir potansiyel ise bu metaller aynı anda indirgenerek elektrot yüzeyinde alaşım oluşturabilirler. Çalışmanın dayandığı temel bu düşüncedir.

Şüphesiz ki alaşım oluşturacak metallerin alaşımdaki miktarları mekanizmaya ve elektron transferinin şekline bağlıdır. Bu çalışmada mekanizma üzerinde çalışılmamış, sadece elektrot yüzeyinde birikmiş olan maddenin alaşım olup olmadığı, çeşitli yöntemlerle kanıtlanmaya çalışılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Elektrobiriktirme Tarihi

Elektrobiriktirme veya elektrokaplama, bir malzeme (her zaman olmamakla birlikte genellikle bir metal) yüzeyine elektroliz yoluyla ince bir (metal) tabakanın biriktirilmesi işlemine verilen addır. Bu işlemin amacı, yüzeyin görünüşünü ve/veya korozyon direnci gibi özelliklerini değiştirmek ya da geliştirmektir. Örnek olarak, aletlerin veya mücevherlerin altın, gümüş gibi metallerle ya da otomobil parçalarının kromla kaplanması verilebilir.

Elektrokaplama yönteminin tarihi 1800'lü yıllara dayanmaktadır. Bir üniversite profesörü olan İtalyan kimyager Luigi Brugnatelli altın kaplama yaparak elektrobiriktirme yöntemini uygulayan ilk kişi olmuştur. Volta pilini icat eden Alessandro Volta'nın arkadaşı olan Luigi Brugnatelli, volta elektriğini kullanarak çeşitli metal çözeltileri ile deneyler yapmıştır. Sonuçta, 1805 yılında, gümüş metallerinin üzerine altın tabakası kaplamayı başarmıştır. Luigi Brugnatelli'nin icatları Fransız Bilimler Akademisi tarafından basılmış ancak takip eden 30 yıl boyunca endüstride kullanılmamıştır. 1933 yılında Michael Faraday ilk defa iyon, elektrolit ve elektrot kavramlarını ortaya atarak kendi adıyla anılan elektroliz yasalarını bulmuş ve elektrobiriktirmenin matematiksel temellerini ortaya çıkarmıştır. İngiltere ve Rusya'daki kimyagerler 1839 yılında, Brugnatelli'nin yöntemine benzer bir proses geliştirerek, baskı makine kalıplarını bakır ile kaplamışlardır. Hemen arkasından, John Wright, potasyum siyanatın altın ve gümüş kaplamalar için uygun elektrolit olduğunu bulmuştur. Wright'ın ortakları George Elkington ve Henry Elkington, 1840 yılında, elektrokaplama alanında ilk patenti almışlar ve İngiltere Birmingham'da elektrokaplama endüstrisini kurmuşlardır. Bu endüstri daha sonra tüm dünyaya yayılmıştır.

Elektrokimyanın gelişmesiyle elektrokaplama ile olan ilişkisi daha net anlaşılmış ve böylece 1850'li yıllarda ticari olarak yapılan nikel, çinko, kalay ve pirinç kaplamalar oldukça gelişmiştir.

1800'lü yılların sonlarında elektrik jeneratörlerinin gelişmesi, kaplama endüstrisinde büyük bir ilerleme sağlamıştır. Bu jeneratörler vasıtasıyla yüksek akımlar elde edilmiş,

böylece metal makine parçaları, madeni eşyalar ve otomotiv parçaları kaplanarak hem daha iyi bir görünüşe sahip olmuşlar hem de korozyona karşı daha dirençli duruma gelmişlerdir. İki dünya savaşıyla beraber büyüyen havacılık endüstrisi, krom-nikel kaplama, bronz alaşımı kaplama gibi prosesleri içeren teknolojinin gelişmesine hız kazandırmıştır.

Günümüzde elektrokaplama çok çeşitli endüstrilerde işlevsel ve/veya dekoratif amaçlı kullanılmaktadır. Örneğin, altın, platin, gümüş, radyum ve bu metallerin alaşımları dekoratif amaçlı olarak saat ve takı endüstrisinde yer almaktadır. Aynı zamanda altın ve altın alaşımları korozyondan korunmak ve elektrik kontaklarının oksitlenmesini önlemek amacıyla kullanılmaktadır. Bunun yanında otomotiv sanayi elektrokaplamanın en büyük kullanıcılarından bir tanesidir. Bu sanayide, korozyona karşı korumak için motor panellerindeki çelik, çinko ve çinko alaşımları ile kaplanır.

Elektrokaplama endüstrisinde kullanılan ağır metaller ve kimyasallar, çevre açısından bir tehdit unsuru olduğundan, bu yöntemi kullanan sanayilerde arıtma için yatırılan para oldukça fazla olmaktadır. Aynı zamanda çevre baskıları, kullanılan maddelerin ve teknolojinin çevreyle dost ve insan hayatını tehlikeye sokmayacak şekilde olmasını gerektirmektedir. Örneğin, korozyona karşı koruma amaçlı yapılan kadmiyum kaplamaların yerine başka metaller veya alaşımlar kullanılmaktadır. Aynı zamanda insan teniyle temas halinde olan mücevher ve saatlerdeki nikel kaplamalar bazı insanlarda alerjik reaksiyonlara neden olmaktadır (Landolt 2002).

2.2 Elektrobiriktirme Sistemleri

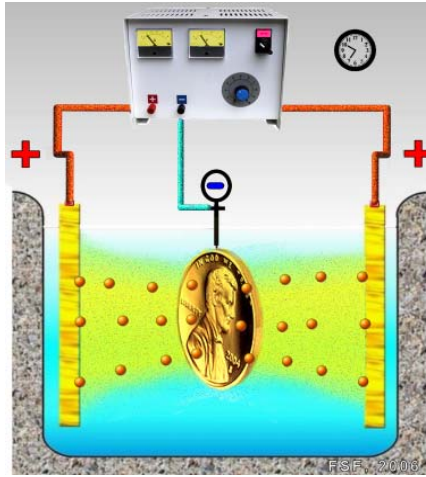
Elektrobiriktirme yada diğer ismiyle elektrokaplama, elektrot yüzeyinde katı bir malzemenin birikmesiyle sonuçlanan özel bir elektroliz işlemi olarak tanımlanabilir. Bu işlem;

- i) dışarıdan bir elektrik akımı uygulandığında çözeltideki yüklü türlerin (özellikle pozitif yüklü katyonların) difüzyon ile yönelmesi
- ii) bu yüklü taneciklerin elektrot yüzeyinde indirgenip birikmesini

içermektedir. Genel olarak elektrokimyasal biriktirme işlemi, metaller, alaşımlar, yarı

iletkenler ve iletken polimerler gibi elektriksel iletkenlik gösteren malzemelerin biriktirilmesi için kullanılan bir yöntemdir. Çünkü elektrot yüzeyinde meydana gelen ilk birikmenin ardından elektrot ile çözelti arasındaki temas, kaplama tarafından kesilir. Birikme işleminin devam edebilmesi için kaplamanın elektrik akımını geçiren iletken bir madde özelliğini taşıması gerekir.

Elektrobiriktirme elektrolit veya kaplama banyosu adı verilen bir çözeltide gerçekleştirilir. Bu elektrolit, içinde yüzeye kaplanacak maddenin çözünmüş olduğu çoğunlukla bir iyonik çözeltidir. Aynı zamanda, daha düzgün ve parlak bir kaplama elde etmek için, bu çözeltiye bir takım katkı maddeleri ilave edilir. Kaplanacak olan malzeme, çözeltiye daldırılır ve katot görevi görecek şekilde güç kaynağına bağlanır. Elektrik devresini tamamlamak amacıyla, elektrolite bir de anot bağlanır. Güç kaynağı, kaplama için gerekli olan akımı sağlar. Çözeltideki pozitif yüklü metal iyonları, negatif yüklü katoda doğru hareket eder ve burada indirgenerek metalik hale geçerek malzemenin yüzeyini kaplar. Şekil 2.1'de, paranın altın ile kaplanmasına ait bir elektroliz hücresi görülmektedir.



Şekil 2.1 Altın kaplama işlemine ait bir elektroliz hücresi

Yüzeyde biriken maddenin kalınlığı, kaplamanın sürekliliğine bağlıdır. Diğer bir deyişle, kaplama işlemi ne kadar uzun tutulursa, yüzeyde biriken madde o kadar kalın olacaktır. Genel olarak kaplama kalınlığı 0,1 ile 30 mikron arasında değişmektedir. Kaplanacak olan malzemenin geometrik şekli ve dış hatları kaplamanın kalınlığını etkilemektedir. Örneğin, malzemenin keskin ve dışa dönük bölgeleri, girintili bölgelere

göre daha yoğun akıma maruz kalacağından, başka bir ifade ile, akım malzemenin her bölgesine eşit miktarda dağılmayacağından dolayı bu tür malzemeler muntazam olarak kaplanamamaktadır. Bu malzemeler, “electroless plating” adı verilen bir yöntemle (dış kaynaklı bir akım olmadan kaplama) daha düzgün bir şekilde kaplanabilir.

Bir malzemenin üzerine elektrifikasyon yöntemi ile metal kaplanması voltametrik metotla da gerçekleştirilebilir. Voltametrik çalışmalarda sisteme dışarıdan bir potansiyel uygulandığında, sistemin akım cevabı ölçülür. Ancak çözelti direncinden dolayı uygulanan potansiyelde düşme meydana gelmekte ve bu düşüş, akım arttıkça ihmal edilemez bir seviyeye ulaşmaktadır. Bundan dolayı, voltametrik çalışmalarda, gerilimi kontrol etmek için bir potansiyostat ve üçlü elektrot sistemleri kullanılmaktadır. Bu elektrotlar referans elektrot, çalışma elektrodu ve karşıt elektrottur. Karşıt elektrot genellikle inert bir maddeden yapılmış olup çözeltide elektrik iletimini sağlamakta, böylece deney süresince potansiyel sabit bir değerde kalmaktadır. Bu sayede çalışma elektrodu, elektroliz boyunca istenilen sabit potansiyelde, metal ile kaplanmaktadır. Voltametri ve üçlü elektrot sistemi Bölüm 2.5.1’de daha ayrıntılı olarak incelenecektir.

Kaplama çözeltisinde iki veya daha fazla farklı metal iyonları bulunabilir. Bu türlerin indirgenme potansiyelleri birbirinden farklı olacağından, istenilen metalin indirgenme potansiyeli uygulanarak, yüzey yalnızca o metalle kaplanabilir. Yüzey, çözeltide bulunan iki türle de kaplanmak isteniyorsa, her iki türe ait indirgenme potansiyelinden daha negatif bir potansiyel uygulanır ve malzemenin yüzeyinde bir alaşım meydana gelir. Ancak bu işlem için kompleksleştirici ligandlar kullanılarak metallerin indirgenme potansiyelleri birbirine yaklaştırılır. Elektrokimyasal biriktirme ile alaşım oluşturulması Bölüm 2.3.2’de daha ayrıntılı olarak incelenecektir.

2.3 Alaşımların Elektrobiriktirilmesi

2.3.1 Alaşım nedir?

Webster’ın "Yeni Uluslararası Sözlük" ünde yapılan tanıma göre "Alaşım, iki veya daha çok metalin, genellikle eritildiğinde, birbiri içinde çözünmesi ve kaynaşması ile oluşan maddelerdir. Alaşımlar, bir metal ve bir ametalin (örneğin çelik; demir-karbon alaşımı) birleşmesinden de oluşur. Kurşun-çinko, nikel-gümüş gibi bazı metal bileşimleri alaşım

olarak tanımlanamaz çünkü bu metaller birbiri içinde çözünmez...". Bu tanım, çok dar bir bakış açısına sahip olup tatmin edici değildir. Çünkü, bu tanıma göre, bir alaşım oluşturmak için erimiş metallerin birbiri içinde çözünmesi gerekir. Bu durumda da birbiri içinde çözünmeyen bir çok metal bileşimi "alaşım" tanımının dışında kalmaktadır. Halbuki, bu tür metal kombinasyonları, toz metalürji metotlarıyla kolaylıkla hazırlanabilmekte ve alaşım olarak sayılmaktadır. "Metallerin Elkitabı" ında bulunan başka bir tanımda, alaşım "Metalik özelliklere sahip ve en az biri metal olmak üzere iki veya daha fazla kimyasal elementten oluşan maddeler" olarak tanımlanmıştır. Bu açıklama biraz daha geniş bir tanımlama olup, alaşım olarak belirtilen karışımların nasıl meydana geldiği konusunda herhangi bir ayırım yapmamıştır. Pratikte, bir maddeyi alaşım olarak düşünebilmemiz için yapısında gözle görülebilecek herhangi bir farklılık olmaması gerekir. Örneğin, kurşun-bakır karışımında, kurşun içindeki bakır tanecikleri mikroskobik boyutta olup yeteri kadar homojen dağılım göstermişse yani, taneciklerin ne bakır ne de kurşun olduğu ayırt edilemiyorsa, bu ürün, alaşım olarak düşünülebilir. Bu şekildeki alaşımın öğeleri ancak mikroskop altında görülebilir. Bununla birlikte aynı durum termal olarak hazırlanmış iki fazlı alaşımlar içinde geçerlidir. Bu tür alaşımlarda ikinci faz mikroskop altında görülebilir.

Alaşımlar homojen veya heterojen olabilir. Aşağıda alaşımların sınıflandırılması verilmiştir (Brenner 1963);

- i) Homojen alaşımlar (tek fazlı)
 - a) katı çözeltiler
 - b) intermetalik bileşikler
- ii) Heterojen alaşımlar (iki fazlı)
 - a) katı çözeltiler
 - b) intermetalik bileşikler
 - c) hemen hemen alaşım oluşturmamış elementler

2.3.2 Elektrobiriktirme ile hazırlanmış alaşımlar

Bu tür alaşımlar, iki veya daha fazla metalin tuzlarını içeren bir çözeltilerden, yeteri kadar yüksek akım yoğunluğunda elektroliz yapılması sonucunda, metallerin, katotta

birikmesiyle hazırlanır.

Elektrobiriktirme ile hazırlanmış alaşımlar, genellikle, kendilerini oluşturan metallere göre daha sağlam, daha sert, daha düzgün ve parlak ve de beklide korozyona karşı daha dayanıklı olmaktadır. Bunun yanında tanecikler çok küçük olduğundan ancak mikroskop altında görülebilirler ve büyüklükleri X-ışınları vasıtasıyla ölçülebilir. Bu özellikler, bu tür alaşımların kullanımını büyük ölçüde genişletmiştir. Elektronik, makine, otomotiv ve uzay sanayindeki gelişmeler, alaşımların elektrokimyasal olarak biriktirilmesi alanında yapılan çalışmalara hız kazandırmıştır (Gómez *et al.* 2006). Bu sistemlerde kullanılan alaşımlara örnek olarak Fe-Ni, Ni-W, Ni-Mo, Pb-Sn, Cu-Ni, Fe-Zn vb. verilebilir. Bu tür alaşımların korozyona karşı koruma ve dekoratif amaçlı kullanımlarının yanında bazı proseslerde katalizör olarak da kullanılmaktadır.

Elektrokimyasal biriktirme metodu ile alaşım oluşturulmasında altı tane ilke mevcuttur;

- i) elektroliz çözeltisinde iki metalin miktarının oranı (M_1/M_2) sürekli sabit tutulursa (örneğin, çözeltiye metal tuzları eklenebilir), biriken maddedeki metal oranı da M_1/M_2 değerine yaklaşır ve eninde sonunda bu değeri alır.
- ii) Elektroliz çözeltisindeki metallerden herhangi bir tanesinin (oranın) artışı, biriken madde içindeki yüzdesinin (oranın) artmasına neden olur.
- iii) İki metalin konsantrasyonlarının oranı, katot-çözelti arayüzeyinde, çözeltiye oranla daha küçüktür. Bu durum difüzyon teorisi ile açıklanır.
- iv) İki metalin varlığında, bu metallerin iyon konsantrasyonlarının, katot-çözelti arayüzeyinde, dengeye ulaşma eğilimi vardır. Bu eğilim sonucunda iki metal arasındaki potansiyel sıfır olur.
- v) Kaplama şartlarında meydana getirilecek değişiklikler, birikecek metallerin potansiyellerini birbirine yaklaştırır. Bu durumda metallerin indirgenme potansiyelleri birbirine yaklaşırken daha zor indirgenen metalin birikmiş olan alaşım içindeki oranı artar.
- vi) Akım yoğunluğunun artması, daha zor indirgenen metalin alaşım içindeki miktarını artırmaktadır.

Brenner'e göre elektrobiriktirme ile elde edilmiş alaşımlar, beş grupta sınıflandırılır (Brenner 1963, Popov 2002);

- a) Düzenli birikme
- b) Düzensiz birikme
- c) Denge birikme
- d) Anormal birikme
- e) Etkinleştirilmiş birikme

a) Düzenli birikme

Bu tip sistemler, birikmenin difüzyon kontrollü olduğu kaplamalardır. Biriken maddenin bileşimi, katot difüzyon tabakasındaki metal iyonunun konsantrasyonu ile değişir. Daha kolay indirgenebilen metalin alaşımdaki yüzdesi, çözeltideki toplam metal konsantrasyonundaki artışla, akım yoğunluğundaki azalmayla, çözelti sıcaklığının yükselmesiyle ve çözeltilerin karıştırılması ile artar.

Düzenli kaplama, genellikle, serbest metal iyonlarının bulunduğu çözeltilerde daha sık görülmektedir. Ancak iyonların kompleks halinde bulunduğu çözeltilerde de meydana gelebilir. Statik potansiyelleri birbirinden uzak olan ve katı çözelti oluşturmayan metalleri içeren sistemlerde bu tip kaplama cereyan eder. Örnek olarak, Bi-Cu, Mn-Ni, Cd-Zn ve Ag-Cu alaşımlarının birikmesi verilebilir.

b) Düzensiz birikme

Bu tip kaplamalar difüzyon kontrollü olmayıp, metallerin potansiyellerindeki değişiklikler tarafından kontrol edilen sistemlerdir. Düzensiz kaplama, kompleks iyonları içeren çözeltide meydana gelir. Kompleksleştiricinin konsantrasyonu, metallerin statik potansiyellerine belirgin şekilde etki eder. Aynı zamanda bu tip kaplama, statik potansiyelleri birbirine yakın ve katı çözelti oluşturabilen metalleri içeren sistemlerde meydana gelir. Örnek olarak, Cd-Cu, Cu-Zn ve Sn-Zn alaşımlarının birikmesi verilebilir.

c) Denge birikme

Bu tip kaplama, kaplanacak olan iki metalin kimyasal olarak dengede bulunduğu sistemlerdir. Bu kaplama türünde, birikmiş maddedeki metal oranları, çözeltideki oranlarıyla aynıdır. Halbuki düzenli ve düzensiz sistemlerde, bir metalin diğerine

alaşımdaki oranı, metallerin çözeltilerdeki oranından çok daha büyüktür. Dolayısıyla denge kaplama "normal birikme" şeklinde tanımlanabilirken, düzenli ve düzensiz birikme "tercihli birikme" adını alır. Bu durumu formülle açıklanmaya çalışılırsa;

M : daha kolay indirgenebilen metalin alaşımdaki miktarı

L : daha zor indirgenebilen metalin alaşımdaki miktarı

C_M : daha kolay indirgenebilen metalin çözeltilerdeki miktarı

C_L : daha zor indirgenebilen metalin çözeltilerdeki miktarı

$M_1/M_2 > C_M/C_L$ tercihli birikme (düzenli ve düzensiz kaplama)

$M_1/M_2 = C_M/C_L$ normal birikme (denge kaplama)

Denge birikme sistemlerine çok az rastlanmaktadır. Örnek olarak, asidik çözeltilerden hazırlanan Cu-Bi ve Pb-Sn alaşımlarının biriktirilmesi verilebilir.

d) Anormal birikme

Bu tip kaplamada, daha zor indirgenebilen metal daha çok birikir. Bu durum ancak çok özel çözeltiler konsantrasyonu ve deney şartlarında meydana gelir. Aksi takdirde birikme, yukarıda bahsedilen üç sistemden biri ile gerçekleşir.

Anormal kaplama, metallerin, serbest iyon veya kompleks iyon içeren çözeltilerinin her ikisinde de meydana gelebilir.

Anormal kaplama çok az görülen bir kaplama türüdür. En sık olarak, demir grubu metallerinin (demir, kobalt, nikel) oluşturduğu alaşımların biriktirilmesi sırasında karşılaşılır. Örnek olarak, Co-Ni, Fe-Zn ve Ni-Zn alaşımlarının biriktirilmesi verilebilir.

e) Etkinleştirilmiş birikme

Bu birikmeye, molibden, tungsten ve germanyum gibi normalde tek başına birikemeyen metallerin kaplanması sırasında rastlanır. Bu metaller, demir grubu metalleri ile birlikte kolaylıkla biriktirilebilir. Bu sistemlerde, diğer tipteki kaplamalarla karşılaştırıldığında, önceden tahmin edilemeyen etkiler söz konusu olduğundan, alaşım bileşimine bakıldığında, alaşımı oluşturan metallerin hangisinin daha çok biriktiği konusunda

herhangi bir tercih durumunun olmadığı görülmektedir.

Yukarıda anlatılan ilk üç sistem (düzenli, düzensiz, denge birikme) normal birikme olarak tanımlanabilir. Normal birikme sistemlerinde, alaşımdaki metallerin oranı, çözeltilerdeki metal iyonlarının denge potansiyellerine bağlıdır. Denge birikme sistemi aslında gerçek normal birikme iken, düzenli ve düzensiz birikmede daha pozitif metal tercihen birikir.

Anormal ve etkinleştirilmiş birikme olağandışı elektrobirikme olarak tanımlanabilir. Yukarıda belirtildiği gibi, anormal kaplamada daha zor indirgenebilen tür daha fazla birikmektedir. Başlarda bu durumun, elektrobiriktirme sırasında eşzamanlı ortaya çıkan hidrojen oluşumundan kaynaklandığı düşünülmüştür. Birikme sırasında katot yüzeyinde kabarcıklar halinde açığa çıkan bu hidrojen, alaşımda hidrat fazları oluşturabilir. Bu fazların termal olarak uzaklaştırılması, kristal örgünün deformasyonuna ve alaşımın özelliklerinin değişmesine neden olur (Tsai *et al.* 2002).

2.3.3 Alaşım biriktirilmesinde etkili olan faktörler

i) statik elektrot potansiyeli

Statik elektrot potansiyeli, elektrot ve elektrolit arasından herhangi bir akımın geçmediği durumundaki elektrot potansiyelidir. Kaynaklarda bulunan standart elektrot potansiyelleri, metal iyonlarının statik potansiyelleri olup en basit iyon durumunda yani metal iyonlarının kendisine ait potansiyellerdir. Dolayısıyla da metalin birikebildiği en pozitif potansiyellerdir. Ancak birikme sırasında polarizasyon nedeniyle birikme potansiyeli standart potansiyellerden daha negatif olur.

Statik potansiyel değerleri, metallerin, klorür veya sülfat tuzlarını içeren asidik çözeltilerden elde edilir. Bunun yanında bazik çözeltilerde ve metal iyonunun kompleks formunda bulunduğu çözeltilerde statik potansiyeller daha negatiftir.

Metallerin statik potansiyel değerleri alaşım birikmede dikkate alınır. Genellikle statik potansiyel değerleri birbirine yakın olan metaller, potansiyel değerleri birbirinden uzak olanlara nazaran alaşım şeklinde daha kolay birikir. Örneğin, Pb-Sn, Ni-Sn, Cu-Bi, Ni-Co metal çiftleri, metallerin statik potansiyelleri arasında 0,1 volttan daha az fark

olduğundan, kolaylıkla alaşım şeklinde birikebilir. Diğer yandan potansiyelleri arasında yaklaşık 1,5 volt fark bulunan gümüş ve çinko metalleri kolaylıkla alaşım oluşturmazlar. Ancak istisnalar da mevcuttur. Örneğin, potansiyelleri arasında yaklaşık 0,5 volt fark bulunmasına rağmen çinko ve nikel alaşım oluşturabilirken, potansiyelleri birbirine çok yakın olan paladyum ve gümüş kolaylıkla alaşım meydana getiremezler. Bu durum, alaşım birikmesinde sadece elektrot potansiyellerinin göz önüne alınmasının tek başına yeterli olmadığını hatta bazen yanıltıcı olabileceğini göstermektedir. Çünkü metal çiftlerine bağlı olarak daha birçok özel durum mevcuttur.

ii) dinamik elektrot potansiyeli

Dinamik elektrot potansiyeli, elektrot ve elektrolit arasından belirli bir akımın geçmesi durumundaki elektrot potansiyelidir.

Alaşım oluşturulmasında metallerin biriktiği potansiyel yani dinamik potansiyel, statik potansiyelden çok daha önemlidir. Metal birikmesinde polarizasyondan dolayı dinamik potansiyel statik potansiyele göre daima daha negatif olur. Eğer, daha kolay indirgenebilen metalin birikme polarizasyonu fazla olursa, bu metalin dinamik potansiyeli, daha zor indirgenebilen metalin dinamik potansiyeline yaklaşacağından metallerin beraber birikmesi daha olası olacaktır.

İki metalin dinamik potansiyelleri; akım yoğunluğunu artırarak, metallerin kompleks iyonlar halinde bulunduğu çözeltiler kullanılarak ve çözeltiye ilave ajan ekleyerek birbirine yaklaştırılabilir. Bu etkiler daha sonraki bölümlerde tartışılacaktır.

iii) kaplama çözeltisinin doyurulması

Alaşımın bileşimi çözeltideki metal konsantrasyonu ile çeşitlilik gösterdiğinden kaplama çözeltisinin doyurulması önemli bir faktördür.

Çözeltiye metal tuzlarının eklenmesi veya çözülebilen anot kullanılmasıyla çözeltilerin doyurulması sağlanabilir. Ancak bu işlem, metal tuzlarının eklenmesiyle yapılırsa alaşımın sabit bir bileşimde olmasını sağlamak için tuzların uygun bir oranda eklenmesi gerekmektedir. Daha açık bir ifade ile, metal tuzları, birikme sırasında, çözeltiden uzaklaşan miktarla aynı oranda ilave edilmelidir (Bölüm 2.3.2, 1. ilke).

iv) kaplama çözeltilisine kompleksleştirici ilave edilmesi

Kaplama çözeltilisine kompleksleştirici bir madde ilave edilmesi, genel olarak, daha kolay indirgenebilen metalin birikme potansiyelini düşürür. Bu durumda kaplanacak iki metalin potansiyelleri birbirine yaklaşır. Kompleksleştiricinin konsantrasyonu arttıkça potansiyeldeki kaymada artacağından, alaşımdaki yüzdesi diğerine nazaran daha fazla olan türün oranı düşer. Çünkü kompleksleştirici etkisiyle potansiyeli daha negatif değerlere kayacağından daha zor indirgenecektir. Tabii bu durum alaşım kaplama sisteminin tipine bağlıdır.

Ancak burada belirtilmelidir ki; çözeltiliye tek bir kompleksleştirici ilave edilmesiyle alaşımı oluşturan her iki metal de aynı madde ile kompleks vereceğinden, metallerin her ikisinin de potansiyeli düşecektir ve her zaman birinin potansiyelinin diğerinden daha fazla kayacağı söylenemez. Dolayısıyla ortama iki ayrı kompleksleştirici ilave edilerek metallerin farklı kompleks iyonlar oluşturması sağlanır. Böylece her bir metalin potansiyeli kendi kompleksleştiricisinin konsantrasyonundan etkilenir. Örnek olarak, düzenli kaplama sistemi ile gerçekleştirilen, potasyum siyanür içeren çözeltiden indiyum-gümüş alaşımı biriktirilmesi verilebilir. Burada gümüş, siyanür kompleksi verirken, indiyum dektroz ve kostik soda ile kompleks haline getirilmiştir. Sonuçta çözeltide serbest siyanür konsantrasyonu arttıkça alaşımdaki gümüş yüzdesinin düştüğü tespit edilmiştir.

v) pH etkisi

Alaşım bileşimine pH'nın etkisi spesifik olup çoğu zaman bileşimi ne yönde değiştireceği tam olarak bilinmemektedir. Bazen, pH, alaşım bileşiminde oldukça etkili olurken bazen de bileşimi etkilemez. Basit metal iyonları pH değişimlerine çok az duyarlı iken komplekslerin yapısı ve kararlılığı, hem asidik hem de bazik çözeltilerde, pH'nın bir fonksiyonudur. Örneğin stannat, çinkat ve aminler bazik çözeltilerde kararlı olup ortam asitlendirildiğinde yapıları bozular. Sonuç olarak basit metal iyonlarını içeren çözeltiden biriktirilen alaşımların bileşimleri pH değişimlerinden oldukça az etkilenirken, kompleks iyonları içeren çözeltilerden oluşturulan alaşımların bileşimleri pH'ya duyarlıdır. pH değiştikçe form değiştiren iyonun birikme potansiyeli de değişeceğinden, metalin, alaşım içindeki miktarı da değişecektir.

vi) çözeltiliye ilave ajan eklenmesi

Çözeltiliye çok az miktarlarda ilave edilen ajan, jelatin, protein gibi yüksek molekül ağırlıklı organik maddeler olabilecekleri gibi inorganik veya bilinen bir kimyasal yapıya sahip olmayan herhangi bir madde de olabilir. Alaşım biriktirilmesi bazı durumlarda çözeltiliye ilave bir ajan eklenmesi ile mümkün olabilmektedir. Ajan ilavesi ile metallerin birikme potansiyelleri birbirine yaklaştığından metaller alaşım şeklinde birikebilir. Bunun yanında ajanın konsantrasyonu, kompleksleştirici ilavesi etkisine benzer şekilde, alaşımın bileşimini de değiştirmektedir. Bu olayı bir örnek ile açıklamak gerekirse; bakır ve kurşun içeren çözeltiliden bakır-kurşun alaşımını biriktirilmesi sırasında ortama jelatin ilave edilmesiyle bakırın polarizasyonun arttığı yani indirgenme potansiyelinin düştüğü, bunun yanında kurşunun indirgenme potansiyelinin pratik olarak değişmediği görülmüştür.

vii) çözeltiliye farklı bir tuz ilave edilmesi

Çözeltiliye, metalle kompleks oluşturmayan veya ilave ajan etkisi göstermeyen farklı bir tuz eklenmesinin alaşım bileşimine ve özelliklerine direkt olarak bir etkisi yoktur. Bu tuzlar, genellikle, çözeltiliye iletkenliği artırmak için ilave edilir. Bu yargıya ters olarak çok az örnek görülebilir. Örneğin, demir ve nikelin siyanür çözeltilisinden alaşım biriktirilmesinde çözeltiliye potasyum klorür ilave edilmesi, demirin birikmesini engellediği tespit edilmiştir.

viii) akım yoğunluğunun etkisi

Akım yoğunluğu, alaşım biriktirilmesinde en önemli faktörlerden bir tanesidir. Akım yoğunluğunun alaşım bileşimine etkisi iki noktada incelenebilir; difüzyon kontrolü ve katot potansiyeli. Akım yoğunluğundaki artış, katot potansiyelini daha negatif değerlere kaydırıldığından kaplama koşulları daha zor indirgenebilen metalin birikmesi yönünde gelişir. Dolayısıyla daha zor indirgenen metalin alaşım içindeki miktarı artar. Difüzyon teorisine göre, bir metalin birikme oranının üst limiti vardır ve bu limit, metal iyonlarının difüzyon tabasına hareketi ile belirlenebilir. Kolay indirgenebilen metalin birikme oranı, bu metalin üst limitine çok yakındır yani difüzyonla yeteri kadar madde taşınabilmektedir. Dolayısıyla akım yoğunluğunun artması alaşım içindeki miktarını

çok fazla etkilemez ancak daha zor indirgenebilen metal üst limitine ulaşamadığından akım yoğunluğunun artmasıyla difüzyon ile daha çok iyon taşınacağından alaşım içindeki miktarı da artmış olur.

ix) sıcaklık

Kaplama sistemlerindeki bazı parametrelerin sıcaklıkla değişmesinden dolayı alaşım bileşimi sıcaklıktan etkilenir. Bu parametreler;

- a) Denge potansiyeli: Sıcaklığın çok fazla değişmesiyle denge potansiyeli de değişeceğinden alaşım biriktirme sistemi denge koşullarından uzaklaşır.
- b) Polarizasyon: Sıcaklığın artmasıyla polarizasyon azalacağından metallerin birikme potansiyelleri daha pozitif hale gelir yani daha kolay birikebilir.
- c) Konsantrasyon: Sıcaklığın artması katot difüzyon tabakasındaki metal konsantrasyonunu artırır. Çünkü sıcaklıkla beraber difüzyon ve konveksiyon artar. Difüzyon tabakasındaki metal konsantrasyonun artmasıyla daha fazla metal iyonu indirgenecektir.
- d) Katot akımı verimi: Sıcaklığın değişmesi metalin katot akımı verimini etkileyeceğinden alaşım bileşimini değiştirir. Örneğin, bakır biriktirilmesinde sıcaklığın artırılması bakırın katot akımı verimini artırır. Dolayısıyla, bakır, sıcaklıkla birikmesi değişmeyen bir metalle alaşım oluştururken bakırın alaşım içindeki miktarı artar. Bu durum, bakır diğer metale göre daha kolay veya daha zor indirgense de geçerlidir.

x) çözeltinin karıştırılması veya katodun döndürülmesi

Alaşım biriktirilen çözeltinin karıştırılması veya katodun döndürülmesi, katot difüzyon tabakasını inceleyeceğinden direkt olarak alaşım bileşimini değiştirir. Bu işlemler tamamen mekanik etki olup çözeltinin elektrokimyasal özelliklerini ya da birikme mekanizmasını değiştirmez.

Alaşım biriktirilmesi sırasında metal iyonları difüzyon tabakasında indirgeneceğinden, difüzyon tabakasındaki iyon konsantrasyonu ile çözeltideki iyon konsantrasyonu birbirinden farklı olur. Çözeltinin karıştırılması veya katodun döndürülmesiyle sadece

difüzyon tabakasının kalınlığı azalmaz aynı zamanda tabakadaki metal iyonlarının konsantrasyonu artar ve da çözelti ile tabakadaki iyon derişimi birbirine yaklaşıır.

Bu mekanik olayları alaşım oluşumuna etkisi alaşım biriktirme prosesine bağıdır. Bazen, düzenli sistemlerde olduğu gibi bileşim çok fazla değişir, bazen de, düzensiz ve anormal sistemlerdeki gibi bileşim değişimi önemsiz olur. Eğer alaşım oluşumu çözeltinin karıştırılması veya elektrodun döndürülmesiyle önemli ölçüde değişiyorsa birikme difüzyon kontrollüdür.

Alaşım oluşumu karıştırma ile etkilendiğinden dolayı çözeltinin üniform bir şekilde karıştırılması alaşım biriktirmede çok önemlidir. Karıştırma, çözeltideki bölgesel konsantrasyon farklılıklarını önlemek için gereklidir ancak aşırısı türbülansa neden olacağından katoda doğru olan hareket düzenli olmaz. Bu nedenle en uygun karıştırma sistemi, silindirik elektrodun çözelti içinde dönmesidir. Bu tip elektrotlara döner disk elektrot adı verilir.

xi) katot yüzeyi

Katot olarak kullanılan elektrodun cinsi değiştikçe yüzeyde biriken alaşımın oluşumu da değişmektedir. Bu durum, farklı katot elektrotların farklı aşırı gerilimlere sahip olmasından kaynaklanır. Örneğin, nikel katotta, çelik katoda göre %5 oranında daha fazla bakır biriktiği görülmüştür. Ayrıca, alaşım oluşumu sırasında, yüzeyde sürekli alaşım oluşturan metaller biriktiğinden yani elektrodun yüzey bileşimi değiştiiğinden aşırı gerilim de değişmektedir.

Bütün bunların yanında, iyi bir alaşım biriktirebilmek için kaplamadan önce katot yüzeyine önışlem uygulamak gerekir. Elektrokaplama yapan kişiler arasında kabul edilen ve söylenen bir ifadeye göre "Bir kişi, mükemmel bir önışlem uyguladıktan sonra kötü bir kaplama yapabilir; ancak, bir kişi, kötü bir önışlem yaparak iyi bir kaplama elde edemez". Kaplanacak yüzey için yapılan kimyasal ve/veya mekanik önışlem iyi bir elektrokaplama yapmak için çok önemlidir. Yapılan bu önışlem metotları, kaplamanın yüzeye iyi bir şekilde tutunmasını sağlar. Yüzey hazırlanması işlemleri üç ana basamaktan oluşur. Bunlar; yüzey temizlenmesi, yüzey modifikasyonu ve durulama veya son ürünü elde etmek için yapılan diğer işlemlerdir.

Başarılı bir elektrokaplama, kaplanacak olan malzemenin yüzeyinde bulunan kirlilikleri ve film tabakalarını uzaklaştırarak sağlanır. Yüzeğe bağlanan organik veya metal olmayan film tabakaları, yüzeyde tutunmayı engelleyerek kaplanacak olan maddelerin birikmesini önler. Yüzeydeki kirlilikler ise dış kaynaktan gelen kirlilikler, organik kalıntılar, çevreden gelen mineral kalıntıları veya daha önceki işlemlerden kalan kirlilikler olabilir. Yüzeyde kendiliğinden meydana gelen kirliliklere örnek olarak, yüzeyde oluşan oksit tabakaları verilebilir. Kalıntıları ve film tabakalarını uzaklaştırmak için yapılan temizleme işlemleri, kaplanacak malzemeye minimum derecede zarar verecek şekilde tasarlanır. Unutulmamalıdır ki; kaplanacak olan materyal metal ise, çevrede bulunan gazlar ve kimyasallar tarafından metal yüzeyi bir dereceye kadar oksit ve inorganik film tabakaları oluşturur. Bunlardan bazıları, örneğin alüminyum oksit gibi, koruyucu özellik gösterir. Diğer yandan, bazılarının, örneğin çelik yüzeyinde oluşan demir oksit tabakası gibi, koruyucu etkisi yoktur.

Yüzeyin temizlenmesi temel olarak iki basamaktan oluşur. Birinci basamak fiziksel temizlik, ikinci basamak ise kimyasal temizliktir. Fiziksel temizlemede, yüzey mekanik olarak temizlenerek hem iç hem de dış kaynaklı kirlilikler uzaklaştırılır. Bu tip temizlemeye, ultrasonik çalkalama ve zımparalama örnek olarak verilebilir. Kimyasal temizlemede ise yüzeydeki film tabakaları çözücülerle uzaklaştırılabilir. Bu amaçla, bazik, asidik çözücüler veya yüzey aktif maddeler kullanılabilir.

Temizlenen yüzeyde tekrar oksit tabakasının oluşması, değişik metallerde değişik hızlarda gerçekleşir. Örneğin, demir ve nikel metallерinin temizlenen yüzeylerinde tekrar oksit tabakası oluşumu yavaş meydana gelir. Dolayısıyla temizleme işleminden sonra malzemenin elektrokaplama işleminde kullanılması için çok hızlı hareket etmeye gerek yoktur. Ancak alüminyum ve magnezyum gibi metallер temizlendikten sonra çok çabuk bir biçimde tekrar okside olacaklarından, elektrokaplama çözeltisine transfer edilene kadar yüzeyi korumak için bazı özel işlemler yapmak gerekir. Bu durum da, yüzey hazırlanması işleminin üçüncü basamağını oluşturur.

2.4 Susuz Çözeltilerde Elektrobiriktirme

Metallerin, susuz çözeltilerden elektrokaplama yöntemi ile biriktirilmesi, kaplama çözeltisinde su içermeyen organik veya inorganik çözücülerin kullanılması ile

gerçekleştirilir. Bu sistemler, özellikle sulu çözeltilerden biriktirilemeyen metaller için oldukça önem taşımaktadır.

Metal iyonunun indirgenmesi, suyun elektrolizinden daha negatif potansiyelerde gerçekleşiyorsa, katotta hidrojen açığa çıkacağından, metalin birikmesi söz konusu olmayacaktır. Aynı zamanda, hidrojenin açığa çıkması katot bölgesinde bazikliğin artmasına neden olacağından elektrot yüzeyinde metal hidroksitler veya metal oksitler çökecektir.

Benzer durum protik organik çözücülerde de görülebilmektedir. Hidrojen oluşumundan kaçmak için aprotik çözücüler tavsiye edilmektedir. Bunlar, yüksek dielektrik sabitine sahip polar çözücüler olup asidik hidrojen içermezler. Bu tür çözücüler hem organik hem de inorganik maddeleri çözebilmektedir. Ancak iyonik bileşikler çözerken kationları kuvvetle solvatize ederler; buna karşılık, anyonlar daha serbest kalır.

Aprotik çözücüler yüksek elektrokimyasal kararlılığa sahip olup çoğunun indirgenmesi -3,0 V'ta kadar pek mümkün olmaz. Anodik olarak yükseltgenmeleri ise 1,0-1,5 V arasında meydana gelebilir.

Kaplama oluşturmak için kullanılan susuz elektrolitlerin avantajları; geniş bir potansiyel aralığında kararlılık, kaplanacak madde ile çok az ya da hiç etkileşim, çözeltilerde çok çeşitli kompleks iyonlar oluşturma ve hidroliz olmadan çözülebilmedir. Bu elektrolitlerin dezavantajları ise; toksik, parlayıcı veya patlayıcı olabilme, düşük elektriksel iletkenlik, suya duyarlı olma ve nispeten daha pahalı olma olarak sıralanabilir (Popov 2002).


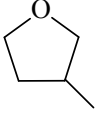
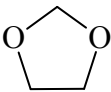
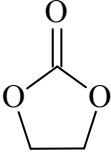
Elektrobiriktirme alanında kullanılan susuz çözücüler iki sınıf altında incelenebilir; organik bazlı ve inorganik bazlı çözücüler. Organik bazlı olanlara örnek olarak benzen, toluen, dietileter, etilbenzen, tetrahidrofuran vs. verilebilir. Kaplama sistemlerinde kullanılan inorganik bazlı çözücülerin sayısı daha azdır. Bunlara örnek olarak amonyak, tanyonil klorür sayılabilir. Çizelge 2.1'de elektrokimyada önemli olan bazı organik polar aprotik çözücülerle inorganik susuz çözücüler verilmiştir.

Çizelge 2.1'de verilen çözücüler aşağıda sıralanan kriterler göz önüne alınarak

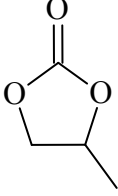
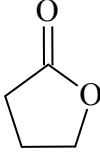
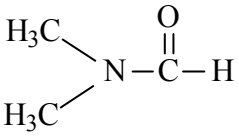
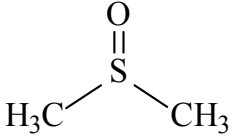
seçilmiştir;

- Çözücünün elektroaktif tür ve elektrot materyali ile etkileşimi (burada çözücünün asitliği veya bazlığı önemli olabilir)
- Polaritesi, dolayısıyla da tuzları çözebilme ve uygun iletkenliği sağlayabilmesi
- Çözücünün elektrokimyasal penceresi (çözücünün indirgenip yükseltgenmediği potansiyel aralığı, bu aralık çözücünün saflığına oldukça bağlıdır)
- Güvenlik yönü (toksik, parlayıcı veya patlayıcı özellikleri)
- Fiziksel yönü (uçuculuk gibi)

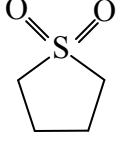
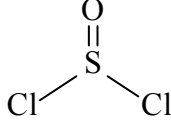
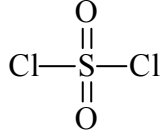
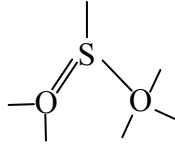
Çizelge 2.1 a., b. Elektrokimyada önemli olan bazı organik polar aprotik çözücüler, c. Elektrokimyada önemli olan bazı inorganik susuz çözücüler (Aurbach *et al.* 1999)

ETERLER	
Dietileter (DEE)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
Tetrahidrofuran (THF)	
2-Metil-THF (2Me-THF)	
Etilen glikol dietil eter	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
1-3 Dioksolan	
ALKİL KARBONATLAR	
Etilen karbonat (EC)	
Dimetil karbonat (DMC)	$\text{CH}_3\text{OC(=O)CH}_3$

Çizelge 2.1.a., b. Elektrokimyada önemli olan bazı organik polar aprotik çözücüler, c. Elektrokimyada önemli olan bazı inorganik susuz çözücüler (devam)

Propilen karbonat (PC)	
Dietil karbonat (DEC)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOCCH}_2\text{CH}_3$
Etil metil karbonat (EMC)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOCCH}_3$
ESTERLER	
Metil format (MF)	HOCOCCH_3
γ -Butirolakton (BL)	
Metil asetat	CH_3COCH_3
(a)	
DİĞER	
Asetonitril	CH_3CN
Nitrometan	CH_3NO_2
N-N dimetil formamit	
Dimetil sulfoksit	

Çizelge 2.1.a., b. Elektrokimyada önemli olan bazı organik polar aprotik çözücüler, c. Elektrokimyada önemli olan bazı inorganik susuz çözücüler (devam)

Sulfolan	
Metilen klorür	CH ₂ Cl ₂
(b)	
Tiyonil klorür	
Sülfonil klorür	
Kükürt dioksit	
Amonyak	NH ₃
(c)	

Susuz sistemlerden biriktirilebilen metaller iki grup altında incelenebilir. Birinci grup sulu çözeltilerden biriktirilemeyen metalleri içerir. Bunlar periyodik tablonun birinci grubunda yer alan metaller (Li, Na, K), ikinci grubunda yer alanlar (Be, Mg, Ca), üçüncü grubunda bulunanlar (Al) ve dördüncü grup metalleri (Ge, Ti, Zr) dir. Bu metallere aynı zamanda beşinci ve altıncı grup elementleri de eklenebilir (örneğin V, Nb, Mo ve W). Bu listede yer alan Mo ve W aynı zamanda sulu çözeltilerden de biriktirilebilir ancak çok saf elde edilemez. Mo ve W elementlerinin sulu çözeltilerden biriktirilmesi, demir grubu metallerinin (Ni, Co... gibi) varlığında gerçekleştirilebilir (etkinleştirilmiş birikme, Bölüm 2.3.2).

Susuz sistemlerden biriktirilen metallerin ikinci grubunda Cu, Zn, Co, Sn, Ni vs. gibi elementler yer almaktadır. Bu metaller genellikle sulu çözeltilerden birikebildiği halde

bazı özel gereksinimler için gerek saf metalik halde gerekse alaşım şeklinde susuz sistemlerden biriktirilebilmektedir.

Birinci grupta yer alan metallerin saf olarak biriktirilebilmesi hususunda çok az çalışma yapılmıştır. Bunun sebebi, bu kaplamaların endüstri amaçlı kullanımının çok fazla olmamasıdır. Ancak literatür araştırmaları, bu metallerin susuz sistemlerden alaşım şeklinde elde edilebileceğini göstermektedir. Bu grupta yer alan metallerden en önemlisi alüminyumdur. Saf alüminyum kaplamaların, özellikle endüstriyel amaçlı kullanımı çok yaygındır.

2.5 Elektrokimyasal Metotların Sınıflandırılması

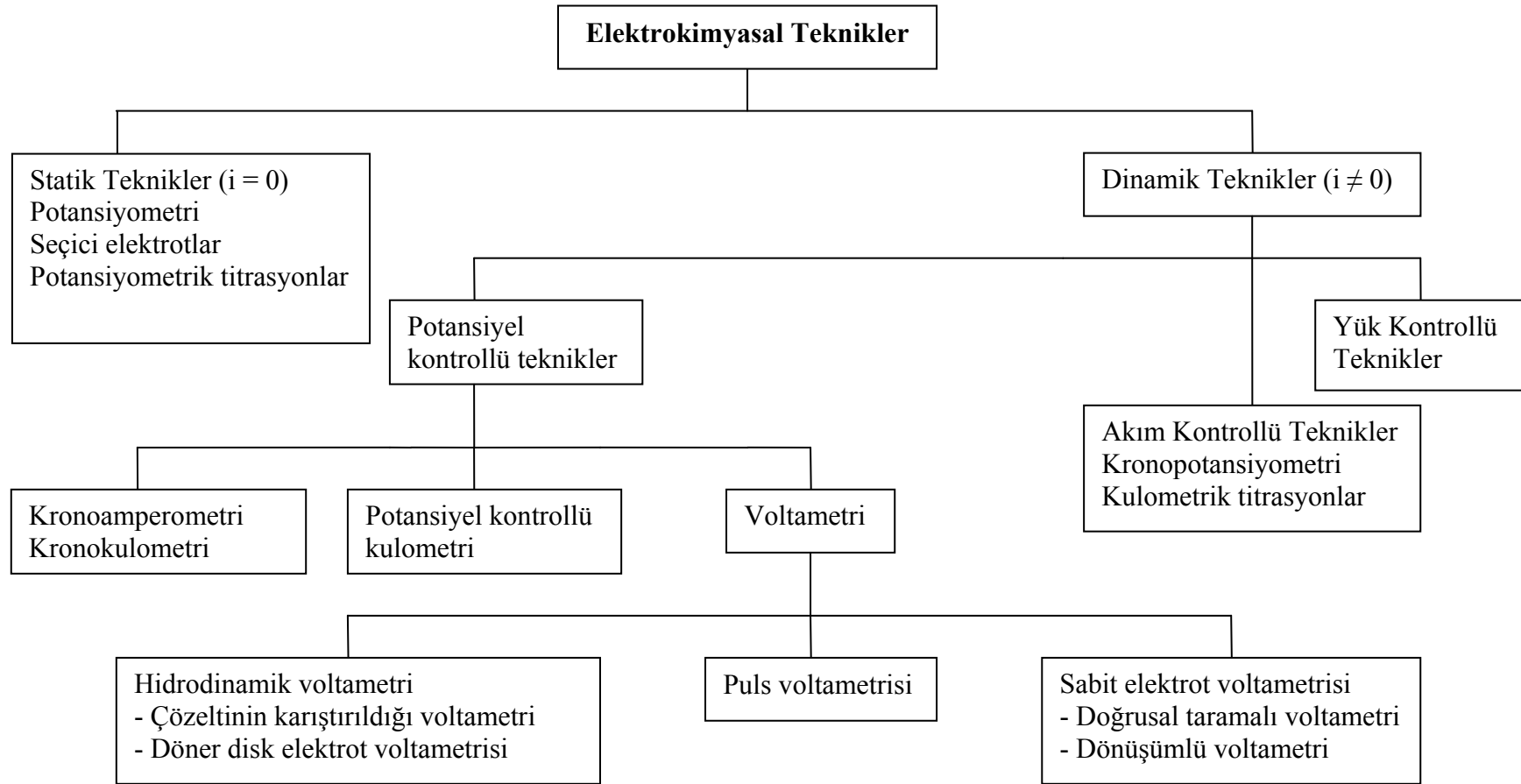
Bütün elektrokimyasal metotlarda, elektrot-çözelti sistemine bir elektriksel etki yapılarak sistemin verdiği cevap ölçülür. Hemen hemen bütün elektrokimyasal tekniklerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri bulunur ve bu parametrelere tekniğin adında yer verilir. Örneğin, voltametri, kronoamperometri, kronokulometri gibi adlandırmalarda sırasıyla potansiyel-akım, zaman-akım ve zaman-yük parametrelerinden teknik hakkında kabaca bilgi edinilebilir.

Elektrokimyasal metotların çok çeşitli sınıflandırma yolları vardır. En yaygın kabul görmüş olan sınıflandırma metodu Şekil 2.2’de şema halinde verilmiştir. Şemadan görüldüğü gibi elektroanalitik metotlar genelde net akımın sıfır olduğu denge durumundaki statik metotlar ve denge durumundan uzakta net akımın gözlemlendiği dinamik metotlar olmak üzere ikiye ayrılır. Dinamik metotlar çoğunlukla ya potansiyel kontrollü ya da akım kontrollüdür (Gökmeşe 2004, Kale 2004).

Alaşımın elektrokimyasal olarak biriktirilmesi konulu bu tez çalışmasında, elektrokimyasal tekniklerden dönüşümlü voltametri kullanıldığından bu yönetime ait daha geniş bilgi Bölüm 2.5.1’de verilmiştir.

2.5.1 Voltametri

Voltametri, elektrot potansiyelinin değiştirilmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın değişmesine dayanan elektrokimyasal metotların genel adıdır. Voltametriye, hücreye uygulanan potansiyel muntazam olarak artırılarak bir potansiyel - akım eğrisi elde edilir.



Şekil 2.2 Elektrokimyasal metotların sınıflandırılması (Gökmeşe 2004, Kale 2004)

Bu eğriye voltamogram adı verilir. İlk voltamogram 1922 yılında Heyrowsky tarafından, voltametrinin özel bir tipi olan polarografi'den elde edilmiştir. Heyrowsky, çalışmasında indikatör elektrot olarak damlayan civa kullanmış ve bu şekilde elde ettiği grafiğe polarogram (voltamogram) demiştir. Bu şekilde damlayan civa elektrot kullanılarak yapılan voltametri çalışmalarına polarografi adı verilir. Voltametri, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme-indirgenme olaylarının, yüzeylerdeki adsorpsiyon olaylarının ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının temel çalışmalarını kapsayan ve çok başvurulan duyarlı ve güvenilir bir yöntem durumuna gelmiştir.

Voltametrinde kullanılan elektrokimyasal hücreler üç elektrotludur; referans elektrot, çalışma elektrodu ve karşı elektrottur. Voltametrinde olduğu gibi, bir hücreden akım geçtiğinde iki elektrotlu sistemler kullanılmaz çünkü elektrokimyasal hücredeki akım referans elektrodun potansiyelini etkiler (Westbroek 2005). Bu sorun üç elektrotlu sistemler kullanılarak çözülür. Bu tür hücrelerde yer alan üçüncü elektrot karşı elektrottur. Bu elektrodun görevi, kaynaktan çözeltiye, oradan da çalışma elektroduna akımın geçmesini sağlamaktır. Dolayısıyla, Bölüm 2.2'de de belirtildiği gibi, referans elektrot akımdan etkilenmez ve potansiyeli sabit kalır.

Karşı elektrodun yüzeyi, çalışma elektrodunun yüzeyinden en az on kat daha büyük olmalıdır. Çünkü, yapılan deneylerde çalışma elektrodunda gerçekleşen yarı reaksiyonlarla ilgilenilir. Bu yarı reaksiyon yavaş gerçekleşmelidir. Karşı elektrot yüzeyinin büyük olmasıyla yavaş olan yarı reaksiyon bu elektrotta daha hızlı meydana gelir; çünkü, elektrot yüzeyi büyük olduğundan daha fazla tür elektrot yüzeyine transfer olur. Aynı zamanda elektrodun iletkenliği çok iyi olmalıdır. Aksi takdirde, arayüzeyden daha az miktarda akım geçer (Westbroek 2005). Karşı elektrot olarak, genellikle, geniş yüzeyli (kafes yüzeyli) platin bir plaka veya helezon şeklinde platin tel kullanılır.

Üçlü elektrot sistemlerinde bulunan bir diğer elektrot referans elektrottur. Referans elektrot, çözelti bileşiminden bağımsız sabit elektrot potansiyeline sahiptir. İyi bir referans elektrot; tersinir olmalı ve Nernst denkleminde uymalıdır, zamana bağımlı olmayan sabit bir potansiyel vermelidir, az miktarlarda akım aldıktan sonra kısa sürede eski haline dönmelidir ve sıcaklık değişimlerinden etkilenmemelidir (Gündüz 2002). En

çok kullanılan referans elektrotlar doygun kalomel elektrot ve gümüş/gümüş klorür elektrottur.

Voltametik çalışmalarda kullanılan üçüncü elektrot ise incelenen reaksiyonun meydana geldiği çalışma elektrodudur. Tayinler esnasında bu elektrodun potansiyeli zamana bağlı olarak değiştirilir. Çalışma elektrodu genel olarak platin, altın, camsi karbon ve farklı metaller gibi iletken bir maddeden yapılmıştır. Altın ve platin en çok kullanılan elektrot materyalleridir. Bunun sebebi malzeme kolaylığı, çeşitli şekillerde hazırlanabilmeleri (çubuk, tel, mikrotel, şerit, disk vs.) ve yüksek saflıkta olmalarıdır. Aynı zamanda yükseltgenmeye karşı oldukça dirençlidir.

Elektrotun çözeltiliye göre hareket ettiği birçok elektrokimyasal metotlarda çalışma elektrodu olarak en yaygın döner disk elektrotlar kullanılır. Bu elektrot, disk şeklindeki bir elektrot malzemesinin yalıtkan bir çubuk içine gömülmesi ile yapılır. Genelde elektrot malzemesi teflon, epoksi reçinesi veya başka bir plastik içine gömülebilir. Elektrot malzemesi ile yalıtkan arasına herhangi bir sızıntı olmaması önemlidir. Bu çubuk bir motor veya döndürme sistemine bağlanarak belli bir devir sayısı ile döndürülür. Elektrodun döndürülmesi çözeltide konveksiyonu sağlar, bu durumda da difüzyon tabakasının kalınlığı artar. Bunun sonucu olarak Levich eşitliğine göre oluşan sınır akım aşağıdaki eşitlikle hesaplanır;

$$I_{lim} = 0,620 n F A D^{3/2} v^{-1/6} \omega^{1/2} C$$

I_{lim} → sınır akım (mA)

D → difüzyon katsayısı (cm^2/s)

n → elektron sayısı

v → kinematik vizkozite (cm^2/s)

F → faraday sabiti (C/mol)

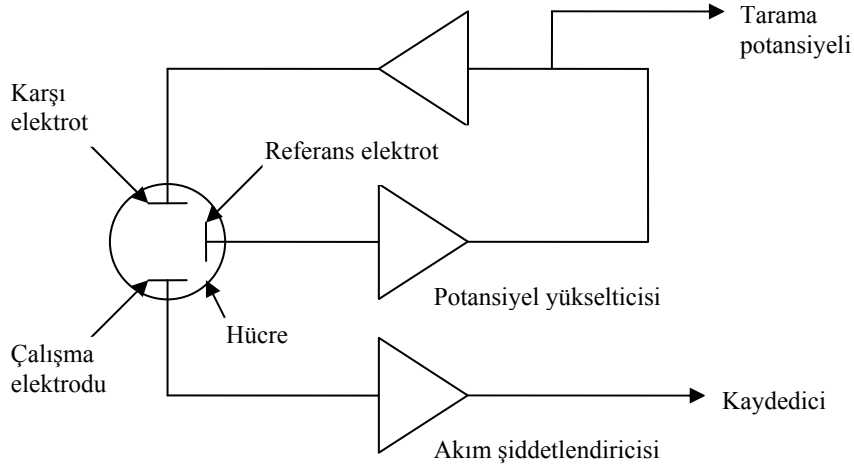
A → elektrot yüzeyi (cm^2)

ω → açısal dönme hızı $2\pi f$ (f = saniyedeki devir sayısı)

C → madde konsantrasyonu (mol/L)

Voltametricte kullanılan üç elektrotlu bir cihazın şeması Şekil 2.3’de verilmiştir.

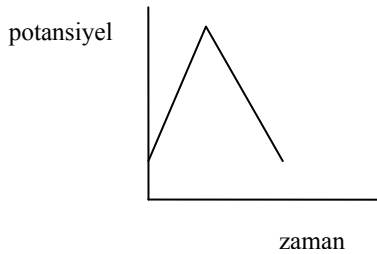
Bir voltametric çalışmada analit bir elektrot yüzeyine üç şekilde taşınır; bir elektrik alanı etkisi altında göç, karıştırma veya titreşim sebebiyle konveksiyon ve elektrot yüzeyindeki sıvı filmi ile ana çözeltili arasındaki derişim farkından kaynaklanan



Şekil 2.3 Voltametri için kullanılan üç elektrotlu bir cihazın şeması

difüzyon. Göç voltametri elde edilen sonuçların açıklanmasını güçleştirir, bu nedenle onun etkisini ihmal edilecek ölçüde küçültülmeye çalışılır. Bunun için elektroliz çözeltisi içine destek elektrolit adı verilen elektrot reaksiyonlarına girmeyen ve onları engellemeyen elektrolitten aşırı miktarda eklenir. Destek elektroliti çoğu kez, yükseltgenme veya indirgenmesi güç olan alkali metal tuzları veya $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$, $(n\text{-Bu}_4\text{N})^+\text{PF}_6^-$ gibi anyonu ve katyonu kararlı iyonik bileşikler kullanılır. Çözeltide bulunan bütün iyonlar elektriği taşıdıkları için, destek elektrolitine oranla indirgenen veya yükseltgenen iyonun katkısı ihmal edilir ve reaksiyon veren iyonun göçü ihmal edilmiş olur.

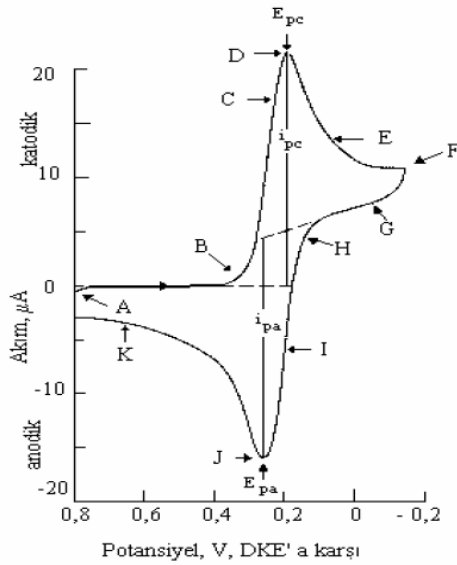
Bu tez çalışmasında, komplekslerin voltamogramları dönüşümlü voltametri (siklik voltametri, CV) tekniği ile alınmıştır. Dönüşümlü voltametri, karıştırılmayan bir çözeltide durgun elektrodun akım cevabı, Şekil 2.4'te gösterildiği gibi bir üçgen dalga şekilli potansiyel ile uyarılır.



Şekil 2.4 Dönüşümlü voltametri uyarma sinyali

Dönüşümlü voltametri belli bir potansiyel aralığında doğrusal olarak tarama yapılır,

sonra tarama yönü ters çevrilerek potansiyel orjinal değerine getirilir. Her iki yöndeki tarama hızı aynıdır. Bu uyarma çevrimi birkaç kez tekrarlanır. Ters yöndeki potansiyele *döndürme potansiyelleri* denir. Döndürme potansiyellerin aralığı bir veyadaha fazla analitin difüzyon kontrollü bir yükseltgenme veya indirgenmenin meydana geldiği potansiyeldir. Başlangıç taramasının yönü negatif veya pozitif olabilir. Bu da numunenin bileşimine bağlıdır. Daha negatif potansiyeller yönünde bir tarama *ileri tarama*, zıt yöndeki tarama da *ters tarama* olarak adlandırılır. Üçgen dalga uygulandığında Şekil 2.5'teki gibi bir voltamogram elde edilir (Skoog 1997).



Şekil 2.5 Üçgen dalga uygulandığında elde edilen voltamogram (Skoog 1997)

2.6 Alaşımların İncelenmesinde Kullanılan Yöntemler

2.6.1 X-ışınları yöntemi

Elektrobiriktirme ile hazırlanmış bir alaşımın tanecik büyüklüğü, kendisini oluşturan metallerin başlangıçtaki taneciklerine göre daha küçüktür. Tanecikler, nadiren, mikroskop altında görülür ve daha nadir olarak fazlar tek tek ayırt edilir. Ancak, termal olarak hazırlanmış alaşımlarda bunun tam tersi bir durum söz konusudur; fazlar ve tanecikler mikroskop altında görülebilir. Bu durum göstermektedir ki; elektrobiriktirme ile oluşturulmuş alaşımlara ait fazlar birbirine daha iyi karışmakta yani homojen olmakta ve termal alaşımlara nazaran çok daha iyi bir yapıya sahiptir.

Elektrobiriktirme ile hazırlanmış alaşımların yapılarını tayin etmek için kullanılan en

önemli yöntemlerden bir tanesi X-ışınlarıdır. X-ışınları ile yapılan çalışmalar göstermiştir ki; elektrobiriktirme ile oluşturulan alaşımlar gerçek alaşımlardır ve yapıları, bu alaşımların termal olarak hazırlanmış haline benzemektedir. Her metal veya her faz, ki iki veya daha fazlası birbirine karışmış olsa bile, X-ışınları tarafından belirlenebilen karakteristik yapılara sahiptirler. Metallerin veya alaşımların her atomu, belirli bir desene sahip olan, karakteristik üç boyutlu bir kafes şeklinde yerleşir. Bu kafesler, birim hücre adı verilen basit yapıların tekrarlanması ile oluşur. Bu birim hücrenin kenar uzunluklarına ve açlarına "birim hücre parametreleri" adı verilir. İki metalin oluşturduğu farklı fazların her biri değişik yapılara sahiptir. Bu yapıların uç noktaları, kendilerini oluşturan ana metallerin yapılarına uyar. Fazların orta bölgeleri ise birçok atom içeren birim hücrenin karışımından oluşabilir.

Bir metal kafesindeki atomlar, alaşımı oluşturacak başka bir metalin atomları ile yer değiştirebilir. Bu durumda birim hücrenin boyutları değişebilir ancak hücre tipi değişmez. Bu yer değiştirme prosesinde hücre boyutu değişeceğinden, kafes parametresi de farklı bir değer alacaktır. Bir çok metal kafesinde bu değişim sınırlıdır ve belirli bir sınıra ulaşıldığında kendine has spesifik yapıya sahip yeni bir faz meydana gelir. Bu değişimde, alaşımların atomları, genellikle, kafeste rasgele pozisyonlarda yer alır. Ancak bazı durumlarda iki metalin birim hücredeki yerleri belli olur. Örneğin, bir bakır altın alaşımı %25 altın ve %75 bakır atomları içeren yüzey merkezli kübik yapıya sahiptir. Yüksek sıcaklıklarda bakır ve altın atomları hücre içinde rasgele herhangi bir pozisyonda bulunabilir. Ancak, 400°C'in altında atomlar hücrede belirli bir pozisyon alırlar; altın atomları küpün köşelerinde, bakır atomları ise yüzey merkezlerinde bulunurlar.

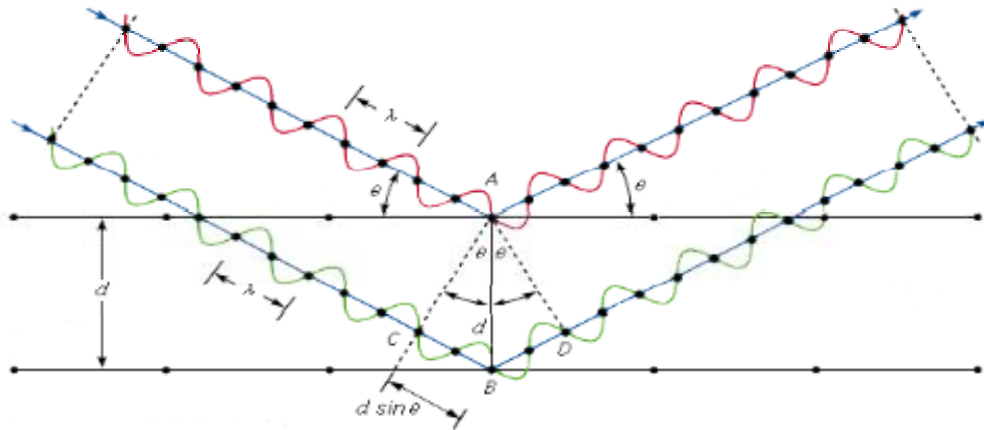
Alaşım fazlarının bileşimi, genellikle, bir alanı kapsar. Bu alanın herhangi bir yerinde alaşım, metallerin stokiyometrik oranda olduğu bir bileşime sahip olabilir ve bu bileşim basit bir formül ile verilir. Alaşım fazları değiştikçe bileşimin özellikleri de değişmektedir. Ancak stokiyometrik bileşimdeki bu değişim çok kesin değildir ve çok dar bir aralıkta çeşitlilik gösterir. Örneğin, bakır-kalay alaşımının epsilon fazı Cu_3Sn bileşimine sahiptir. Bronzun alfa ve beta fazlarına geçiş yapıldığında bileşimde sadece %1'lik bir değişim gözlenir.

Bütün bunlara rağmen X-ışınlarının da bir tayin sınırı vardır. Genellikle analiz edilecek türün karışım içinde en az %5 oranında bulunması gerekir. Aksi halde, X-ışınları tekniği ile bu türün, karışımında bulunan diğer türler yanında analizini yapmak pek mümkün olmaz. Bu durumda mikroskopik ölçümler ve elektrik iletkenliğinin ölçümü gibi çalışmalar tamamlayıcı deneyler olarak yapılmalıdır.

Bunların dışında, elektrobiriktirme ile hazırlanan alaşımların X-ışınları spektrumları genel olarak oldukça ayrıntılı ve geniştir. Bu durumun nedeni; alaşım bileşimindeki homojensizlik, kafes yapısındaki bozukluk ve küçük tanecik boyutu olarak sıralanabilir.

X-ışınları, ölçümlerdeki çeşitli zorluklar nedeniyle alaşımların bileşimlerini yaklaşık olarak tayin edebilmektedir.

Bu tez çalışmasında, alaşımların yapılarını tayin edebilmek için, XRD ve XRF olmak üzere iki tane X-ışını yöntemi kullanılmıştır. XRD yönteminde, X-ışınının elektrik vektörü bir kristal yüzeyine θ açısıyla çarptığında, yüzeydeki atom tabakası bir kısmının saçılmasına neden olur. Işın demetinin saçılmayan kısmı ikinci atom tabakasına ulaşır. Bu tabakada yine bir kısım saçılırken geriye kalan ışın üçüncü tabakaya geçer. Bu şekilde X-ışını kırınımının meydana gelmesi için; atom tabakaları arasındaki mesafe yaklaşık olarak ışın dalga boyu ile aynı olmalıdır ve saçılma yapan merkezler çok düzgün ve tekrarlanabilir bir düzende bulunmalıdır. W.L. Bragg, 1912'de Şekil 2.6'da görüldüğü gibi kristallerin X-ışını kırınımını incelemiştir. Burada ince bir ışın demeti kristal yüzeye θ açısıyla çarpmaktadır. Işının A ve B'deki atomlarla etkileşimi sonucu saçılma olmaktadır.



Şekil 2.6 Bir kristal tarafından oluşturulan X-ışınları kırınımı

Bragg yasasının matematiksel ifadesi ise,

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

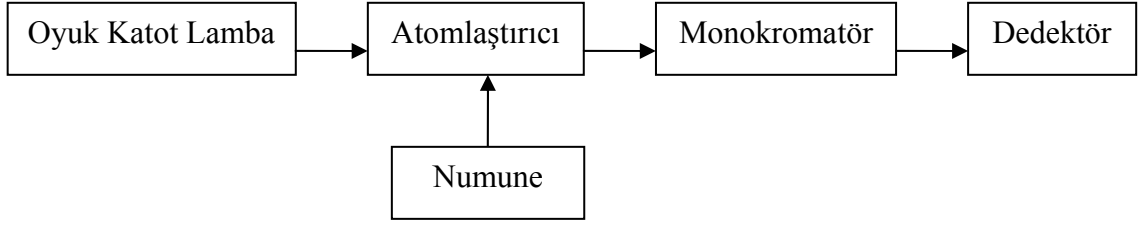
şeklindedir. Burada n bir tam sayı olup kırınım mertebesi olarak adlandırılır.

X-ışınları kırınımı kristalin bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. X-ışınları toz kırınım yöntemi ise, katı bir numunedeki bulunan bileşiklerdeki atom ve moleküllerin örgüsü hakkında kalitatif ve kantitatif bilgi sağlayabilen tek analitik yöntemdir. Bu yöntem her bir kristalin madde için X-ışını kırınım modelinin sadece o kristale özgü olması temeline dayanır. Böylece eğer numunenin kırınım deseni literatürle karşılaştırıldığı maddenin literatüründeki kırınım deseni ile tam uyarsa, numunenin kimyasal yapısı bulunabilir.

Bir X-ışını tüpünde numuneyi hedef alana yerleştirerek X-ışınları emisyon spektrumunu elde etmek uygun gibi görünmekle birlikte, bunun birçok materyale uygulanmasındaki zorluklar nedeniyle çok başvurulan bir yöntem değildir. Bunun yerine, numunenin ışınlanması daha yaygın olarak X-ışınları numunedeki elementler tarafından absorplanırlar ve kendi karakteristik X-ışını floresanslarını yayarlar. Bu işlem X-ışınları floresans (XRF) yöntemi olarak adlandırılır. X-ışınları floresansı, atom numarası oksijenden büyük olan elementlerin kalitatif analizinde en çok kullanılan analitik yöntemlerden biridir. XRF'in en önemli avantajlarından bir tanesi numunenin tahrip edilmemesidir.

2.6.2 Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, gaz halindeki ve temel enerji düzeyinde bulunan atomların, UV ve görünür bölgedeki ışığı absorplaması ilkesine dayanır. Işıma şiddetindeki azalma ortamda absorpsiyon yapan elementin derişimi ile doğru orantılıdır. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin bileşenleri, analiz edilecek elementin absorplayacağı ışığı yayan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalgaboyunu diğer dalgaboylarından ayırıştırılmasına yarayan monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektördür. Şekil 2.7'de atomik absorpsiyon spektrofotometresinin genel şeması görülmektedir.



Şekil 2.7 Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin genel şeması

AAS’de kullanılan ışık kaynaklarından biri olan ve en fazla tercih edilen oyuk katot lambası düşük basınçta neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuştur. Lamba silindirik şeklindedir ve içerisinde anot ve katot bulunmaktadır. Katot, analizi yapılacak olan elementten, anot ise tungsten veya nikelden yapılmıştır. Anot ile katot arasında bir gerilim uygulanır ve lamba içerisindeki asal gazın iyonlaşması sağlanır. Ortamdaki iyon ve elektronlar katoda çarparak yüzeyden metal atomlarını kopararak uyarırlar. Uyarılmış enerji düzeyinde bulunan atom kararsız olup temel enerji düzeyine dönmek isteyecektir. Bu atom temel enerji düzeyine dönerken katot elementine özgü dalga boyunda ışınım yapar.

Yayınlanan karakteristik ışımının absorplanması için numune gaz halindeki atomlarına dönüştürülür. Bunun için alevli veya grafit olmak üzere iki çeşit atomlaştırıcı kullanılır. Alevli atomlaştırıcıda kullanılan alev, yanıcı ve yakıcı gazların belirli hacimlerde kullanılması ile elde edilir. Grafit atomlaştırıcıda fırın, elektriksel dirençle 3000°C’ ye kadar istenirse kademeli olarak ısıtılabilir. Alevli sistemlere göre daha pahalı fakat daha avantajlıdır. Özellikle ağır metal elementlerinin analizinde ppb düzeyine kadar inebildikleri için daha fazla tercih edilmektedir.

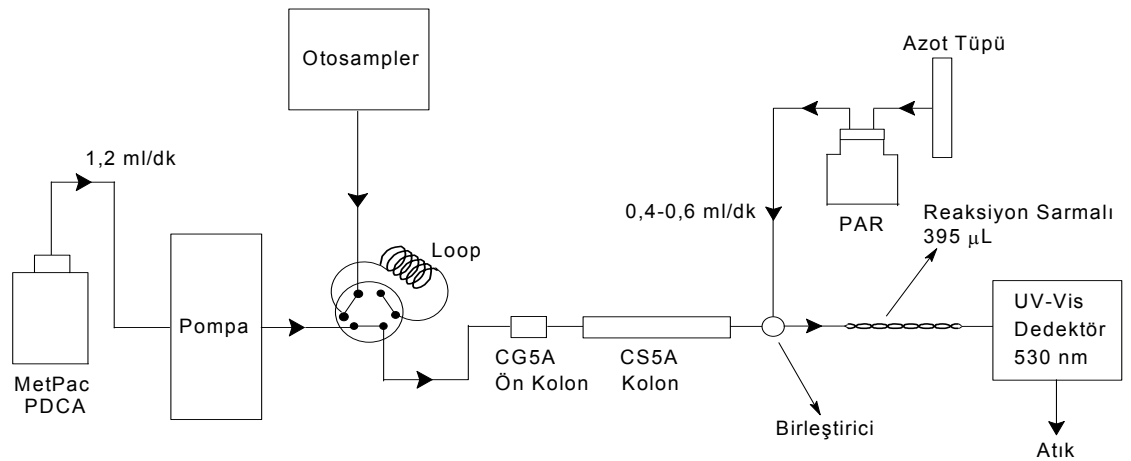
Gaz halindeki numune atomları oyuk katot lambadan gelen ışınları absorplayarak uyarılırlar. Uyarılan atomlar temel hallerine geri dönerken o elementin karakteristik ışınımı yayarlar. Bu ışınların yanında atomlaştırıcı tarafından yayınlanan diğer ışınların bertaraf edilmesi gerekir. Bunun için monokromatör, tayini yapılacak metalin şiddetle absorpladığı ışının dalga boyuna ayarlanır. Böylece monokromatörden dedektöre sadece elemente ait karakteristik ışınlar gelir ve gelen sinyal elektriksel cevaplar haline çevrilir.

2.6.3 İyon kromatografisi (IC)

İyonların, iyon kromatografisi ile tayini ayırma kolonları ile yapılır. Anyon

analizlerinde durgun faz olarak anyon değiştirici, hareketli faz olarak genellikle zayıf bazların tuzlarının sulu çözeltileri (Na_2CO_3 çözeltisi gibi), katyon analizlerinde ise durgun faz olarak katyon değiştirici ve hareketli faz olarak zayıf asitlerin sulu çözeltileri (metasülfonik asit gibi) kullanılır. Tayinde genellikle iletkenlik dedektörü kullanılır. İletkenlik dedektörleri kullanıldığında eluentin yeteri kadar düşük iletkenlik göstermeleri gerekir. Bunun için iletkenlik dedektörleri, sıklıkla bir bastırıcı cihaz (suppresor) ile birlikte kullanılır. İyonların derişimi, her bir iyon için hazırlanmış kalibrasyon grafikleri ile belirlenir.

Geçiş metallerinin iyon kromatografisi ile tayininde eluent, MetPac PDCA şeklinde kısaltılan KOH, K_2SO_4 , formik asit ve pridin-2,6-dikarboksilik asit içeren çözeltidir. Bu çözelti pompa yardımıyla valfe taşınır ve burada oto-örnekleyiciden gelen numuneyi loopa taşır. Numune eluent ile birlikte ön kolona oradan da kolona geçer ve kolonda iyonlar ayrılır. Kolondan farklı zamanlarda çıkan katyonlar sırayla birleştiriciye gelir ve buraya taşınan PAR adı verilen 4-(2-pridilazo) rezorsinol ile karışır. Geçiş metalleri katyonları, reaksiyon sarmalından geçerken, PAR ile kompleks oluşturur (Karipcin and Kabalcılar 2006). Her bir kompleksin UV absorpsiyonu UV-Vis dedektörü ile ölçülür. Bu şekilde spektrumda her bir katyona ait pikler görülür. Kalibrasyon grafiklerinden yararlanılarak miktar analizi yapılır.



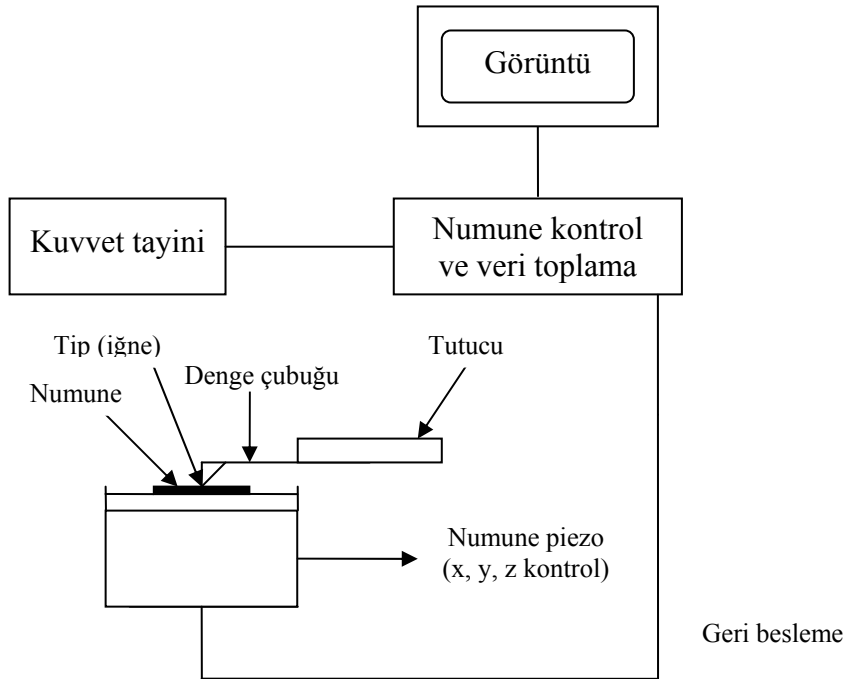
Şekil 2.8 İyon kromatografisi ile geçiş metalleri iyonlarının tayini için kullanılan sistemin şeması

2.6.4 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) 1986 yılında bulunmuş olup hem iletken hem de

yalıtkan yüzeylerdeki atomların tek tek ayrılmasını sağlar. Bu sistemde kuvvete karşı duyarlı, bir ucu iğneli denge çubuğu tüm numune yüzeyini tarar. Denge çubuğu ile numune arasında oluşan kuvvet, denge çubuğunda küçük oynamalara neden olur ve küçük oynamalar optik araçlarla tayin edilir. Denge çubuğunun ucunun veya bazen numunenin hareketi bir piezoelektrik tüple sağlanır. Tarama sırasında uçta oluşan kuvvet, ucun aşağı ve yukarı hareketiyle sabit tutulur ve topografik bilgi sağlar. Atomik kuvvet mikroskobunun avantajı iletken olmayan numunelere uygulanmasıdır.

Şekil 2.9 bir atomik kuvvet mikroskobunun genel şemasını göstermektedir. Hareket ettirici tüplü piezoelektrik sistem, ucun altındaki numunenin x, y ve z yönlerinde hareket etmesini sağlar. Lazer demet dedektöründen alınan sinyal, daha sonra numune kontrolünü sağlayacak piezoelektrik transdusere geri besleme şeklinde ulaşarak numune ile uç arasında sabit bir kuvveti korumak için numunenin aşağı yukarı hareket etmesine neden olur.



Şekil 2.9 Atomik kuvvet mikroskobunun genel şeması

2.7 Çok Çekirdekli Komplekslerin Koordinasyon Kimyasındaki Önemi

Koordinasyon kimyası literatürlerinde 1963 yılına kadar kompleksler hep tek çekirdekli kabul edilmiş, bir ligandın birden fazla metal ile koordinasyonu hemen hemen hiç akla

gelmemiştir. Bununla birlikte 1945-1960 yılları arasında komplekslerin yapılarını aydınlatmada magnetik süsseptibilite ölçümleri ön sırada yer almıştır. O zamanki kuramlara, özellikle kristal alan kuramına göre tek çekirdekli komplekslerde manyetizma değerleri koordinasyon geometrisini bulmada önemli rol oynamıştır (Martel and Calvin 1958, Cotton and Wilkinson 1972). Fakat bu yıllarda ölçülen magneik süsseptibilitelerde bazı bileşiklerde beklenmeyen magnetik anomalilerin gözlenmesi dimerleşme, polimer kompleks oluşumu gibi kavramların ortaya atılmasına sebep olmuştur (Kato *et al.* 1963). Bu tarihten sonra X-ışınları tek kristal diffraktometreleri ile çok sayıda iki çekirdekli ve üç çekirdekli yapı kanıtlanmıştır (Pauling *et al.* 1964, Barclay *et al.* 1965). 1980'li yılların başında X-ışınları tek kristal diffraktometreleri yaygınlaştıktan sonra binlerce koordinasyon bileşiğinin çok çekirdekli kristallendiği anlaşılmıştır. Günümüzde koordinasyon kimyası literatürlerinde artık X-ışını modellenmesi olmadan yayınlanmış makale bulmak oldukça zordur. Yayınlanan kompleks yapıların en az 1/3'ü çok çekirdekli komplekslerdir, bazı kompleksler, moleküler model olarak tek çekirdekli bulunsa bile moleküller arası hidrojen bağları ve istiflenme sonucu iki veya üç boyutlu literatürde supra moleküler adı verilen dev çok çekirdekli koordinasyon bileşikleri meydana gelmektedir (Gautam 1996).

Çok çekirdekli kompleksler neden önemlidir? Bir kompleksin dimer, trimer, iki çekirdekli veya üç çekirdekli olması hangi açıdan önemlidir? Bu sorulara yanıt verebilmek için öncelikle “Çok çekirdekli kompleks oluşumu hangi özellikleri değiştirir?” sorusunu yanıtlamak gerekir.

Çok çekirdekli kompleks oluşumu madde de aşağıdaki verilen değişikliklere sebep olur;

- i. Koordinasyon bileşiğinin magnetik özelliklerini şiddetle değiştirir, tek çekirdekli hal ile çok çekirdekli haller arasında magnetik süsseptibilite farkı vardır.
- ii. Koordinasyon bileşiğinin magnetik özelliklerine paralel olarak spektral özellikleri değişir.
- iii. Çözünürlük, yoğunluk, kırma indisi ve yeniden kristallenme gibi özellikler değişir.

Bu sebeplerden dolayı koordinasyon bileşiklerinde çekirdek sayısı önemli hale gelir.

Metal çekirdek sayısı ile birlikte bu çekirdeklerin geometrik yerleşmesi de manyetizmada etkilidir. Ligandın özellikleri gereği çekirdekler birbirinden izole olarak veya birbirlerini etkileyebilecek mesafede bulunabilirler. Çok çekirdekli komplekslerde Cu(II), Ni(II) gibi magnetik çekirdekler, birbirine Van der Wals aralığı denilen 3,5 Å° den daha çok yaklaşmışlarsa birbirlerinin magnetik süsseptibilitelerini etkilerler (Elmalı *et al.* 1996, Lueken 1999). Eğer, Cu(II), Ni(II), Co(II) gibi magnetik bir çekirdek Cd(II), Zn(II) gibi diamagnetik bir çekirdeğe yakın ise diamagnetik çekirdekler orbital örtüşmelerinden dolayı manyetizma kazanabilirler ve hatta bu manyetizmayı izotropik (yöne bağlı) olarak taşıyabilirler (Songetal 2005). Örneğin Ni(II)-Cd(II)-Ni(II) çekirdek yapısında bir komplekste iki Ni(II) iyonu birbirine, birbiriyle etkileşmeyecek kadar uzak olduğu halde Cd(II) iyonunun d orbitalleri ile bindirmeler sonucu Ni(II) iyonlarının magnetik süsseptibiliteleri birbirinden etkilenebilir. Bu olaya süper magnetik değiş tokuş adı verilir (Kato 1988, Lueken 1999). Magnetizma günümüzde tam olarak aydınlatılmış olmadığından bu maddelerin magnetik özelliklerinin araştırılması süper iletken teknolojisini ve magnetik sistemlerin bulunduğu NMR-Görüntüleme gibi teknolojileri ilgilendirmektedir.

Magnetik özelliklerin değişimi beraberinde maddenin elektromagnetik dalgalarla etkileşimini de etkilediğinden spektral özelliklerini de değiştirmektedir. Özellikle ESR, NMR, lüminesans, çizgisel ve çizgisel olmayan özelliklerinin farklı olmasına neden olur (Colon 2004, Kong *et al.* 2005, Yu *et al.* 2007). Bunun yanı sıra biyolojik aktiviteler değişebilmektedir (Kurtaran 2005, Shi *et al.* 2007). Ayrıca literatürde elektrokimyasal özelliklere ait çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Costamagna *et al.* 1992, Isse *et al.* 1997, Azavedo *et al.* 2002, Chepurnava *et al.* 2003, Roznyatovskaya *et al.* 2004, Shagisultanova *et al.* 2004, Liu *et al.* 2005, Ottenwalder *et al.* 2005, Weyhermüller *et al.* 2005). Bu literatür verilerine göre geçiş metali iyonları ile son derece kararlı kompleksler oluşturan Schiff bazları elektrokimyasal olarak beklenenden çok farklı tepkimeler göstermektedir. Aprotik ortamlarda Schiff bazlarının dimerleşmesi, Ni(II) iyonunun kompleks içinde kararlı kalması buna örnek olarak verilebilir.

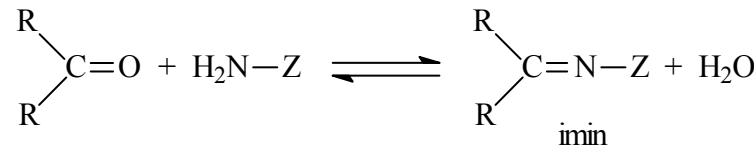
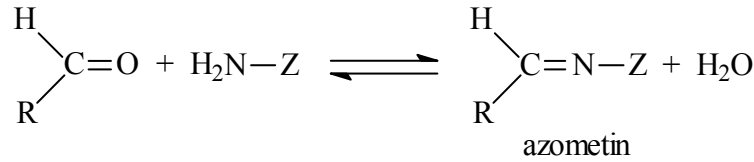
Çok çekirdekli kompleks oluşumu ve tek çekirdekli komplekslerin dimer, trimer veya supra moleküler yapı oluşturmaları sık istiflenme meydana getirdiğinden, birim hücre içinde çok fazla atom bulunmasına yol açmaktadır. Bu sebepten çözünürlük, yoğunluk

ve erime noktası gibi özellikler artmaktadır.

2.8 Schiff Bazlarının Yapısı ve Koordinasyon Kimyasındaki Önemi

Schiff bazları ilk defa Alman kimyacı H. Schiff tarafından elde edilmiştir (Schiff, 1869). Çok zayıf bazik özellik gösteren bu Schiff bazları, ilk defa Pfeiffer tarafından, ligand olarak kullanılmıştır (Pfeiffer, 1932). Schiff bazlarını literatürde 1930'lu yıllardan günümüze kadar belirli aralıklarla görmek mümkündür. Bununla birlikte koordinasyon kimyasında Schiff bazları ve bunların metal kompleksleri ile ilgili çalışmalar son yıllarda hız kazanmıştır.

Schiff bazları, primer aminlerin karbonil bileşikleri ile verdiği kondenzasyon reaksiyonu sonucunda oluşan bileşiklerdir. Bu reaksiyon sonucunda karbon azot çifte bağı meydana gelir ve bu bağı imin veya azometin bağı adı verilir. Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağı azometin veya aldimin, keton ise oluşan bağı imin veya ketimin dir (Atakol 1986, Beyler 1980, Brown 1995). Kondenzasyon reaksiyonlarının genel şeması aşağıda verilmiştir.

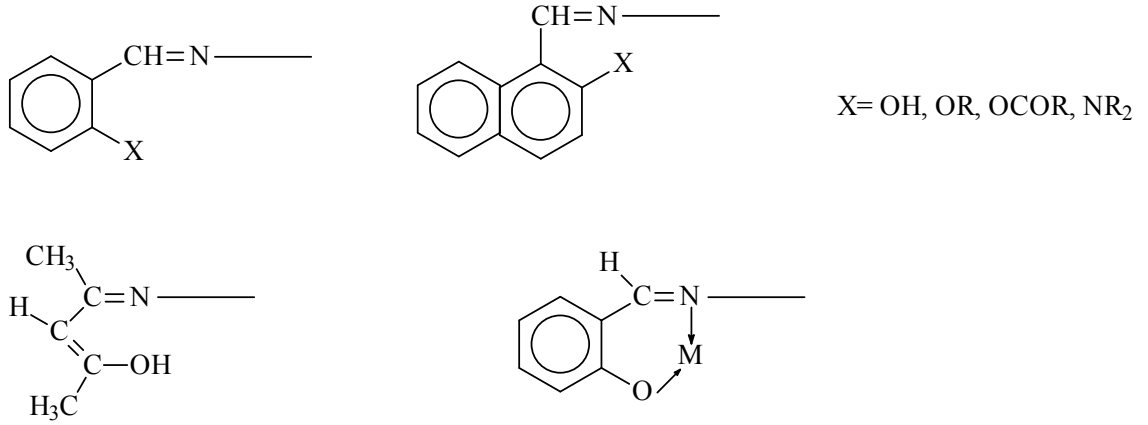


Schiff bazları koordinasyon kimyası alanında neden çok tercih edilen ligandlardır? Neden önemli ligand sınıfına girer? Kelat etkisi ve entropi etkisi denilen iki etki koordinasyon bileşiklerinin kararlılığına şiddetle etki eder. Birincisi molekül üzerindeki koordine edici grup sayısı ile ilgilidir (ligandın dış sayısı olarak anılır). Bir ligand üzerinde ne kadar çoksa oluşan kompleksin kararlılığı o denli fazladır (Martel and Calvin 1958). Koordine eden gruplardaki elektron yoğunluğu ne kadar yüksek ise bu kararlılık daha da artar ayrıca meydana gelen kelat halkası beş üyeli veya altı üyeli ise

bunun da kararlılığa bir katkısı olur (Martel and Calvin1958).

Genel olarak beş veya altı üyeli katot halkası oluşturabilen pozisyonda donör atomlar bulunduran Schiff bazları geçiş elementlerinin bir çoğu ile sağlam denebilecek kompleksler verir, bu Schiff bazları çoğunlukla 2. pozisyonu substitue benzaldehit, naftaldehit veya asetaldehit türevleridir.

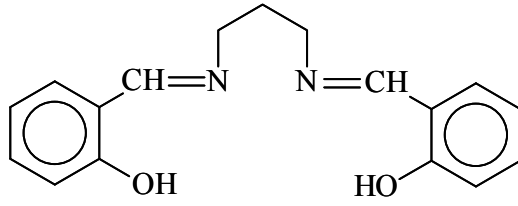
Şekil 2.10'da görülen iskelet yapısına sahip Schiff bazları az önce sayılan ve kararlılığa etki eden tüm etkilere sahiptirler, metal iyonunu hem X'ten hem de N'den koordine edince altı üyeli halka meydana gelir.



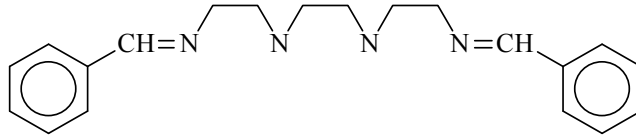
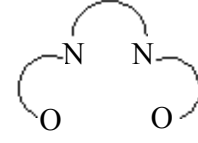
Şekil 2.10 Schiff bazlarının iskelet yapıları

Ayrıca azota bağlı olan gruplar çeşitli geometrilerde başka donör atomlar veya donör gruplar taşıyabilirler. Bu durum oluşacak koordinasyon bileşiğinin kararlılığını daha da artırır. ONNO tipli ligandlar bunu açıkça göstermektedirler. İminik azota bağlı gruplar Şekil 2.11'deki gibi düzenlenebilir.

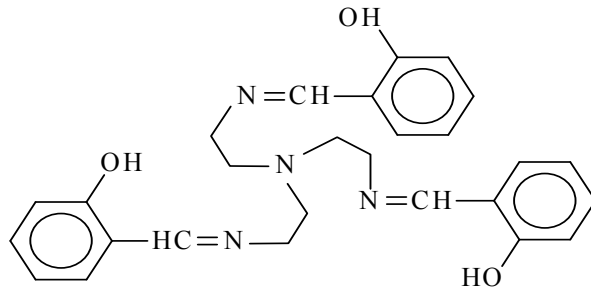
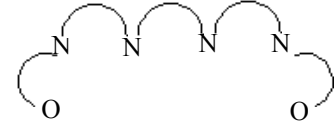
Dikkat edilirse donör atomlar (O, N atomları) düz zincir şeklinde veya üç boyutlu olarak yerleşebilmektedir. Schiff bazlarının koordinasyon kimyasında neden çok tercih edildiklerinin sebebi buradadır. İminik azota bağlı gruplar uygun düzenlenebilirse istenen özellikte ligand haline getirilebilirler. Bu durum farmakolojide çok önemlidir. Vücuttan atılması gereken metal iyonlarının atımını kolaylaştıran ilaçlar, bu metal iyonlarını kolayca kelatlaştıran ve böbreklerde süzulebilecek ligandlar olmalıdırlar (Hider *et al.* 1996, Templeton *et al.* 1998).



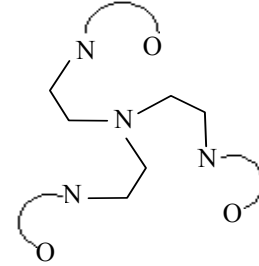
Bis-N,N'-(salisiliden)-1,3 propandiamin



Bis-N,N'-(salisiliden)-triethilen tetramin



Tris-N, N', N''-(salisiliden)-2-amino trietilamin



Şekil 2.11 İminik azota bağlı grupların düzenlenmesi

İminik azot grubu, iyi bir elektron verici olduğundan dolayı da ayrıca kararlılığa katkı sağlar bunun yanı sıra Schiff bazlarında genelde karşımıza çıkan donör atomlar O ve N'tur. Zaman zaman bunların yerini S atomları alabilir. Oksijen donör atomu genellikle sert karakterli, azot atomu sert-yumuşak sınırında ve kükürt ise yumuşak donör atomudur (Schwedersky 2004). Schiff bazında kullanılan ligandların donör atomlarının pozisyonu ve sayısı tasarlanan koordinasyon bileşiğindeki metal iyonuna göre ayarlanabilir. Örneğin, Pb kompleksi isteniyorsa kükürt donörlerinin; bakır kompleksi için azot donörlerinin sayısı artırılabilir ve pozisyonları ayarlanabilir. Bu durumda anorganik kimyanın temel kurallarından birisi olan sert-sert, yumuşak-yumuşak koordinasyonu kararlı koordinasyon bileşiği oluşumunu sağlar (Shriver 1999). Bu sebeplerden dolayı Schiff bazları koordinasyon kimyasında tercih edilen ligandlardır.

2.9 Kaynak Araştırması

Giriş kısmında da belirtildiği gibi elektrobiriktirme yöntemi ile alaşım oluşturulması

konusundaki literatür verileri genellikle sulu sistemler üzerinedir. Susuz sistemlerden tek bir metal kompleksinin elektrolizi sonucu alaşım oluşturulması hakkındaki çalışmalara pek rastlanılmamıştır. Ancak, aşağıda belirtilen makaleler, tez çalışması sırasında ve sonuçların değerlendirilmesinde etkin rol oynamıştır.

Dubé ve arkadaşlarının 1995 yılında yaptıkları çalışmada hetero dört çekirdekli komplekslerin $(\mu_4\text{-O})\text{L}_4\text{Cu}_{4-x}\text{Ni}_x(\text{H}_2\text{O})_x\text{Cl}_6$ ($x=1-4$, $\text{L}=\text{N,N-dietilnikotinamit}$) indirgenmesi sonucunda Cu-Ni alaşımları elde etmişlerdir. Bu amaçla, Ag/0,01M AgPF₆/CH₃CN referans elektrot, platin karşıt elektrot ve döner disk elektrot içeren üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücre kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan çözücü DMSO, destek elektrolit ise TBAHFP'dir. Kompleksler, $(\mu_4\text{-O})\text{L}_4\text{Cu}_4\text{Cl}_6$ bileşiğinin Ni(NS)₂ ile transmetallenmesi ile elde edilmiştir. Bu kompleksler, DDE 1600 rpm hızla döndürülürken -2,2 V'ta bir saat süreyle indirgenmişlerdir. Bu süre sonunda $(\mu_4\text{-O})\text{L}_4\text{Cu}_3\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_6$ kompleksinden Cu₃Ni yapısında bir alaşım elde edilmiştir. Kaplamanın element analizi sonucunda %65 bakır, %18 nikel, %15 oksijen ve %2 oranında kükürt bulunmuştur. Kükürdün DMSO'dan kaynaklandığı düşünülmektedir. Metal miktarları %100'e normalize edildiğinde alaşı bileşiminin %78 bakır ve %22 nikel şeklinde olduğu bulunmuştur. Kaplama XRD ile analiz edildiğinde sadece nikel ve sadece bakıra ait piklerin olmaması, kaplamanın tek-faz şeklinde Cu-Ni alaşımı olduğuna işaret etmektedir. Bunun yanında XRD spektrumunda Cu_{88±3}Ni_{12±3} alaşım bileşimine karşılık gelen bir pik daha bulunmaktadır. Bu durum, beklenen Cu₇₅Ni₂₅ bileşiminden farklı bir yapının da olduğunu göstermektedir. EDS sonuçları kompleks formülündeki toplam Cu/Ni oranının, kaplama bileşimindeki toplam Cu/Ni oranı ile aynı olduğunu gösterebilir, elde edilen XRD ve EDS sonuçları birlikte değerlendirildiğinde kompleks formülünde yer alan nikel miktarının yarısından daha azının bakır ile alaşım yaptığı, geri kalanın da nikel bileşiği şeklinde biriktiği görülmüştür. $(\mu_4\text{-O})\text{L}_4\text{Cu}_2\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_6$ ve $(\mu_4\text{-O})\text{L}_4\text{CuNi}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_6$ komplekslerinden oluşan kaplamaların XRD ve EDS sonuçları da benzer şekilde, kaplama bileşimi ile metal stokiometrisinin, toplam Cu/Ni oranı açısından uyumlu olduğunu ancak alaşımdaki nikel miktarının toplam nikel miktarına göre daha düşük olduğunu göstermektedir. $(\mu_4\text{-O})\text{L}_4\text{Ni}_4(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_6$ kompleksinden elde edilen kaplamada ise %4 oranında bakıra rastlanmıştır. Bunun sebebi ise transmetallemenin tam olarak gerçekleşmemesi ve çözücüde bakır içeren kompleksin kalmasıdır. $(\mu_4\text{-O})\text{L}_4\text{Cu}_4\text{Cl}_6$

kompleksinin indirgenmesi sonucunda ise saf bakır kaplaması elde edilmiştir. XPS tekniği ile alaşımla beraber biriken oksit bileşikleri tayin edilmiştir. Cu_4 kompleksinden $CuNi_3$ kompleksine doğru gidildikçe, Cu_2O/Cu° oranı düşmüştür. Buna karşılık komplekste bulunan nikelin sadece yarısı Ni° olarak indirgenmiş, geri kalan kısmı ise %37 NiO ve %15 $Ni(OH)_2$ olarak birikmiştir.

Hotellaz ve arkadaşları tarafından yapılmış bir çalışmada (1999) Zn-Ni alaşımları oluşturulmuş ve bu alaşımların yapıları tayin edilmiştir. Bu amaçla katot olarak çelik bir disk içeren döner disk elektrot, anot olarak ise platin disk kullanılmıştır. Döner disk elektrot 1250 rpm hızında döndürülmüştür. Elektrobiriktirme galvanostatik şartlarda yüksek akım yoğunluğunda ($110 A/dm^2$) gerçekleştirilmiştir. Biriken her maddenin yapısı XRD metodu ile tayin edilmiş olup elde edilen desenlerde, Zn-Ni alaşımlarına ait pikler yanında katot olarak kullanılan demire ait bir takım piklerde görülmektedir. Bu deneylere göre Zn-Ni alaşımlarına ait iki yapı söz konusudur; birincisi hep η -fazı ve ikincisi kübik γ -fazı. Bu çalışmada literatürde bulunan δ -fazına rastlanmamıştır. SEM ile yapılan çalışmalar sonucunda alaşımın yüzey morfolojisinin kaplamadaki nikel oranına bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Düşük miktarlarda nikel içeren alaşımlarda küçük tanecikli yapı söz konusudur. Nikel miktarı arttıkça (%7,4) tanecikler hegzagonal yapıya sahip olmaktadır. Nikel miktarı %13'e ulaştığında ise tanecikler tekrar küçülmekte ve yüzey daha düz bir hal almaktadır.

Gómez ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada (2000) Co-Cu alaşımlarını biriktirmek amacıyla yapılan deneyler üç elektrotlu galvanostat-potansiyostat sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Voltametrik deneylerden elde edilen grafikte Negatif bölgede akım yoğunluğundaki ani düşme alaşım birikmesinin olduğunu göstermektedir. Çözeltinin karıştırılmasının alaşım bileşimine etkisi, hem galvanostatik hem de potansiyostatik deneylerle tespit edilmiştir. Çözelti karıştırıldığında alaşım birikmesi daha negatif potansiyellerde meydana gelmektedir. Bu sonuçlar, alaşım oluşumu sırasında çekirdekleşmenin daha güç olduğunu ancak çekirdek büyümesinin daha kolay meydana geldiğini göstermektedir. Galvanostatik olarak yapılan deneylerde, akım yoğunluğu $(-1,6) mA/cm^2$ olduğunda sadece bakır birikimi olurken daha negatif akım yoğunluklarında bakır yanında kobaltında kaplandığı tespit edilmiştir. Alaşımların yüzey morfolojileri SEM ile görüntülenmiştir. Bu amaçla, öncelikle, değişik akım

yoğunluklarında elde edilen alaşımların yüzey morfolojileri incelenmiştir. Buna göre daha az negatif akım yoğunluklarında meydana gelen alaşımların (yani kobalt içermeyen alaşımlar) yumru şeklinde homojen bir görünüme sahip olduğu görülmüştür. Daha negatif akım yoğunlukları uygulandığında alaşımlardaki kobalt yüzdesi arttığından, morfoloji kademeli olarak kaba görünümünden daha iyi bir görünüme doğru gitmektedir.

Müller ve arkadaşları bazik elektrolit çözeltilerinden çinko-nikel alaşımları biriktirmiştir (2002). Bu amaçla nikel için iyi birer kompleksleştirici olan dört adet amin kullanılmış ve bu aminlerin oluşan alaşımların bileşimlerine etkisi incelenmiştir. Bu aminler dietilendiamin, trietilentetraamin, N,N'-bis(3-amino-propil)etilendiamin veya tetraetilenpentaamin olup sırasıyla A, B, C ve D olarak sembolize edilmiştir. Bazı durumlarda çözeltilere N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroksietil)etilendiamin (THEED) ilavesi yapılmıştır. Alaşımlar, demir veya camsı karbon üzerine potansiyostatik yada galvanostatik olarak biriktirilmiştir. Kullanılan bu çalışma elektrotları, deneyler sırasında, 0-2000 rpm hızlarında döndürülmüştür. Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre amin içeren bazik elektrolit çözeltilerinden oluşan alaşımların bileşimleri 10-50 mA/cm² akım yoğunlukları arasında sabit kalmakta ancak düşük akım yoğunluklarında nikel miktarı düşmektedir. Bu durum kullanılan aminlerin hepsinde hemen hemen aynıdır. bu çalışmada elektrot 500-2000 rpm hızlarında döndürüldüğünde kaplamadaki çinko yüzdesinin düştüğü görülmüştür. Elektrobiriktirme ile elde edilmiş olan alaşımlar üç ana faz içerirler; bunlar nikel içinde katı çözeltili oluşturan çinkonun oluşturduğu α - fazı (düşük çinko içeriği), Ni₅Zn₂₁ şeklindeki intermetalik bir bileşik halindeki γ -fazı ve çinkonun içinde katı çözeltili oluşturan nikelin oluşturduğu η -fazıdır (düşük nikel içeriği). Elektrot döndürülmeden yani $\omega = 0$ rpm'de elde edilen alaşımların fazları kullanılan amine göre farklılık göstermektedir. C ve D aminlerinin kullanıldığında X-ışınları kırınım desenlerinde Zn-Ni alaşımına ait γ -fazı görülürken diğer aminlerin kullanılmasıyla oluşturulan alaşımlarda yeni bir faz tespit edilmiştir. Çalışma elektrodu döndürülmeden kırınım desenlerinde yer alan bazı piklerin γ -fazına ait olduğu görülürken bazıları ne çinkoya ne de Zn-Ni alaşımına ait diğer fazlara uymaktadır. Çünkü elektrot döndürülmediği zaman toz şeklinde bir birikme meydana gelmektedir. Diğer yandan, elektrot döndürüldüğünde elde edilen alaşımların kırınım

desenleri bütün şartlarda aynı olmaktadır ve pikler saf γ -fazına aittir. Sadece tek fark A amini kullanıldığında γ -fazına ait piklere ek olarak çinko pikleri görülmektedir. Faz bileşiminin akım yoğunluğuna değil elektrodun döndürülmesine bağlı olduğu tespit edilmiştir. SEM ile alaşımların morfolojileri incelendiğinde $\omega = 0$ rpm'de alaşımların, yoğun olmamakla beraber, boşluklara ve değişik boyutlardaki tanecik yığınlarına sahip olduğu görülmüştür. En yoğun ve düzgün bileşime sahip alaşımlar A ve B aminlerinden elde edilen kaplamalarda görülmüştür. Elektrodu döndürerek ($\omega = 500$ rpm) elde edilen kaplamalar daha düzgün bir morfolojiye sahiptir. Kaplama çözeltisine THEED ilave edildiğinde birikme potansiyelinin 20-30 mV daha negatif potansiyellere kaydığı, akım veriminin %5 oranında azaldığı, bunun yanında sistemin elektrokimyasal cevabının kayda değer bir şekilde değişmediği tespit edilmiştir. Aynı zamanda XRF verilerinden elde edilen sonuçlara göre bu maddenin eklenmesiyle alaşım bileşimindeki Ni oranının arttığı görülmüştür. Aynı zamanda alaşımların morfolojilerinde de iyileşme tespit edilmiştir.

Beltowska-Lehman ve arkadaşları sülfat-asetat çözeltisi parametrelerinin Zn-Ni alaşımlarının bileşim oranlarına etkisini ve döner disk elektrot sistemi kullanılarak potansiyostatik kontroller altında kısmi polarizasyon davranışlarını incelemiştir (2002). DDE'un 68 rad/s hızla döndürülmesiyle elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrilerine (E-I) bakıldığında Ni(II)/Zn(II) oranı arttıkça alaşımın birikmesi inhibe olmaktadır. Çinko birikmesi difüzyon kontrollü olduğundan döner disk elektrodun dönme hızı arttıkça çinkonun da katodik polarizasyonu artmakta yani birikmesi daha fazla olmaktadır. Buna rağmen aktivasyon kontrollü nikel birikmesi DDE'un dönme hızıyla değişmemektedir. Değişik pH'larda yapılan çalışmalara göre pH 3,3'ün üzerine çıktığında çinko ve nikelin asetat kompleksleri oluşmakta ve pH'nın yükselmesiyle bu komplekslerin konsantrasyonu da artmaktadır. Bu durum Zn-Ni alaşımının birikmesini katalizlemektedir. SEM ile alaşımların yüzey morfolojisine bakıldığında düşük nikel bileşimine (< %8) sahip alaşımların hekzagonal yapıda, yüksek nikel içeren alaşımların polyhedral (%12- %16), orta derecede nikel (%8-%12) bulunduranların ise uzun levha şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Ni-Zn alaşımlarının faz bileşimleri temel olarak nikel içeriğine bağlıdır. Alaşımda üç farklı faz söz konusudur; birincisi η -fazı (düşük oranda nikel içerir), ikincisi δ -fazı ($\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$) ve üçüncüsü ise γ -fazı ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$)'dır.

El-Chiekh ve arkadaşları endüstriyel kullanım alanlarının geniş olmasından dolayı Cu-Ni alaşımları üzerine araştırma yapılmışlardır (2005). Çalışmada Cu ve Ni birikmesi üzerine Cd veya Zn etkisi incelenmiş ve oluşan Cu-Ni-Zn ve Cu-Ni-Cd üçlü alaşımlarının özellikleri belirlenmiştir. Katot olarak çelik levha kullanmışlar ve elektrobiriktirmeyi gerçekleştirdikleri çözeltiye yüzey aktif madde görevi yapan sodyum ditiyolat ilave etmişlerdir. Alaşım bileşimine akım yoğunluğunun etkisi incelendiğinde, akım yoğunluğu arttıkça Cu-Ni-Zn alaşımındaki bakır yüzdesinin düştüğü buna karşılık nikel oranında artış meydana geldiği görülmüştür. Çinko içeriği ise akım yoğunluğundan çok fazla etkilenmemiştir. Cu-Ni-Cd alaşımında ise akım yoğunluğu arttıkça alaşımındaki bakır miktarı azalmış, nikel miktarı fazla etkilenmemiş buna karşılık kadmiyum miktarının arttığı tespit edilmiştir. Çözeltide Zn^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının artması kaplamadaki nikel ve bakır içeriğini düşürmekte ve Cu/Ni oranında ciddi miktarda değişmeye neden olmaktadır. Çözeltiye ditiyolat eklenmesi alaşımındaki, metal yüzdelelerini kayda değer miktarda değiştirmemiştir. düşük akım yoğunluğunda ($0,5 A/dm^2$), Cu-Ni-Zn alaşımına ait XRD grafikleri bakırca zengin bir alaşım oluştuğunu göstermektedir. Akım yoğunluğu arttıkça ($3,0 A/dm^2$), $Cu_{3,8}Ni$ ve $\gamma-Cu_5Zn_8$ fazlarının karışımı oluşmakta ve kırınım desenlerinde bu karışıma ait pikler görülmektedir. Cu-Ni-Cd alaşımına ait XRD grafiklerinde ise düşük akım yoğunluğunda yine bakırca zengin bir alaşım görülmekte, akım yoğunluğu arttıkça alaşım Cd atomlarınca zenginleşip Cd_3Cu_4 fazına ait pikler ortaya çıkmaktadır. Çözeltiye ditiyolat eklenmesi, fazların mikroyapılarını çok fazla değiştirmemektedir. Kaplamaların yüzey morfolojileri SEM ile incelendiğinde, düşük akım yoğunluklarında oluşan bakırca zengin Cu-Ni-Zn alaşımında, boşlukları olan granüllü bir görünüm tespit edilmiştir. Akım yoğunluğu arttıkça kaplama daha yoğun ve dallanmış bir morfolojiye sahip olmaktadır. Cu-Ni-Cd alaşımları düşük akım yoğunluğunda, değişik boyutlarda yumrular şeklinde bir görünüme sahip olmakla beraber akım yoğunluğunun artmasıyla alaşım, kadmiyumca zenginleşmekte ve morfoloji, karnabahara benzer bir görünüm almaktadır.

Abou-Krisha, 2005 yılında, Zn-Ni alaşımlarını sülfat içeren elektrolitik bir çözeltiden elektrobiriktirme yöntemi ile elde etmişlerdir. Çalışma elektrodu teflon içine yerleştirilmiş saf çelik bir çubuktur. Alaşımların galvanostatik olarak biriktirilmesi, akımın, 10 dakika boyunca $10 mA/cm^2$ 'de sabit tutulmasıyla gerçekleştirilmiştir. Değişik sıcaklıklarda yapılan deneyler sonucunda E-i eğrileri incelendiğinde, çözelti

sıcaklığı 25°C'tan 50°C'ta doğru arttığında birikme potansiyelinin daha pozitif değerlere kaydığı görülmüştür. Aynı zamanda sıcaklığın artmasıyla alaşımdaki Ni oranının arttığı buna karşılık olarak Zn oranının düştüğü tespit edilmiştir. Ölçülen şartlar altında Zn-Ni alaşımlarının elektrobirikmesi, Brenner tarafından yapılan sınıflandırmaya göre anormal birikme sınıfına girdiği tespit edilmiştir. Yapılan XRD çalışmaları sonucunda alaşımın δ -fazı ($\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$) ve γ -fazı ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$) şeklindeki iki fazın karışımından oluştuğu görülmüştür (CV'de de iki anodik pik görülmektedir). Düşük sıcaklıklarda δ -fazı etkinken yüksek sıcaklıklarda γ -fazının daha yoğun olduğu tespit edilmiştir. Biriken alaşımın bileşim yüzdesini tespit edebilmek için madde nitrik asit içinde çözülmüş ve çözelti AAS ile analiz edilmiştir. Sonuçlar EDS ile doğrulanmıştır. Oluşan alaşımın kalınlığı; biriken maddenin kütlesi, çinko ve nikel yoğunluğu ve de yüzey alanı kullanılarak tespit edilmiş ve sonuçlar SEM ölçümleri ile doğrulanmıştır. Aynı zamanda SEM ile elde edilen görüntülerden düşük sıcaklıklarda kaplama yüzeyinin bozuk olduğu ve yüzeyde boşluklar bulunduğu tespit edilmiştir. Sıcaklık arttıkça daha homojen bir yüzey oluştuğu ve boşlukların yok olduğu görülmüştür.

Zhao-Lun ve arkadaşlarının yaptıkları çalışma (2005) koordinasyon reaktifi olarak 1-hidroksi etiliden difosfonat asidinin (HEDP) kullanıldığı klorür içeren çözeltilerden Zn-Ni alaşımlarının biriktirilmesi hakkındadır. Bu amaçla ilk önce NiCl_2 ve ZnCl_2 tuzları HEDP içinde çözülerek bir koordinasyon bileşiği oluşturulmuştur. Daha sonra ek bir koordinasyon reaktifi ve ZNP (bir aldehit bileşiği) ilave edilmiştir. Çalışma elektrodu çelik levhadır. Çinko ve nikel iyonları HEDP ile koordine edilip NiL ve ZnL koordinasyon iyonları oluştuğunda katot polarizasyonu artmakta, bu da güzel kristalize bir alaşım oluşumunu sağlamaktadır. Bunun sebebi, HEDP'nin güçlü yüzey aktivitesi sayesinde çinko ve nikel iyonları ile kararlı koordinasyon bileşikleri oluşturmasıdır. ZNP, aldehit grubu içeren bir çeşit organik bileşiktir ve yüksek akım yoğunluklarında nikel birikmesini inhibe etmektedir. Böylece, nikel, alaşım içinde sabit bir oranda tutulmaktadır. Ek koordinasyon reaktifi olarak amin grubu bileşiği olan PEN seçilmiştir. PEN, nikelin indirgeme potansiyelini daha negatif değerlere çekerek çinkonun indirgeme potansiyeline yaklaştırır ve böylece Zn-Ni oluşumunu sağlar. XRD ile yapılan çalışmalarda alaşımın γ -fazı ve η -fazından oluştuğu görülmüştür. γ -fazında $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ yapısındaki intermetallik bir bileşik, η -fazında ise nikel-çinko katı çözeltisi

bulunmaktadır. Burada kararlı ve antikoroziyon özelliği yüksek olan faz γ -fazıdır. HEDP kullanılması bu fazın oluşumunu artırmaktadır.

Abou-Krishna ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada (2005) çeşitli akım yoğunluklarının, borik asit ve sodyum sülfat konsantrasyonlarının Ni-Zn alaşım özelliklerine etkisi incelenmiştir. Çalışma elektrodu olarak çelik çubuk kullanılmıştır. Düşük akım yoğunluğunda (1 mA/cm^2) alaşımın nikelce zengin olduğu tespit edilmiştir. Bu durumda kaplamanın α - fazına sahip olduğu XRD çalışmalarıyla tespit edilmiştir. Aynı zamanda SEM ile yüzey morfolojisine bakıldığında α - fazına oldukça benzer bir morfoloji görülmüş, yapının saf nikel yapısına benzediği tespit edilmiştir. Akım yoğunluğu $3-7 \text{ mA/cm}^2$ iken ilk çekirdeklenme oluşumu daha yüksek aşırı gerilim gerektiğinden çinko birikmesi artmıştır ve nikel birikmesi kuvvetle inhibe olmuştur. Akım yoğunluğu $10-20 \text{ mA/cm}^2$ olduğunda ise aşırı gerilim daha da artmış ve çinko birikmesi çok daha fazla olmuştur. Alaşımında çinko miktarı arttıkça biriken tanecikler küçük ve kristal benzeri olmaya başlamıştır. Akım yoğunluğu 30 mA/cm^2 'ye çıkarıldığında ise alaşımdaki çinko oranı %89'a çıkmış ve yüzey morfolojisi de bozulmuştur. Zn-Ni alaşımının birikmesi üzerine borik asidin etkisi incelenmiştir. Burada borik asidin ya Ni^{2+} ile kompleks oluşturduğu ya da elektrot yüzeyine adsorbe olduğuna inanılmaktadır. Borik asidin akım verimini, Zn miktarını ve çekirdeklenme yoğunluğunu arttırdığı tespit edilmiştir. Bütün bu etkiler borik asidin elektrot yüzeyine adsorbe olduğuna işaret etmektedir. Çözeltiye çeşitli konsantrasyonlarda borik asit ilave edildiğinde, dönüşümlü voltamogramların katodik kısımlarındaki birikme potansiyelinin daha negatif değerlere doğru kaydığı görülmüştür. Bu durumda da alaşımın nikel içeriği düşerken çinko içeriği artmıştır. Çözeltiye değişik konsantrasyonlarda sodyum sülfat ilave edildiğinde, borik aside göre tam ters bir etki gözlemlenmiştir. Çözeltide sodyum sülfat olması birikme potansiyelini daha pozitif bir değere kaydırmakta ve alaşımdaki nikel yüzdesi artmaktadır. XRD çalışmalarına göre, sodyum sülfat konsantrasyonu arttıkça γ -fazının arttığı buna karşılık olarak δ -fazının azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum, sodyum sülfatın elektrolit iletkenliğini artırmasından dolayı nikel birikmesini sağlamasıyla açıklanır.

Wang ve arkadaşları (2005) çeşitli kobalt içeriğine sahip Ni-Co alaşımlarının AISI-1045 çelik üzerine biriktirilmesi gerçekleştirilmiştir. Alaşım biriktirilmesi 45°C 'ta 3 A/dm^2 akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara göre

çözelti içinde kobalt iyonunun konsantrasyonu arttıkça alaşım bileşimindeki kobalt yüzdesi de artmaktadır. SEM cihazı ile incelenen yüzey morfolojilerine bakıldığında sadece nikel varlığında tanecik büyüklüğünün oldukça fazla olduğu ancak kobalt içeriği arttıkça taneciklerin küçüldüğü tespit edilmiştir. Saf nikel ve çeşitli miktarlarda kobalt içeren Ni-Co alaşımları XRD ile incelendiğinde saf nikelin yüzey merkezli kübik (fcc) yapıda olduğu görülmüştür. Bu durum da saf nikelin neden büyük tanecikler halinde biriktiğini açıklar. Ni-Co alaşımlarına bakıldığında, yüksek nikel yani düşük kobalt bileşimli alaşımlar için de fcc yapısı geçerlidir. Ancak, kobalt miktarı %49'un üzerine çıktığında yapının kapalı hegzagonal (hcp) dönüştüğü tespit edilmiştir. Yüksek kobalt içerikli alaşımlarda ise yapı tamamen hcp olmuştur.

Gómez ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada (2005) Co-Ni ve Co-Ni-Cu alaşımları biriktirilmiş ve oluşan alaşımların bileşimlerinin, morfolojilerinin ve yapılarının değişik elektrokimyasal parametrelerle nasıl değiştiği tespit edilmiştir. Elektrokimyasal deneyler üç elektrotlu potansiyostat-galvanostat sistemi ile yapılmıştır. Burada çalışma elektrodu camı karbon kullanılmıştır. Voltametik deneyler negatif potansiyelden başlayarak 50 mV/sn hızla tek bir döngü alınarak gerçekleştirilmiştir. Birikmenin ilk safhalarında 1:1 Co:Ni oranına sahip alaşımlar oluşurken ilerleyen safhalarda kobaltça zengin bir alaşım büyümesi meydana gelmiştir. Oluşan alaşımların yapılarını tayin etmek amacıyla XRD tekniği kullanılmıştır. Alaşımların yapılarını daha iyi belirlemek için saf nikel ve saf kobalt kaplanmış ve bu kaplamalar da XRD ile analiz edilmiştir. Kırınım desenleri sonuçlarına göre saf nikel fcc yapısında, saf kobalt ise hcp yapısında birikmiştir. Bütün Co-Ni kaplamaları, kristal yapısına ve birikme potansiyeline bağlı olarak değişen çok sayıda pik sahiptir. -980 mV birikme potansiyelinde meydana gelen, %17 Ni oranına sahip alaşımlar hcp yapısına ait pikler ortaya çıkarmıştır. Ancak yapıda küçükte olsa fcc fazına ait bir pik de görülmektedir. -1050 mV birikme potansiyelinde oluşan alaşımdaki nikel oranı %23'e çıkmış ve elde edilen kırınım desenlerinde fcc fazına ait net pikler görülmüştür. Alaşımlardaki yapı değişiklikleri, morfolojilerininide değiştirmiştir. SEM ile alınan görüntülerde hcp yapısına sahip Ni-Co alaşımı iğne iğne şeklinde kaplanmış ve görüntüsü, hcp yapısındaki saf kobaltın görüntüsüne benzemiştir. Ancak alaşım fcc yapısında olduğunda görünüm yumru şeklini almıştır. Bakır iyonlarının varlığının Co-Ni alaşımı üzerine etkisi incelenmiştir. İndirgenme pikinin, bakır konsantrasyonunun artmasıyla daha belirgin hale geldiği tespit

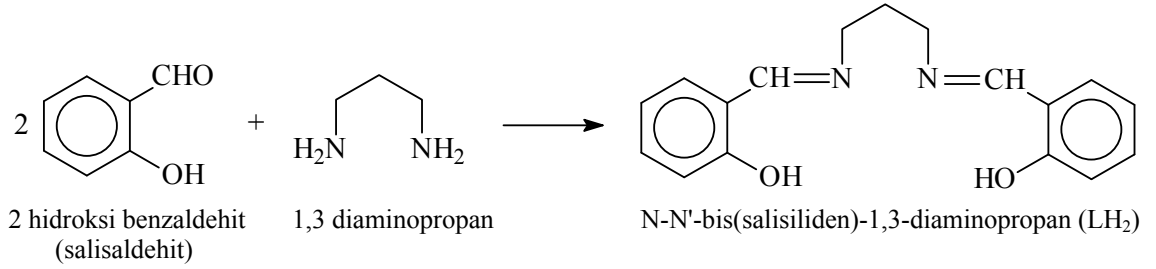
edilmiştir. -1000 mV'tan daha negatif potansiyelerde elde edilen düşük bakır yüzdesine sahip Co-Ni-Cu alaşımlarının yapıları XRD ile tespit edilmiştir. Elde edilen piklere göre bu alaşımın fcc yapısında olduğu görülmüştür. Birikme potansiyeli -1000 mV'tan daha pozitif değerlerde iken oluşan Co-Ni-Cu alaşımlarının morfolojilerine bakıldığında pürüzlü bir yüzey görülmüştür. Diğer yandan -1000 mV'tan daha negatif potansiyelerde biriktirilen alaşımların daha düzgün ve homojen bir görünüme sahip olduğu tespit edilmiştir.

3. MATERYAL YÖNTEM

3.1 Schiff Bazı Komplekslerinin Hazırlanması

3.1.1 Schiff bazının (ligandın) hazırlanması

Tez çalışmalarında kullanılan hetero iki çekirdekli ve hetero üç çekirdekli Schiff bazı komplekslerini hazırlamak için, LH₂ şeklinde kısaltılan N-N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan ligandı sentezlenmiştir. Bunun için 12,2 g 2 hidroksi benzaldehit (salisaldehyt) ve 3,6 g 1,3 diaminopropan ayrı ayrı 100 ml sıcak etanolde çözülür ve birbirine karıştırılır. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılıp beklemeye bırakılır. Oluşan sarı renkli ligand nuçe hunisinden süzülür ve açık havada kurutulur. Bu ligandın sentezine ait reaksiyon Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 N-N'-bis(salisiliden)-1,3-diaminopropan (LH₂) sentezine ait reaksiyon

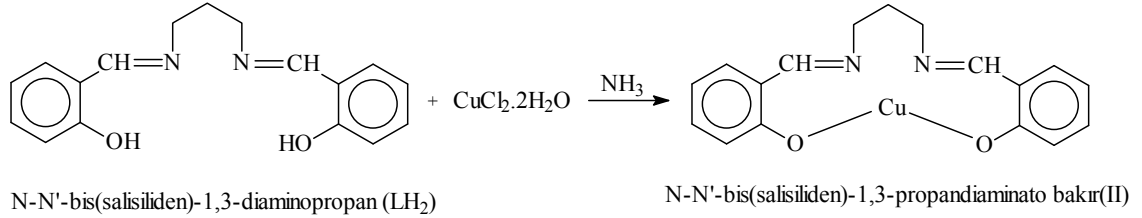
3.1.2 Komplekslerin hazırlanması

Bu tez çalışmasında kullanılan kompleksler iki basamakta hazırlanmıştır. Öncelikle Schiff bazı ile nikel (II) iyonu ve bakır (II) iyonu arasında tek çekirdekli bis-N,N' bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato nikel(II) ve bakır (II) (NiL ve CuL) kompleksleri sentezlenmiş, daha sonra bu tek çekirdekli kompleksler, ilgili metal tuzlarıyla tepkimeye sokularak hedeflenen farklı iki ve üç çekirdekli kompleksler hazırlanmıştır.

i. CuL ve NiL komplekslerinin hazırlanması

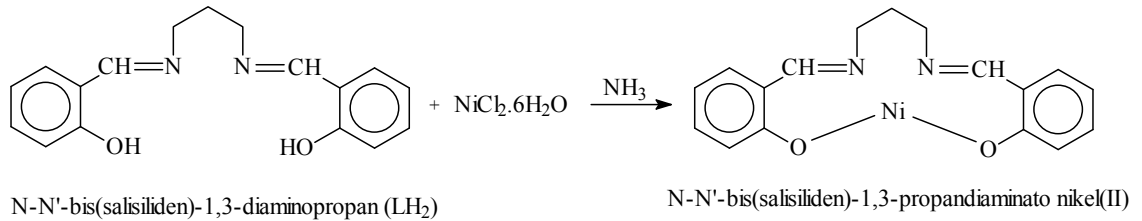
CuL sentezi için 14,1 g LH₂ 100 ml sıcak etanolde çözülür. Bu çözeltiliye 8,52 g CuCl₂.2H₂O'ün 50 ml sıcak sudaki çözeltisi eklenir. Bu iki çözelti birleştirilir ve üzerine 10 ml derişik amonyak çözeltisi ilave edilir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar

ısıtılıp kompleksin çökmesi için beklemeye bırakılır. Oluşan çökelek nuçe hunisinden süzülerek açık havada kurumaya bırakılır. Bu kompleksin sentezine ait reaksiyon Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2 N-N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato bakır(II) (CuL) sentezine ait reaksiyon

NiL sentezi için 14,1 g LH₂ 100 ml sıcak etanolde çözülür. Bu çözeltiliye 11,89 g NiCl₂.6H₂O'ün 50 ml sıcak sudaki çözeltisi eklenir. Bu iki çözelti birleştirilir ve üzerine 10 ml derişik amonyak çözeltisi ilave edilir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılıp kompleksin çökmesi için beklemeye bırakılır. Oluşan yeşil renkli çökelek nuçe hunisinden süzülerek etüvde, 125-150°C sıcaklıkta, kompleksin rengi kahverengi oluncaya kadar kurutulur. Bu kompleksin sentezine ait reaksiyon Şekil 3.3'te verilmiştir

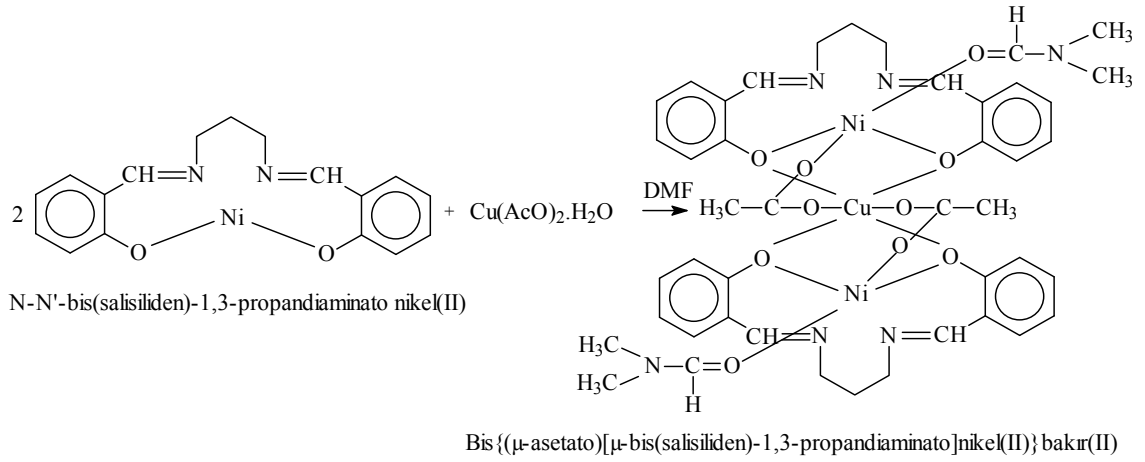


Şekil 3.3 N-N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato nikel(II) (NiL) sentezine ait reaksiyon

ii. NiLCu(AcO)₂NiL kompleksinin hazırlanması

Alaşım oluşturmak için elektroliz deneylerinde kullanılmak amacıyla sentezlenen ilk heterotrinükleer kompleks, NiLCu(AcO)₂NiL şeklinde gösterilen, Bis{(μ-asetato)[μ-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato]nikel(II)}bakır(II) kompleksidir. Bu bileşiği sentezlemek için 0,680 g NiL yaklaşık 60 ml sıcak DMF ile çözülür ve bu çözeltiliye 0,199 g Cu(AcO)₂.H₂O'm yaklaşık 20 ml sıcak MeOH içerisindeki çözeltisi ilave edilir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılıp kompleksin çökmesi için beklemeye

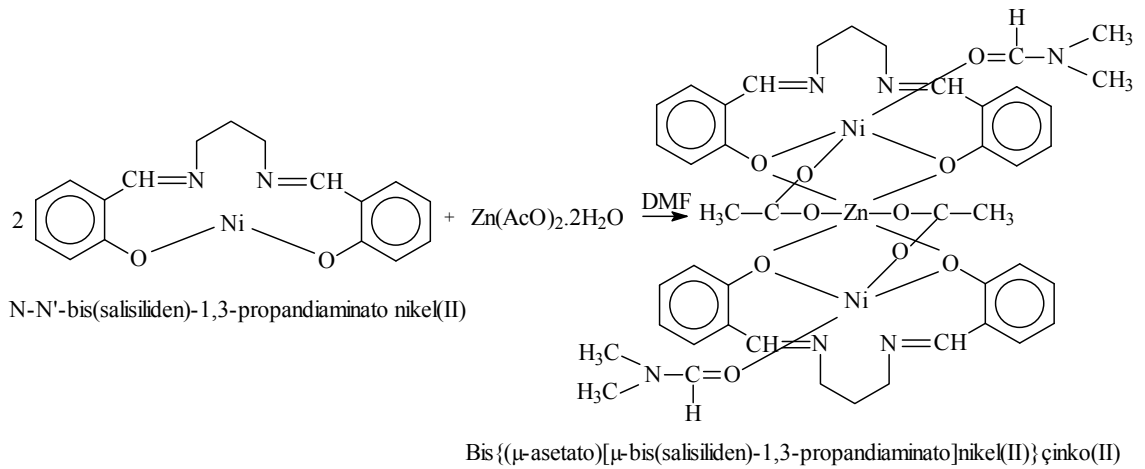
bırakılır. Oluşan çökelek nuçe hunisinden süzülerek açık havada kurutulur. Bu kompleksin sentezine ait reaksiyon Şekil 3.4’te verilmiştir.



Şekil 3.4 Bis {(μ-asetato)[μ-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato]nikel(II)} bakır(II) (Ni₂Cu(AcO)₂Ni₂) sentezine ait reaksiyon

iii. NiLZn(AcO)₂NiL kompleksinin hazırlanması

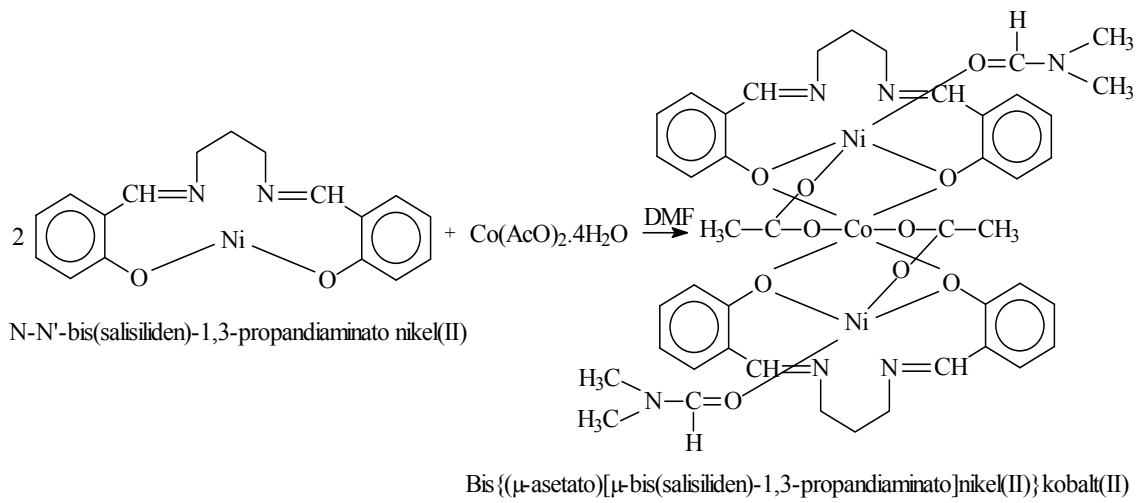
Sentezlenen ikinci heterotrinükleer kompleks, Ni₂Cu(AcO)₂NiL şeklinde gösterilen, Bis{(μ-asetato)[μ-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato]nikel(II)} çinko(II) kompleksidir. Bu bileşiği sentezlemek için 0,680 g NiL yaklaşık 60 ml sıcak DMF ile çözülür ve bu çözeltiye 0,219 g Zn(AcO)₂.2H₂O’ın yaklaşık 20 ml sıcak MeOH içerisindeki çözeltisi ilave edilir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılıp kompleksin çökmesi için beklemeye bırakılır. Oluşan çökelek nuçe hunisinden süzülerek açık havada kurutulur. Bu kompleksin sentezine ait reaksiyon Şekil 3.5’te verilmiştir.



Şekil 3.5 Bis {(μ-asetato)[μ-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato]nikel(II)} çinko(II) (Ni₂Zn(AcO)₂Ni₂) sentezine ait reaksiyon

iv. NiLCo(AcO)₂NiL kompleksinin hazırlanması

Sentezlenen bir diğer heterotrinükleer kompleks, NiLCo(AcO)₂NiL şeklinde gösterilen, Bis{(μ-asetato)[μ-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato]nikel(II)}kobalt(II) kompleksidir. Bu bileşiği sentezlemek için 0,680 g NiL yaklaşık 60 ml sıcak DMF ile çözülür ve bu çözeltiliye 0,248 g Co(AcO)₂.4H₂O'nun yaklaşık 20 ml sıcak MeOH içerisindeki çözeltisi ilave edilir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılıp kompleksin çökmesi için beklemeye bırakılır. Oluşan çökelek nuçe hunisinden süzülerek açık havada kurutulur. Bu kompleksin sentezine ait reaksiyon Şekil 3.6'da verilmiştir.



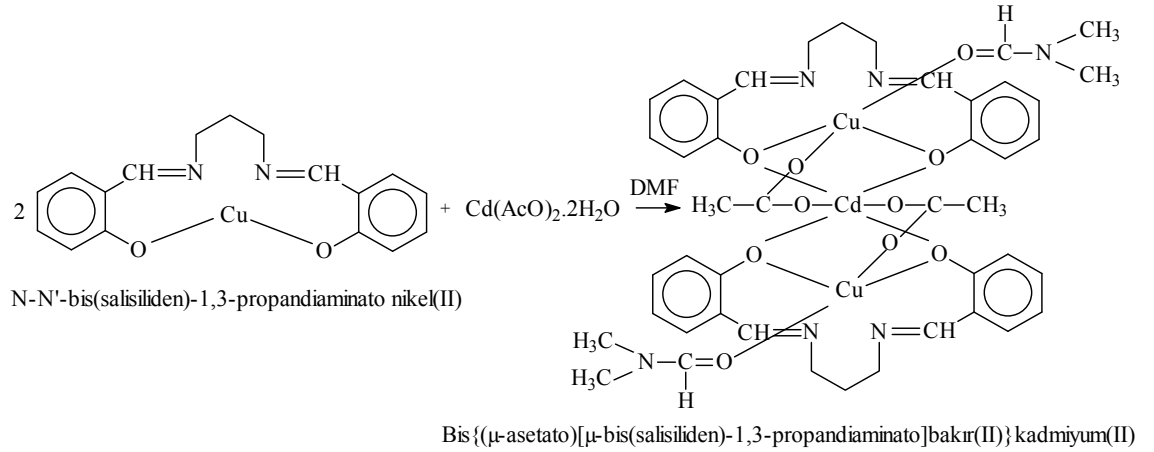
Şekil 3.6 Bis{(μ-asetato)[μ-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato]nikel(II)} kobalt(II) (NiLCo(AcO)₂NiL) sentezine ait reaksiyon

v. CuLCd(AcO)₂CuL kompleksinin hazırlanması

Sentezlenen bir diğer heterotrinükleer kompleks, CuLCd(AcO)₂CuL şeklinde gösterilen, Bis{(μ - asetato) [μ - bis(salisiliden) - 1,3 - propandiaminato] bakır(II)} kadmiyum(II) kompleksidir. Bu bileşiği sentezlemek için 0,687 g CuL yaklaşık 60 ml sıcak Dioksan ile çözülür ve bu çözeltiliye 0,266 g Cd(AcO)₂.2H₂O'nun yaklaşık 20 ml sıcak MeOH içerisindeki çözeltisi ilave edilir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılıp kompleksin çökmesi için beklemeye bırakılır. Oluşan çökelek nuçe hunisinden süzülerek açık havada kurutulur. Bu kompleksin sentezine ait reaksiyon Şekil 3.7'de verilmiştir.

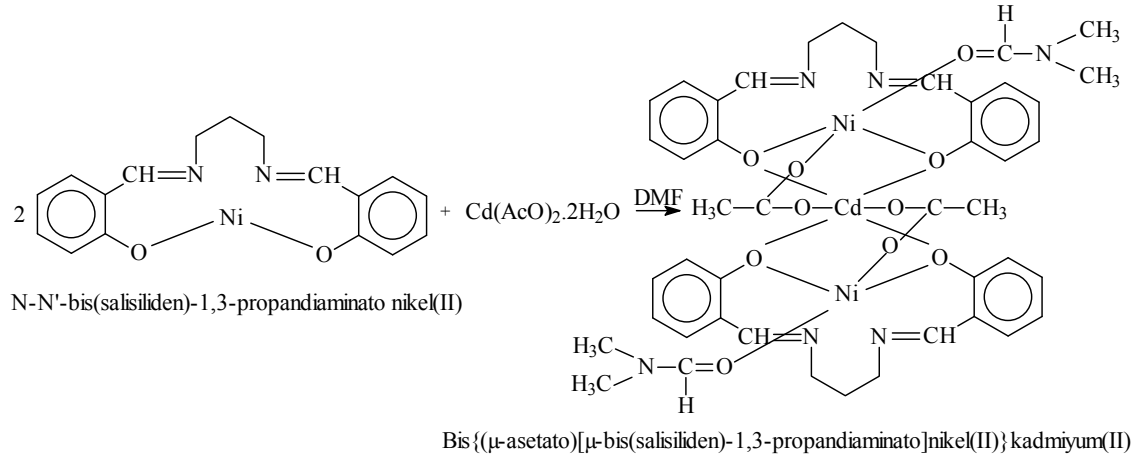
vi. NiLCd(AcO)₂NiL kompleksinin hazırlanması

Sentezlenen son heterotrinükleer kompleks, NiLCd(AcO)₂NiL şeklinde gösterilen, Bis



Şekil 3.7 Bis{(μ-asetato)[μ-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato]bakır(II)} kadmiyum(II) (CuLCd(AcO)₂CuL) sentezine ait reaksiyon

{(μ - asetato) [μ - bis(salisiliden) - 1,3 - propandiaminato] nikel(II)} kadmiyum(II) kompleksidir. Bu bileşiği sentezlemek için 0,680 g NiL yaklaşık 60 ml sıcak DMF ile çözülür ve bu çözeltiliye 0,270 g Cd(AcO)₂.2H₂O'nun yaklaşık 20 ml sıcak MeOH içerisindeki çözeltisi ilave edilir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılıp kompleksin çökmesi için beklemeye bırakılır. Oluşan çökelek nuçe hunisinden süzülerek açık havada kurutulur. Bu kompleksin sentezine ait reaksiyon Şekil 3.8'de verilmiştir.

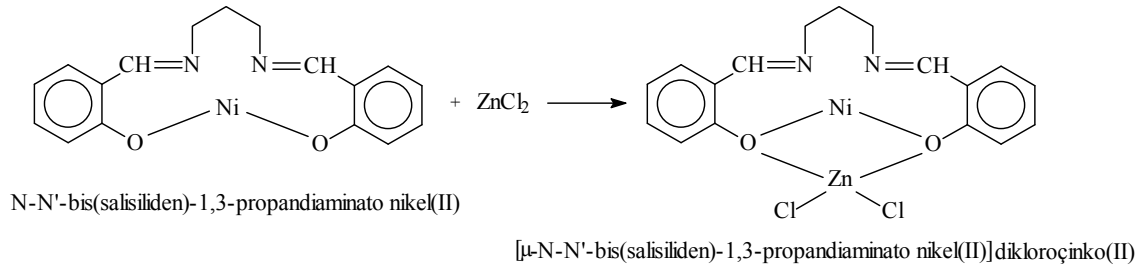


Şekil 3.8 Bis{(μ-asetato)[μ-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminato]nikel(II)} kadmiyum (II) (NiLCd(AcO)₂NiL) sentezine ait reaksiyon

vii. NiLZnCl₂ kompleksinin hazırlanması

Hazırlanan beş adet heterotrinükleer kompleksden başka üç adet de heterodinükleer kompleks sentezlenmiştir. Bunlardan ilki, NiLZnCl₂ şeklinde gösterilen, [μ-N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminatonikel(II)]dikloroçinko(II) kompleksidir. Bu bileşiği

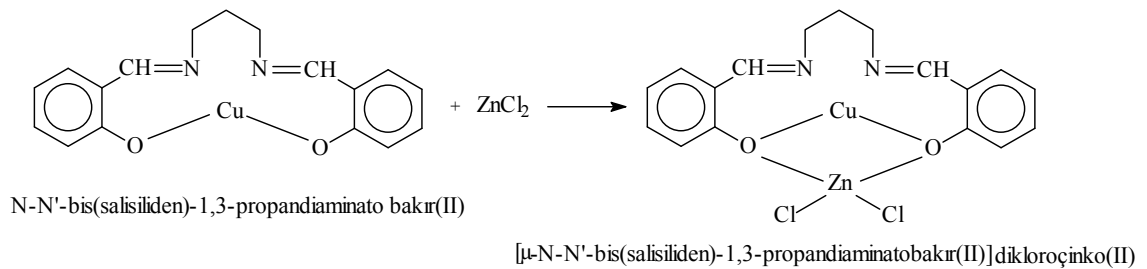
sentezlemek için 0,680 g NiL yaklaşık 30 ml DMF ile çözülür ve bu çözeltiliye 0,272 g $ZnCl_2$ (susuz) 20 ml MeOH içerisindeki çözeltisi ilave edilir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılıp kompleksin çökmesi için beklemeye bırakılır. Oluşan çökelek nuçe hunisinden süzülerek açık havada kurutulur. Bu kompleksin sentezine ait reaksiyon Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.9 [μ-N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminatonikel(II)]dikloroçinko(II) ($NiLZnCl_2$) sentezine ait reaksiyon

viii. $CuLZnCl_2$ kompleksinin hazırlanması

Hazırlanan heterodinükleer komplekslerden ikincisi, $CuLZnCl_2$ şeklinde gösterilen, [μ-N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminatobakır(II)]dikloroçinko(II) kompleksidir. Bu bileşiği sentezlemek için 0,687 g CuL yaklaşık 30 ml Dioksan ile çözülür ve bu çözeltiliye 0,272 g $ZnCl_2$ (susuz) 20 ml MeOH içerisindeki çözeltisi ilave edilir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılıp kompleksin çökmesi için beklemeye bırakılır. Oluşan çökelek nuçe hunisinden süzülerek açık havada kurutulur. Bu kompleksin sentezine ait reaksiyon Şekil 3.10'da verilmiştir.

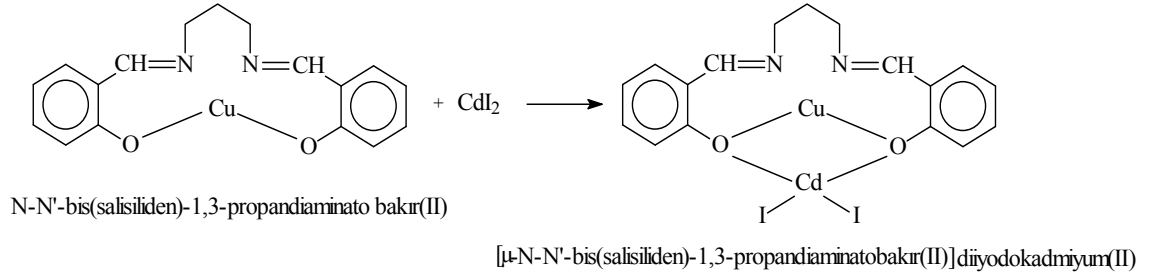


Şekil 3.10 [μ-N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminatobakır(II)]dikloroçinko(II) ($CuLZnCl_2$) sentezine ait reaksiyon

ix. $CuLCdI_2$ kompleksinin hazırlanması

Hazırlanan son heterodinükleer kompleks, $CuLCdI_2$ şeklinde gösterilen, [μ-N,N'-

bis(salisiliden)-1,3-propandiaminatobakır(II)]diiyodokadmiyum(II) kompleksidir. Bu bileşiği sentezlemek için 0,687g CuL yaklaşık30 ml Dioksan ile çözülür ve bu çözeltiliye 0,732 g CdI₂ (susuz) 20 ml MeOH içerisindeki çözeltisi ilave edilir. Karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılıp kompleksin çökmesi için bekleme bırakılır. Oluşan çökelek nuçe hunisinden süzülerek açık havada kurutulur. Bu kompleksin sentezine ait reaksiyon Şekil 3.11’de verilmiştir.



Şekil 3.11 [μ-N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiaminatobakır(II)]diiyodokadmiyum(II) (CuLCdI₂) sentezine ait reaksiyon

3.2 Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar

Bu tez çalışmasında, komplekslerin dönüşümlü voltmetri ve elektroliz deneyleri Voltalab 40 Dynamic-EIS Voltammetry cihazı ile yapılmıştır. Dönüşümlü voltmetri ve elektroliz deneylerinde üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Bu sistemde yer alan referans elektrot, AgNO₃'ün asetonitril içerisinde çözülerek doygun çözeltisinin hazırlanması ve bu çözeltinin elektrotta iç dolgu çözeltisi olarak kullanılmasıyla oluşturulmuştur. Hazırlanan bu elektrodun potansiyeli, Ag/AgCl referans elektroda karşı okunarak kontrol edilmiştir. Karşıt elektrot olarak 1,5×1 cm² platin levha, çalışma elektrodu olarak ise çapı 1 cm olan disk şeklindeki ST 42 çeliğin teflon gövdeye yapıştırılması ile oluşturulan döner disk elektrot (DDE) kullanılmıştır.

Hazırlanan elektrodun elektroliz sonucu kaplanmış hali, kullanılan döner disk elektrot ve CV ile elektroliz deneylerinde kullanılan sistemin fotoğrafları Şekil 3.12 - 13.3'te verilmiştir.

Şekil 3.12.a'da elektroliz sonucu kaplanmış bir elektrot ve elektrodun teflondan yapılmış gövdesi görülmektedir. Şekil 3.12.b'de ise soldaki elektrodun yüzeyi elektroliz sonucu iyi kaplanmıştır. Ancak sağdaki elektrot, parlak çelik yüzeyinin görünmesinden

de anlaşılacağı gibi, kötü bir kaplamaya sahiptir. Bu iki elektrodun fotoğrafı, kaplama kalitesini göstermek ve karşılaştırma yapmak amacıyla verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 3.12.a., b. Hazırlanan elektrodun elektroliz sonucu kaplanmış hali

Şekil 3.13.a'da döner disk elektrodun fotoğrafı görülmektedir. Çelik disk yapıştırılmış teflon silindirin ana gövdeye vidalanmasıyla hazırlanan bu elektrot, değişik hızlarda döndürülerek elektroliz deneyleri yapılmıştır. CV ve elektroliz deneylerinde kullanılan üçlü elektrot sistemi ve kompleks çözeltilerinin bulunduğu hücre Şekil 3.13.b'de görülmektedir. Şekil 3.13.c'de ise üçlü elektrot sisteminin Voltalab 40 Dynamic-EIS Voltammetry cihazına bağlantısı yer almaktadır.



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.13.a. Döner disk elektrot, b. CV ve elektroliz çalışmalarında kullanılan üçlü elektrot sistemi, c. Tüm sistem

Komplekslerin elektrolizi sonucunda elde edilen alaşımların faz yapıları, Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği bölümünde bulunan Rigaku DMax 2200 X-ray powder diffractometer cihazı ile tayin edilmiştir.

Alaşımların yüzde bileşimlerini tayin etmek için, Türkiye Atom Enerjisi Kurumuna bağlı Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezinde yer alan Oxford ED 2000 XRF cihazı kullanılmıştır.

Alaşımların yüzey topografileri ise Ambios AFM cihazı ile belirlenmiştir.

Bu çalışmalardan sonra elektrot yüzeyindeki alaşım çözülerek GBC Avanta PM AAS cihazı ile alaşımdaki metal miktarları tespit edilmiştir.

Çözülen alaşımlar aynı zamanda Türkiye Atom Enerjisi Kurumuna bağlı Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezinde bulunan DIONEX ICS 3000 cihazı ile analiz edilerek alaşımdaki metal miktarları tayin edilmiştir.

3.3 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu tez kapsamında, komplekslerin sentezlenmesi, kompleks çözeltilerinin hazırlanması ve elektrokimyasal yöntemlerle elde edilen kaplamaların analizleri sırasında kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri

Kullanılan Kimyasal Maddeler	Temin Edildiği Firma	Saflık Dereceleri
C ₂ H ₅ OH (etanol)	Merck	%99,8
CH ₃ OH (metanol)	Merck	%99,9
NH ₃ (amonyak)	Merck	%99,8
DMSO (dimetilsülfoksit)	Riedel-de Haen	%99,5
DMF (dimetilformamit)	Merck	%99,5
MeCN (asetonitril)	Merck	%99,8
C ₄ H ₈ O ₂ (dioksan)	Lab-Scan	%99,8
HNO ₃ (nitrik asit)	Merck	%65
C ₂ H ₈ O ₂ (salisaldehit)	Merck	%99
C ₃ H ₁₀ N ₂ (1,3 propandiamin)	Merck	%99
C ₁₆ H ₃₆ BF ₄ N (tetrabutylamonyumtetrafloroborat)	Fluka	%99
PAR (4-(2-pridilazo) rezorsinol) (sertifikalı)	Dionex	> %95

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri (devam)

MetPac PDCA (Pridin-2,6-dikarboksilik asit, KOH, K ₂ SO ₄ ve formik asit içeren sertifikalı çözelti)	Dionex	% 95,38 su %0,58 PDCA %1,85 KOH %0,49 K ₂ SO ₄ %1,70 HCOOH
AgNO ₃	Merck	%99,8
CuCl ₂ . 2H ₂ O	Merck	%99
NiCl ₂ . 6H ₂ O	Merck	%99
Cu(AcO) ₂ . H ₂ O	Merck	%99
Zn(AcO) ₂ . 2H ₂ O	Merck	%98
Co(AcO) ₂ . 4H ₂ O	Fluka	> %97
Cd(AcO) ₂ . 2H ₂ O	Merck	%99
ZnCl ₂ (susuz)	Merck	%98
CdI ₂ (susuz)	Riedel-de Haen	%99

3.4 Kullanılan Çözeltiler

3.4.1 Destek elektrolit stok çözeltisinin hazırlanması

Deneyleerde destek elektrolit olarak 0,25 M Tetrabutilamonyumtetrafloroborat (TBATFB) stok çözeltisi kullanılmıştır. Bu amaçla Tetrabutilamonyumtetrafloroborat gerekli miktarda tartılarak üzerine çözelti hacmi 100 ml olacak şekilde DMSO ilave edilmiştir.

3.4.2 Schiff bazlarının stok çözeltilerinin hazırlanması

Deneyleerde kullanılmak amacıyla, sentezlenen Schiff bazlarının 1×10^{-3} M stok çözeltileri hazırlanmıştır. Bu amaçla Schiff bazları gerekli miktarda tartılarak üzerine çözelti hacmi 100 ml olacak şekilde DMSO ilave edilmiştir.

3.4.3 Deneylerde kullanılan çözeltilerin hazırlanması

Dönüşümlü voltametri ve elektroliz deneylerinde kullanılmak amacıyla Bölüm 3.4.1’de hazırlanışı verilen destek elektrolit stok çözeltisinden 20 ml ve Bölüm 3.4.2’de hazırlanışı anlatılan Schiff bazlarının stok çözeltilerinden 20’şer ml alınarak toplam hacim 40 ml olacak şekilde deney çözeltileri hazırlanmıştır.

3.5 Deneylerin Yapılışı

3.5.1 CV deneyleri

Dönüşümlü voltametri deneyleri, Bölüm 3.4.3’te belirtilen çözeltilerin (-2,5)-(2,0) V potansiyel aralığında 10000, 5000, 1000, 500, 100 ve 10 mV/s tarama hızlarında voltamogramları alınarak gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler çalışma elektrodu olarak platin ve demir elektrot kullanılarak yapılmıştır. Voltamogramlar incelendiğinde en uygun tarama hızının 100 mV/s olduğu görülmüştür. Daha sonra bu voltamogramlar incelenerek belirli potansiyel aralıklarındaki bölgeler 100 mV/s hızla tekrar taranmıştır. Böylece voltamogramda yer alan pikler açıklanmaya çalışılmış ve elektroliz için uygun potansiyel belirlenmiştir.

3.5.2 Elektroliz deneyleri

CV çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre Fe çalışma elektrodu yüzeyine kaplama yapabilmek için en uygun potansiyel belirlendikten sonra Bölüm 3.4.3’te belirtildiği şekilde yeni kompleks çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin, demir DDE döndürülmeden ve daha sonra da sırayla 750, 1000, 1250, 1500 ve 2000 rpm hızlarda döndürülerek, elektroliz için belirlenen sabit potansiyelde, 6 saat boyunca, elektrolizi gerçekleştirilmiştir. Bu süre sonunda elektrot yüzeyinde kaplama görüldüğü takdirde kaplanan yüzey XRD ile analiz edilmiştir.

3.5.3 XRD deneyleri

Komplekslerin elektrolizi sonucunda elde edilen alaşımların faz yapılarını tayin etmek için XRD deneyleri yapılmıştır. Bu amaçla X-ışınları toz kırınımı cihazı kullanılarak kaplamaların faz yapılarını gösteren spektrumlar elde edilmiştir.

3.5.4 XRF deneyleri

Komplekslerin elektrolizi sonucunda elde edilen alaşımlarda bulunan metallerin yüzde bileşimlerini tayin etmek için XRF deneyleri yapılmıştır. Bu amaçla X-ışınları fluoresans cihazı kullanılarak kaplamalarda bulunan metalleri gösteren spektrumlar ve bu metallerin yüzde bileşimleri elde edilmiştir.

3.5.5 AFM deneyleri

Kaplamaların XRD ve XRF analizleri yapıldıktan sonra yüzey topografisini belirlemek amacıyla AFM cihazı ile yüzey çekimleri yapılmıştır.

3.5.6 AAS deneyleri

Elektroliz deneyleri sonucu elektrot yüzeyinde biriken maddelerin XRD, XRF ve AFM analizlerinden sonra kaplama bileşiminde bulunan metallerin miktarlarını bulmak için AAS deneyleri yapılmıştır. Bu amaçla kaplamaların olduğu demir diskler, elektrot gövdesinden sökülerek kaplama 0,25 ml derişik HNO₃ ile sıyrılmış ve saf suyla 25 ml ye tamamlanarak çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltiler AAS ile analiz edilerek mevcut metal iyonlarının miktarı bulunmuştur.

3.5.7 IC deneyleri

Kaplamada bulunan metallerin miktarını bulmak için AAS deneylerine ek olarak iyon kromatografisi ile analizler yapılmıştır. Bu amaçla Bölüm 3.5.6'da hazırlanması anlatılan, metal iyonlarını içeren çözeltiler IC ile analiz edilmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

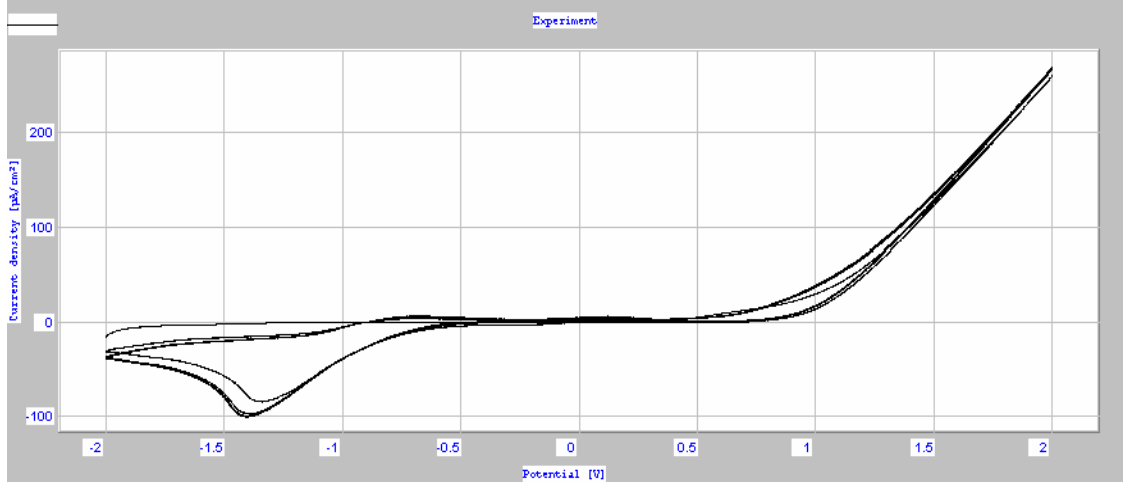
4.1 Sonuçlar

Bu çalışmada, malzeme biliminde katkıda bulunmak amacıyla, hetero çok çekirdekli komplekslerden elektroliz yoluyla alaşımlar elde edilmesi tasarlanmıştır. Bu amaçla Ni(II)-M(II)-Ni(II), Cu(II)-M(II)-Cu(II) şeklinde gösterilen üç çekirdekli ve Ni(II)-M(II), Cu(II)-M(II) gibi iki çekirdekli Schiff bazı kompleksleri sentezlenmiştir. Daha sonra bu kompleksler aprotik bir çözücü olan DMSO'da çözülmüştür. Çözücü olarak DMSO'nun seçilmesinin nedeni, bu çözücünün kompleksleri iyi çözmesi, geniş bir aralıkta elektrokimyasal olarak inaktif olması ve çevre dostu olmasıdır. Hazırlanan çözeltilerin, dönüşümlü voltametri ile voltamogramları alınmış ve böylece elektroliz ile alaşım oluşturmak için uygun indirgenme potansiyelleri belirlenmiştir. Schiff bazı çözeltileri belirlenen potansiyelde ve uygun dönme hızlarında elektroliz edilmiştir. Elektroliz sırasında çalışma elektrodu olarak öncelikle ST 37 çelik levha kullanılmıştır. Ancak elektroliz sonucunda çelik üzerinde net bir kaplama görülmemiştir. Bunun üzerine ST 42 çelik disk içeren döner disk elektrot hazırlanmış ve bu elektrot değişik hızlarda döndürerek elektroliz yapılmıştır. Altı saat süren elektroliz sonucunda çelik diskin üzeri alaşım ile kaplanmıştır. Elde edilen alaşımın bileşimi ve yapısının belirlenmesi için X-ışınları Kırınımı (XRD), X-ışınları Floresans Spektroskopisi (XRF), Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM), Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) ve İyon Kromatografisi (IC) analizleri yapılmıştır.

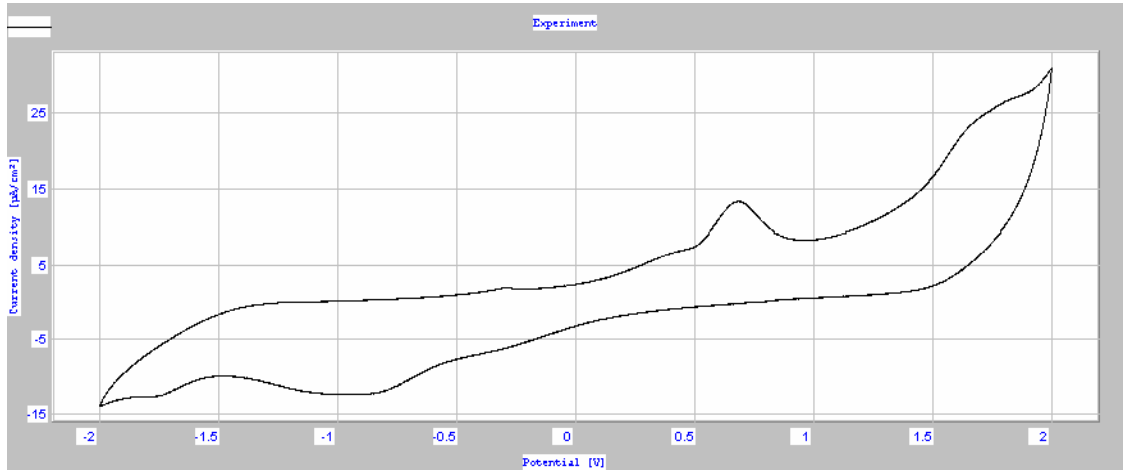
4.1.1 CV sonuçları

Çalışma elektrodunun platin ve çelik disk elektrot olduğu sistemlerle yapılan dönüşümlü voltametri deneyleri, Bölüm 3.5.1'de açıklandığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde en uygun tarama potansiyelinin 100 mV/s olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen voltamogramlardan, elektrolizin yapılacağı uygun indirgenme potansiyeli tespit edilmiştir.

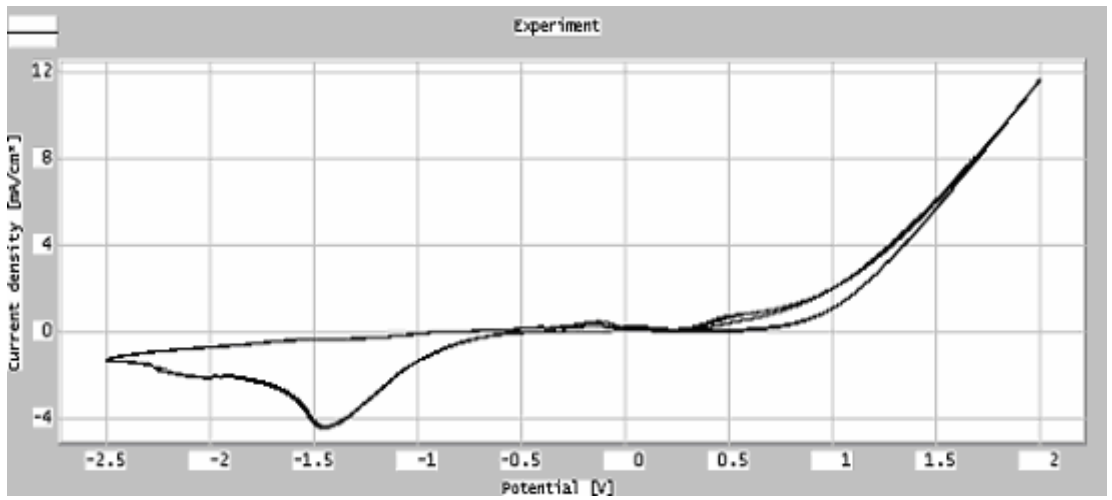
Şekil 4.1 - 4.22'de ligandın ve kompleks çözeltilerinin platin (Pt) ve çelik disk elektrot (ÇDE) ile 100 mV/s tarama hızı ile alınan voltamogramları verilmiştir.



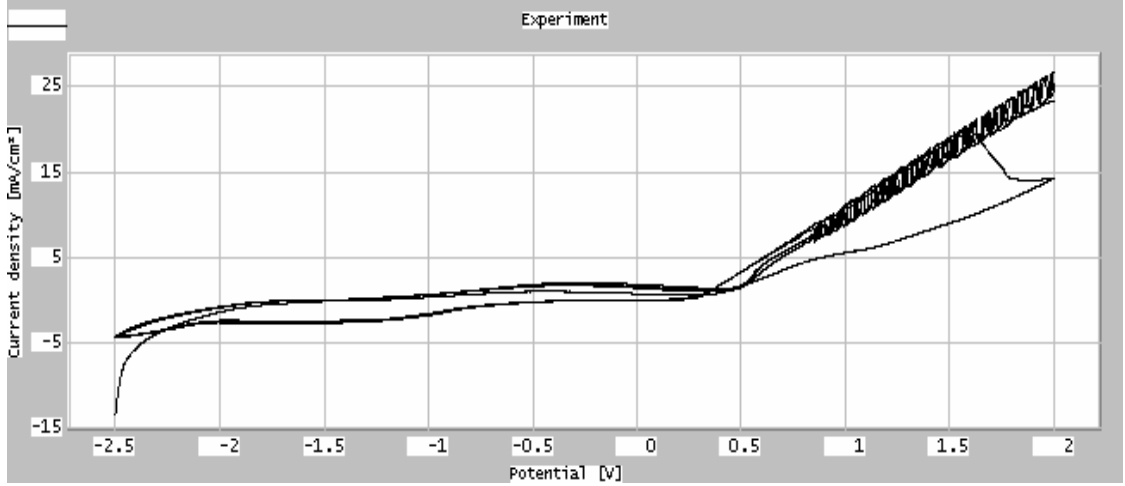
Şekil 4.1 Liganda ait voltamogram (Çalışma elektrodu Pt)



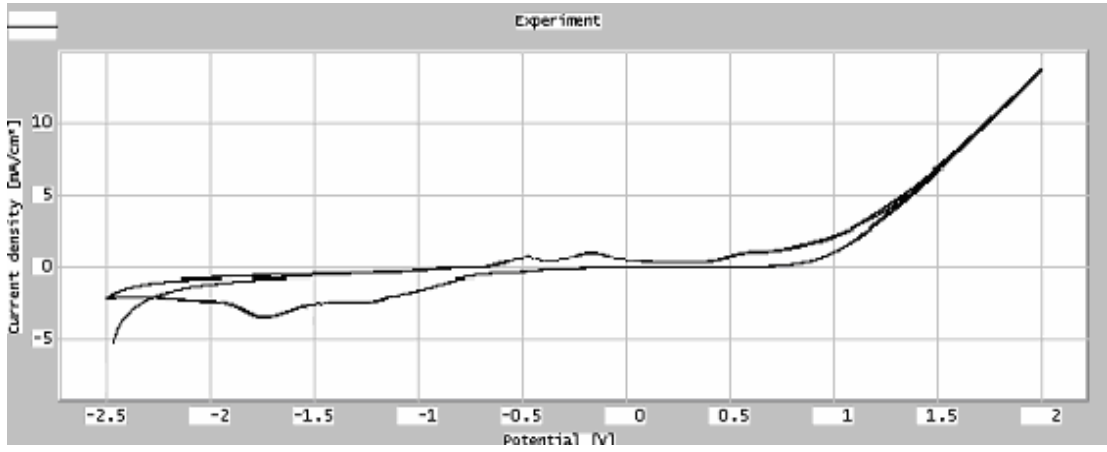
Şekil 4.2 Liganda ait voltamogram (Çalışma elektrodu ÇDE)



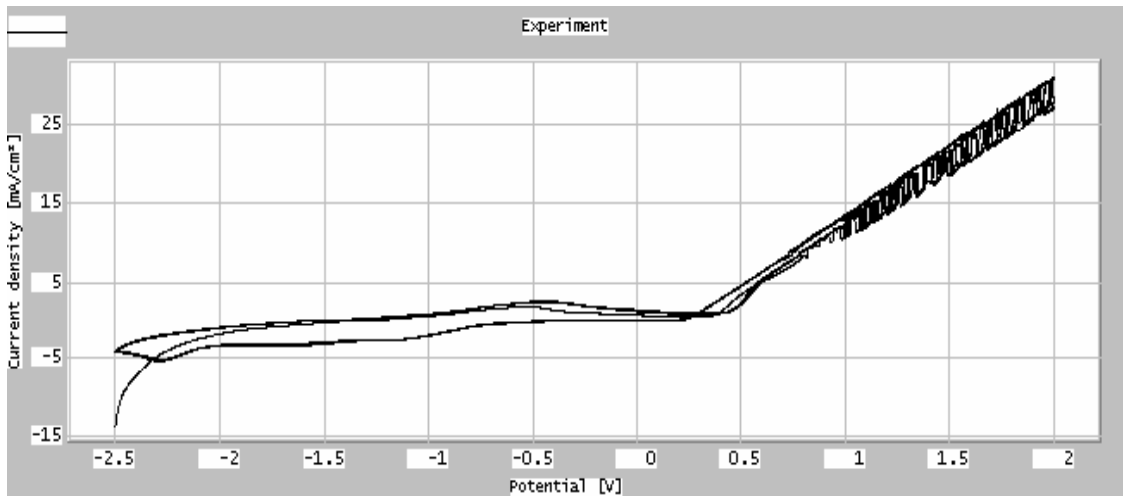
Şekil 4.3 NiL kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu Pt)



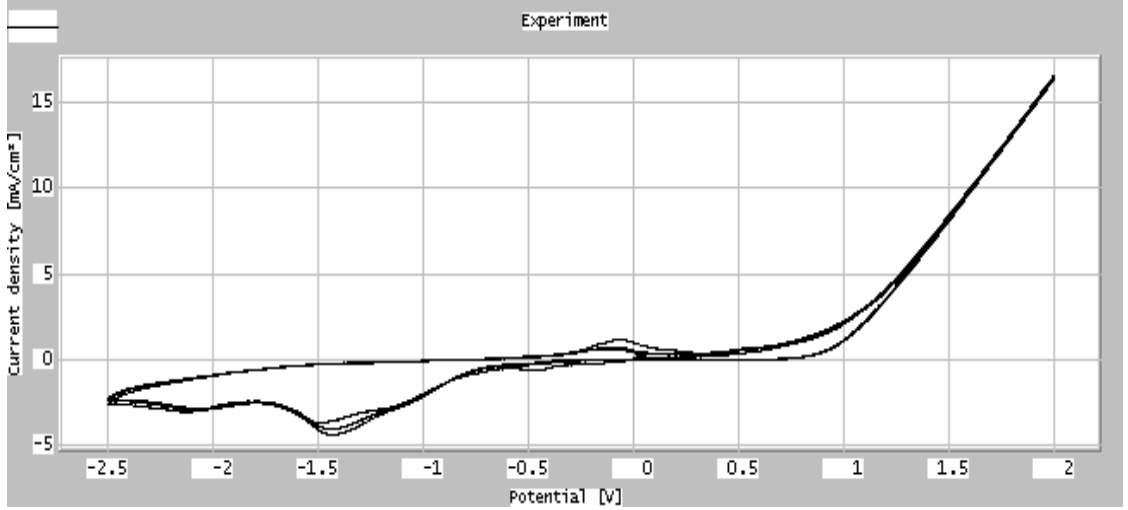
Şekil 4.4 NiL kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu ÇDE)



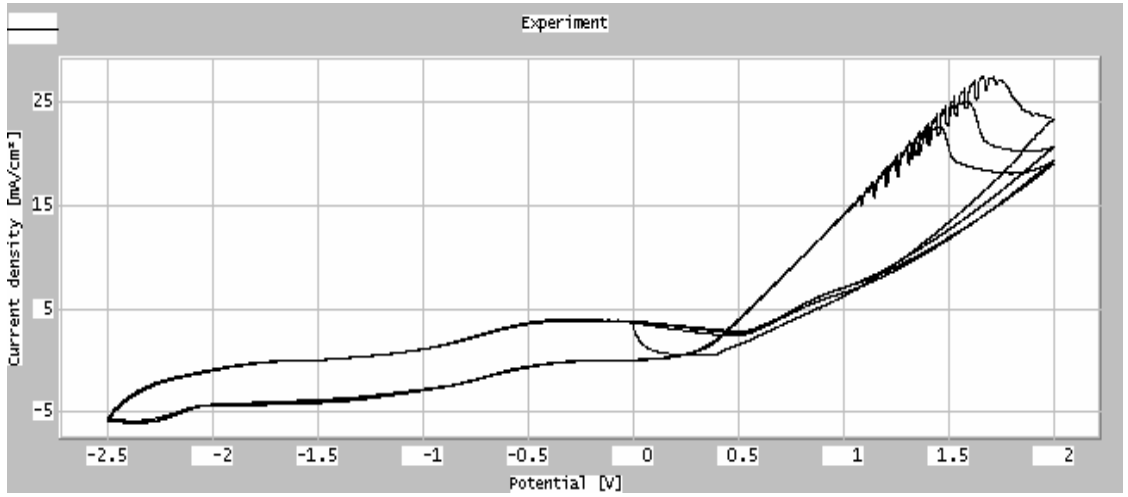
Şekil 4.5 CuL kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu Pt)



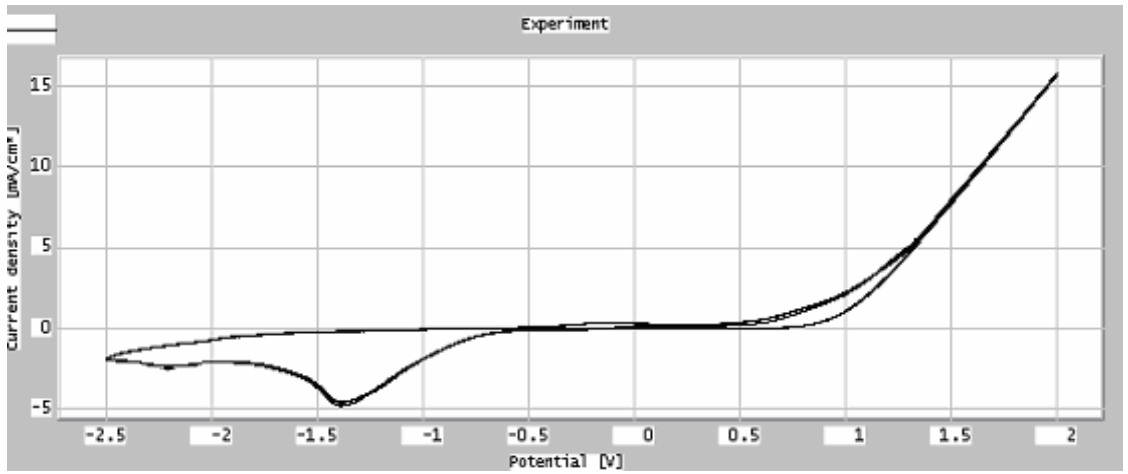
Şekil 4.6 CuL kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu ÇDE)



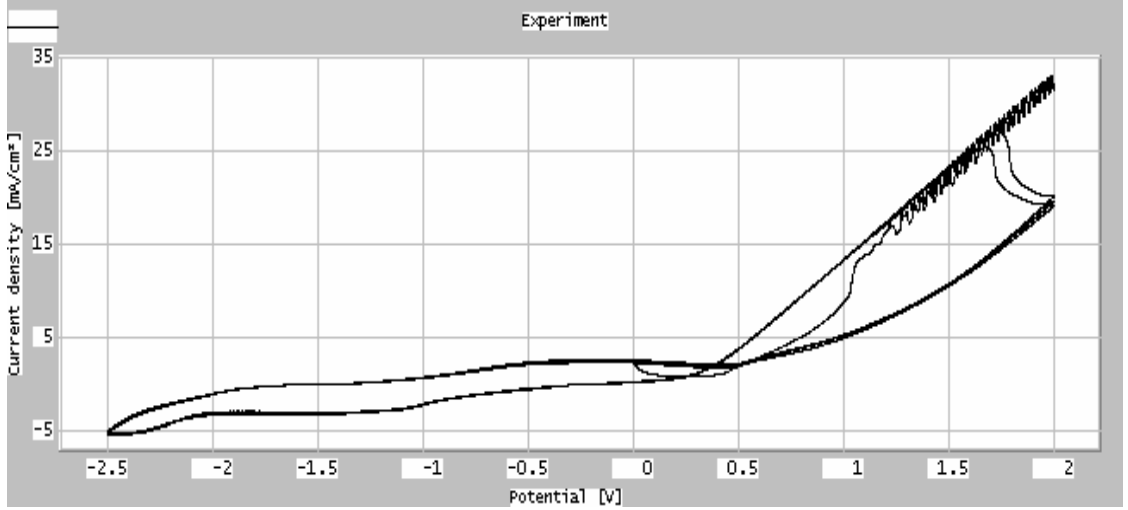
Şekil 4.7 NiLCu(AcO)₂ kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu Pt)



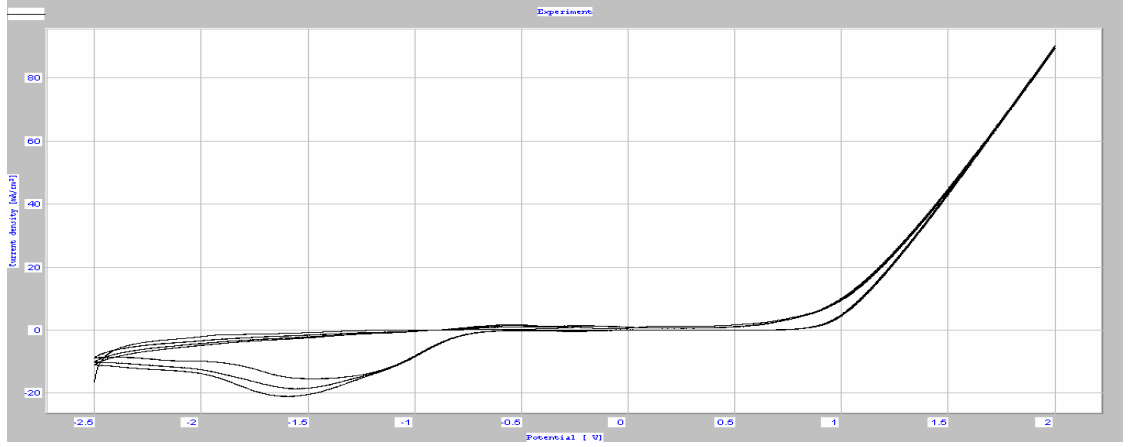
Şekil 4.8 NiLCu(AcO)₂ kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu ÇDE)



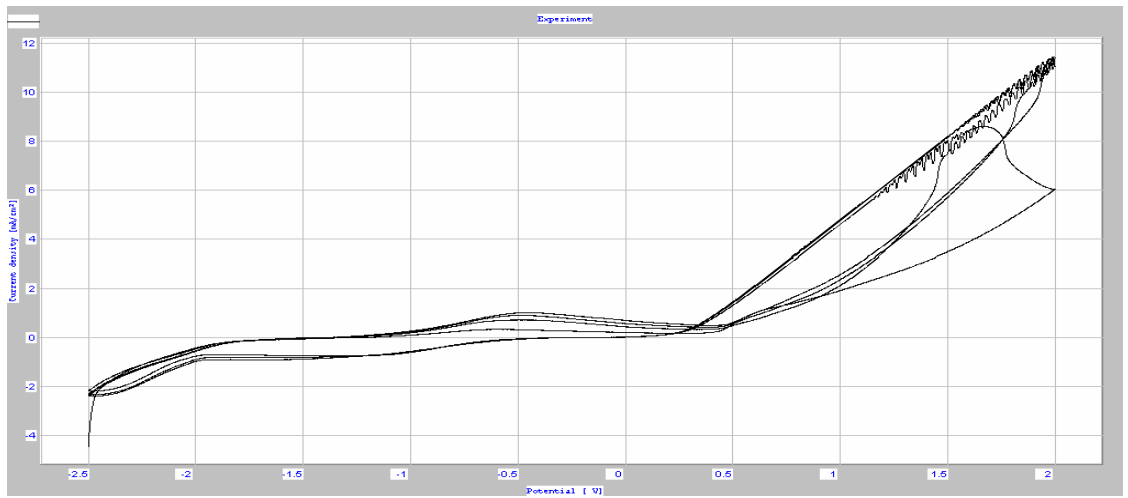
Şekil 4.9 NiLZn(AcO)₂ kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu Pt)



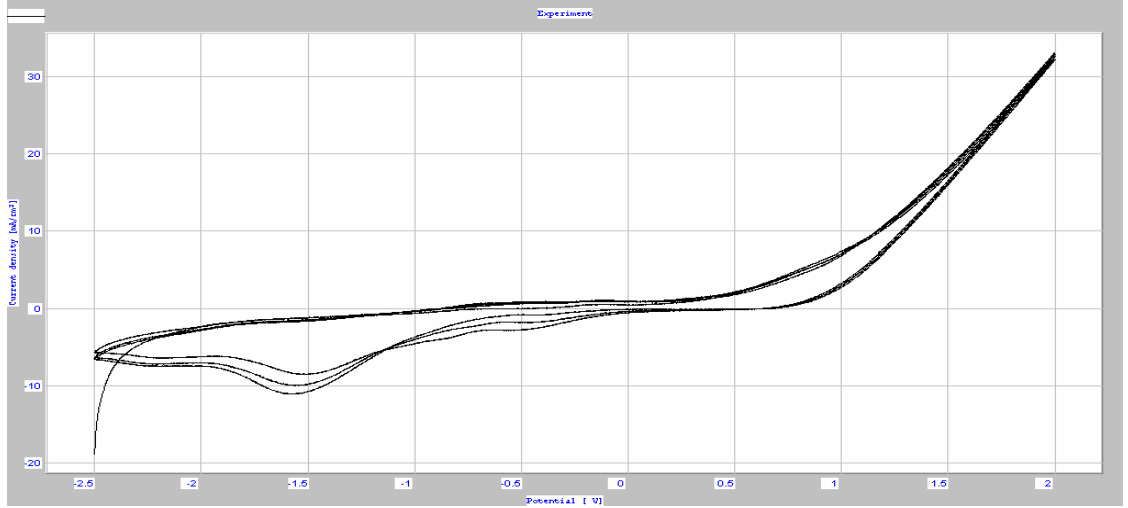
Şekil 4.10 NiLZn(AcO)₂ kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu ÇDE)



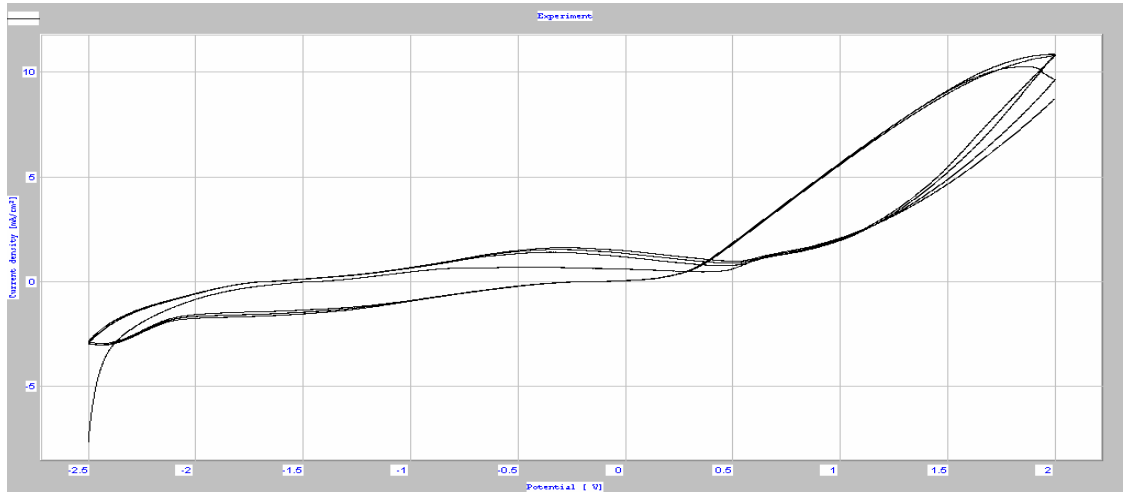
Şekil 4.11 NiLCd(AcO)₂ kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu Pt)



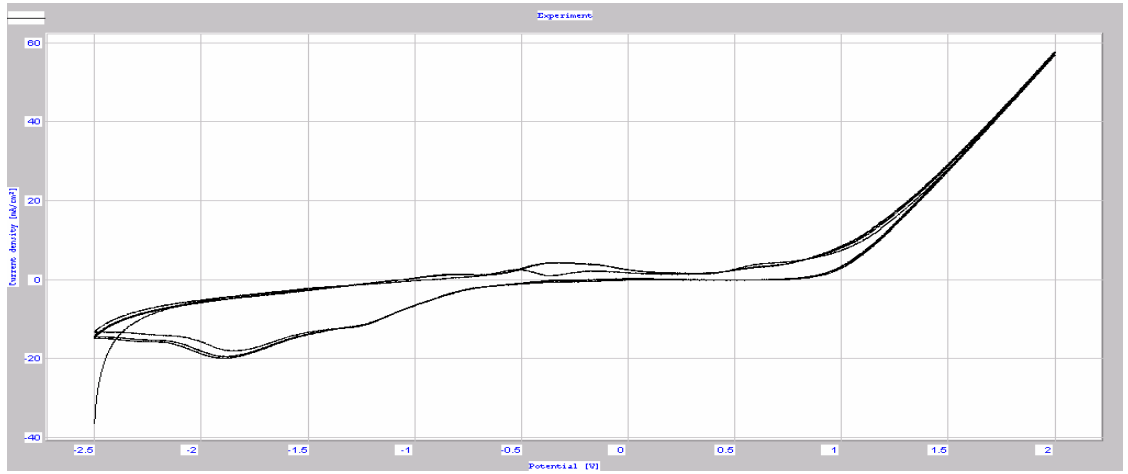
Şekil 4.12 NiLCd(AcO)₂ kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu ÇDE)



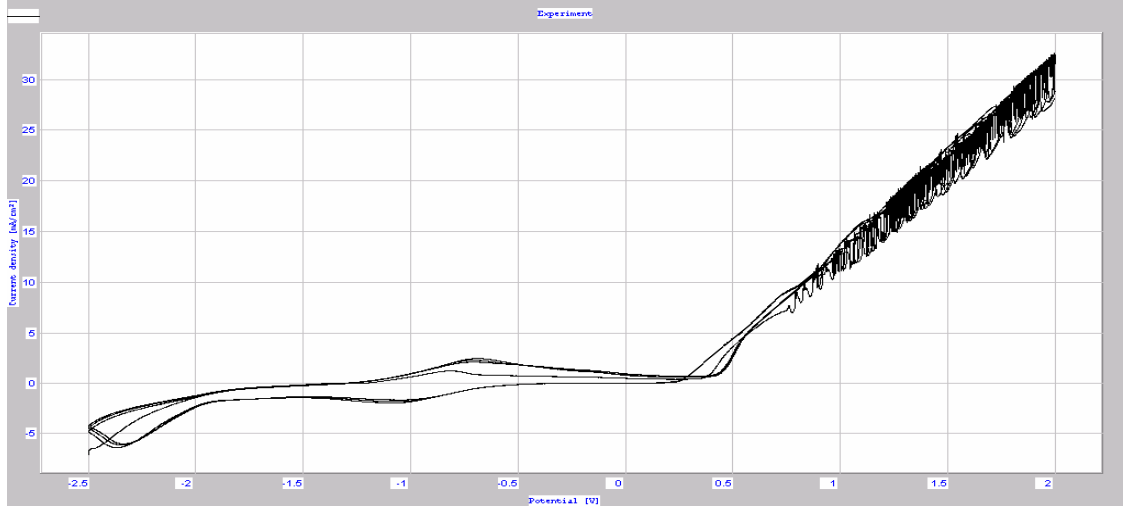
Şekil 4.13 NiLCo(AcO)₂ kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu Pt)



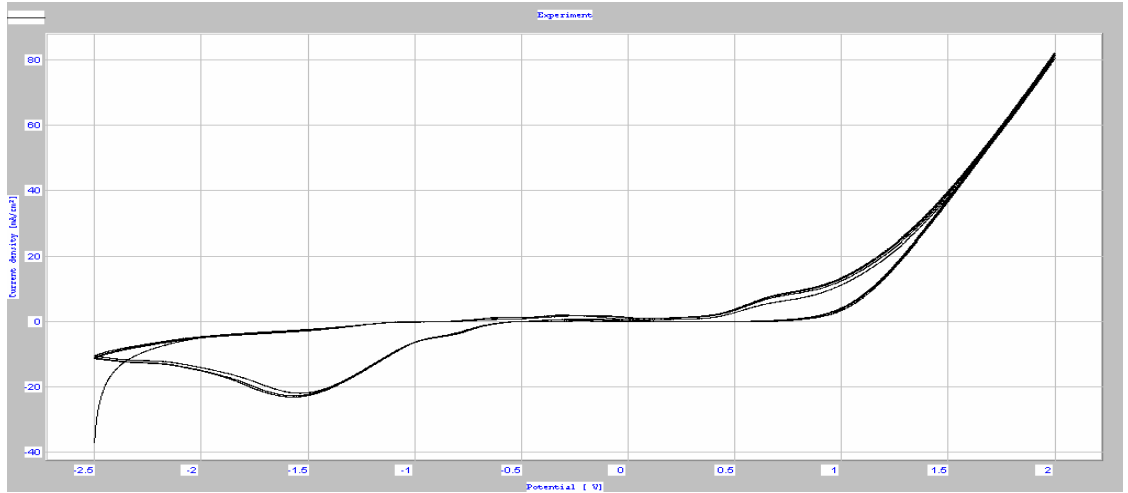
Şekil 4.14 NiLCo(AcO)₂ kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu ÇDE)



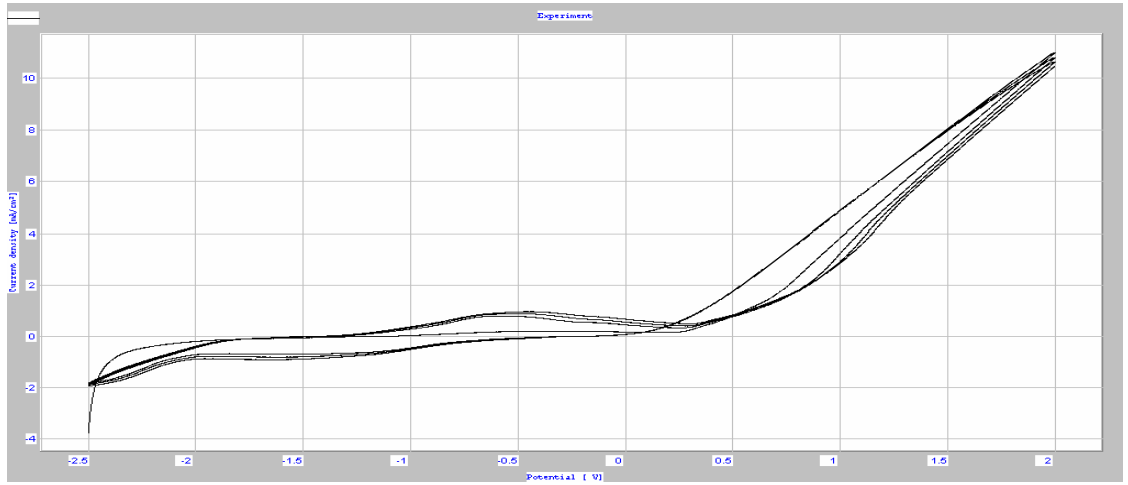
Şekil 4.15 CuLCd(AcO)₂ kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu Pt)



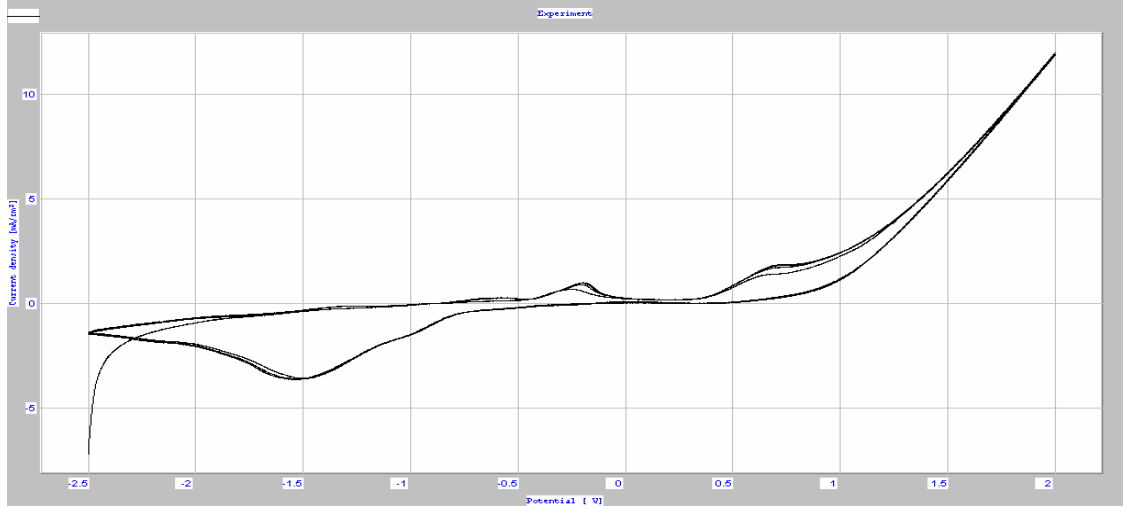
Şekil 4.16 CuLCd(AcO)₂ kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu ÇDE)



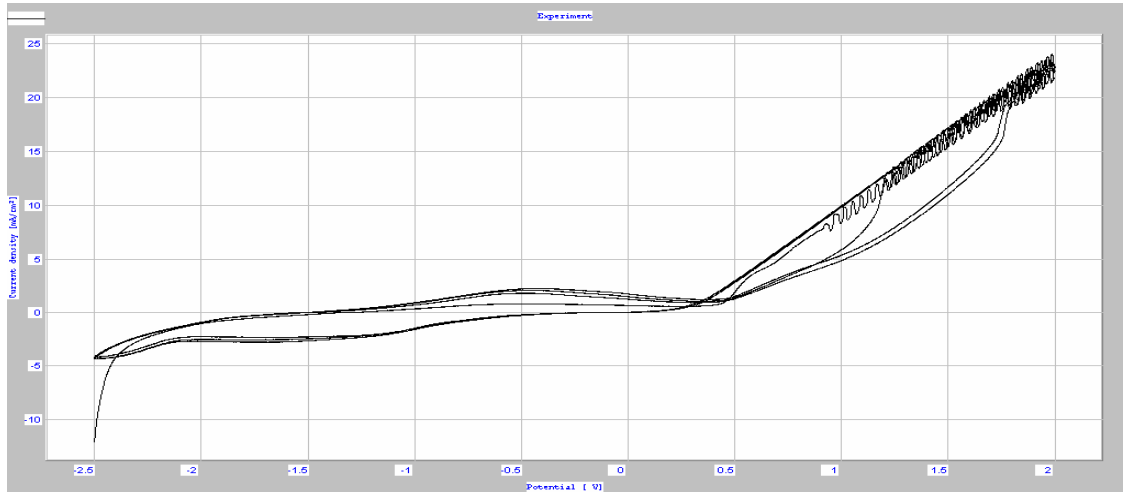
Şekil 4.17 NiLZnCl₂ kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu Pt)



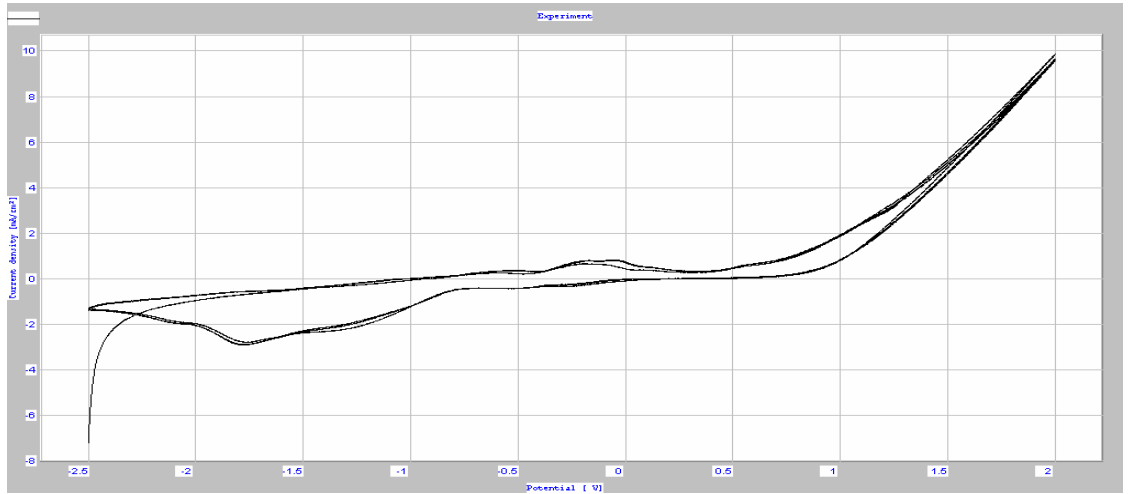
Şekil 4.18 NiLZnCl₂ kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu ÇDE)



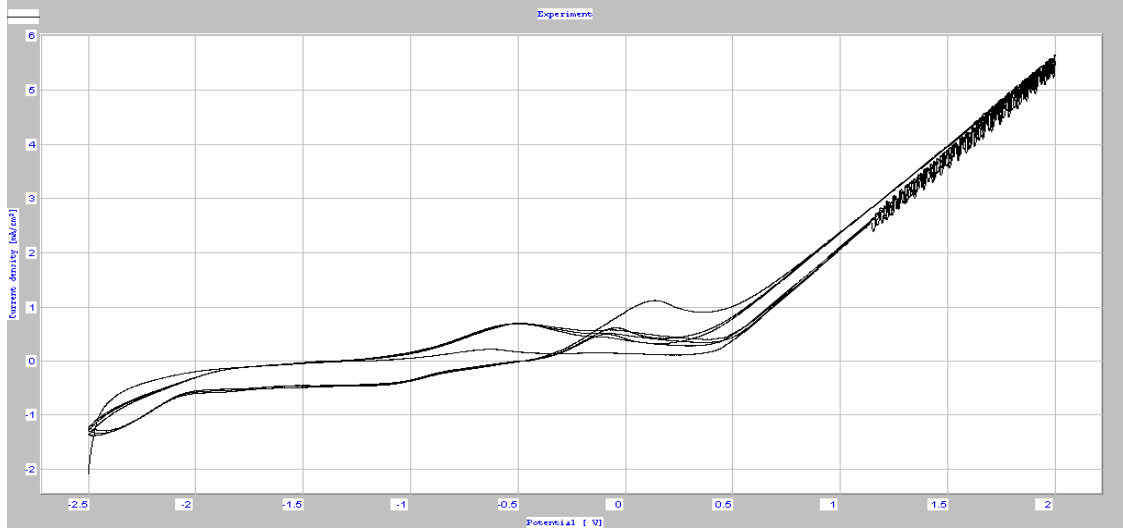
Şekil 4.19 CuLZnCl₂ kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu Pt)



Şekil 4.20 CuLZnCl₂ kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu ÇDE)



Şekil 4.21 CuLCdI₂ kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu Pt)

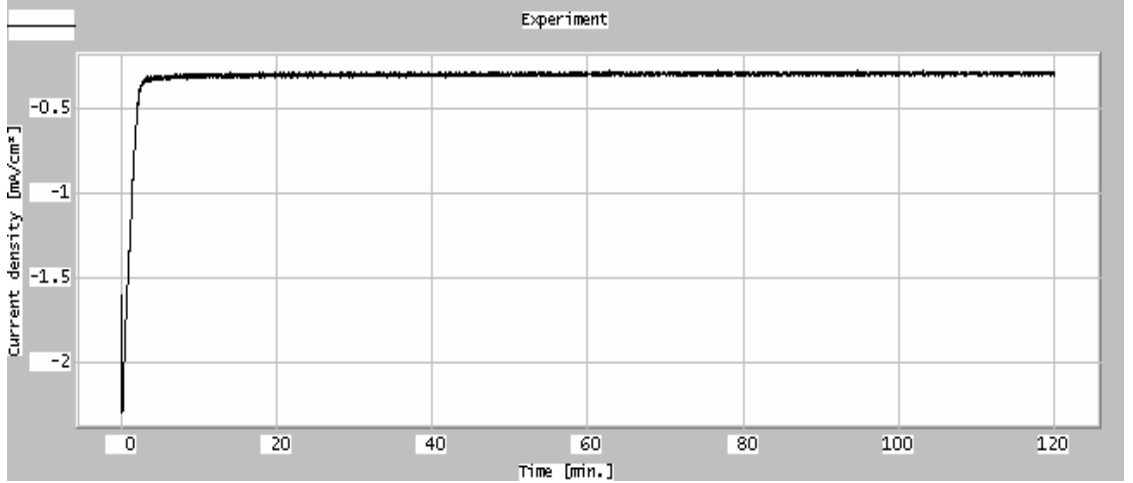


Şekil 4.22 CuLCdI₂ kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu ÇDE)

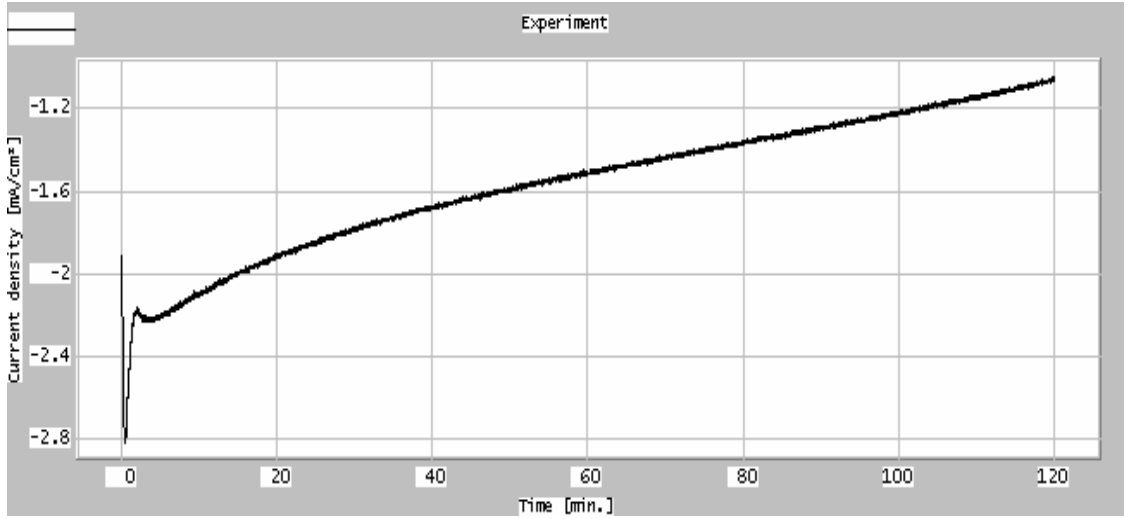
4.1.2 Elektroliz sonuçları

Bölüm 4.1.1’de bahsedilen CV çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre, öncelikle, kaplama yapılıp yapılamayacağını tespit etmek için NiL ve CuL tek çekirdekli komplekslere ait çözeltiler -2,3 V’ta elektroliz edilmiştir. Elektroliz sırasında öncelikle çalışma elektrodu olarak ST 37 çelik levha kullanılmış ancak herhangi bir kaplama elde edilememiştir. Bunun üzerine ST 42 çelik disk içeren döner disk elektrot hazırlanmış ve bu elektrot sırayla 750, 1000, 1250, 1500 ve 2000 rpm hızlarda döndürülmüştür. Elektroliz sonucunda bütün hızlarda ancak en yoğun olarak 1500 rpm’de çelik disk üzerinde kaplama görülmüştür. Daha sonra alaşım elde etmek için hetero iki çekirdekli ve hetero üç çekirdekli kompleks çözeltilerinin, yine DDE’un 750, 1000, 1250, 1500 ve 2000 rpm’de döndürülmesiyle, elektrolizleri gerçekleştirilmiştir. Bu elektrolizler, kompleks yapısına bağlı olarak (-2,3) V veya (-2,4) V’ta altı saat süreyle yapılmıştır. Sonuçta ST 42 çelik disk yüzeyinde, alaşım olduğu düşünülen bir kaplamanın meydana geldiği görülmüştür. Hemen hemen bütün kompleks çözeltilerinin elektrolizi sırasında kaplama miktarı ve yüzey düzgünlüğü açısından en uygun alaşım, elektrodun 1500 rpm hızla döndürülmesiyle elde edilmiştir.

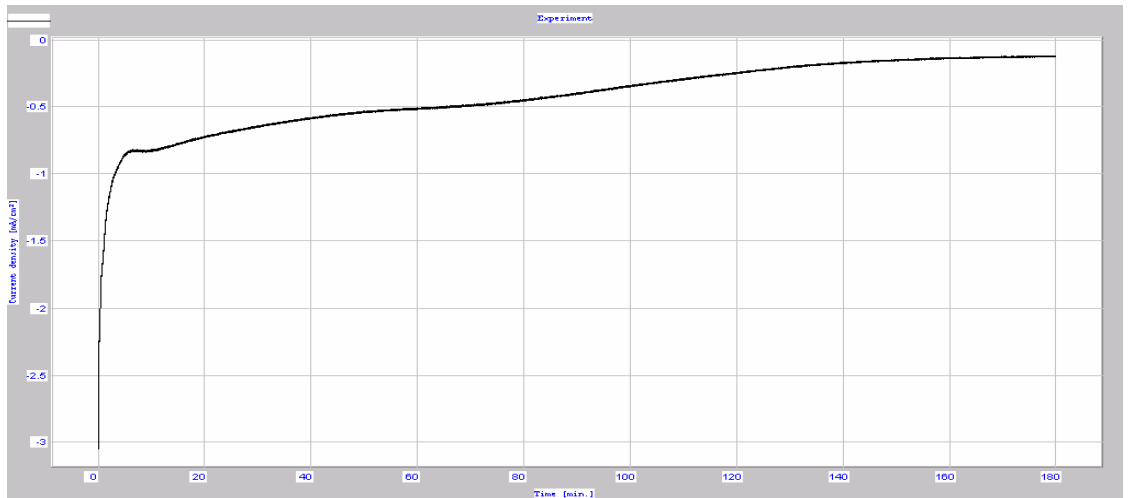
Şekil 4.23 – 4.32’de çalışılan komplekslerle yapılan elektroliz deneylerine ait I-t eğrileri verilmiştir.



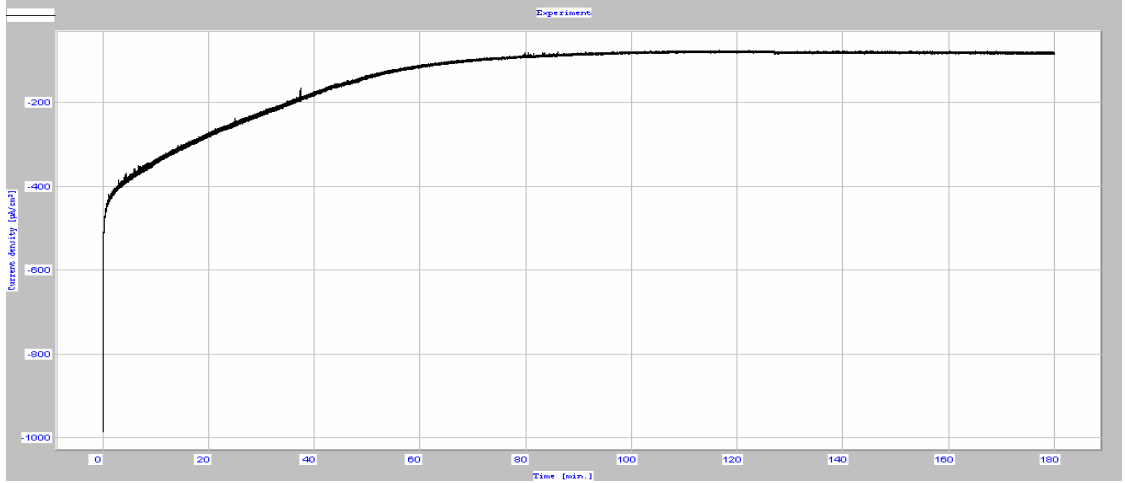
Şekil 4.23 NiL kompleksine ait I-t eğrisi (-2,3 V, 1500 rpm)



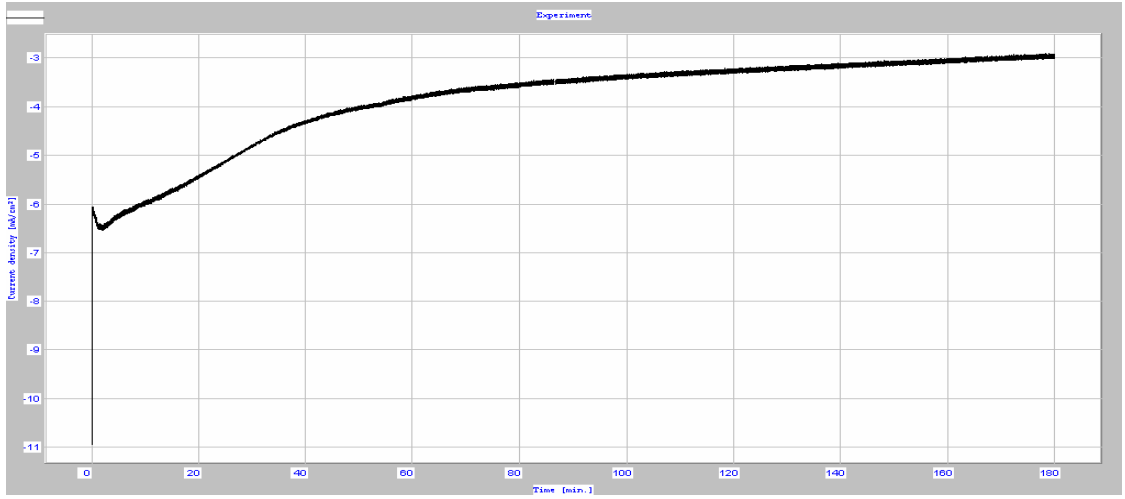
Şekil 4.24 CuL kompleksine ait I-t eğrisi (-2,3 V, 1500 rpm)



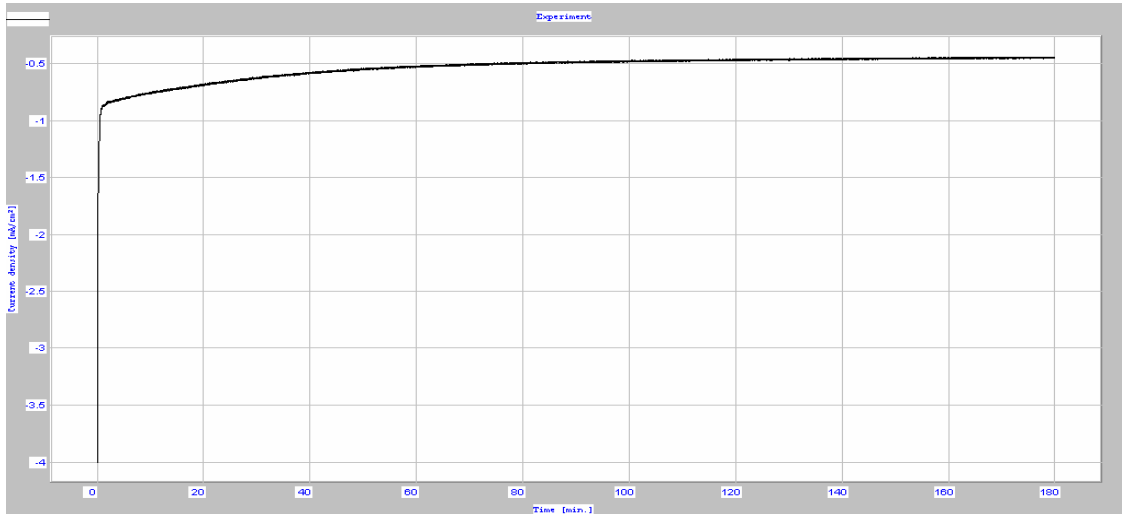
Şekil 4.25 NiLCu(AcO)₂ kompleksine ait I-t eğrisi (-2,4 V, 1500 rpm)



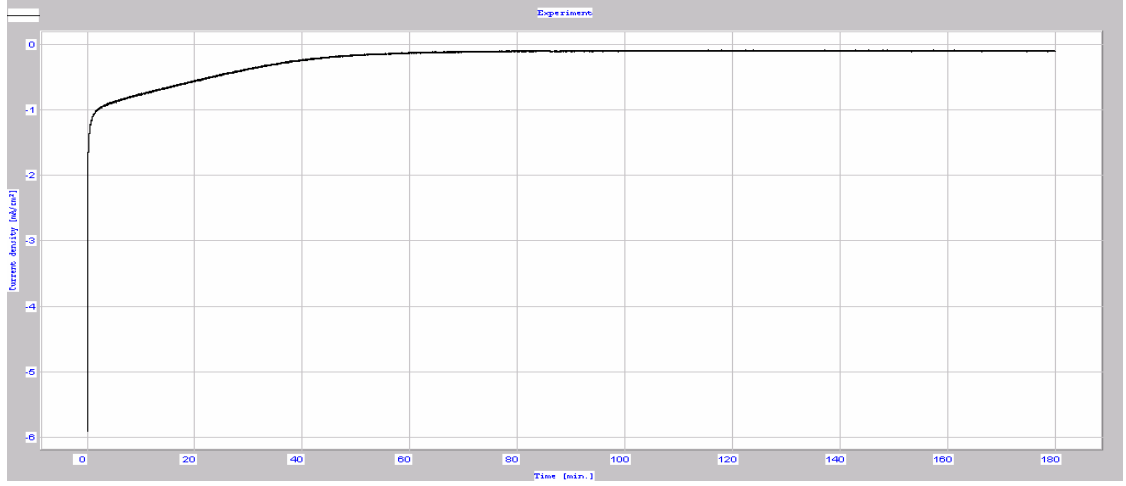
Şekil 4.26 NiLZn(AcO)₂ kompleksine ait I-t eğrisi (-2,4 V, 1500 rpm)



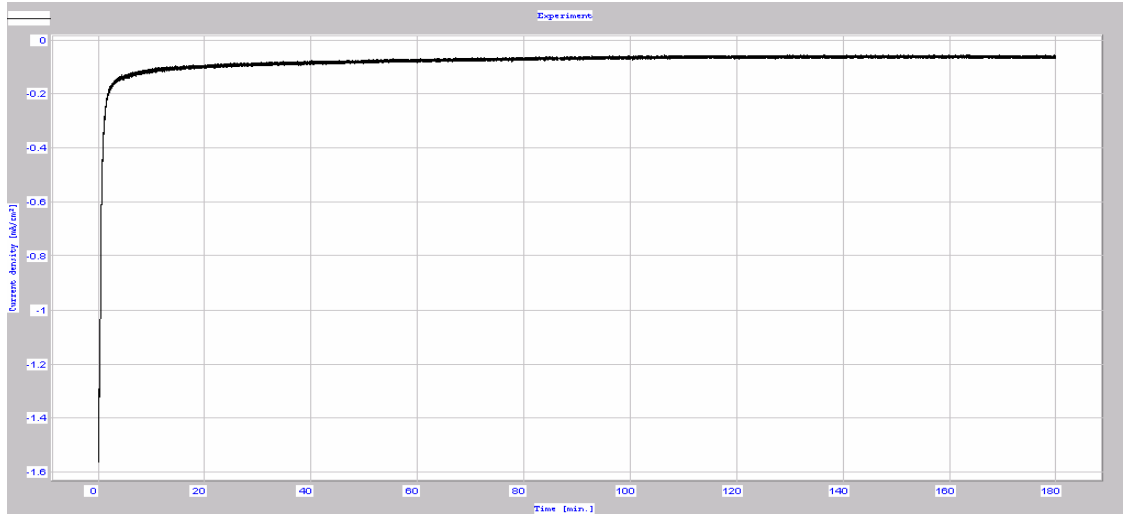
Şekil 4.27 NiLCd(AcO)₂ kompleksine ait I-t eğrisi (-2,4 V, 1500 rpm)



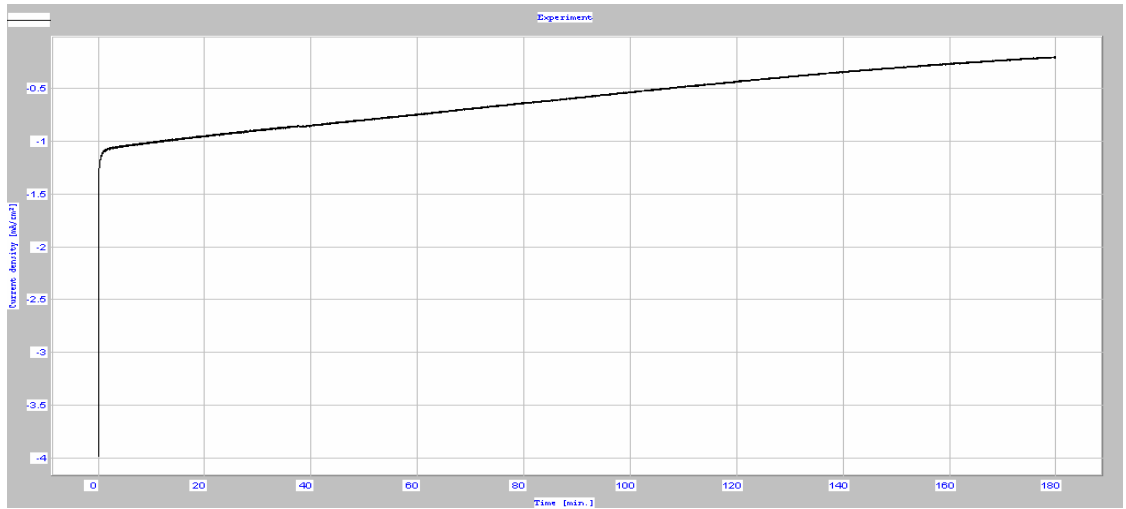
Şekil 4.28 NiLCo(AcO)₂ kompleksine ait I-t eğrisi (-2,4 V, 1500 rpm)



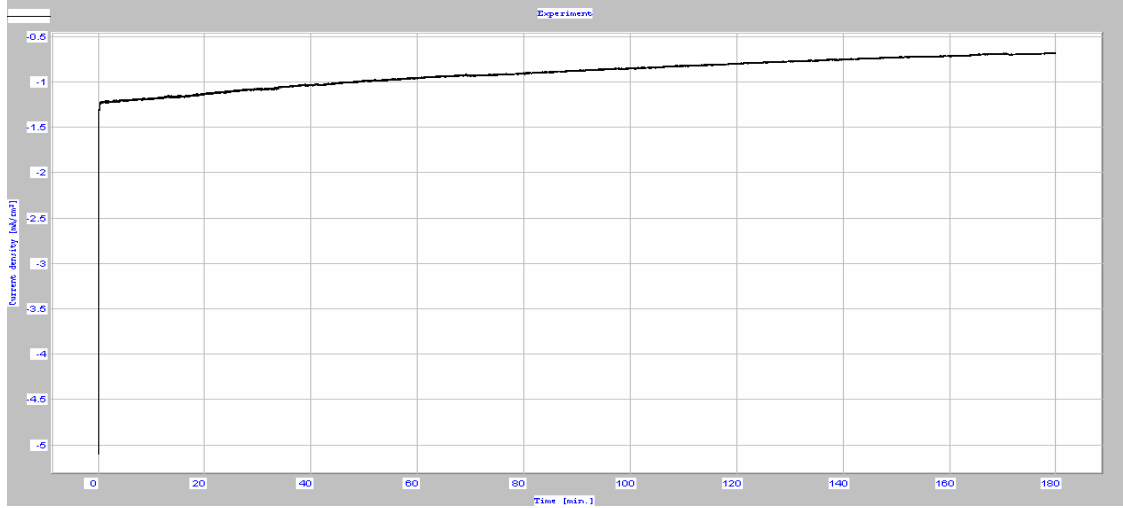
Şekil 4.29 CuLCd(AcO)₂ kompleksine ait I-t eğrisi (-2,3 V, 1500 rpm)



Şekil 4.30 NiLZnCl₂ kompleksine ait I-t eğrisi (-2,4 V, 1500 rpm)



Şekil 4.31 CuLZnCl₂ kompleksine ait I-t eğrisi (-2,4 V, 1500 rpm)

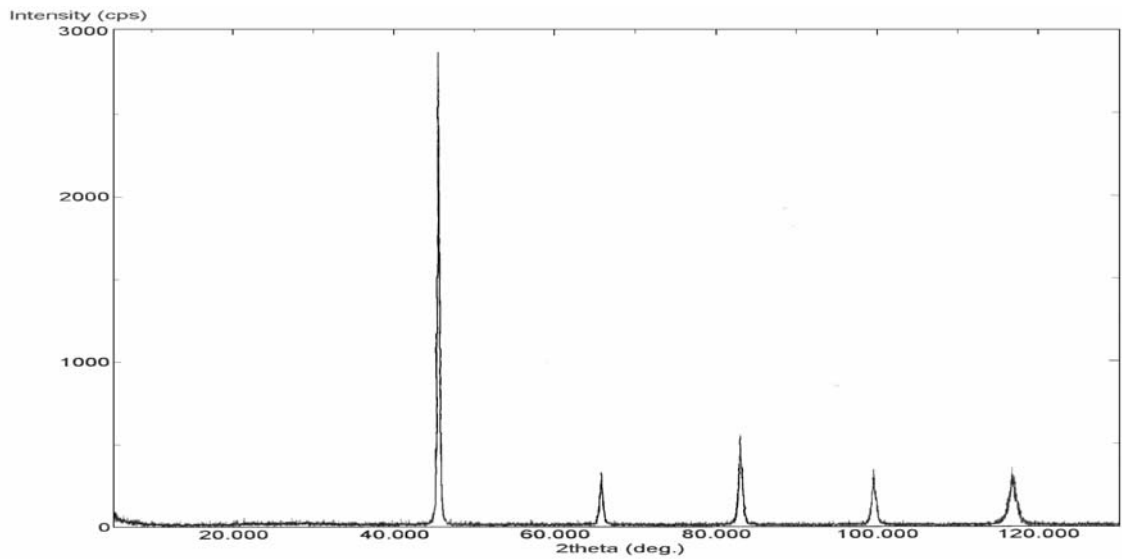


Şekil 4.32 CuLCdI₂ kompleksine ait I-t eğrisi (-2,4 V, 1500 rpm)

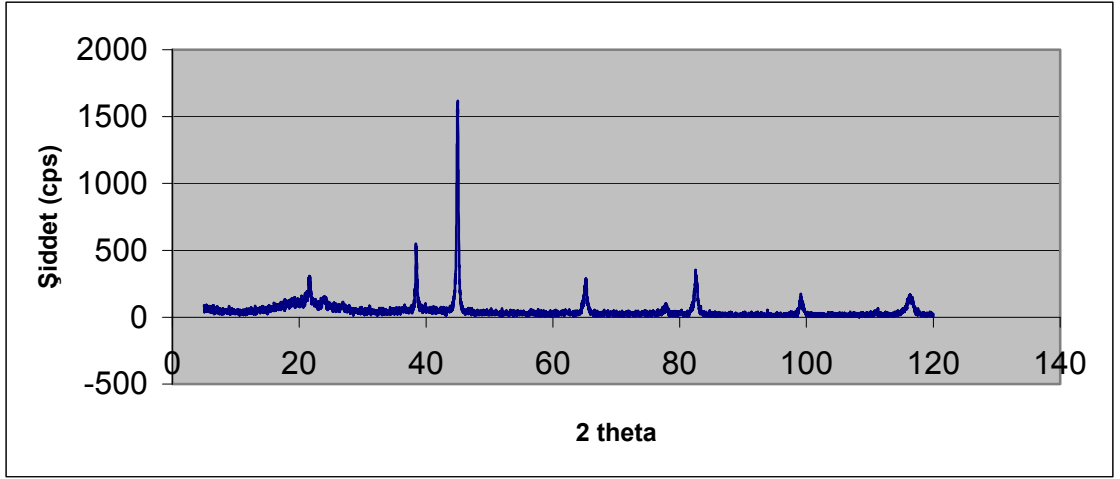
4.1.3 XRD sonuçları

Elektroliz çalışmalarından sonra elde edilen kaplamaların faz yapılarının tayin edilmesi, böylece kaplamanın alaşım olup olmadığının belirlenmesi amacıyla XRD deneyleri yapılmıştır. Bunun için yüzeyinde kaplama olan ST 42 çelik disk elektrottan sökülmüş ve yüzeyi X-ışınları toz diffraktometresi ile analiz edilmiştir.

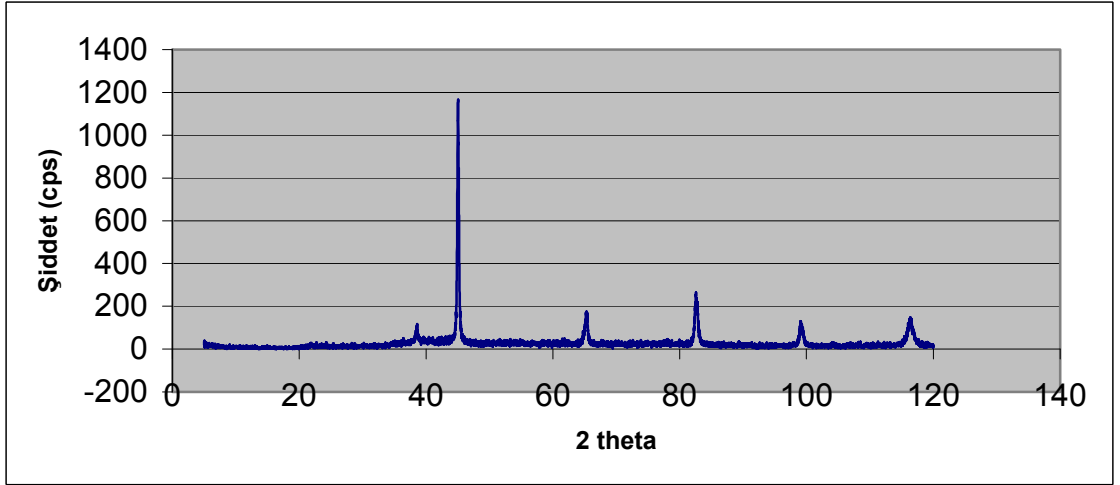
Şekil 4.33 – 4.43 elektroliz sonucu elde edilen kaplamaların X-ışınları kırınım desenlerini göstermektedir.



Şekil 4.33 ST 42 çeliğe ait kırınım deseni

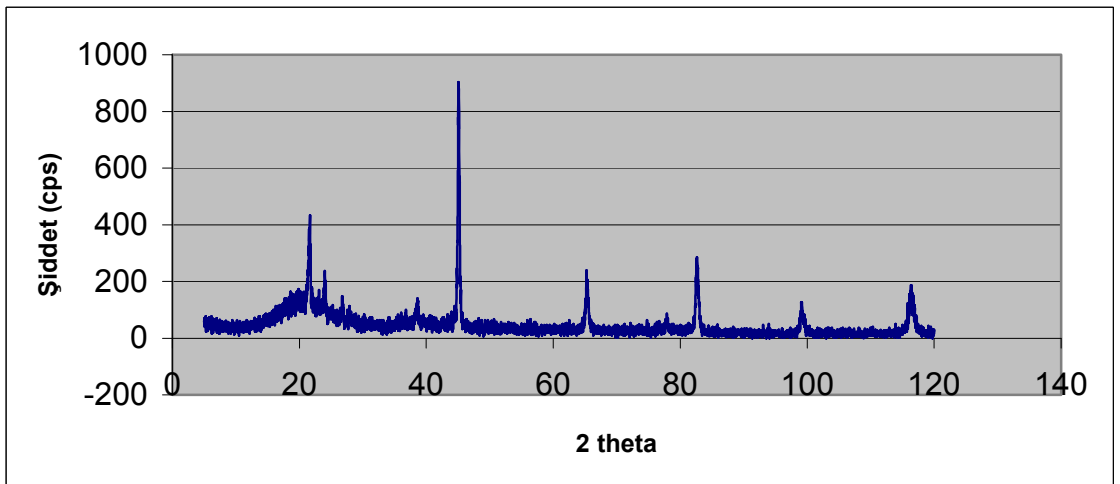


(a)

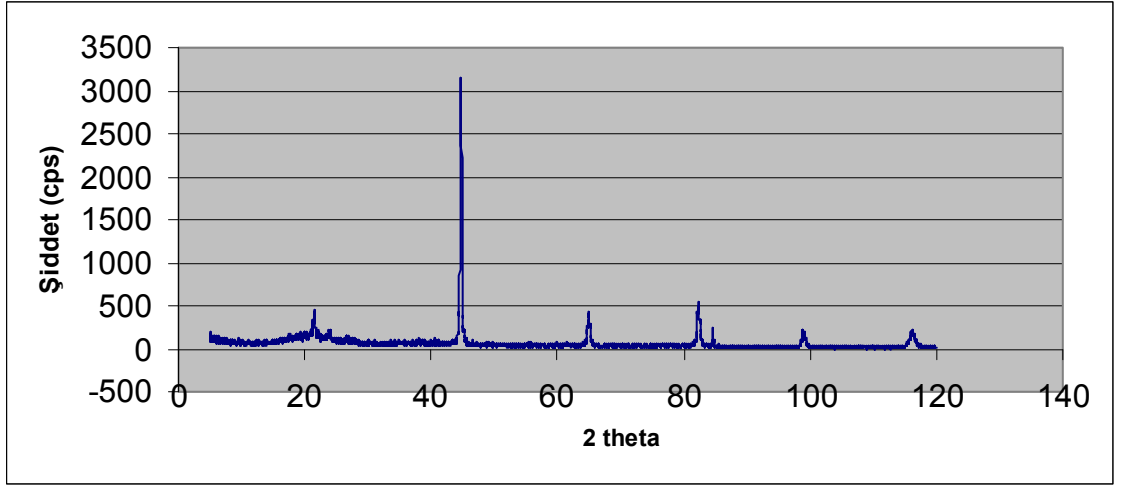


(b)

Şekil 4.34 NiL kompleksinden elde edilen a. iyi bir kaplamaya b. kötü bir kaplamaya ait kırınım deseni

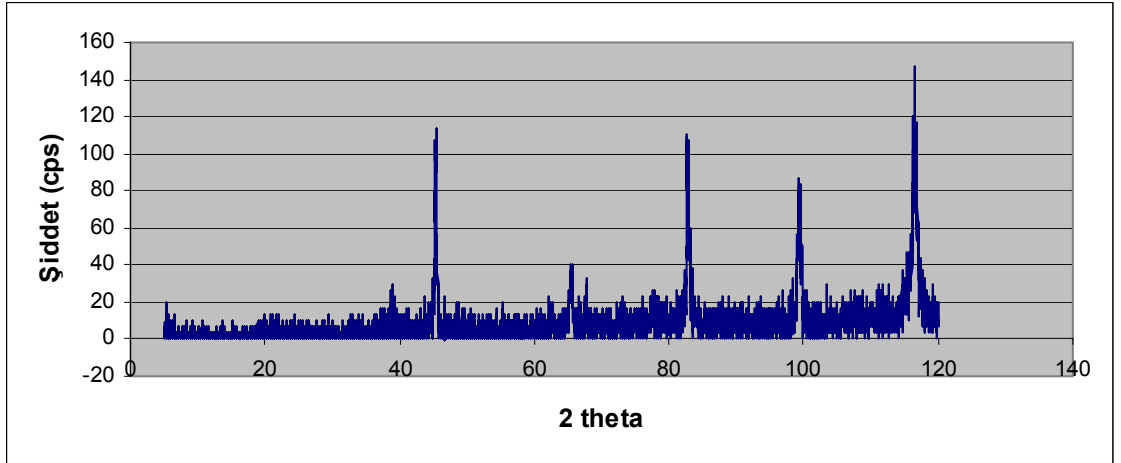


(a)

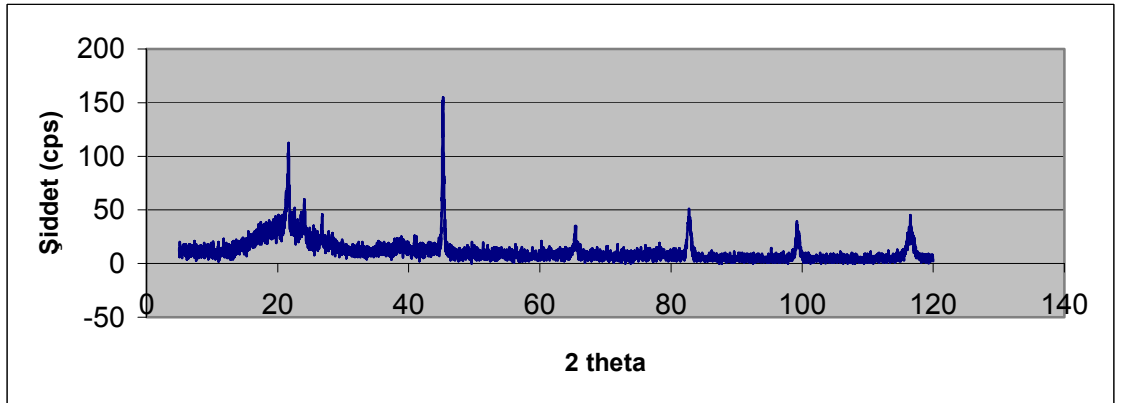


(b)

Şekil 4.35 CuL kompleksinden elde edilen a. iyi bir kaplamaya b. kötü bir kaplamaya ait kırınım deseni

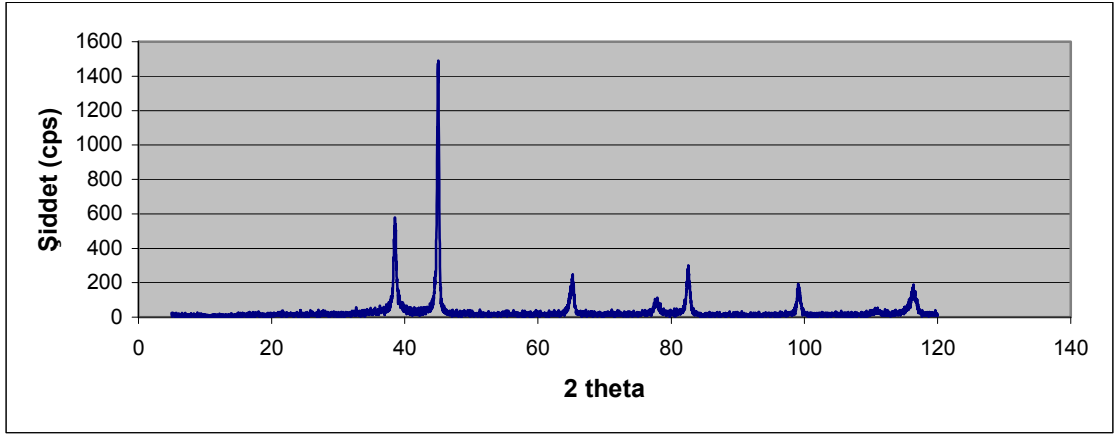


(a)

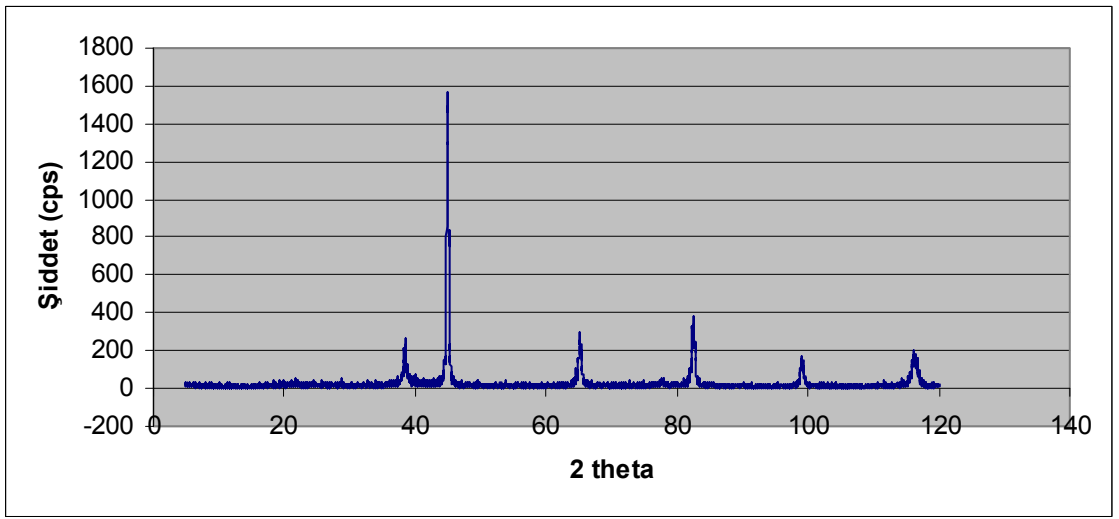


(b)

Şekil 4.36 NiLCu(AcO)₂ kompleksinden elde edilen a. iyi bir kaplamaya b. kötü bir kaplamaya ait kırınım deseni

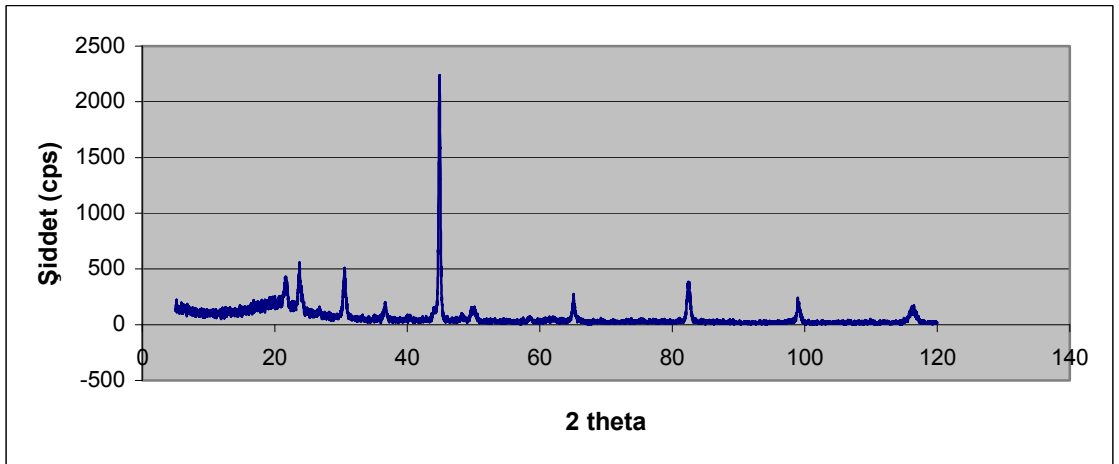


(a)

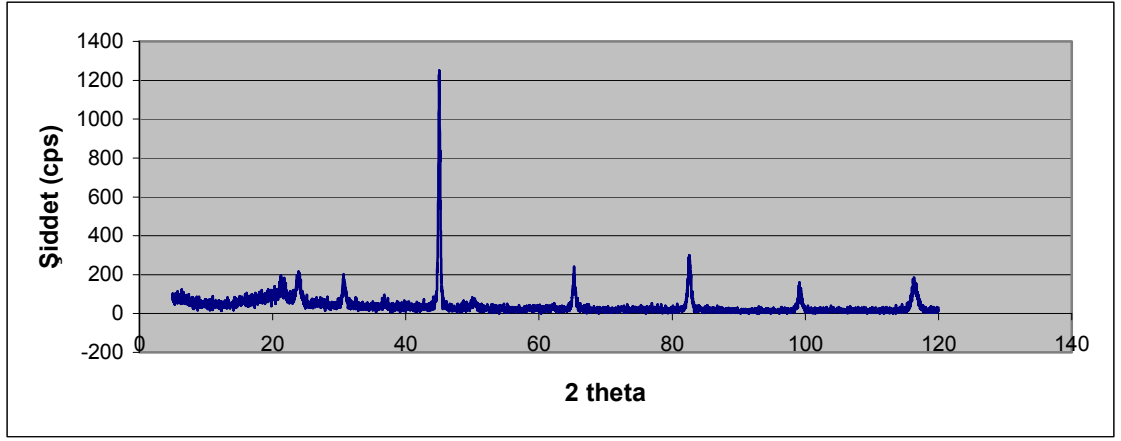


(b)

Şekil 4.37 NiLZn(AcO)₂ kompleksinden elde edilen a. iyi bir kaplamaya b. kötü bir kaplamaya ait kırınım deseni

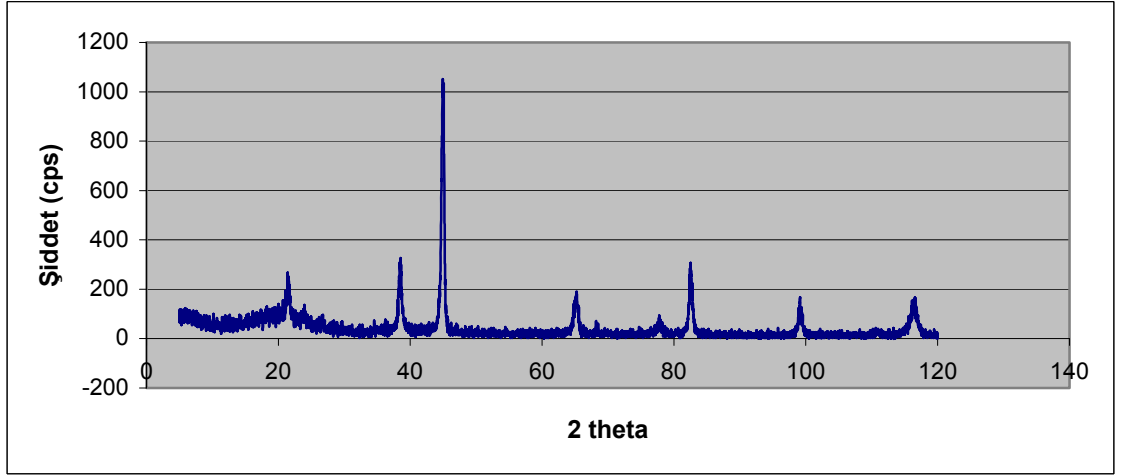


(a)

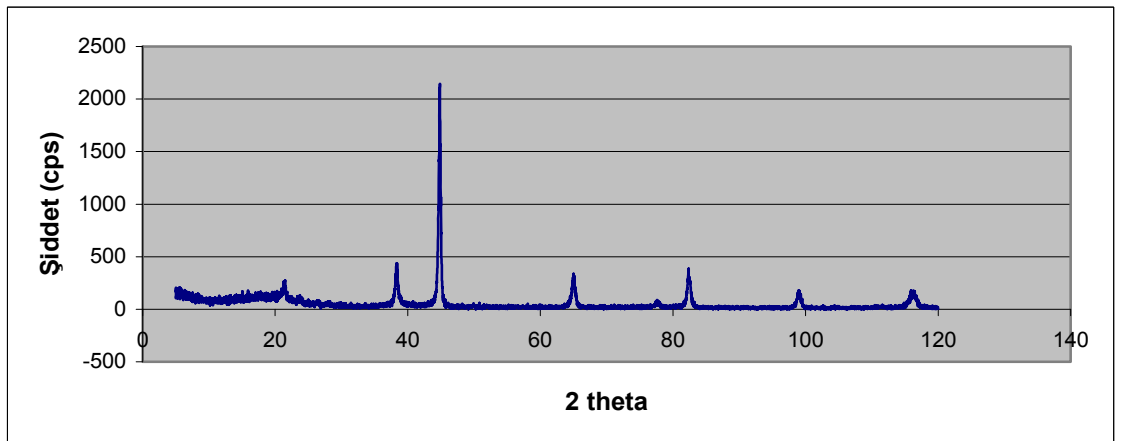


(b)

Şekil 4.38 NiLCd(AcO)₂ kompleksinden elde edilen a. iyi bir kaplamaya b. kötü bir kaplamaya ait kırınım deseni

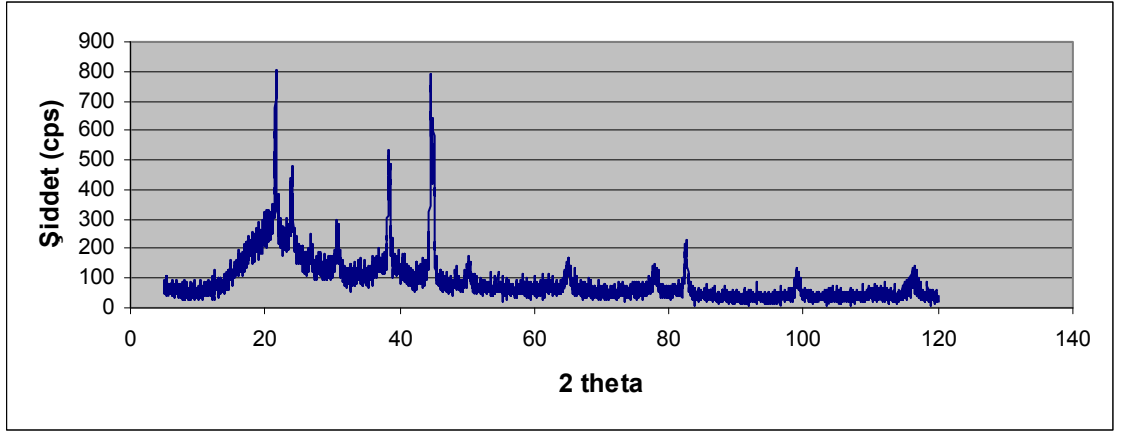


(a)

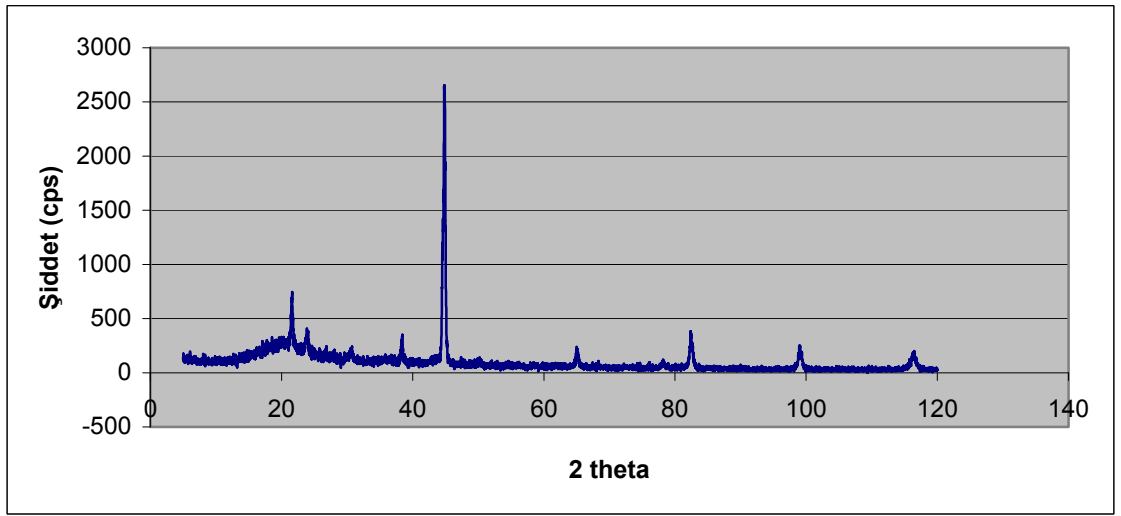


(b)

Şekil 4.39 NiLCo(AcO)₂ kompleksinden elde edilen a. iyi bir kaplamaya b. kötü bir kaplamaya ait kırınım deseni

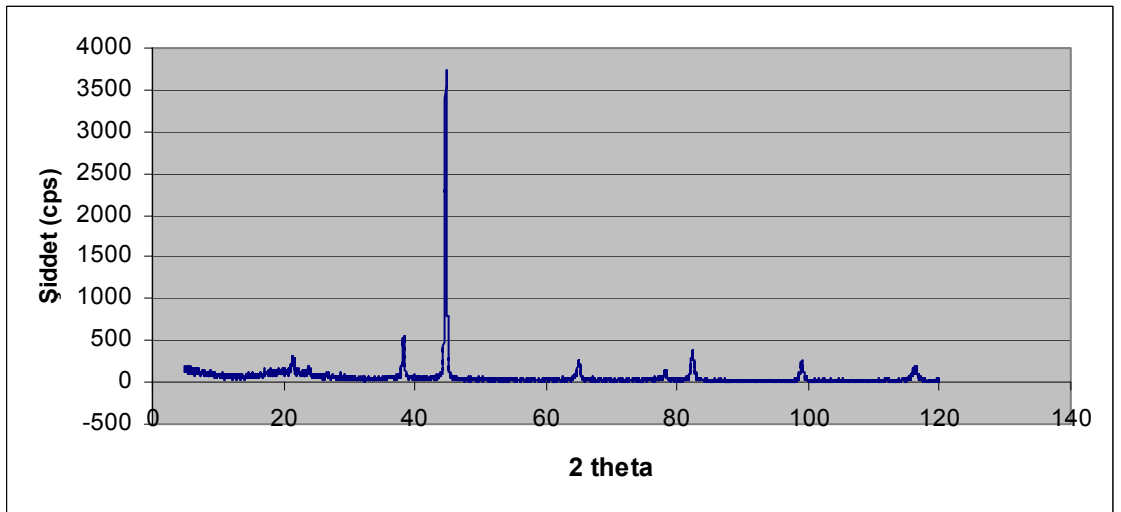


(a)

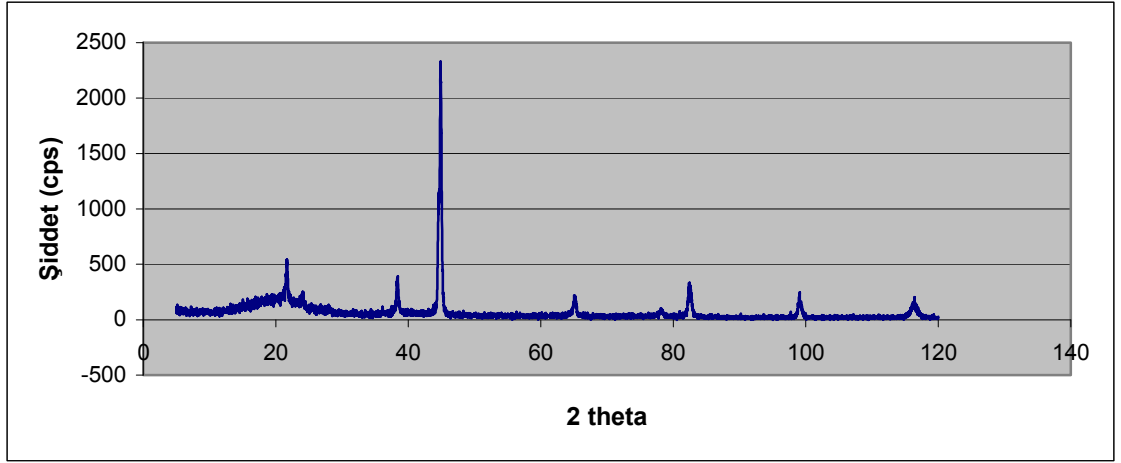


(b)

Şekil 4.40 CuLCd(AcO)₂ kompleksinden elde edilen a. iyi bir kaplamaya b. kötü bir kaplamaya ait kırınım deseni

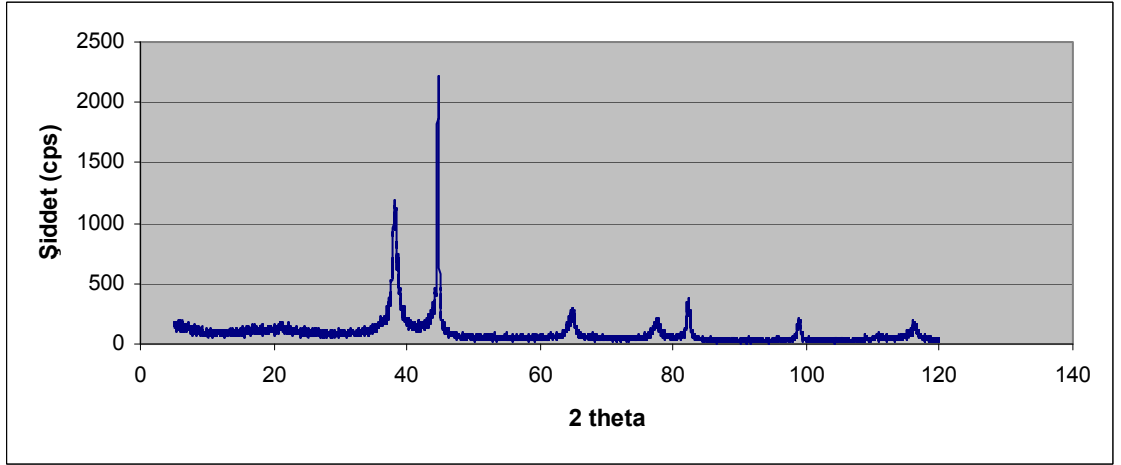


(a)

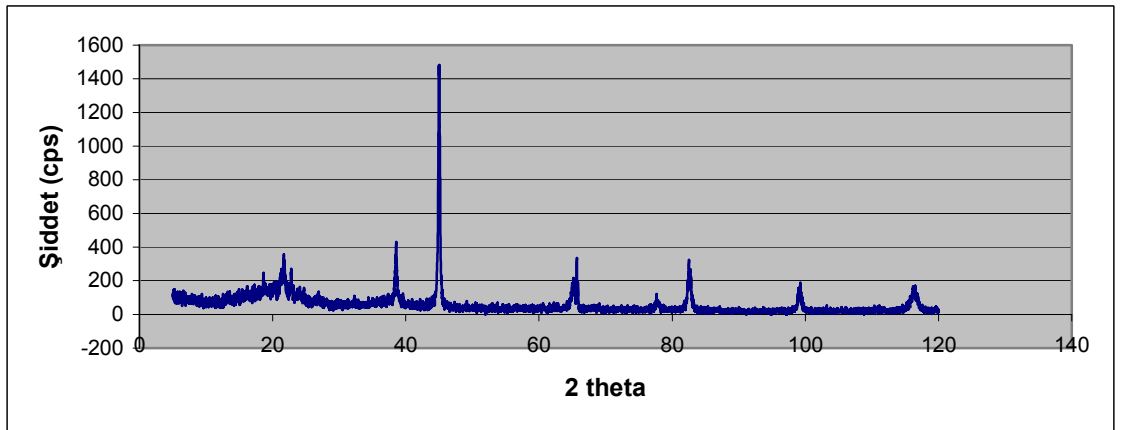


(b)

Şekil 4.41 NiLZnCl₂ kompleksinden elde edilen a. iyi bir kaplamaya b. kötü bir kaplamaya ait kırınım deseni

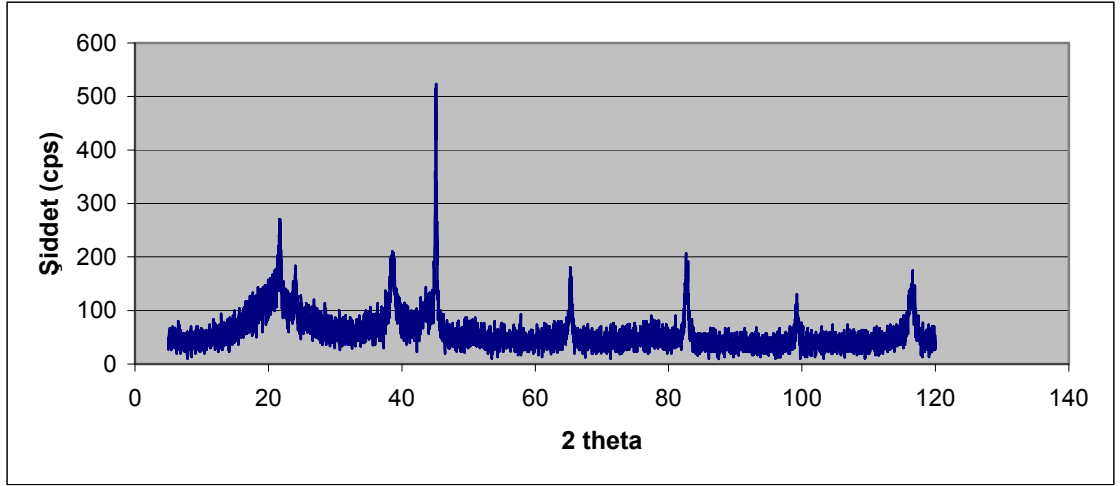


(a)

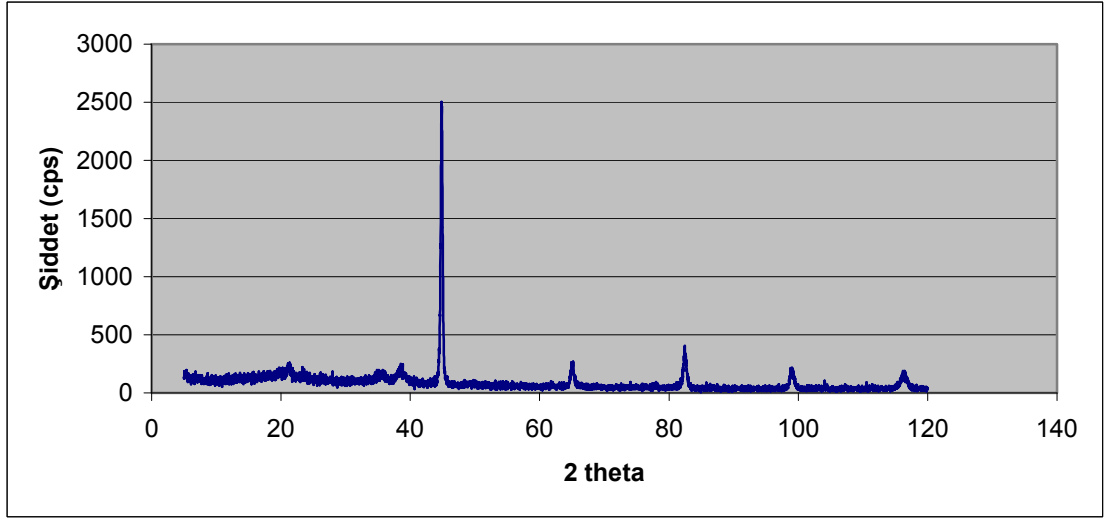


(b)

Şekil 4.42 CuLZnCl₂ kompleksinden elde edilen a. iyi bir kaplamaya b. kötü bir kaplamaya ait kırınım deseni



(a)



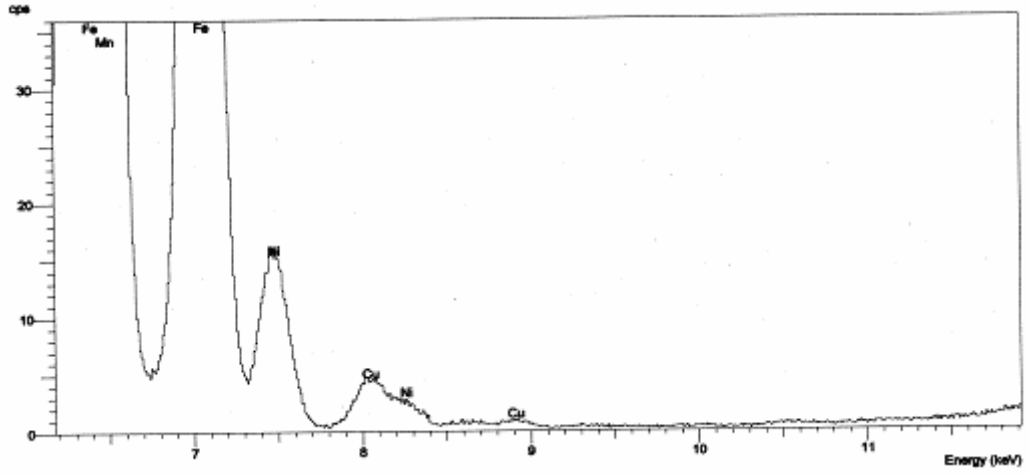
(b)

Şekil 4.43 CuLCdI₂ kompleksinden elde edilen a. iyi bir kaplamaya b. kötü bir kaplamaya ait kırınım deseni

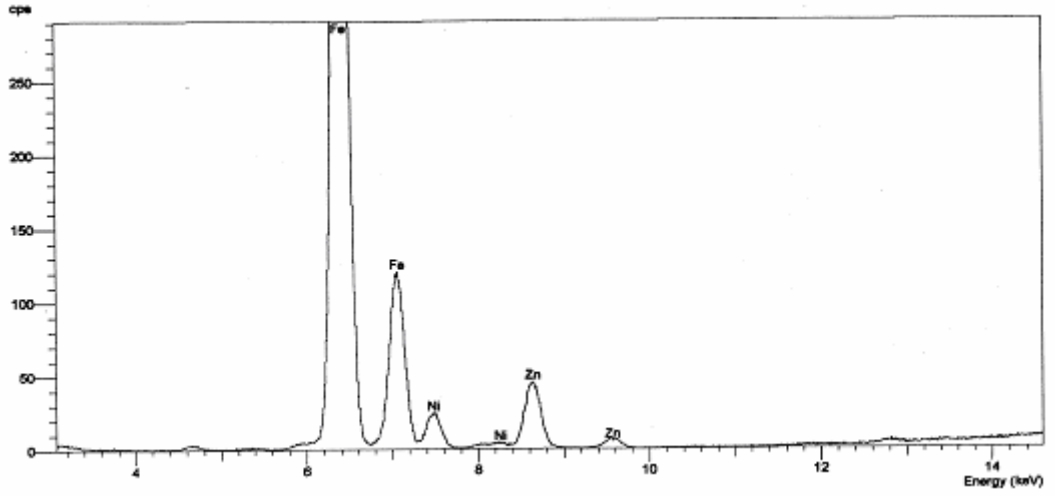
4.1.4 XRF sonuçları

Elektrolizle elde edilen kaplamaların XRD ile analizlerinden sonra alaşımda bulunan metallerin yüzde miktarlarını belirlemek için XRF deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla döner disk elektrottan sökülen yüzeyi kaplı çelik disk X-ışınları floresans spektrometresi ile analiz edilmiştir. Elde edilen spektrumlardan alaşımdaki metallerin kalitatif ve yüzde cinsinden kantitatif tayini yapılmıştır.

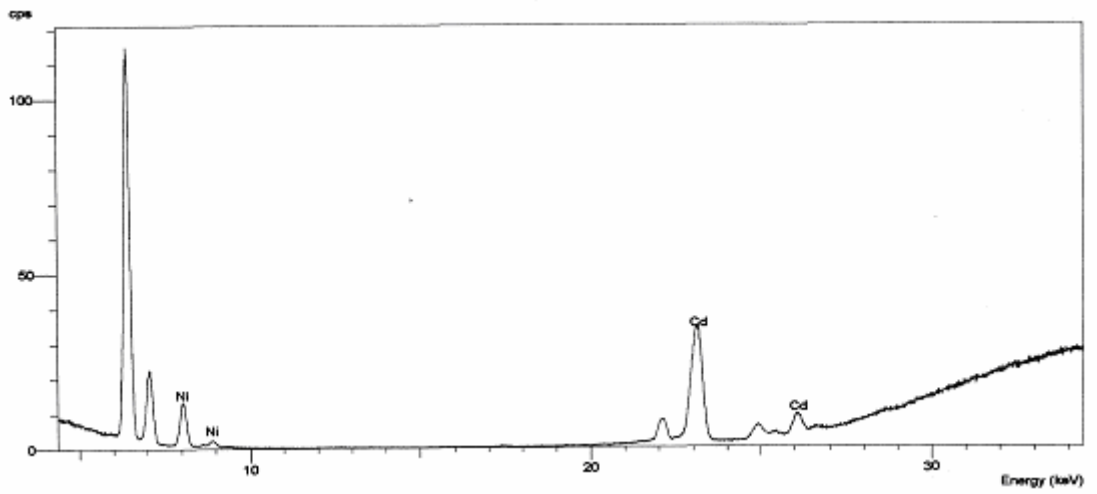
Şekil 4.44 – 4.51 elektroliz sonucu elde edilen kaplamalara ait XRF spektrumları verilmiştir.



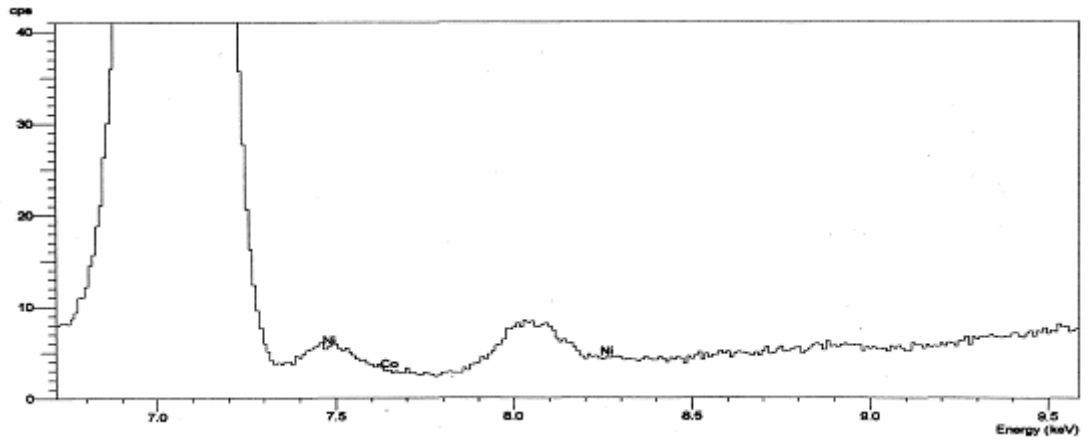
Şekil 4.44 NiLCu(AcO)₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın XRF spektrumu



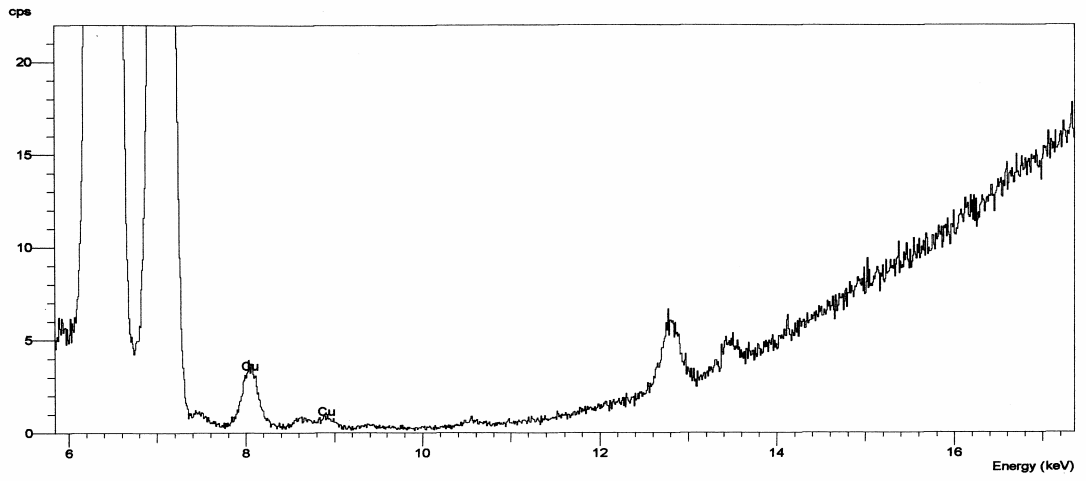
Şekil 4.45 NiLZn(AcO)₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın XRF spektrumu



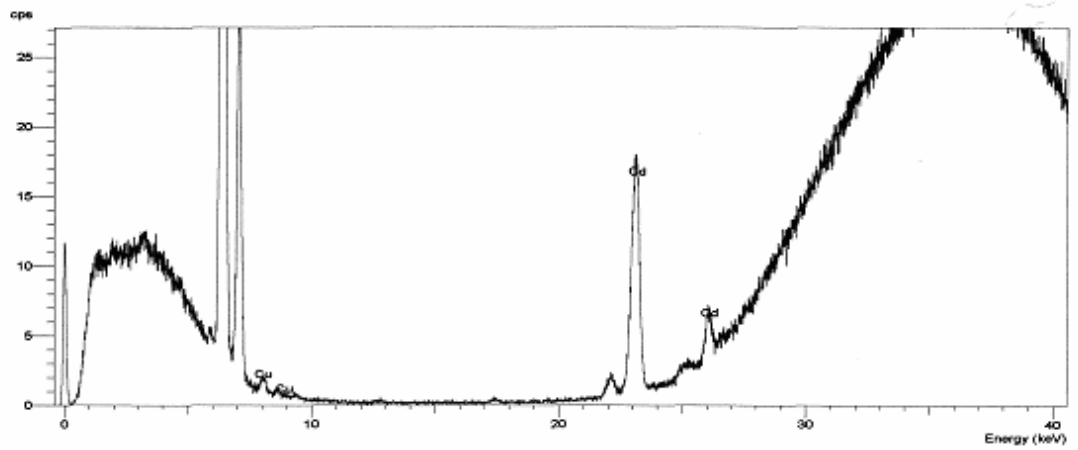
Şekil 4.46 NiLCd(AcO)₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın XRF spektrumu



Şekil 4.47 NiCo(AcO)₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın XRF spektrumu

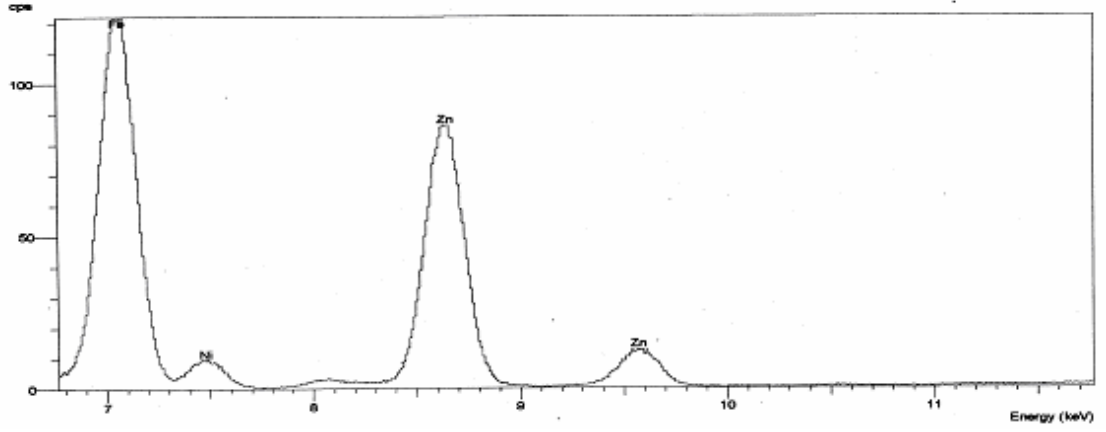


(a)

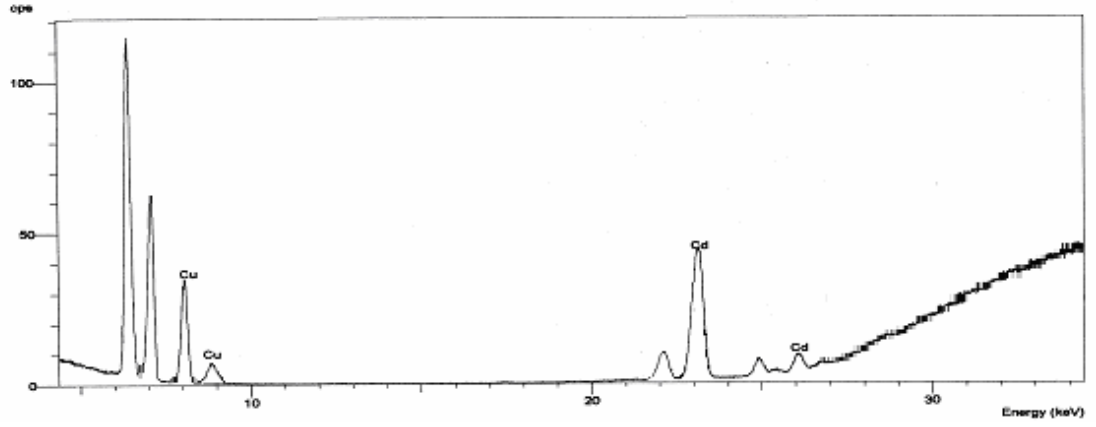


(b)

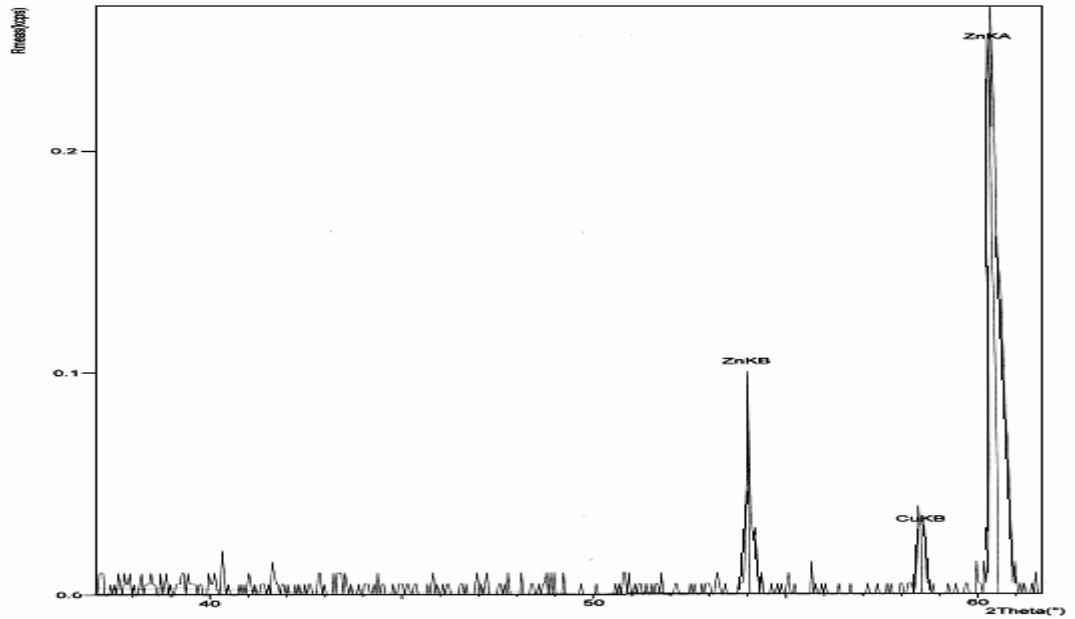
Şekil 4.48 a., b. CuLCd(AcO)₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın XRF spektrumu



Şekil 4.49 NiLZnCl₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın XRF spektrumu



Şekil 4.50 CuLCdI₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın XRF spektrumu

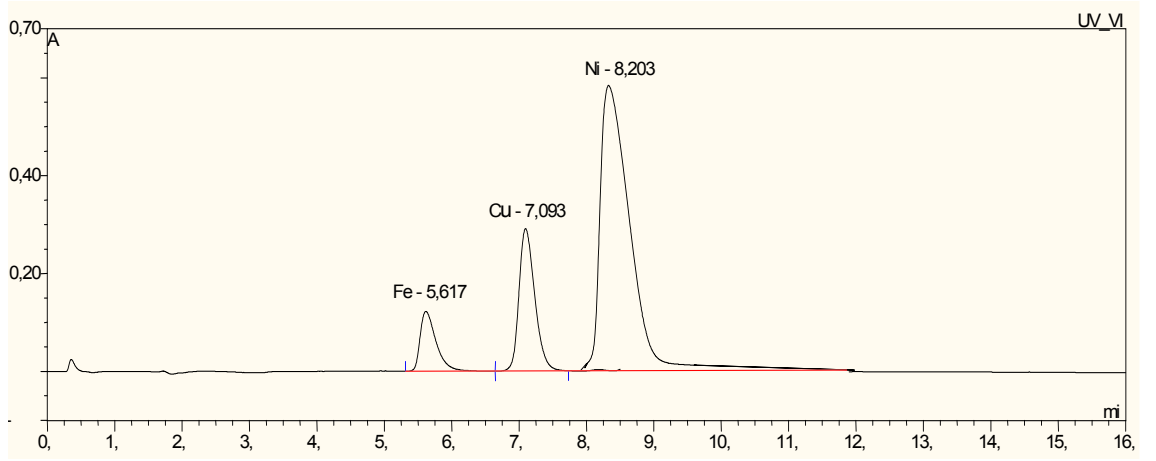


Şekil 4.51 CuLZnCl₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın XRF spektrumu

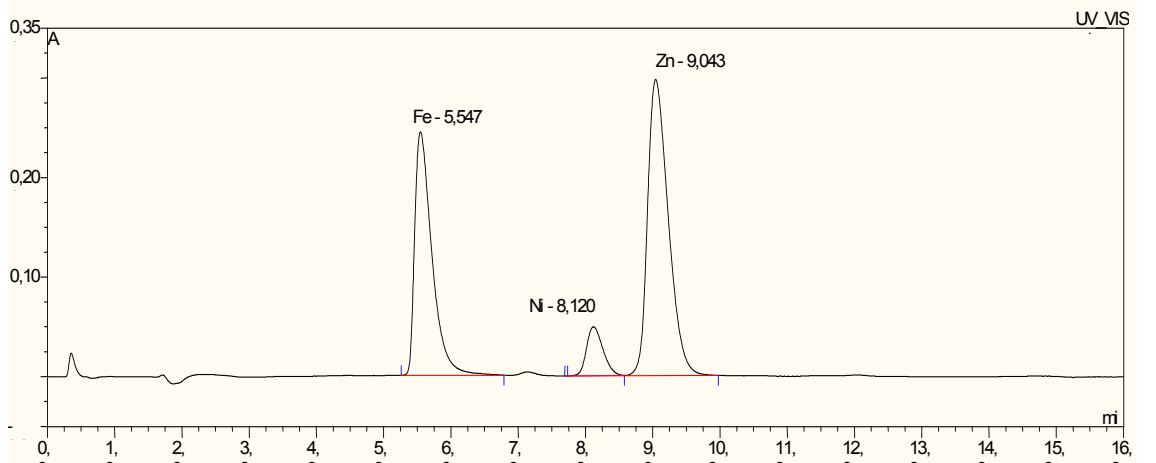
4.1.5 IC spektrumları

XRD ve XRF analizleri sonrası kaplama, çelik elektrot yüzeyinden 0,25 ml derişik nitrik asit ile sıyrılmış ve saf suyla 25 ml ye tamamlanarak metal iyonlarını içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltiler Şekil 2.7’de şeması verilen sistemle analiz edilmiştir. Bu şekilde, elde edilen spektrumlardan alaşımdaki metallerin kalitatif ve ppm cinsinden kantitatif tayini yapılmıştır.

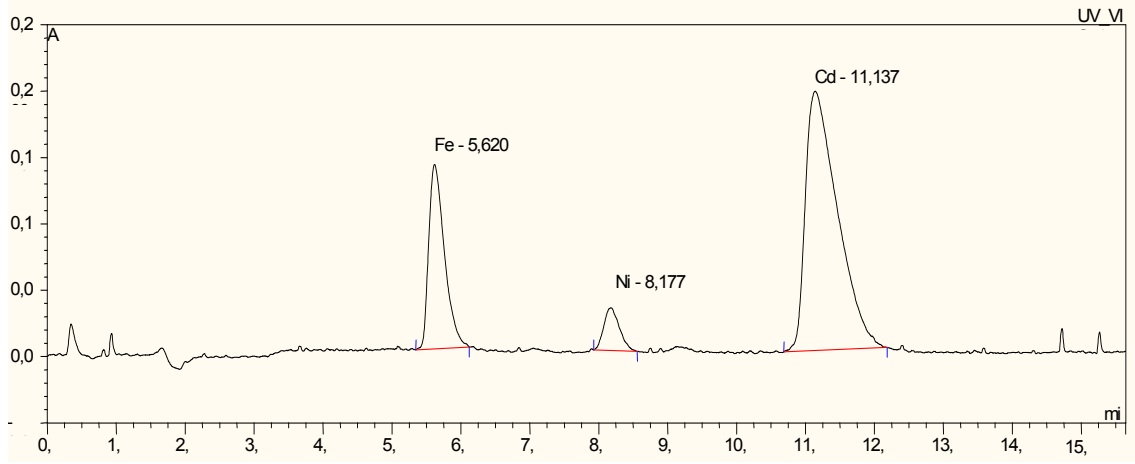
Şekil 4.52 – 4.59 elektroliz sonucu elde edilen kaplamalara ait IC kromatogramları verilmiştir.



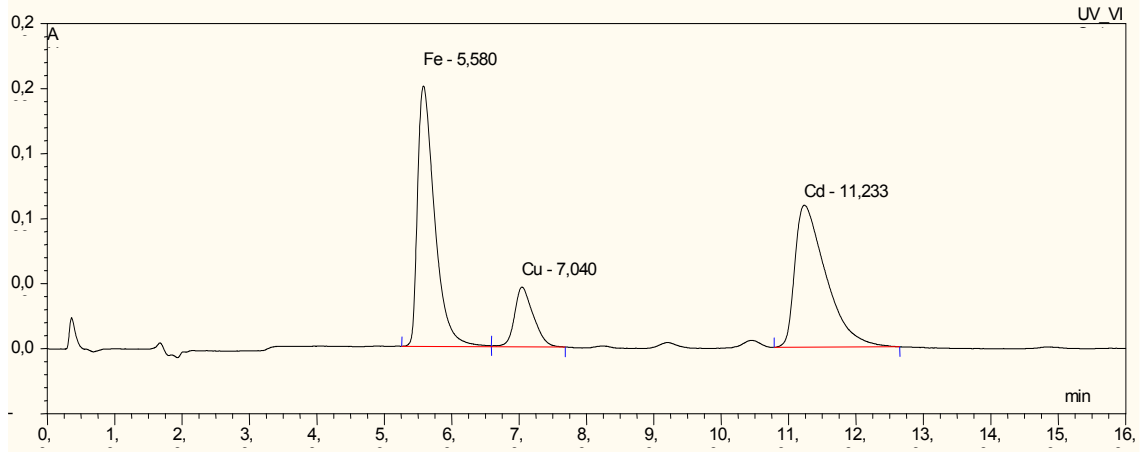
Şekil 4.52 NiLCu(AcO)₂ kompleksinden elde edilen kaplamadanın IC kromatogramı



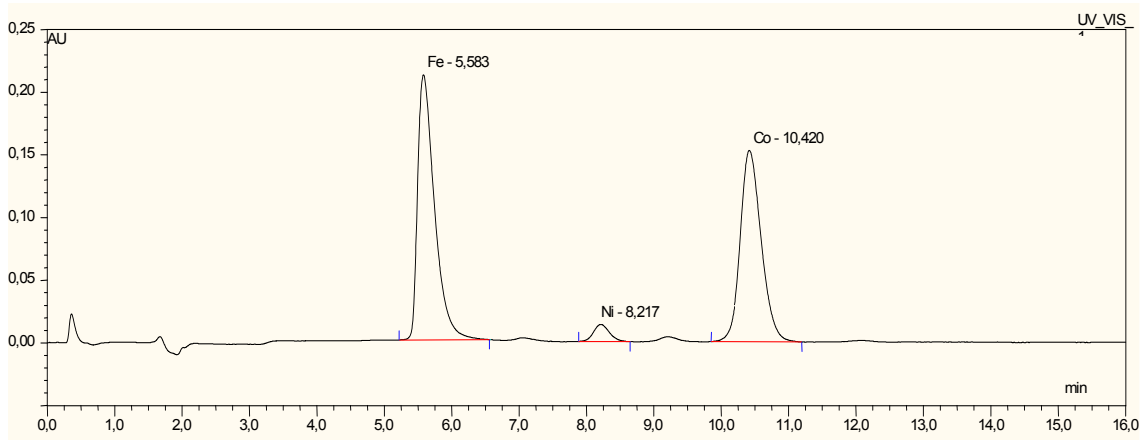
Şekil 4.53 NiLZn(AcO)₂ kompleksinden elde edilen kaplamadanın IC kromatogramı



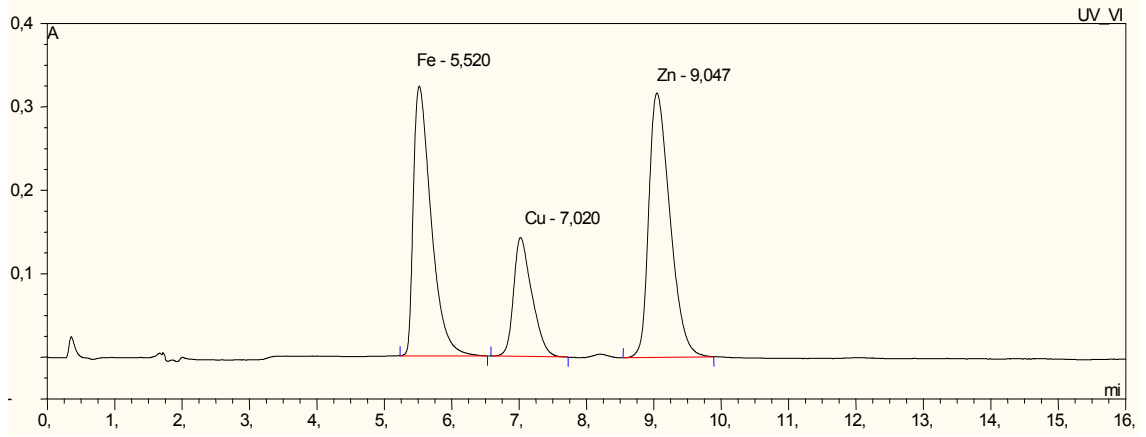
Şekil 4.54 NiCd(AcO)₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın IC kromatogramı



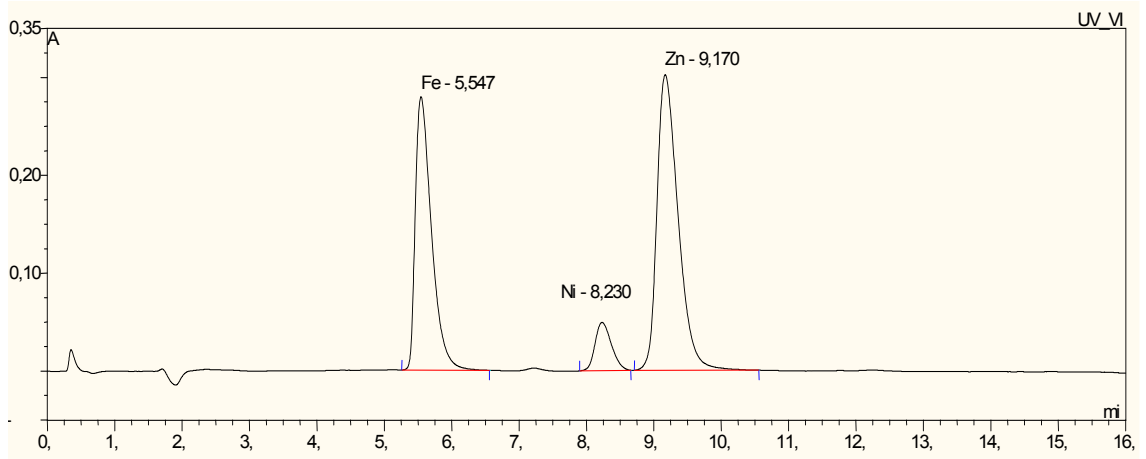
Şekil 4.55 CuCd(AcO)₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın IC kromatogramı



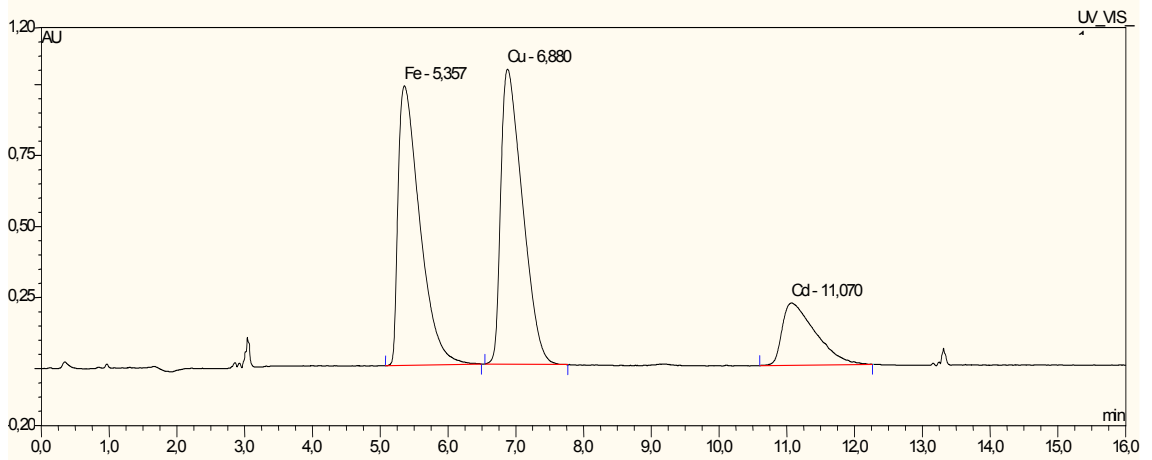
Şekil 4.56 NiCo(AcO)₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın IC kromatogramı



Şekil 4.57 CuLZnCl₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın IC kromatogramı



Şekil 4.58 NiLZnCl₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın IC kromatogramı



Şekil 4.59 CuLCdI₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın IC kromatogramı

4.1.6 XRF, AAS ve IC sonuçları

Kaplamaların derişik nitrik asit ile çözümlmesi ile elde edilen çözeltiler, iyon kromatografisi ile analiz edildikten sonra çözeltideki metal miktarları, ek olarak, atomik absorpsiyon spektrometresi ile de tayin edilmiştir. Bu analizler sonucunda metal konsantrasyonları ppm cinsinden bulunmuştur.

Çizelge 4.1 – 4.8’de metal analizlerine ait XRF, AAS ve IC sonuçları, metallerin kütle ve mol oranları verilmiştir.

Çizelge 4.1 NiLCu(AcO)₂ kompleksinden elde edilen kaplamamın XRF, AAS ve IC ile bulunan yüzde bileşimi, kütle ve mol oranları

	Ni	Cu	Ni:Cu kütle oranı	Ni:Cu mol oranı
XRF	%65,77	%34,23	1,92	2,08
AAS	0,85 ppm	0,46 ppm	1,85	2,00
IC	0,82 ppm	0,43 ppm	1,90	2,06

Çizelge 4.2 NiLZn(AcO)₂ kompleksinden elde edilen kaplamamın XRF, AAS ve IC ile bulunan yüzde bileşimi, kütle ve mol oranları

	Ni	Zn	Zn:Ni kütle oranı	Zn:Ni mol oranı
XRF	%26,47	%73,53	2,77	2,49
AAS	0,74 ppm	1,84 ppm	2,48	2,23
IC	0,53 ppm	1,40 ppm	2,64	2,37

Çizelge 4.3 NiLCo(AcO)₂ kompleksinden elde edilen kaplamamın XRF, AAS ve IC ile bulunan yüzde bileşimi, kütle ve mol oranları

	Ni	Co	Co:Ni kütle oranı	Co:Ni mol oranı
XRF	%37,41	%62,59	1,67	1,67
AAS	0,60 ppm	1,05 ppm	1,75	1,74
IC	0,48 ppm	0,88 ppm	1,80	1,82

Çizelge 4.4 NiLCd(AcO)₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın XRF, AAS ve IC ile bulunan yüzde bileşimi, kütle ve mol oranları

	Ni	Cd	Cd:Ni kütle oranı	Cd:Ni mol oranı
XRF	%34,47	%65,53	1,90	0,99
AAS	0,39 ppm	0,89 ppm	2,28	1,19
IC	0,40 ppm	0,85 ppm	2,12	1,11

Çizelge 4.5 CuLCd(AcO)₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın XRF, AAS ve IC ile bulunan yüzde bileşimi, kütle ve mol oranları

	Cu	Cd	Cd:Cu kütle oranı	Cd:Cu mol oranı
XRF	%27,21	%72,29	2,66	1,50
AAS	0,40 ppm	1,86 ppm	4,65	2,63
IC	0,41 ppm	1,77 ppm	4,32	2,44

Çizelge 4.6 NiLZnCl₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın XRF, AAS ve IC ile bulunan yüzde bileşimi, kütle ve mol oranları

	Ni	Zn	Zn:Ni kütle oranı	Zn:Ni mol oranı
XRF	%25,06	%74,94	2,99	2,68
AAS	1,07 ppm	3,08 ppm	2,88	2,58
IC	0,90 ppm	2,66 ppm	2,95	2,65

Çizelge 4.7 CuLZnCl₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın XRF, AAS ve IC ile bulunan yüzde bileşimi, kütle ve mol oranları

	Cu	Zn	Zn:Cu kütle oranı	Zn:Cu mol oranı
XRF	%20,40	%79,60	3,90	3,79
AAS	1,88 ppm	5,19 ppm	2,76	2,68
IC	2,20 ppm	8,50 ppm	3,86	3,75

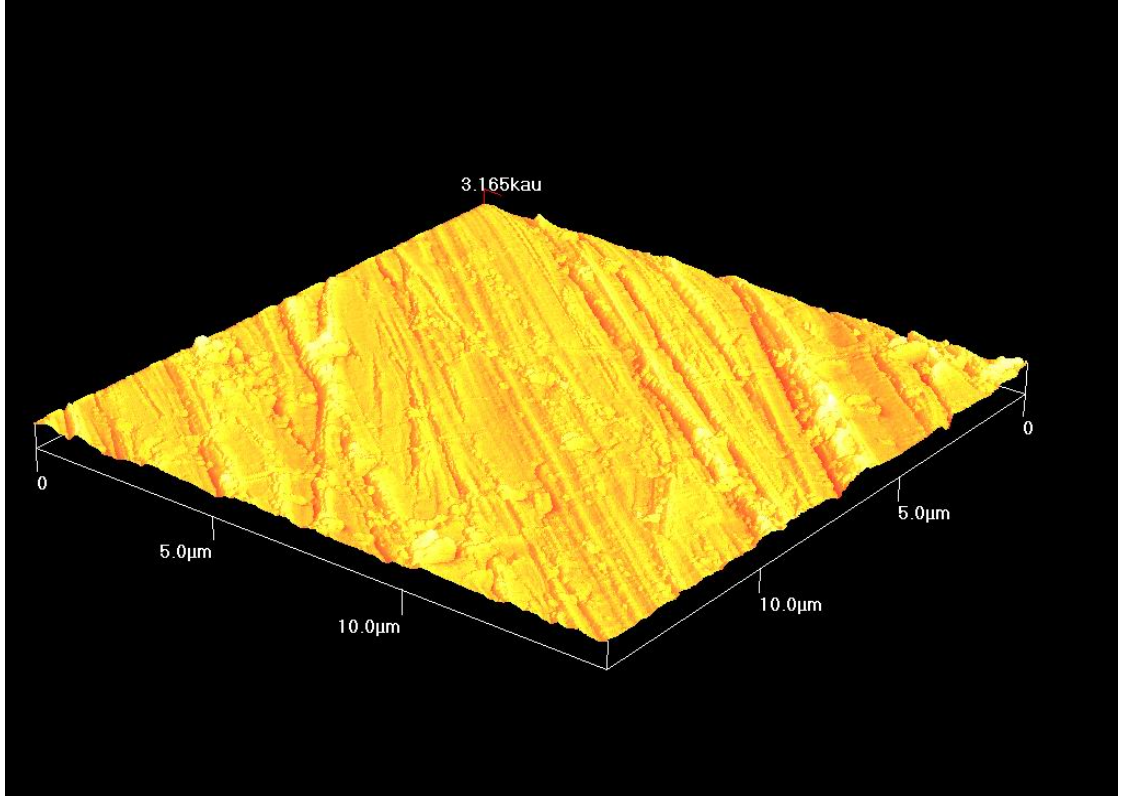
Çizelge 4.8 CuLCdI₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın XRF, AAS ve IC ile bulunan yüzde bileşimi, kütle ve mol oranları

	Cu	Cd	Cu:Cd kütle oranı	Cu:Cd mol oranı
XRF	%74,54	%25,46	2,93	5,18
AAS	7,10 ppm	2,39 ppm	2,97	5,25
IC	7,21 ppm	2,74 ppm	2,63	4,65

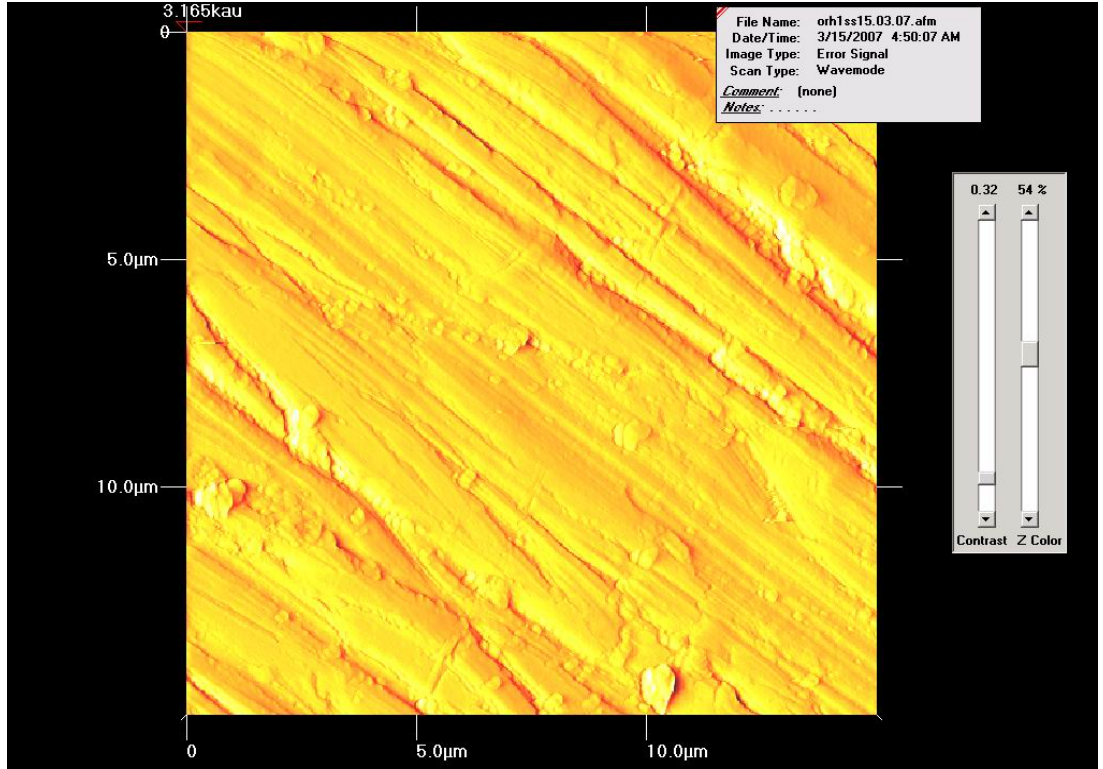
4.1.7 AFM sonuçları

Elektroliz deneylerinden önce ST 42 çelik elektrodun yüzeyi AFM cihazı ile taranarak yüzey topografisi çıkarılmıştır (Şekil 4.60.a, b). Elektroliz sonucu bu yüzeyler, metal alaşımları ile kaplanmış ve elektrot yüzeyinde meydana gelen topografik değişiklikler AFM ile tespit edilmiştir.

Elektroliz öncesi ST 42 çeliğin ve elektrolizle elde edilen kaplamalardan bazılarının, AFM cihazı ile elde edilen görüntüleri Şekil 4.60 - 4.65’de verilmiştir.

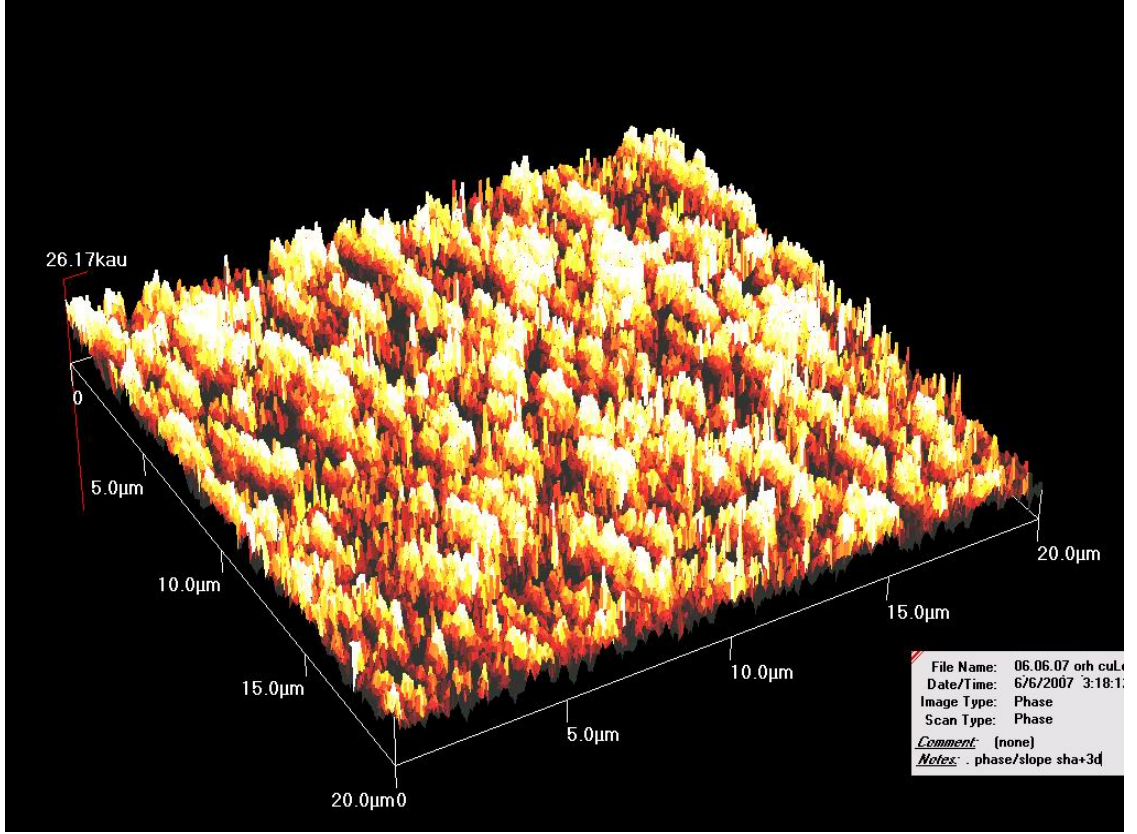


(a)

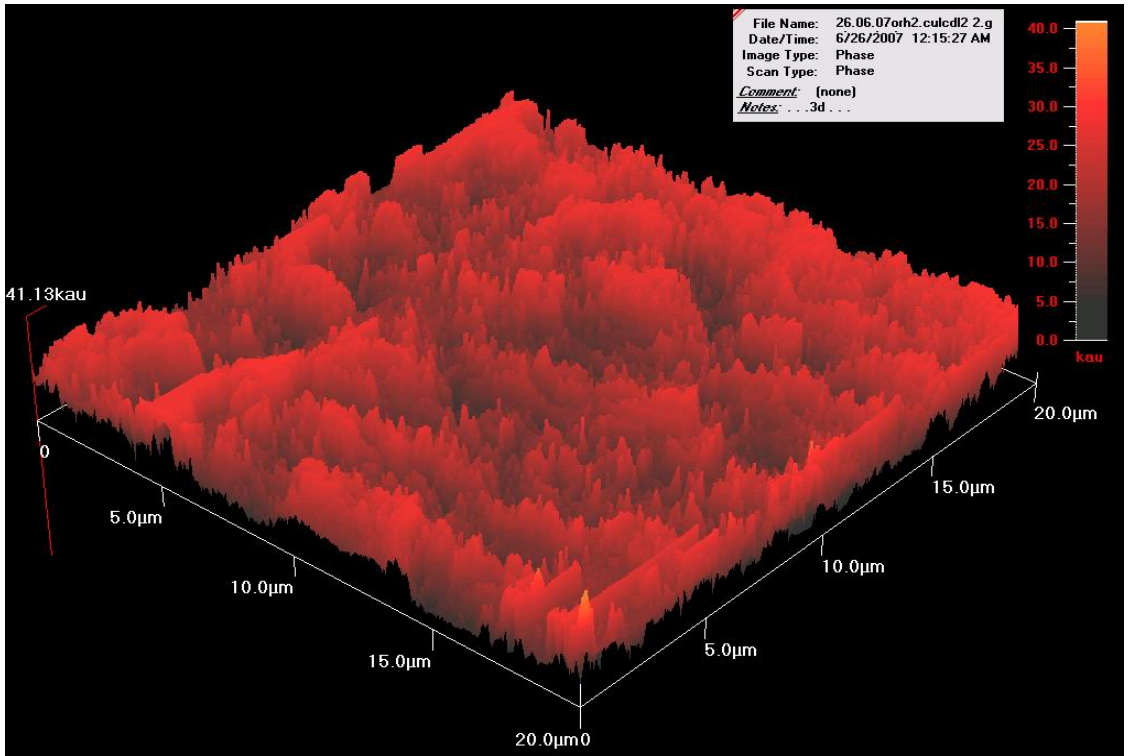


(b)

Şekil.4.60.a., b. Kaplanmamış çelik elektrodun AFM görüntüsü

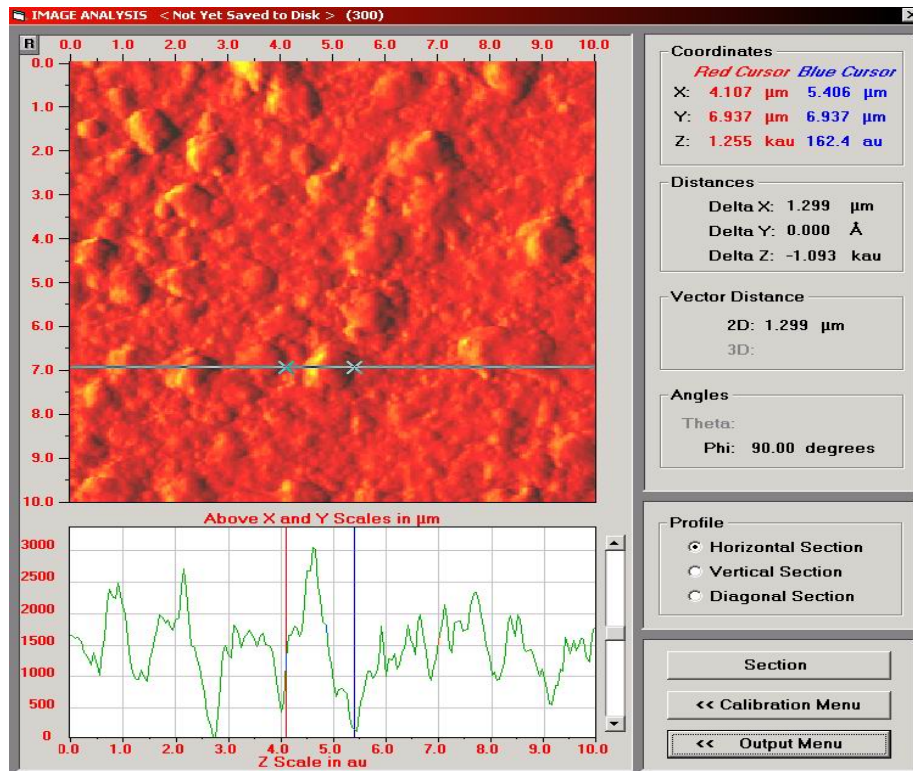


(a)

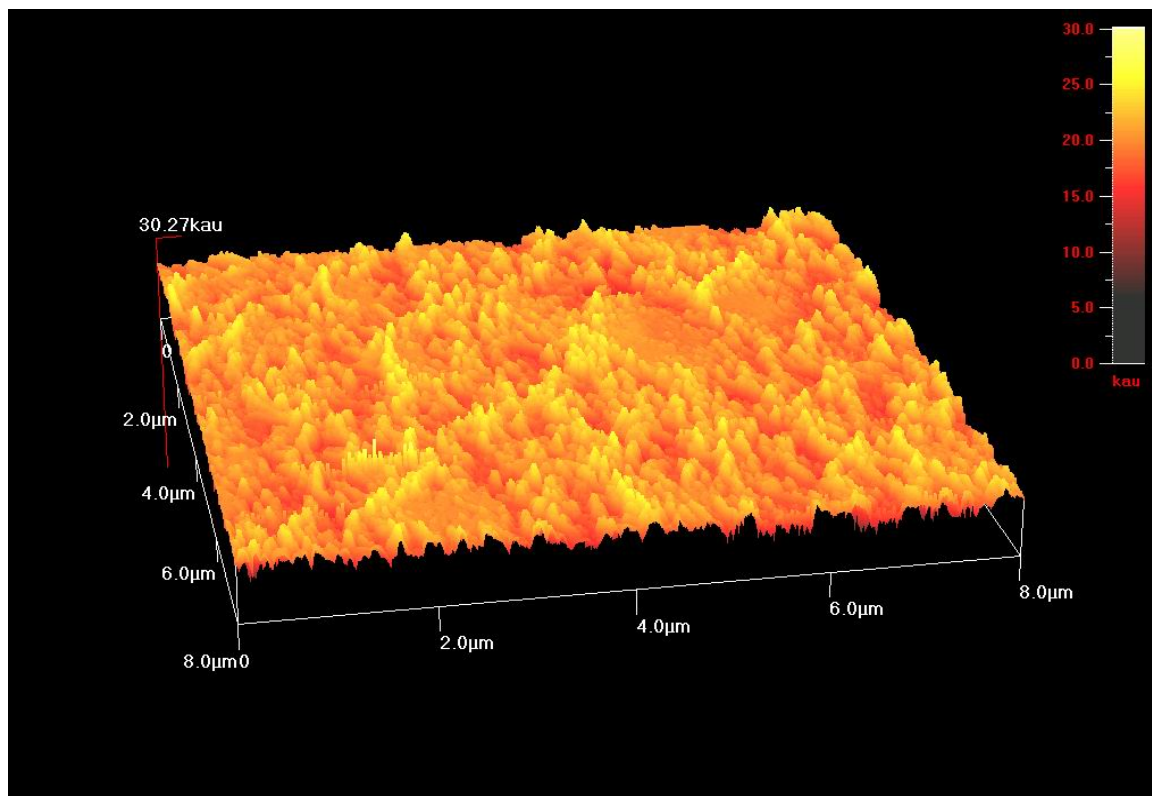


(b)

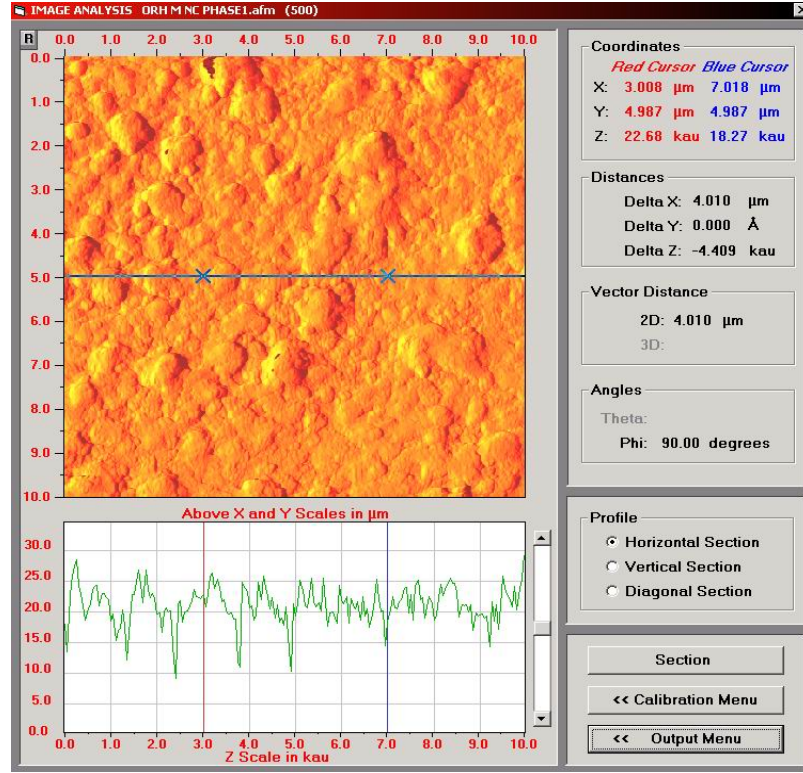
Şekil 4.61.a., b. CuLCdI₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın AFM görüntüsü



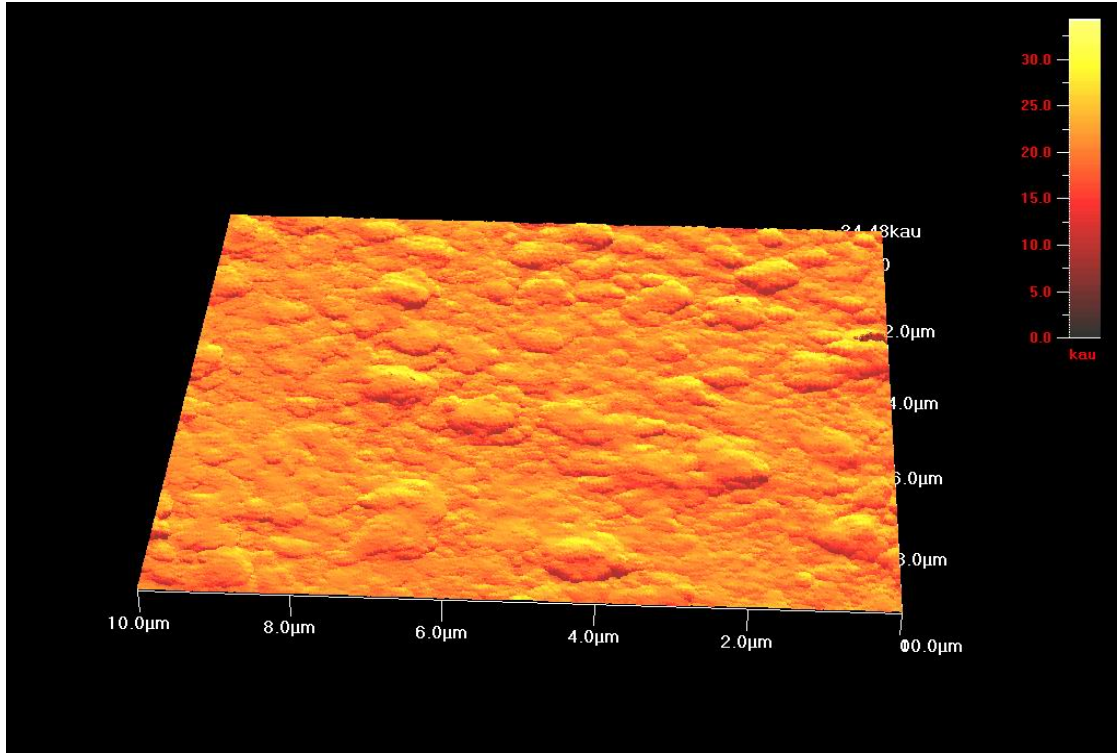
(a)



(b)

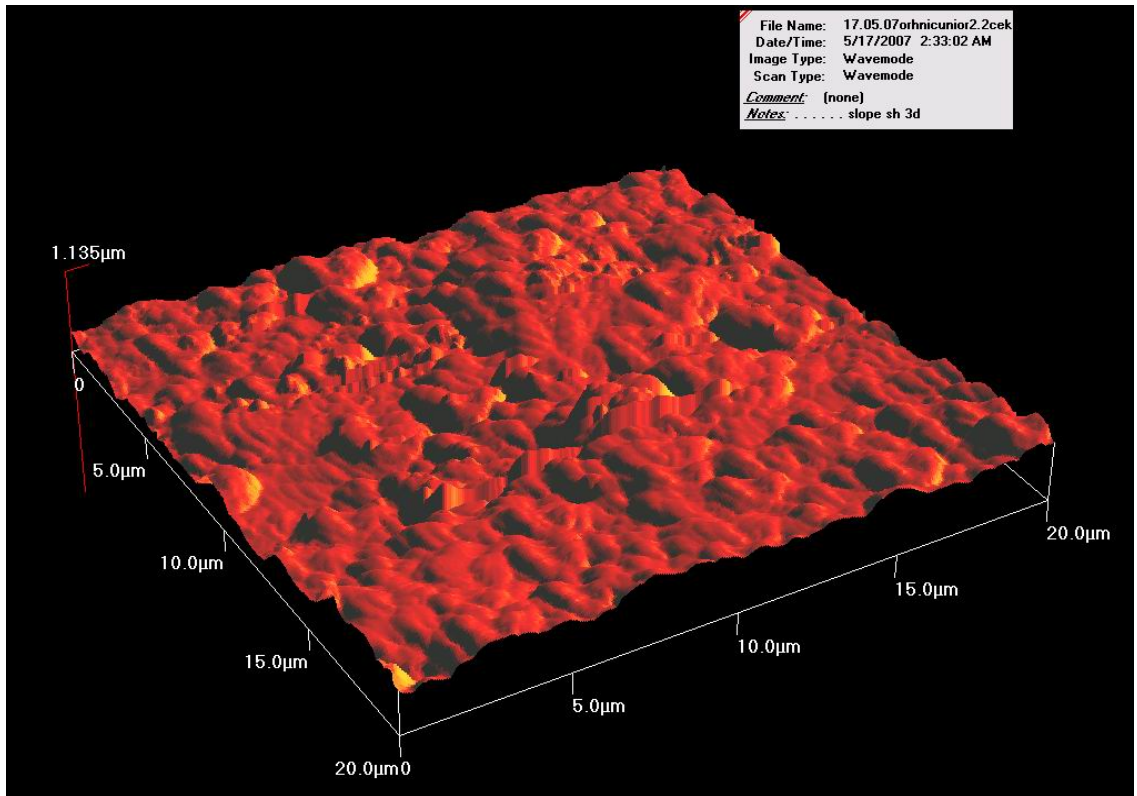


(c)

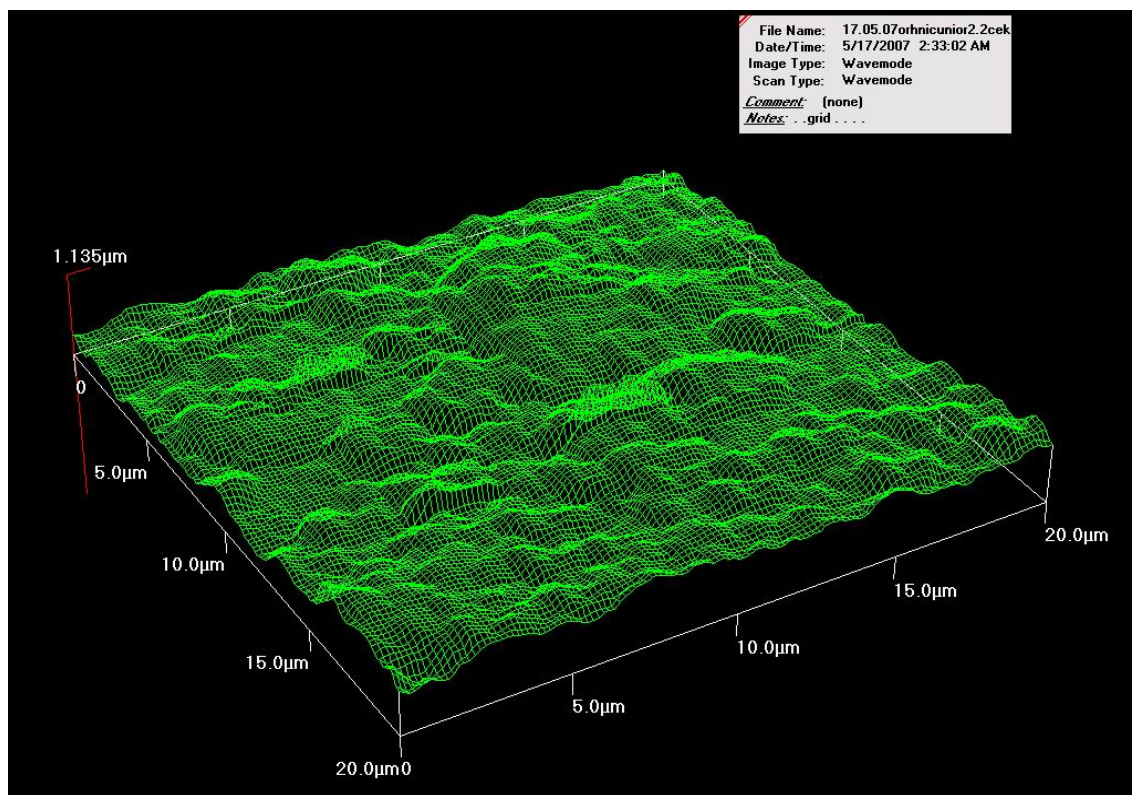


(d)

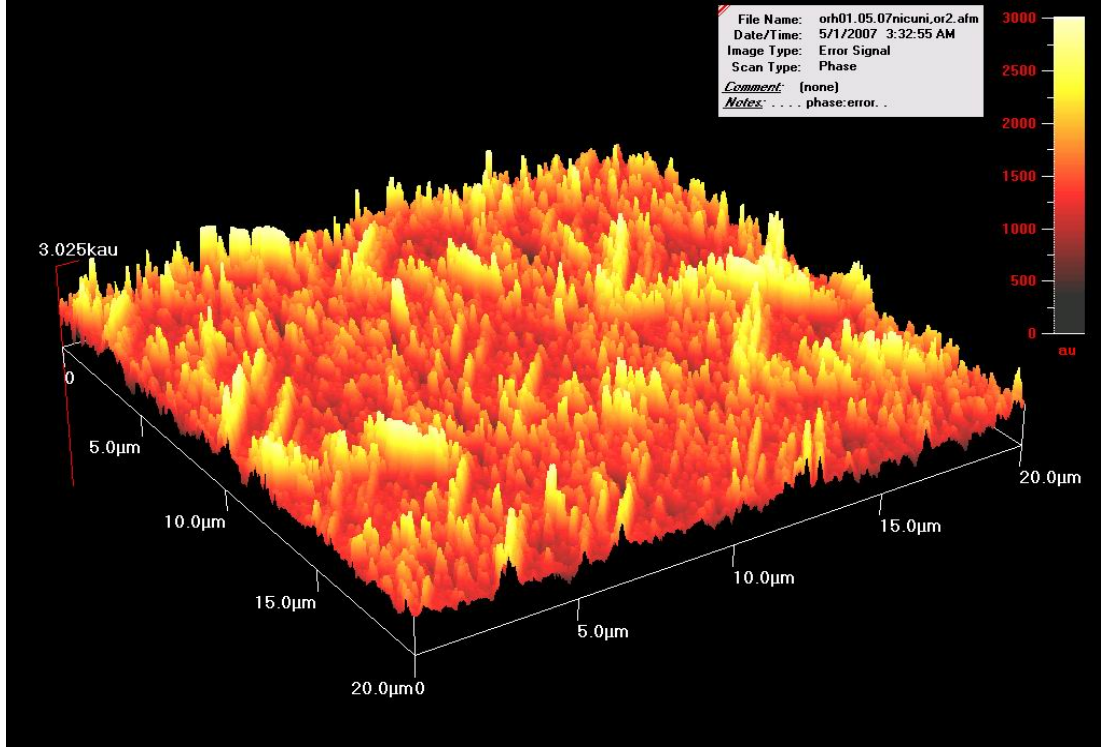
Şekil 4.62.a., b., c., d. NiLCd(AcO)₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın AFM görüntüsü



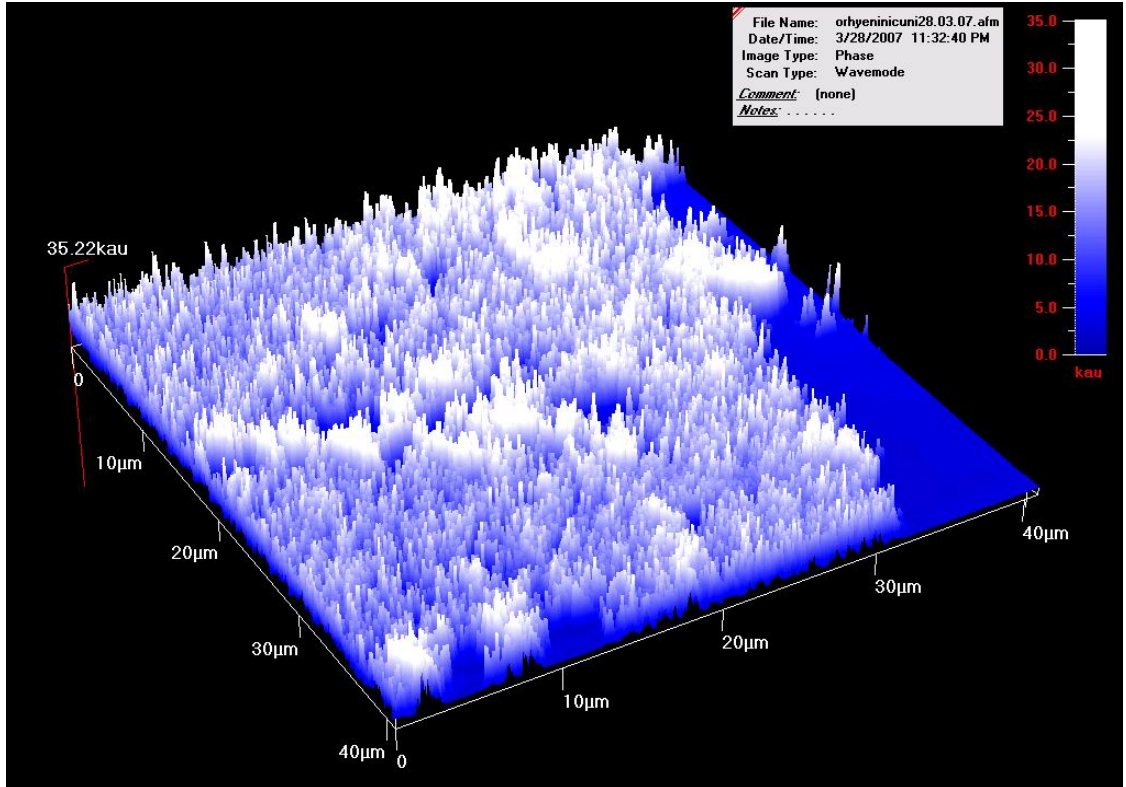
(a)



(b)

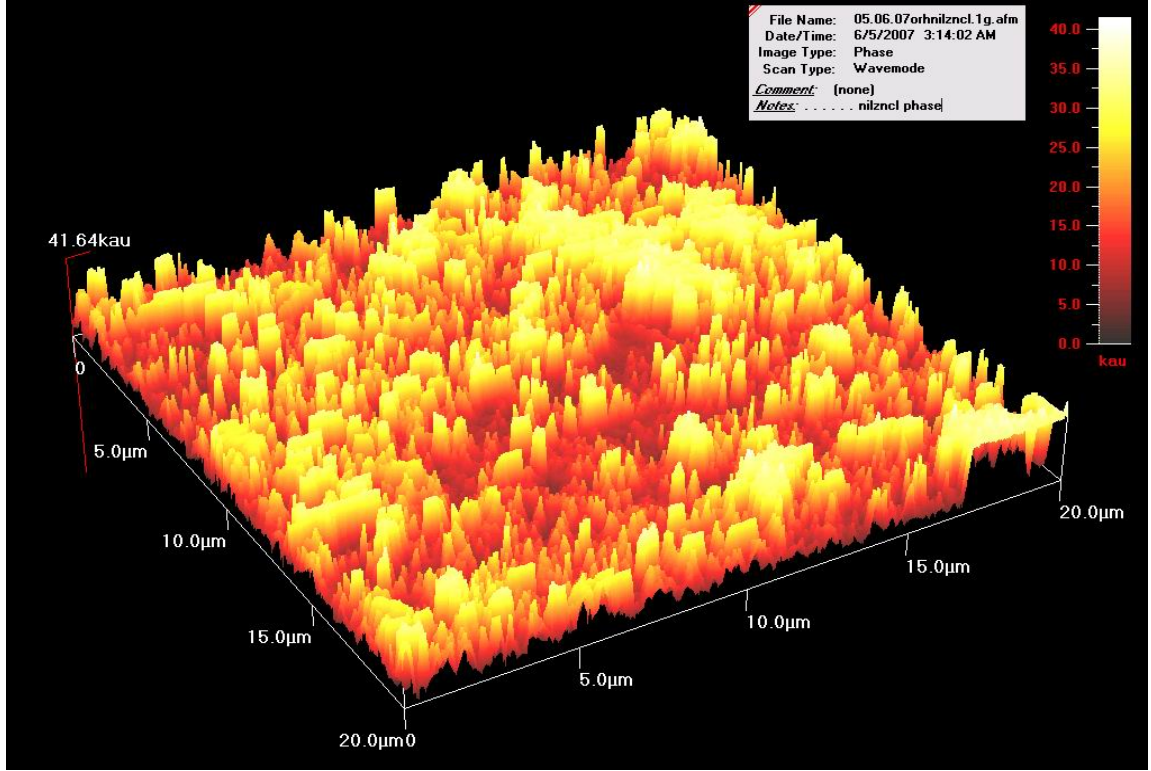


(c)

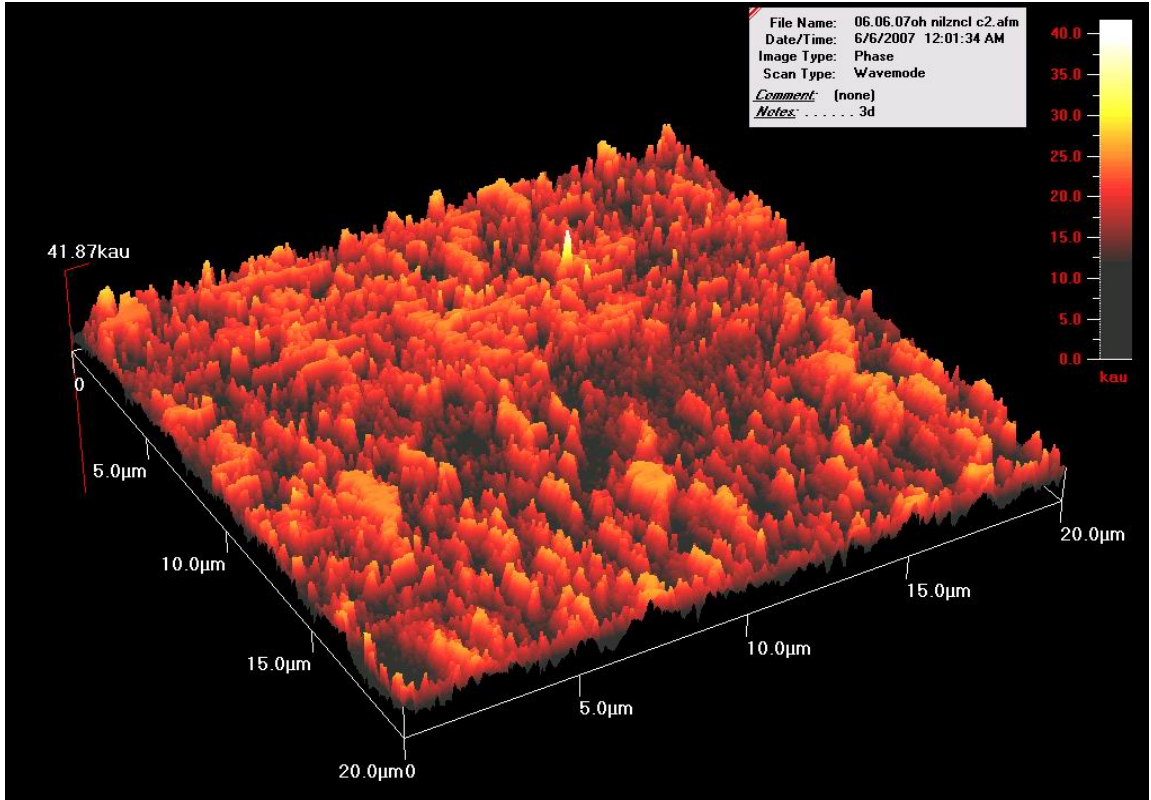


(d)

Şekil 4.63.a., b., c., d. NiLCu(AcO)₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın AFM görüntüsü

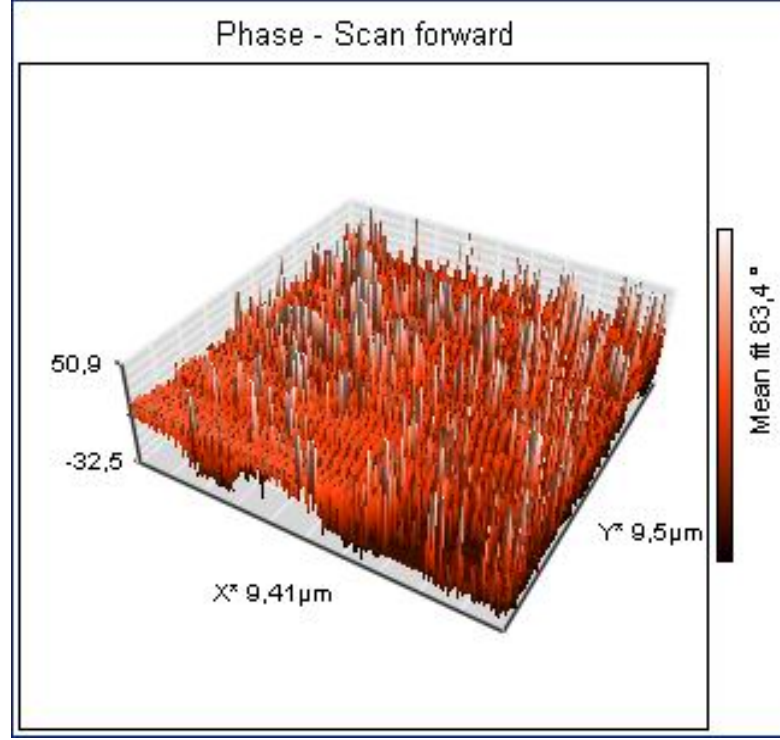


(a)



(b)

Şekil 4.64.a., b. NiLZnCl₂ kompleksinden elde edilen kaplamamın AFM görüntüsü



Şekil 4.65 CuLZnCl₂ kompleksinden elde edilen kaplamanın AFM görüntüsü

4.2 Tartışma

Sonuçlardan anlaşılacağı üzere ST-42 yumuşak çelik yüzeyine yapılan kaplamalar, X-ışınları fluoresans spektroskopisi, atomik absorpsiyon spektroskopisi, iyon kromatografisi, X-ışınları kırınım spektroskopisi ve atomik kuvvet mikroskobu yöntemleri ile incelenmiştir. Bu yöntemlerden ilk üç tanesi nicelik analizine yönelik olup yüzeyde biriken kaplamanın içindeki metal miktarlarını bulmaya uygundur. Bu yöntemlerle bulunan analiz sonuçları, iki metalin birbirine kütlece ve molce oranı Çizelge 4.1-4.8'de verilmiştir. Ni-Cu, Ni-Zn, Ni-Co, Ni-Cd, Cu-Cd ve Cu-Zn alaşımlarının analizlerinde her üç yöntemden elde edilen sonuçlar hemen hemen birbiriyle uyum göstermiş, sadece Cu-Cd-Cu üç çekirdekli kompleksten elde edilen kaplamanın XRF sonucu ve Cu-Zn iki çekirdekli kompleksten oluşturulan kaplamanın AAS sonucu diğer değerlerden biraz sapmaktadır. Cu-Cd-Cu kompleksi kullanılarak yapılan kaplamada Cd/Cu mol oranları AAS ve IC için sırayla 2,63 ve 2,44 iken XRF ile yapılan analizi sonucunda bu oran 1,50 bulunmuştur. Cu-Zn kaplamasında ise Zn/Cu mol oranı XRF ve IC için sırayla 3,79 ve 3,75 iken AAS ile 2,68 olarak tayin edilmiştir. AAS'de farklı sonuç bulunmasının sebebi analiz sırasındaki girişim etkilerine veya

kaplamayı çözünürleştirmedeki bir hataya bağlanabilir. Ancak AAS ve IC analizleri aynı çözelti kullanılarak yapıldığından dolayı analiz sonucundaki farklılığın girişim etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. XRF ile direkt yüzey ölçümü yapıldığı için girişim olasılığı yoktur. Fakat XRF’te de analiz tek bir noktaya odaklanarak yapılmaktadır. Yüzeyde alaşım ile birlikte metal kristallenmeleri olduğu varsayılırsa ki biraz sonra açıklanacak XRD sonuçları bunu göstermektedir, analiz için noktanın bulunduğu yere göre farklılıklar ortaya çıkabilir. XRF analizleri elektrodun merkezi ile çevresinde gelişigüzel seçilmiş dört noktanın analiz sonucu olarak verilmiştir. Gelişigüzel seçilmiş bu noktalarda birikmenin farklı olması XRF sonuçları üzerinde etkili olabilir.

AAS, IC ve XRF nicel analiz sonuçları verir ama kaplama tabakasının yapısı hakkında bilgi vermez. İki metalin alaşım yapıp yapmadığı bu analizlerle tespit edilemez. Metallerin üst üste kaplanıp kaplanmadığı veya metallerin saf olarak oluşan alaşım ile birlikte birikip birikmediği bu analizlerle anlaşılabilir. Birikim birkaç alaşım fazı halinde olabileceği gibi tek bir faz halinde de olabilir veya bir ya da birden fazla alaşım fazı üzerinde metal tabakalarının birikmesi şeklinde meydana gelebilir. AAS, IC ve XRF sonuçlarından bunu anlamak mümkün değildir.

Özet olarak bu tez kapsamında elektrobiriktirme yöntemiyle hazırlanan kaplamaların incelenmesinde kullanılan yöntemler üç kısımda toplanabilir;

1. Biriken kaplamanın element analizini gösteren yöntemler (AAS, IC ve XRF)
2. Biriken kaplamanın atomik veya moleküler örgüsünü incelemeye yarayan yöntem (XRD)
3. Biriken kaplamanın yüzeyini görüntülemeye, yüzeyin boyutlarını incelemeye yarayan yöntem (AFM)

Bu tekniklerden alaşım oluşumu hakkında en çok bilgi veren yöntem daha önceden de açıklandığı gibi XRD yöntemidir. XRD, düzenli atom örgülerini tespit eden bir teknik olduğundan dolayı yüzeyde herhangi bir alaşım fazı oluşturulduğunda kırınım deseninde bu faza ait farklandırıcı bir pik mutlaka görülecektir. Bu yüzden oluşturulan alaşımlarda öncelikle meydana gelebilecek fazları ya da en azından bugün bilinen alaşım fazlarını tespit etmek gerekir. Literatürde bu konuda en çok Ni-Zn alaşımları ile

ilgili veri bulunmaktadır. Ancak hemen hemen tüm çalışmalar $\text{NiSO}_4+\text{ZnSO}_4$ veya $\text{NiCl}_2+\text{ZnCl}_2$ çözeltilerinin çeşitli derişimleriyle yapılmıştır (Hotéllaz *et al.* 1999, Ebothe and Hione 2001, Müller *et al.* 2002, Krishna 2005).

Bu çalışmada Ni-Zn-Ni üç çekirdekli kompleksiyle yapılan kaplamada Zn/Ni mol oranı ortalama olarak 2,35 civarında olup kütle oranı 2,6'dır. Yani çinko nikelden 2,6 kez daha fazla birikmiştir. Literatürden elde edilen tüm verilerde de durum aynıdır; tuz karışımları ile yapılan kaplamalarda alaşım bileşiminde en fazla %13 oranında nikel olduğu rapor edilmektedir. Ni-Zn iki çekirdekli kompleksinden elde edilen kaplamalarda Zn/Ni kütle oranı 2,9-3,0 civarındadır. Kompleksteki nikel oranı azaldığından dolayı alaşımında çinko miktarının artması normaldir.

Literatürde Ni-Zn alaşımları için katı hal faz diyagramları verilmiştir. Nikel ve çinko erimiş halde birbirleri içinde her oranda çözünürler, fakat katı halde sıcaklık ve bileşime bağlı olarak çeşitli fazlar veya homojen faz karışımları meydana getirirler (Löhberg 1939). Bu literatüre göre Ni-Zn arasında katı halde meydana gelen fazların bileşimleri aşağıdaki gibidir;

- α fazı Zn oranı %45'e kadar olan karışımdır, 1040°C'ta β fazı ile bir peritektik nokta teşkil eder. Bir çok araştırmacıya göre α fazının bileşimi farklıdır; araştırmacılar %30,5-%45 arasındaki çinko oranı için bu fazı tanımlamaktadır. Bu nedenle bu fazın bileşimi net olarak verilemez ve %30,5'ten daha düşük Zn içeriğine sahip katı karışımlara saf Ni+ α fazı denir.
- β veya β' fazı yaklaşık NiZn bileşimine karşılık gelmektedir. Ancak oda sıcaklığında katı halde %30,5-%55 arasında Zn içeren karışım için " $\alpha+\beta$ fazları karışımı" denir. Bu faz için literatürde net bir toz diffraksiyon deseni bulunamamıştır. Bununla birlikte bu fazın yüzey merkezli tetragonal sistemde kristallendiği belirtilmektedir.
- γ fazı yaklaşık NiZn_3 bileşimine karşılık gelmekte olup $\text{Ni}_3\text{Zn}_{10}$ olarak verildiği çalışmalar da literatürde mevcuttur. Oda sıcaklığında %55-%82 oranında Zn içeren katı karışımlar β ve γ fazları karışımıdır ve basit kübik sistemde kristallenirler.
- ϵ fazı kimi kaynakta $\text{Ni}_2\text{Zn}_{15}$, kimi kaynakta ise $\text{Ni}_3\text{Zn}_{21}$, $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$, $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ bileşiminde verilmektedir. Bu faz tetragonal sistemde kristallenir ve katı halde oda sıcaklığında oluşan alaşım %82-%93 oranında Zn içeriyorsa $\gamma+\epsilon$ faz karışımı,

%93'ten daha fazla Zn içeriğine sahip alaşımlar ise ϵ +metalik Zn karışımı olarak adlandırılırlar.

Literatürde Ni ve Zn'nun tuzlarını aynı anda çeşitli tekniklerle indirgenmesi üzerine birçok çalışma vardır ve bunlardan bazıları Bölüm 2.9'daki kaynak araştırması kısmında verilmiştir (Hotellaz *et al.* 1999, Ebothe and Hiana 2001, Müller *et al.* 2002, Mortaga 2005). Dört literatürde de bulunan sonuç çinko miktarının nikel oranla yüksek oluşudur. Bu dört çalışmada da XRD analizleri yapılmıştır ancak bizim XRD desenimize en uygun olan çalışma Müller ve arkadaşlarının çalışmasıdır. Rapor edilen bu literatürde demir döner disk üzerine ince kaplama yapılmış, alkali çözeltilerde Ni ve Zn alifatik polidentat aminlerle kompleksleştirilerek elektrobiriktirme gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.33'te saf çeliğin yüzeyinden elde edilen kırımın deseni görülmektedir. Bu desende beş pik dikkati çekmektedir. Bunlar, 2θ değeri 45° , 66° , 83° , 100° ve 116° olan pikler olup en şiddetlisi 45° deki piktir. Ni-Zn içeren bir kompleksle elektrobiriktirme yapıldığında çalışma elektrodu demir olduğundan yüzeyde Ni-Fe, Zn-Fe, Ni-Zn ve Ni-Zn-Fe alaşımlarının oluşmasından söz edebiliriz. Yüzeyde ne tür bir alaşım oluştuğunu tespit edebilmek amacıyla bu tez kapsamında XRD ölçümlerinin alındığı cihazın kendi kütüphanesinden bulunan bazı XRD desenleri Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9 ICDD kütüphanesinde bulunan bazı alaşımlara ait XRD desenleri

Fe				45° (100)	66° (11)	83° (19)	100° (12)	116° (10)				
Ni(1)				45° (100)	53° (42)	78° (16)						
Ni(2)				44° (100)	51° (42)	76° (21)	92° (20)	98° (7)				
Zn		36° (53)	39° (40)	43° (100)	54° (28)	70° (25)	71° (21)	82° (23)	86° (17)	116° (11)		
Cu				43° (100)	50° (46)	74° (20)	89° (17)	95° (5)	117° (3)			
Cd	32° (65)	35° (32)	38° (100)	48° (32)	61° (26)	72° (17)	76° (13)	106° (9)				
ZnFe	31° (20)	34° (80)	37° (60)	43° (100)	47° (80)	49° (40)	62° (40)	73° (60)	78° (60)	88° (40)	94° (80)	97° (80)
NiFe (1)	20° (60)	26° (100)	31° (80)	35° (80)	39° (10)	41° (10)	43° (10)	51° (10)	57° (10)	59° (10)		

Çizelge 4.9 ICDD kütüphanesinde bulunan bazı alaşımlara ait XRD desenleri (devam)

NiFe (2)	21° (60)	26° (100)	31° (80)	35° (80)	41° (10)	43° (10)						
CuFe	18° (50)	29° (50)	35° (100)	36° (10)	46° (10)							
NiCu (1)				43° (100)	51° (50)	74° (47)	90° (30)	96° (11)				
NiCu (2)				43° (100)	50° (80)	74° (80)	95° (50)	118° (30)				
NiZn				43° (100)	46° (70)	57° (10)	67° (40)	76° (70)	84° (100)	95° (100)	101° (70)	
CuCd	17° (26)	19° (12)	30° (54)	32° (100)	33° (73)	45° (32)	48° (12)	55° (16)				

Ni-Zn-Ni kompleksinden elde edilen kaplamanın Şekil 4.37’de verilen XRD deseninin çelik XRD deseninden farkı 37° ve 76°’lik açılarda gözlenen piklerin var olmasıdır. 76°’lik 2θ açısında gözlenen pik NiZn₃ alaşımının yani γ fazının karakteristik yansıması, 37°’deki ise Fe-Zn alaşımına ve saf çinkonun (100) ve (002) düzlemlerine ait yansımalarıdır. Literatürde ε fazına ait 36-37°’de bir yansıma iddia edilse de saf ε fazına ait bir kırınım deseni literatürde bulunmadığından bu yansımalarından emin olunamamaktadır. Sonuçta elde edilen kaplamanın yapısında Fe-Zn alaşımı, Ni-Zn alaşımı γ fazı ve bir parçada saf Zn vardır diyebiliriz. Zn/Ni oranının yapılan analizlere göre yaklaşık 2,3 olduğu düşünülürse bir çelişki ortaya çıkabilir, çünkü yukarıda belirtilen olası yapıya göre bu oranın çok daha büyük olması gerekir. Dolayısıyla kaplamada γ fazının yanında α veya β fazları da olmalıdır, nitekim Zn/Ni oranı β fazı olasılığının daha yüksek olduğunu göstermektedir. Aynı yorumlar Ni-Zn iki çekirdekli kompleksinden elde edilen kaplamalar içinde geçerlidir. Bu kaplamalarda Zn/Ni oranının 3 civarında olması normaldir. Şekil 4.42’de elde edilen kaplamalardan iki tanesi görülmektedir. Bu desenlerde yer alan yaklaşık 36-37° değerindeki yansıma saf çinko veya Fe-Zn alaşımına; 76°’deki yansıma ise γ+β fazlarına aittir. Her iki desende de bulunan 20° ile 30° arasında görülen yansımalar Fe-Zn alaşımına aittir.

Ni-Cu-Ni kompleksi ile yapılan kaplamalara ait kırınım desenleri, saf NiL ve saf CuL ile elde edilen kaplamaların kırınım desenleri Şekil 4.34, 4.35 ve 4.36’da verilmiştir. Burada karşılaşılan zorluk NiL ile elde edilen kaplamaya ait desenler saf Ni ve saf Fe için literatürde bulunan desenlerin hiç birisine uymamakta, desende Fe-Ni alaşımına ait

yeni pikler (20° - 26° 'deki yansımalar ve yaklaşık 37° 'deki yansıma) görülmektedir. Aynı zamanda bu desenler Ni-Zn ile elde edilen kaplamaya ait desenlere çok benzemektedir. CuL'den elde edilen desende yüzeydeki Cu-Fe oluşumu 20° ve 35° 'deki piklerden anlaşılmaktadır.

Ni-Cu alaşım oluşumuna gelince, literatürde Ni-Cu alaşımına ait bir faz diyagramı net olarak verilmemiştir, çünkü Cu ve Ni'in oda sıcaklığında ve her sıcaklıkta örgü parametreleri yakın olduğu için Cu ve Ni birbiri ile her oranda karışır, ayrı bir faz teşkil etmez ve XRD desenleri de birbirine benzer. Ancak Ni-Cu alaşımlarından bir tanesi 118° 'de demirde zayıf olan, bakır ve nikelde bulunmayan bir yansıma sahiptir (Çizelge 4.9). Şekil 4.36 a'da görülen 118° 'deki şiddetli pik yüzeyde Ni-Cu alaşımına işaret etmektedir. Ni-Cu-Ni kompleksi ile yapılan kaplamada Ni/Cu oranı her üç analiz yöntemiyle de (AAS, XRF ve IC) neredeyse tam iki bulunmuştur. Bu kompleksteki Ni/Cu oranıdır. Bu çalışmaya ışık tutan çalışmada (Dubè *et al.* 1995) Ni-Cu dört çekirdekli kompleksleri kullanılmış kaplamalarda Ni/Cu oranı biraz Cu lehine olsa da yaklaşık kompleksteki Ni/Cu oranında kaplamalar elde edilmiştir.

Nikel ile bakır arasında görülen bu karışma özelliği benzer şekilde Ni-Co arasında da görülmektedir. Nikel ile kobalt hemen hemen birbirleri ile her oranda karışır, sadece %73-%80 kobalt oranı arasında 500°C 'in altında β fazı, %80-%100 kobalt oranında 400°C 'in altında α fazı adı verilen fazlar oluşur. Ancak Ni-Co-Ni kompleksinden elde edilen kaplamada Co/Ni oranı ortalama 1,75 bulunmuştur. Yani komplekste az bulunan metal iyonu kaplamada daha fazla miktarda bulunmaktadır. Aynı durum Ni-Cd-Ni kompleksinden elde edilen kaplamada da görülmektedir; burada Cd/Ni oranı 1 civarındadır, komplekste az olan merkez iyonu daha fazla kaplanmaktadır. Literatürde Ni-Cd alaşımlarına ait bir XRD kırınım deseni bulunamamıştır. Ni-Co kaplamalarına ait bulunan bazı desenler ise bizim elde ettiğimiz desenlerle çok fazla örtüşmemektedir, bununla birlikte ne kobaltta ne de nikelde gözlenmeyen 2θ değeri 20° civarında bulunan yansımalar Fe-Co, Ni-Fe veya Co-Ni olmalıdır.

Cihazın kendi kütüphanesinden bulunan Ni-Cd alaşımına ait XRD desenleri ile karşılaştırma yapıldığında bir örtüşme gözlemlenmiştir; 20° - 50° arasında gözlemlenen yansımalar bizim elde ettiğimiz XRD kırınım desenlerinde de görülmektedir. Buna göre

21°, 25°, 31°, 36° ve 51°'lerdeki pikler Ni-Cd alaşımına ait olmalıdır. Metalik Cd'un XRD deseninde 32°, 35°, 38° ve 48°'de yansıma gözlenir. Buna göre elde ettiğimin kaplama desenindeki 31°, 36° ve 51° deki yansımaların metalik kadmiyum olduğunu düşünürsek 21° ve 25°'dekiler muhtemelen Ni-Cd veya Fe-Ni olmalıdır. Nikel ve kadmiyum katı halde birbirleriyle her oranda çözünmez %85 Cd ve %15 Ni'den oluşan ve da NiCd₄ olarak adlandırılan γ fazı yanında Ni ve Cd'un bilinen başka bir fazı yoktur. Nikelce zengin alaşımlarda kadmiyum nikel içinde hemen hemen her oranda çözünürken kadmiyumca zengin alaşımlarda belli bir noktadan sonra NiCd₄ ve NiCd₇ gibi fazlar dağılmış olarak bulunurlar. Bu fazlar γ fazı olarak bilinir. Bizim elde ettiğimiz kaplamada Cd/Ni oranı yaklaşık olarak 1 olduğundan bir γ fazı oluşumundan bahsedemeyiz ancak metalik kadmiyum oluşumu olmadığını da iddia edemeyiz.

Nikel ile ilgili kaplamalarda kullanılan metal iyonlarının alışlagelmiş kaynak ve kitaplardaki elektrot potansiyellerini göz önüne alarak bir karşılaştırma yapmak çok anlamlı değildir. Susuz ortamda ve yumuşak çelik üzerinde elektrot potansiyelleri aşırı gerilimden dolayı şiddetle değişmektedir. Bu durum dönüşümlü voltametri çalışmalarında net olarak gözlenmektedir. Üzerinde çalışılan komplekslerin hepsinde Bölüm 4.1.1'de verilen sonuçlardan da anlaşılacağı gibi Pt elektrot ve çelik elektrot arasında oldukça büyük aşırı gerilim farkı tespit edilmiştir. Bu yüzden elektrobiriktirme çalışmaları -2,0 V'tan daha negatif değerlerde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaya ilham veren literatürde de (Dubé *et al.* 1995) elektrobiriktirmeler -2,2 V sabit gerilimde yapılmıştır. Tez kapsamında elektrobiriktirme çalışmalarının gerçekleştirileceği potansiyeller dönüşümlü voltametri tekniği ile belirlenmiş ve tespit edilen indirgenme potansiyelleri değerlerinde gerilim sabit tutularak elektroliz yapılmıştır, çelik yüzeyinde metallerin kaplanması sağlanmıştır.

Nikel iyonu içeren farklı çok çekirdekli komplekslerle elde edilen sonuçlar karşılaştırma amaçlı Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10'da görüldüğü gibi elektrot potansiyelleri ile kaplamanın bileşimini açıklamak mümkün değildir. Oluşan Ni-Cu, Ni-Zn, Ni-Cd ve Ni-Co alaşımları arasında sadece Ni-Cu-Ni kompleksinden elde edilen kaplamada bakır, terminal Ni(II) iyonlarına

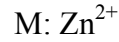
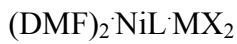
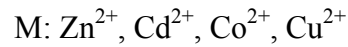
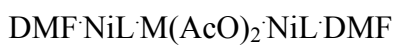
Çizelge 4.10 Nikel iyonu içeren farklı çok çekirdekli komplekslerle elde edilen sonuçların karşılaştırılması

Nikel içeren kompleks	Kompleksteki Ni/M oranı	Ni(II)'nin sulu çözeltilerdeki elektrot potansiyeli (V)	M(II)'nin sulu çözeltilerdeki elektrot potansiyeli (V)	Kaplamadaki ortalama Ni/M oranı
Ni-Cu-Ni	2	-0,250	+0,337	2
Ni-Zn-Ni	2	-0,250	-0,763	0,42
Ni-Cd-Ni	2	-0,250	-0,403	0,91
Ni-Co-Ni	2	-0,250	-0,277	0,57
Ni-Zn	1	-0,250	-0,763	0,38

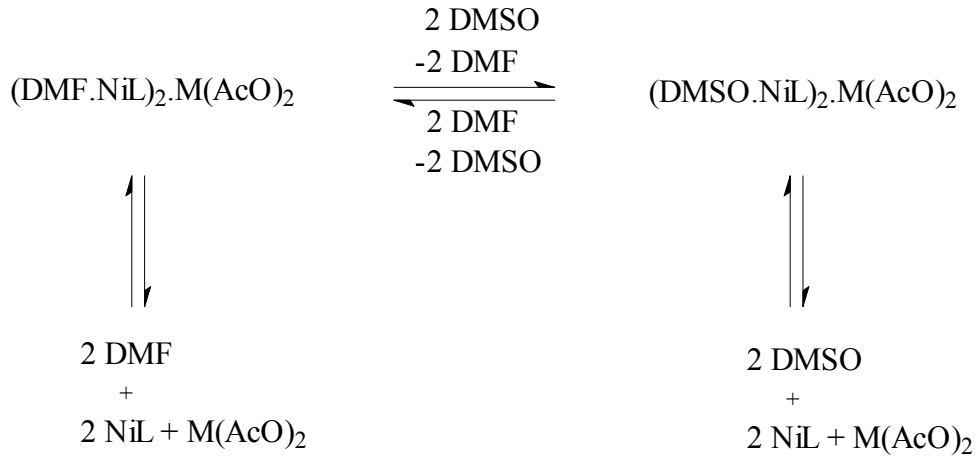
göre daha az kaplanmıştır. Diğer alaşımlarda merkez iyonunun kaplamadaki miktarı oldukça fazladır. Bizim düşüncemize göre kaplamada iki farklı faktör rol oynamaktadır;

1. Çelik yüzeyine kaplanan metaller arasında ötektik veya peritektik bir faz teşkili olabiliyorsa pratikçe termodinamik olarak bu fazların oluşumu önceliklidir.
2. Kompleksin sağlamlığı, benzer şekilde kompleks birimlerinin sağlamlığı, kompleksi oluşturan metal iyonlarının ve ligandların sert-sert, yumuşak-yumuşak koordinasyon durumları elektron aktarım mekanizmalarını etkilemektedir.

Kullanılan kompleksler iki veya üç çekirdekli olup metal çekirdekleri μ köprüleri birbirlerine bağlanmıştır. Genelde yapı aşağıdaki gibi tanımlanır:



Elektrobiriktirme esnasında kompleksin kendini meydana getiren birimlere ayrılıp ayrılmadığına dair bir veri elimizde yoktur. Terminal Ni(II) iyonlarına bağlı DMF grupları ayrıldığında üç çekirdekli yapının ayrıldığına dair termal analiz verileri vardır (Atakol *et al.* 2006). Yani iki veya üç çekirdekli komplekslerin, DMF'nin ayrılmasıyla, kendini meydana getiren birimlere ayrışması olasılığı bulunmaktadır. Bizim düşüncemize göre aşağıdaki dengeler kurulabilir:



Bu dengeler sonucu ortaya çıkan NiL ve M(AcO)₂ lerin elektrolizleri ile de alaşım oluşumu söz konusudur. Literatürde bulunan hemen hemen tüm verilerde alaşımlar iki farklı metal tuzu içeren çözeltilerden elde edilmişlerdir. Bunun yanında biliyoruz ki kompleks oluşumları indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerini şiddetle değiştirir. Özellikle kompleks kararlı ise elektrot potansiyeli çok şiddetli değişir. NiL kompleksinin yapısı incelenirse aşağıdaki hususlar seçilebilir (Drew 1985);

- a) NiL kompleksinde Ni(II) iyonu iki iminik N ve iki fenolik O arasında koordine olmuştur. Ni(II) iyonu orta sertlikte olup bununla beraber iminik azotlar ve fenolik oksijenler de orta sertlikte donörler olduğundan Ni(II) için oldukça uygun bir koordinasyon ortaya çıkmıştır (Williams 1990, Kaim 2004). Yani Ni(II) iyonu için en uygun donörler O ve N'tur.
- b) Kompleks kare düzlem koordinasyona sahiptir (Drew 1985). Kare düzlem Ni(II) iyonu için en uygun koordinasyondur çünkü Ni(II) iyonunda en büyük kristal alan sağlama enerjisi kare düzlem koordinasyonunda olur (Atakol 1986). Ni(II) iyonunun orta sertlikteki donörlerle (oksit iyonu hariç) verdiği kare düzlem diamagnetik kompleksler oldukça kararlıdır. Yani NiL oldukça kararlı bir komplekstir. Bu yüzden gerek ayrışma dengesi sonucu çözeltilerde bulunan NiL'deki Ni(II) iyonundan gerekse üç çekirdekli komplekste bulunan Ni(II) iyonlarından metalik nikel elde etmek oldukça zordur. Gerçekten de literatürdeki verilere göre klorür, nitrat tuzlarından susuz çözeltilerde de metalleri çöktürmek daha pozitif potansiyellerde olmaktadır. Bu çalışmalarda, metalik nikel biriktirmek için -1,0 V veya -1,2 V luk potansiyeller uygulamak

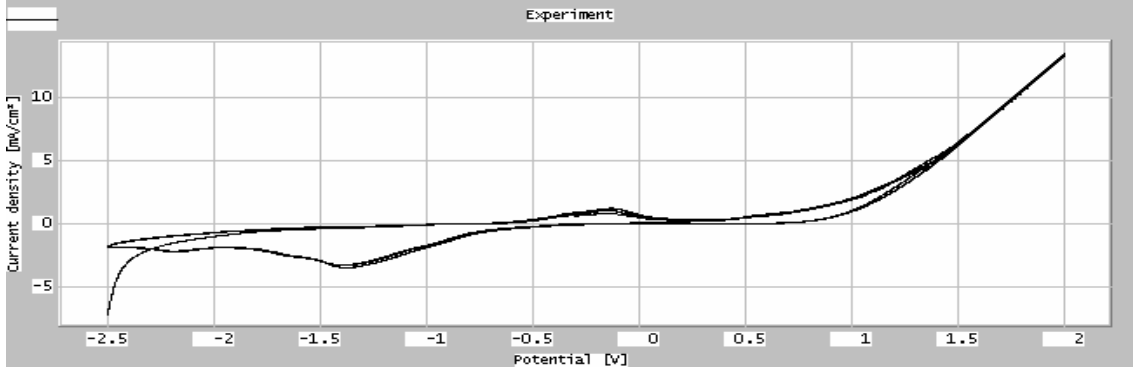
yeterli olmuştur. Kompleks yapı söz konusu olduğunda birikme potansiyelleri -2,0 V'tan daha negatif değerlere kaymaktadır. Örneğin Dubé ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada bakır ve nikel iyonları dimetilnikotinamid ile kompleksleştirilmiş yani Cu ve Ni yine azot ve oksijen donörleri ile koordine edilmiştir. Bu kompleksten alaşım oluşturmak için -2,2 V'ta elektrobiriktirme yapılmıştır.

NiL'nin zor indirgenmesinin yanı sıra merkez metal iyonun durumu da tartışılması gerekir. M(AcO)₂ tuzu DMSO ile solvatize olmuş durumdadır, yani tuz çözeltisi halindedir. Bu tuzun DMSO ile kompleks yaptığını düşünsek bile DMSO tek dişli ve zayıf bir liganddır. Bu durumda merkez metal iyonu NiL'ye göre daha kolay indirgenebilecek durumdadır. Bu yüzden merkez iyonu olarak bulunan metalin kütle oranı azda olsa daha çok indirgenmesi normaldir. Bu açıklama ile bir soru daha akla gelmektedir; bu da merkez iyonu olarak bulunan metallerin farklı oranlarda birikmesidir. Dikkat edilirse nikel karşısında en çok Zn, daha sonra Co, sonra Cd ve en az Cu birikimi olmuştur. Bu metaller arasında en sert olanı çinkodur ve birikme sırası Cu istisna sayılırsa metal iyonlarının sertlik sırasındadır. En çok polarize olabilen yani en yumuşak metal iyonu olan Cd nikel karşısında en az birikmiştir. Başka bir deyişle en güçlü Lewis asidi olan metal daha çok birikmiştir. Bu düşünceyi biraz sonra açıklanacak olan Cu kompleksleri de desteklemektedir. CuL·CdI₂ kompleksinin elektrolizinde bakır beklenmedik bir şekilde Cd'a oranla daha çok birikmiştir. Bu ilk bakışta ters bir durum gibi görülsede yukarıdaki düşünceyi desteklemektedir. Çünkü Cd(II) iyonu nispeten yumuşak bir iyon olmasına rağmen etrafında aşırı polarizlenebilen I⁻ iyonları vardır. CuL·CdI₂ \rightleftharpoons CuL + CdI₂ ayrışması sonucunda CdI₂ oldukça az iyonik karaktere sahip olduğundan elektrot yüzeyinde birikip yapısındaki Cd(II) iyonu kolayca metalik hale indirgenemez.

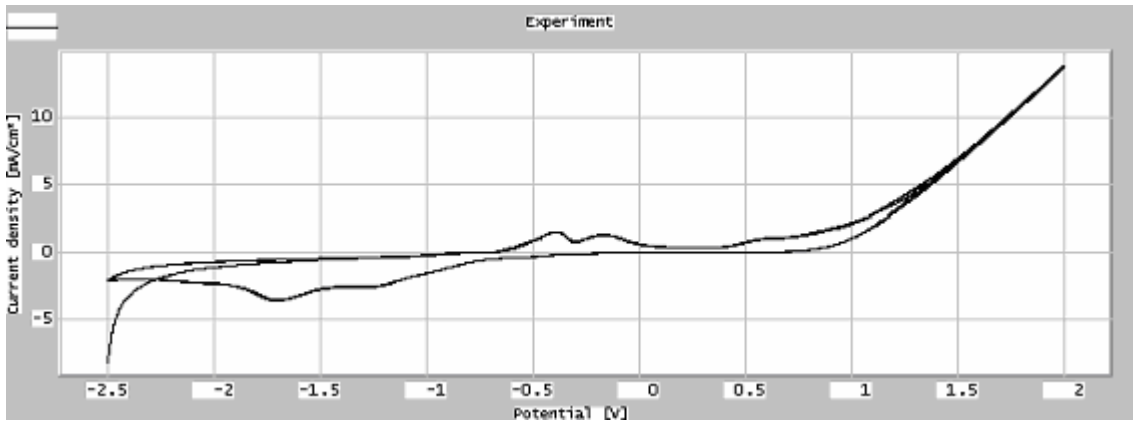
Bakır kompleksleri ile yapılan kaplamalarda da benzer durumlar söz konusudur. CuL·Cd(AcO)₂:CuL, CuL·ZnCl₂ ve CuL·CdI₂ komplekslerinin elektrobiriktirmesi yapılmış; Cu-Cd-Cu kompleksinden elde edilen kaplamada Cd/Cu oranı ortalama 2,19, Cu-Zn kompleksinden oluşan kaplamada Zn/Cu oranı ortalama 3,40 ve Cu-Cd iki çekirdekli kompleksinden elde edilen kaplamada ise Cd/Cu oranı ortalama 0,19 bulunmuştur. Bu durum nikel kompleksleri ile yapılan kaplamalardan elde edilen

sonuçlarla örtüşmektedir. Merkez iyonu sertleştikçe, polarizlenmesi azaldıkça birikimi artmaktadır. NiL kompleksindeki gibi CuL de kararlı bir kompleks olduğundan merkez iyonuna nazaran daha az birikmektedir. Ancak daha önceden de açıklandığı gibi CuL·CdI₂ kompleksinde CdI₂'ün tam anlamıyla polarize olması ve çok büyük ölçüde kovalent karaktere sahip olmasından dolayı elektrotta birikimi az olmaktadır. Buna karşın bakır zorda olsa birikmektedir. Bu durumu CV'lerden de görebilmekteyiz.

Bölüm 4.1.1'de verilen CV sonuçları kaplamalarda kullanılan komplekslerin 100 mV/s hızla DMSO içerisinde taranması ile elde edilmiştir. Tüm komplekslerin CV'leri 10, 50, 100, 500, 1000, 5000 ve 10000 mV/s tarama hızlarında alınmış ancak bütün CV ler çok yer kaplayacağından dolayı tez metninde yer almamıştır. Yüksek hızlarda alınan CV'ler bilindiği gibi elektron aktarım hızlarının yorumlanmasında, elektrokimyasal tepkimenin difüzyon kontrollü mü yoksa kinetik kontrollü mü olduğunu anlamak için gerçekleştirilmiştir. Bu CV'lerin değerlendirilmesi sonucu elektrokimyasal tepkimenin difüzyon kontrollü olduğu sonucuna varılmıştır. Zaten çelik disk elektrot döndürülmeden yapılan kaplamalar çok çok az olmaktadır. Tez çalışmasının amacı tamamen elektrokimya olmadığından elektron aktarım mekanizmasının yapısı üzerine bir değerlendirme tez kapsamında yer almamaktadır. Amaç meydana gelen kaplamayı incelemektir. Bu yüzden CV'lerin değerlendirilmesi elektrobiriktirmede uygulanacak potansiyelin belirlenmesi için yararlı olmuştur. Bunun yanı sıra meydana gelen kaplamaların analizlerini açıklamada destekleyicidir. Burada kastedilen az önce XRD'lerden ve analizlerden ortaya çıkan bazı durumları açıklayabilmek için ortaya atılan çok çekirdekli komplekslerin kendini meydana getiren birimlere ayrılması konusundaki düşüncelerdir. (NiL)₂M(AcO)₂(DMF)₂ yapısındaki kompleks NiL ve M(AcO)₂ birimlerine ayrıştığı durumda NiL kararlı kompleks olduğu için indirgenmesi hayli zorlaşmaktadır. M(AcO)₂ bileşiği ne kadar iyonik karakterli ise elektrotta o kadar çok toplanmaktadır. Bu bileşik ne kadar polarize ise elektrotta biriken metal o kadar az olmaktadır. NiL'nin platin elektrotla alınmış dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.3'te CuL'nin platin elektrotla alınmış dönüşümlü voltamogramı ise Şekil 4.5'te verilmiştir. Ni-Ni-Ni ve Cu-Cu-Cu yapılarına ait voltamogramlar ise Şekil 4.66 ve Şekil 4.67'de yer almaktadır.



Şekil 4.66 Ni-Ni-Ni kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu Pt)



Şekil 4.67 Cu-Cu-Cu kompleksine ait voltamogram (Çalışma elektrodu Pt)

NiL ve CuL komplekslerinin voltamogramlarında -1,5 V civarında geniş bir katodik pik görülmektedir. Oysa Ni-Ni-Ni ve Cu-Cu-Cu yapılarına ait voltamogramlar incelendiğinde -1,0 V civarında bir omuz olduğu görülüyor. Muhtemelen ayrışma sonucunda meydana gelen NiL, Ni(AcO)₂ veya CuL, Cu(AcO)₂ ye ait indirgenme dalgalarıdır. Düşük potansiyelde ortaya çıkan pik muhtemelen metal asetata aittir. CV çalışmaları spekülasyonlara çok açık çalışmalardır. Bu yüzden iddia edilen tepkimelerin kanıtlanması son derece zordur çünkü bir AAS, IC gibi net olarak yorumlanamaz. Burada öne sürülen sadece bir varsayımdır ve kompleksteki merkez iyonun neden daha çok biriktiğini açıklayabilmek için öne sürülen bir olasılıktır. Platin elektrotla yapılan CV çalışmalarında tepkimelere ait dalgalar daha net görüldüğünden yukarıdaki açıklamalar Pt elektrodun kullanıldığı voltamogramlar üzerinden yapılmıştır. Oysa çelik elektrot ile alınan CV ler çok farklıdır, voltamogramlardan da görüldüğü gibi indirgenmelere ait dalgalar çok net görülmemektedir. Sadece -2,2 V ya da daha negatif potansiyellerde bir katodik dalga dikkati çekmektedir. Bu sebepten elektrobiriktirmeler

bu gerilimde veya daha negatif gerilimlerde yapılmıştır.

Literatürde Cu-Zn alaşımına ait faz diagramı mevcuttur ancak Cu-Cd için net bir faz diyagramı bulunamamıştır. Cu ile Zn arasında katı halde üç faz oluşabilmektedir; α , β ve γ fazları. α faz %75 Zn içeren fazdır, yani CuZn_3 yapısındadır, β fazı %75-%50 arasında Zn bulunduran fazdır ve CuZn yapısına karşılık gelir, γ fazı ise Cu_2Zn yapısındadır (Foerst 1969). Kullanılan XRD cihazının kütüphanesinde Cu-Cd alaşımına ait bir desen bulamadığımızdan XRD sonuçlarını çok net yorumlayamıyoruz. Ancak bazı noktalar net olarak görülmektedir. Şekil 4.40'teki XRD deseni incelendiğinde 2θ değeri 21° , 25° , 27° , 32° , 39° , 49° ve 78° 'de çelikten farklı yansımalar görülmektedir. Bunlardan 32° ila 49° arasındakiler metalik Cd'a aittir denebilir. Ancak 21° , 25° , 27° ve 78° 'dekiler muhtemelen Cu-Cd alaşımına ait olmalıdır. Benzer şekilde Cu-Zn iki çekirdekli kompleksinden elde edilen kaplamaya ait Şekil 4.42'de verilen desende de 39° 'de görülen pik muhtemelen metalik çinkonun yansımasıdır.ama 78° 'deki yansıma Cu-Zn alaşımına aittir. Buradan bir faz analizi yapmak zordur ama Cu-Zn kaplamasında Zn/Cu oranı ortalama 3,40'dır. Yani α fazı (CuZn_3) tamamen meydana gelse de kaplamada bir miktar metalik Zn bulunmalıdır çünkü CuZn_3 alaşımında Zn/Cu oranı 3,08'dir.

Bu çalışmada yüzeylerin büyütülmüş görüntüleri AFM kullanarak tespit edilmiştir. AFM'den imaj olarak elde edilen görüntülerden çıkarılan sonuçlar;

- a) Kaplama, çelik yüzeyinde homojen bir şekilde farklı kalınlıklarda meydana gelmektedir. Şekil 4.60'da 2000 numara zımpara ile parlatılmış çelik yüzeyi, Şekil 4.61-4.65'de ise kaplanmış yüzeyler görülmektedir. Yaklaşık 20000-40000 atomik birim kalınlığında (birkaç μm 'lik bir kaplama kalınlığı demektir) homojen kaplamalar meydana gelmiştir. Yüzey gözeneklidir, AFM cihazının tip adı verilen iğnesinin skalasının (z skalası) yükselip alçalma sınırı kaplama kalınlığını yaklaşık bu derecede göstermektedir.
- b) Taranan alanlardan seçilebilen tanecik büyüklükleri en küçük 200nm ($0,2 \mu\text{m}$) civarındadır. Bu yüzden kaplama nanopartikül boyutunda olmamıştır ama kesinlikle mikropartikül boyutundadır.

- c) Şekil 4.63.a, b'de normal nonkontakt mod dediğimiz modile alınmış topografik görüntülerdir. Şekil 4.63.c, d ise faz-kontrast adı verilen ve tip ile yüzey arasında çekim kuvvetlerini ölçen, dolayısıyla da yüzeyde farklı bir kimyasal kompozisyonu seçebilen bir mod ile alınmıştır. Bu AFM görüntüleri yüzeyin tamamen homojen bir şekilde Ni-Cu alaşımı ile kaplandığını göstermektedir. Şekil 4.65 ise yine bir faz kontrast fotoğrafı olup farklı bir AFM cihazı ile kaydedilmiştir.

Buraya kadar anlatılanları özetlemek gerekirse aşağıdaki sonuçları sıralayabiliriz.

1. Nötral çok çekirdekli komplekslerin aprotik polar çözücülerde çözünmesi sonucu yapılan elektrobiriktirmelerin difüzyon kontrollü olduğu anlaşılmıştır.
2. Kompleks, çözeltide, kendini meydana getiren birimlere ayırılan bir denge oluşturmakta, bu dengede kararlı NiL, CuL kompleksleri ve metal asetatları, metal klorürleri ve metal iyodürleri meydana gelmektedir. NiL ve CuL kararlı kompleksler olduğundan indirgenmeye karşı daha direnç göstermektedirler. Bu durum üç çekirdekli iki çekirdekli komplekslerden elde edilen kaplamaların element analizlerinden çok daha net görülmektedir.
3. Elektrotta toplanan katot ürünü gelişigüzel bir alaşım değildir. Metaller, kompleksteki oranlarındaki kadar ayrışmadıklarından miktarı çok olan metal ile az olan metal intermetalik kararlı bir faz oluşturabilmekte, çok olan metalin fazlası metalik olarak bu fazla homojen bir karışım oluşturmaktadır.

KAYNAKLAR

- Abou-Krishna, M.M, Zaky, A.M. and Toghan, A.A. 2005. Morphology, composition and corrosion properties of electrodeposited Zn-Ni alloys from sulphate electrolytes, *The Journal of Corrosion Science and Engineering*, 7; Preprint 19
- Abou-Krishna, M.M. 2005. Electrochemical Studies of Zinc-Nickel Codeposition in Sulphate Bath. *Applied Surface Science*, 252; 1035-1048
- Aksu, M. 2001. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 106 s, Ankara.
- Atakol, O. 1986. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 86 s, Ankara.
- Atakol, O., Arıcı, C., Ercan, F. and Ülkü, D. 1999a. Bis{(μ-acetato)[μ-bis(salicylidene)-1,3-propanediaminato]copper(II)}copper(II) dioxane solvate. *Acta Cryst.*, C55; 511-513.
- Atakol, O., Tatar, L., Akay, M.A. and Ülkü, D. 1999b. Crystal structure of trinuclear complex. *Anal. Sci.*, 15; 101-102.
- Atakol, O., Nazır, H., Aksu, M., Arıcı, C., Ercan, F. and Çiçek, B. 2000. Some di-, and trinuclear zinc complexes: Anion induced complex formation. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 30; 709-718.
- Atakol, O., Durmuş, S., Durmuş, Z., Arıcı, C. and Çiçek, B. 2001. Investigations on some heterotrinuclear complexes of nickel(II) and copper(II). *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 31; 1684-1704.
- Atakol, O., Nazır, H., Arıcı, C., Durmuş, S., Svobodo, I. and Fuess, H. 2003. Some new Ni-Zn heterotrinuclear complexes. *Inorg. Chim. Acta*, 342; 295-300.
- Aurbach, D. and Weissman, I. 1999. *Nonaqueous Electrochemistry: An Overview*. *Nonaqueous Electrochemistry*, 605 p, New York, NY, USA.

- Azevedo, F., Freire, C. and deCastro, B. 2002. Reductive electrochemical study of Ni(II) complexes with N₂O₂ Schiff base complexes and spectroscopic characterization of the reduced species. *Polyhedron*, 21; 1695-1705.
- Bai, A. and Hu, C. 2002. Effects of electroplating variables on the composition and morphology of nickel-cobalt deposits plated through means of cyclic voltammetry. *Electrochimica Acta*, 47; 3447-3456.
- Barceló, G., Garcia, E., Sarret, M. and Müller, C. 1998. Characterization of zinc-nickel alloys obtained from an industrial chloride bath. *Journal of Applied Electrochemistry*, 28; 1113-1120.
- Barclay, B.A. and Hoskins, B.F. 1965. The crystal structure of acetylacetonate mono (o-hydroxy anil) copper (II). *J. Chem. Soc. (A)*; 1979-1991.
- Beltowska-Lehman, E., Ozga, P., Swiatek, Z. and Lupi, C. 2002. Electrodeposition of Zn-Ni protective coatings from sulfate-acetate baths. *Surface and Coatings Technology*, 151-152; 444-448.
- Beyer, H. 1980. *Lehrbuch der Organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, 18. Auflage, 16-17, Stuttgart.
- Blower, P. 1998. Coordination complexes as radiopharmaceuticals for cancer targeting. *Transition Met. Chem.*, 23; 109-112.
- Bong-Keun, S., Wha-Jong, K., Soo-Min, L., Min-Chcol, J., Hyun, H.S. and Joo-Hoon, P. 2006. Novel bent-shaped liquid crystalline compounds: Synthesis of Schiff base liquid crystal dimers. *Dyes and Pigments*, Article in Press.
- Brenner, A. 1963 a. *General Survey, Principles and Alloys of Copper and of Silver (Volume I)*. Electrodeposition of Alloys, 714 p, New York and London.
- Brenner, A. 1963 b. *Practical and Specific Information (Volume II)*. Electrodeposition of Alloys, 714 p, New York and London.
- Brown, W.H. 1995. *Organic Chemistry*. Saunders College Publishing, 674-675.

- Bullen, J., Mason, R. and Pauling, P. 1961. Octahedral coordination of nickel(II) in nickel(II) acetylacetonate. *Nature*, 189; 291-292.
- Butcher, R.J. and Sinn, E. 1976. Relation between magnetic spectroscopic and structural properties of Bis[chloro(N-isopropyl-2-hydroxybenzylidene)aminato- μ -o copper (II)] and Bis(N-isopropyl-2-hydroxybenzylideneaminato) copper (II). *Inorg. Chem.*, 15; 1604-1609.
- Chepurava, I.A., Gomon'kov, P.V., Radyagina, T.Y., Vasil'eva, S.V. and Timonov, A.M. 2003. Electropolymerization of palladium and nickel complexes with Schiff bases. *Russian Journal of Electrochemistry*, 39; 314-317.
- Colon, M.L., Qian, S.Y., Vanderveer, D. and Bu, X.R. 2004. Chiral bimetallic complexes from chiral salen metal complexes and mercury(II) halides and acetates. *Inorg. Chim. Acta*, 357; 83-88.
- Correia, A.N. and Machado, S.A.S. 2003. Anodic linear sweep voltametric analysis of Ni-Co alloys electrodeposited from dilute sulfate baths. *Journal of Applied Electrochemistry*, 33; 367-372.
- Costamagna, J., Vargas, J., Latorre, L., Alvarado, A. and Mena, G. 1992. Coordination compounds of copper, nickel and iron with Schiff bases derived from 2-hydroxy-1-naphthaldehydes and salicylaldehydes. *Coord. Chem. Rev.*, 119; 67-88.
- Cotton, J.A. and Wilkinson, G. 1972. *Advanced Inorganic Chemistry*, 1145 p, New York, London, Sydney and Toronto.
- Desiraju, G.R. 1996. The C-H...O hydrogen bond: Structural implication and supramolecular design. *Acc. Chem. Res.*, 29; 441-449.
- Dham, C.E. and Peters, D.G. 1994. Catalytic Reduction of Iodoethane and 2-Iodopropane at Carbon Electrodes Coated with Anodically Polymerized Films of Nickel(II) Salen. *Analytical Chemistry*, 66(19); 3117-3123.

- Ding, K., Wang, Q., Jia, Z., Tian, N., Wang, N., Tong, R., Wang, X. and Shao, H. 2002. Electrochemical Study of Schiff Bases by Means of Self-assembled Monolayers. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 49; 185-190.
- Dubè, C.E., Workie, B., Kounaves, S.P., Robbat Jr, A. and Aksu, L. 1995. Electrodeposition of Metal Alloy and Mixed Oxide Films Using a Single-Precursor Tetranuclear Copper-Nickel Complex. *Journal of the Electrochemical Society*, 142 (10); 3357-3365.
- Durmuş, S., Ergun, Ü., Jaud, J.C., Emregül, K.C., Fuess, H. and Atakol, O. 2006. Thermal decomposition of some linear trinuclear Schiff base complexes with acetate bridges. *J. Therm. Anal. Cal.*, 86; 337-346.
- Ebothè, J. and Haine, M. 2001. Coating and surface of Ni-Zn alloys studied by atomic force microscopy. *Applied Surface Science*, 183; 93-102.
- El-Chiekh, F., El-Haty, M.T., Minoura, H. and Montaser, A.A. 2005. Electrodeposition and characterization of Cu-Ni-Zn and Cu-Ni-Cd alloys. *Electrochimica Acta*, 50; 2857-2864.
- Elkhatabi, F., Benballa, M., Sarret, M. and Müller, C. 1999. Dependence of coating characteristic on deposition potential for electrodeposited Zn-Ni alloys. *Electrochimica Acta*, 44; 1645-1653.
- Elmalı, A., Elerman, Y., Svoboda, I., Fuess, H., Griesar, K. and Haase, W. 1996. Structure and spin-spin interactions in a linear trinuclear Ni(II) complex. *Z. Natur fürschung. B.*, 516; 665-670.
- Ercan, F. and Atakol, O. 1998. A linear trinuclear Ni^{II}-Mn^{II}-Ni^{II} complex μ -acetato bridge. *Acta Cryst.*, C54; 1268-1270.
- Ercan, F., Ülkü, D., Atakol, O. and Dinçer, F.N. 1998. Bis{(μ -acetato)[μ -bis(salicylidene)-1,3-propane diaminato]copper(II)}cadmium(II) dioxane solvate. *Acta Cryst.*, C54; 1787-1790.

- Ercan, F., Arıcı, C., Ülkü, D., Kurtaran, R., Aksu, M. and Atakol, O. 2004. Synthesis and crystal structure of two dimeric cadmium complexes bonded with pseudohalides. *Z. Kristallogr.*, 219; 295-299.
- Fernandez G., J.M., Duran, F.A.L., Ortega, S.H., Vidales, V.G., Ruvalcaba, N.M. and Martinez, M.A. 2002. The structures and cyclic voltametry of three copper(II) complexes derived from bulky ortho-hydroxy Schiff base. *J. Mol. Structure*, 612; 69-79.
- Foerst, W., Schwarzenberg, U. 1969. *Ullsmanns Encyklopadie der Technischen Chemie*. 11. Band; 218-219
- Freire, C. and de Castro, B. 1998. EPR characterization of nickel(II) complexes with N_2O_2 Schiff base ligands derived from naphthaldehyde and their pyridine adducts. *Polyhedron*, 17; 4227-4235.
- Fukuhara, C., Tsuneyoshi, K., Matsumoto, N., Kida, S., Mikuriya, M. and Mori, M. 1990. Synthesis and characterization of trinuclear Schiff base complexes containing sulphurdioxide and hydrogensulphide ions as bridging groups. *J.C.S. Dalton Trans.*; 3473-3477.
- Ginsberg, P., Martin, R.L. and Sherwood, R.C. 1968. Magnetic exchange in transition metal complexes, linear trimetric bis-acetylacetonato nickel(II). *Inorg. Chem.*, 7; 932-936.
- Gomes, L., Pereira, E. and de Castro, B. 2000. Nickel(II) complexes with N_2OS and N_2S_2 coordination spheres. *J.C.S. Dalton Trans.*; 1373-1379.
- Gómez, E., Llorente, A. and Vallès, E. 2000. Obtention and characterisation of cobalt+copper electrodeposits from a citrate bath. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 495; 19-26.
- Gómez, E., Labarta, A., Llorente, A. and Vallès, E. 2001. Electrodeposition cobalt+copper thin films on ITO substrate. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 517; 63-68.

- Gómez, E., Panè, S. and Vallès, E. 2005. Electrodeposition of Co-Ni and Co-Ni-Cu systems in sulphate-citrate medium. *Electrochimica Acta*, 51; 146-153.
- Gómez, E., Muller, C., Sarret, M., Vallès, E., Andreu, T., Benballa, M., Garcia, E., Llorente, A. and Pellicer, E. 2006. Electrodeposition and characterization of metallic materials. Web sitesi. www.qf.ub.es/a2/linia-a2-1/linia-a2-1. Erişim Tarihi: 10.11.2006
- Gökmeşe, F. 2004. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 97 s, Ankara.
- Gren, T.A., Russell, A.E. and Roy, S. 1998. The Development of a Stable Citrate Electrolyte for the Electrodeposition of Copper-Nickel Alloys. *Journal of Electrochemical Society*, 145 (3); 875-881.
- Gündüz, T. 2002. Elektroanalitik Kimya. İnrümentel Analiz, 1357 s, Ankara
- Hider, R.C., Choudhury, R., Rai, B.L., Dehkordi, L.S. and Singh, S. 1996. Design of orally active iron chelators. *Acta Hematologica*, 95; 6-12.
- Hoshino, H., Saitoh, Y., Nakano, K., Takahashi, T. and Yotsuyanagi, T. 2001. Reversed phase high performance liquid chromatographic determination systems specific ultratrace hard metal ions with tridentate Schiff bases and pyridylhydrazones. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 74; 1279-1284.
- Hotellaz, B., Bonino, J.P. and Rousset, A. 1999. Structure of zinc-nickel alloy electrodeposits. *Journal of Materials Science*, 34; 881-886.
- Isse, A.A., Abdurrahman, A.M. and Vianello, E. 1997. Role of proton transfer in the electrochemical reduction mechanism of salicylidene aniline. *J. Electroanal. Chem.*, 431; 249-255.
- Isse, A.A., Gennaro, A. and Vianello, E. 1997. Electrochemical reduction of Schiff base ligands H₂salen and H₂salophen. *Electrochimica Acta*, 42; 2065-2071.

- Jeerage, K.M. and Schwatz, D.T. 2004. Alloy Electrodeposition. The Electrochemical Society Interface, Winter; 23-24.
- Jöuger, E.G., Schuhmann, K. and Görls, H. 1997. Synthesis, characterization, redox behaviour and Lewis acidity of chiral nickel(II) and copper(II) Schiff base complexes. *Inorg. Chim. Acta*, 255; 295-305.
- Kaim, W. and Schwederski, B. 2004. *Bioanorganische Chemie*, Teubner Studienbücher Chemie. 4. Durchgesehe Auflage. 460 s,
- Kale, C. 2004. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 80 s, Ankara.
- Karipcin, F. and Kabalcilar, E. 2007. Spectroscopic and thermal studies on solid complexes of 4-(2-pyridylazo)resorcinol with some transition metals. *Acta Chim. Slov.*, 54; 242-247.
- Kato, M., Jonassen, H.B. and Fanning, J.F. 1964. Copper(II) complexes with subnormal magnetic moments. *Chem. Rev.*, 64; 99-128.
- Kato, M. and Muto, Y. 1968. Factors affecting the magnetic properties of dimeric copper(II) complexes. *Coord. Chem. Rev.*, 92; 45-83.
- Kaynak, F.B., Ülkü, D., Atakol, O. and Durmuş, S. 1999. {[μ -Bis(salicylidene)-1,3-propanediaminato]copper(II)}dibromo mercury(II). *Acta Cryst.*, C55; 1784-1785.
- Kong, L.Y., Li, Z.W., Okamura, T.A., Ma, G.H, Chu, Q., Zhu, H.F., Tang, S.H., Sun, W.Y. and Veyama, N. 2005. Synthesis, structure and optical limiting property of Co^{II}, Mn^{II} and Cd^{II} complexes with Schiff base and reduced Schiff base ligands. *Chemical Physics Letters*, 416; 176-181.
- Kuder, J.E., Gibson, H.W. and Wychick, D. 1975. Electrochemical characterization of salicylaldehyde anils. *J. Org. Chem.*, 40; 875-879.
- Kurtaran, R. 2002. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 139 s, Ankara.

- Kurtaran, R., Tatar Yıldırım, L., Azaz, A.D., Namlı, H. and Atakol, O. 2005. Synthesis, characterization, crystal structure and biological activity of novel heterotetranuclear complex. *J. Inorg. Biochem.*, 99; 1937-1944.
- Landolt, D. 2002. Electrodeposition Science and Technology in the Last Quarter of the Twentieth Century. *Journal of The Electrochemical Society*, 149 (3); S9-S20.
- Lehmberg, C.E., Leis, D.B. and Marshall, G.W. 2005. Composition and structure of thin electrodeposited zinc-nickel coatings. *Surface and Coatings Technology*, 192; 269-277.
- Liu, H., Wang, H., Niu, D. and Lu, Z. 2005. Synthesis, structure and properties of a tetranuclear cubane-like nickel(II) complex with tridentate Schiff base ligand. *Synthesis React. Inorg. Met.-Org. And Nanometal Chem.*, 35; 779-783.
- Losada, J., del paso, I. and Beyer, L. 2001. Electrochemical and spectrochemical properties of copper(II) Schiff base complexes. *Inorg. Chim. Acta*, 321; 107-115.
- Lueken, H. 1999. *Magnetochemie*, 507 s, Stuttgart, Germany.
- Madhu Mohan, M.L.N., Goud, B.V.S., Kumar, P.A. and Pisipati, V.G.K.M. 1999. Design and fabrication of automated technique measurement of spontaneous polarization in two new Schiff base ferroelectric liquid crystals. *Materials Research Bulletin*, 34; 2165-2167.
- Maggio, F., Pizzino, T. and Romano, V. 1974. Complexes of some first series transition metals formally tricoordinated. *Inorg. Nuc. Chem. Letters*, 10; 1005-1008.
- Martell, A.E. and Calvin, M. 1958. *Die Chemie der Metal Chelat Verbindungen*, 576 s, Stuttgart, Germany.
- Mondal, N., Mitra, S., Gramilieh, V., Ghodsi, S.O. and Abdulmalik, K.M. 2001. Synthesis, characterization and crystal structures of some four coordinated nickel(II) complexes with tridentate Schiff base ligands. *Polyhedron*, 20; 135-141.

- Müller, C., Sarnet, M. and Benballa, M. 2002. Complexing agents for a Zn-Ni alkaline bath. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 519; 85-92.
- Ottenwaelder, X., Aukauloo, A., Journaux, Y., Carrasco, R., Cano, J., Carvera, B., Castro, I., Curreli, S., Munoz, M.C., Roselio, A.L., Soto, B. and Garcia, R.R. 2005. Synthesis, structure, spectroscopy and redox chemistry of square-planar nickel(II) complexes with tetradentate o-phenylenedioxamidates and related ligands. *JCS. Dalton Trans.*; 2516-2526.
- Pfeiffer, A. 1932. Tricyclische Orthokondensierte Nebenvalevzringe. *Liebigs Annalen der Chemie.*, 492, 81-127.
- Pfeifer, P., Breith, E., Lübbe, E. and Tsumaki, T. 1933. Tricyclische orthokondensierte nebenvalevzringe. *Annalen der Chemie*, 503; 84-127.
- Pfeifer, P. 1936. Betainartige komplexsalze. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 230; 97-111.
- Pfeifer, P. 1940. Die Aufbauprinzipien der inneren komplexsalze. *Angewandte Chemie*, 53; 93-97.
- Popov, K.I. 2002. *Electroplating and Surface Finishing. Fundamental Aspects of Electrometallurgy*, 324 p, Hingham, MA, USA.
- Rao, K.N., Siddiqi, M.I.A. and Suryanarayana, C.V. 1965. Electrodeposition of δ -nickel-zinc alloy from the sulphate bath. *Electrochimica Acta*, 10; 557-562.
- Reichert, D.E., Lewis, J.S. and Anderson, C.J. 1999. Metal complexes as diagnostic tails. *Coord. Chem. Rev.*, 184; 3-66.
- Roventi, G., Fratesi, R., Della Guardia, R.A. and Barucca, G. 2000. Normal and anomalous codeposition of Zn-Ni alloys from chloride bath. *Journal of Applied Electrochemistry*, 30; 173-179.

- Roznyatovskaya, N.V., Tsirlina, G.A., Roznyatovskii, V.V., Reshetova, M.D. and Ustynyuk, Y.A. 2004. Electroreduction of binuclear macrocyclic complex of copper(II) of the Robson type in aqueous solution. *Russian Journal of Electrochemistry*, 40; 955-962.
- Samide, M.J. and Peters, D.G. 1998. Electrochemical reduction of copper(II) salen at carbon cathodes in dimethyl formamide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 443; 95-102.
- Shagisultanova, G.A. and Ardasheva, L.P. 2004. Electrochemical polymerization of Ni(II) and Pd(II) complexes. *Russian Journal of Coord. Chem.*, 30; 94-99.
- Shamsipur, M., Yousef, M., Hossini, M., Ganjali, M.R., Shargi, H. and Nzeimi, H. 2001. A Schiff base complex of Zn(II) as a neutral carrier for highly selective PVC membrane sensors for the sulphate ion. *Anal. Chem.*, 73; 2869-2874.
- Shi, D.H., You, Z.L., Xu, C., Zhang, Q. and Zhu, H.L. 2007. Synthesis, crystal structure and urease inhibitory activities of Schiff base metal complexes. *Inorg. Chem. Comm.*, 10; 404-406.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A. 1997. *Voltammetry. Principles of Instrumental Analysis*, 849 p, USA
- Song, Y., Gamez, P., Roubeau, O., Mutikainen, I., Turpeinen, U. and Reedijk, J. 2005. Structure and magnetism of two new trinuclear copper(II) clusters obtained from tetradentate N₂O₂ ligand bis(2-hydroxybenzyl)-1,3-diamino propane. *Inorg. Chim. Acta*, 358; 109-115.
- Tatar, L., Atakol, O., Ülkü, D. and Aksu, M. 1999. {[μ -Bis(salicylidene)-1,3-propanediaminato]copper(II)}dichloro zinc(II). *Acta Cryst.*, C55; 923-925.
- Templeton, D.M., Olivieri, N.F. and Paukes, J.G. 1998. Recent trends in iron chelation. *Metal Ions in Biology and Medicine*, 5; 71-76.

- Tsai, W.L., Hsu, P.C., Hwu, Y., Chen, C.H., Chang, L.W., Je, J.H., Lin, H.M., Groso, A. and Margaritondo, G. 2002. Building on bubbles in metal electrodeposition. *Nature*, 417; 139
- Ülkü, D., Tatar, L., Atakol, O. and Aksu, M. 2002. Bis{(μ-acetato)[μ-bis(salicylidene)-1,3-propanediaminato]zinc(II)}zinc(II). *Acta Cryst.*, C57; 273-274.
- Wang, L., Gao, Y., Xue, Q., Liu, H. and Xu, T. 2005. Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni-Co deposits, *Applied Surface Science*, 242; 326-332.
- Weghermüller, T., Wagner, R., Khanna, S. and Chaudhuri, P. 2005. A magnetostructural study of linear Ni^{II}-Mn^{III}-Ni^{II}, Ni^{II}-Cr^{III}-Ni^{II} and triangular Ni₃^{III} species containing (pyridine-2-aldoximato) nickel(II) unit as building block. *JCS. Dalton Trans.*; 2539-2546.
- Westbroek, P. 2005. *Electrochemical Methods. Analytical Electrochemistry in Textiles*, 356 p, Cambridge.
- Williams, R.J.P. 1990. *Bioinorganic Chemistry, Its Conceptual Evolution*. *Coord. Chem.Rev.* 100; 573
- Workie, B., Dubè, C.E., Aksu, L., Kounaves, S.P. and Robbat Jr, A. 1997. Electrochemistry of the copper-nickel series of heteropolymetallic complexes [(μ₄-O){NC₅H₄[C(O)Net₂]-3}₄Cu_{4-x}{Ni(H₂O)}_xCl₆] (x=0-4). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; 1739-1745.
- Ying-Hung, W., Yang-Long Hong, V. and Jin-Long, H. 1993. Liquid crystalline Schiff bases with cyanate terminals. *Polymer*, 34; 1970-1971.
- Yorulmaz, E. 2005. Yüksek lisans tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 106 s., Ankara.

Yu, T., Zhang, K., Zhao, Y., Yang, C., Zhang, H., Fan, D. and Dong, W. 2007. A new trinuclear zinc(II) complexes possessing five and six coordinated central ions and its photoluminescent property. *Inorg. Chem. Comm.*, 10; 401-403.

Zhao-Lun, W., Yu-Xiang, Y. and Ya-Ru, C. 2005. A Study on Electroplating of Zinc Nickel with HEDP. *The Journal of Corrosion Science and Engineering*, 7; Preprint 18

Zolezzi, S., Spodine, E. and Decinti, A. 2002. Electrochemical studies of copper(II) complexes with Schiff base ligands. *Polyhedron*, 21; 55-59.

Zolezzi, S., Spodine, E. and Decinti, A. 2002. Electrochemical studies of copper(II) complexes with Schiff base ligands. *Polyhedron*, 21; 55-59.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ece DÜZGÜN

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 16.07.1976

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Kocaeli Anadolu Lisesi 1991-1994

Lisans : Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya 1995-1999

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya 1999-2001

Çalıştığı Kurumlar

Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Analitik Kimya A.B.D., Araştırma Görevlisi, 2000-2005

Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, Sarayköy Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi, Kimyager, 2005

Yayımları

Nazir, H., Arici, C., Svoboda, I., Düzgün, E., Atakol, O. and Fuess, H. 2001. Crystal structure of bis {(N,N'-Dimethylformamide) (μ -Acetato) [μ -N,N'-bis (salicylidene)-2-hydroxy-1,3-propanediamine]nickel(II)} cadmium(II). Main Group Metal Chemistry, Vol. 24, Nr. 5; 313-314.

Emregül, K.C., Düzgün, E. and Atakol, O. 2006. The application of some polydentate Schiff base compounds containing aminic nitrogens as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media. Corrosion Science, Vol. 48, Issue 10; 3243-3260.