



GİRESUN
ÜNİVERSİTESİ



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI KATYONİK BOR BİLEŞİKLERİNDEN
ELEKTROKİMYASAL BOR KAPLANMASI**

**KİMYA
ANABİLİM DALI
Yüksek Lisans Tezi**

**Özgür ERKAN
20132106012
Eylül 2018**

GİRESUN

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

**BAZI KATYONİK BOR BİLEŞİKLERİNDEN
ELEKTROKİMYASAL BOR KAPLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖZGÜR ERKAN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı : Doç. Dr. SAİM TOPÇU

EYLÜL 2018

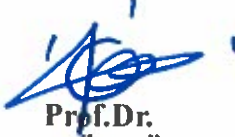
**BAZI KATYONİK BOR BİLEŞİKLERİNDEN
ELEKTROKİMYASAL BOR KAPLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özgür ERKAN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 06/09/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


**Prof.Dr.
Temel ÖZTÜRK**
Jüri Başkanı


**Doç. Dr.
Yıldırım TOPCU**
Üye


**Doç. Dr.
Saim TOPÇU**
Üye

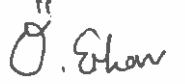
**Doç. Dr.
Bahadır KOZ**
Enstitü Müdürü

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Özgür ERKAN

../../2018



TEŞEKKÜR VE İTHAF

Yüksek lisans öğrenimim ve bu tezin hazırlanması süresince gösterdiği her türlü destek ve yardımlarından dolayı çok değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Saim TOPÇU' ya en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarına yardımlarından dolayı değerli arkadaşlarım Tahir ERGÜN ve Ahmet KARAÇELİK'e teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca maddi - manevi her konuda yanımda oldukları ve sabır gösterdikleri için sevgili aileme sonsuz teşekkürler.

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından 114M933 No'lu proje ile desteklenmiştir. Projede görev almış olmam sebebiyle maddi desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Yapmış olduğum bu tez çalışmasını AİLEM' e ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE İTHAF.....	I
İÇİNDEKİLER	II
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	III
ŞEKİLLER LİSTESİ	V
TABLolar LİSTESİ.....	VIII
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
BÖLÜM 1.GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. İyonik Sıvı Kavramı ve Özellikleri.....	4
2.2. Borlama İşlemi.....	6
2.3. Elektrokimyasal Bor Kaplamaları.....	7
BÖLÜM 3. KULLANILAN YÖNTEM VE TEKNİKLER	18
3.1. Elektrokimyasal Yöntemler	19
3.1.1. Dönüşümlü Voltametri.....	19.
3.1.2. Potansiyel Kontrollü Elektroliz.....	22
3.1.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)	23
BÖLÜM 4. MATERYAL VE YÖNTEM	27
4.1. Materyal	27
4.2. Yöntem	30
BÖLÜM 5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	33
5.1. Voltamogramlar.....	33
5.2. Empedans Spektrumları.....	36
5.3. SEM Görüntüleri	52
BÖLÜM 6. SONUÇ	63
KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ	72

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Simgeler ve Kısaltmalar	Açıklama
B ₂ O ₃	Bor oksit(susuz boraks)
B ₄ C	Bor karbür
BN	Bor nitrür
BF ₃	Bor triflorür
CVD	Kimyasal buhar çöktürme
MW-PECVD	Mikrodalga-plazma gelişimli kimyasal buhar çöktürme
DMF	Dimetil formamit
BDD	Bor katkılı elmas
CV	Dönüşümlü voltametri
BCN	Bor siyanür
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
GPa	Giga Pascal
FIA	Akış - enjeksiyon analizi
GC	Camsı karbon
TEMAMS	Trietil metilamonyum metil sülfonat
AFM	Atomik kütle mikroskopisi
EDX	Enerji dağılımlı X-ışınları
R	Yükseltgenen tür
n	Aktarılan elektron sayısı
I _p	Pik akımı
A	Elektrot alanı
v	Tarama hızı
D ₀	Difüzyon sabiti
C ₀	Konsantrasyon
E _{pa}	Anodik pik potansiyeli
E _{pk}	Katodik pik potansiyeli
Q	Yük
n _s	Çözeltinin mol sayısı

t	Süre
i	Akım
C_{dl}	Çift tabaka kapasitansı
R_s	Çözelti direnci
R_{ct}	Yük transfer direnci
R_p veya R_{ct}	Elektron veya yük transfer direnci
W	Warburg empedansı
Z'	Gerçek arayüzey empedansı
Z''	Sanal arayüzey empedansı
ω veya f	Frekans
Θ	Faz açısı
$ Z $	Mutlak empedans
L	İndüktör
C	Kondansatör
KeV	Kilo elektron Volt
mbar	Milibar
TBAHFP	Tetrabütil amonyum hekzaflorofosfat
M	Molarite
16MnCr5	Kullanılan takım çeliği
18NiCrMo5	Kullanılan takım çeliği
42CrMo4	Kullanılan takım çeliği
mV	Mili Volt
Hz	Hertz
BE1	Dihekzil borenyum
BE2	Bis dimetilamin borenyum
BI1	Dihekzilborinyum
BI2	Bis dimetilamin borinyum
FeB	Demirborür

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Bor triflorür ile dietil eter kompleksi	2
Şekil 1.2. Bor atomunun koordinasyon tipleri	3
Şekil 2.1. İyonik sıvılarda bazı anyon ve katyon türleri	4
Şekil 3.1. Dönüşümlü voltametri için potansiyel-zaman değişimi	19
Şekil 3.2. Tersinir bir elektrot reaksiyonuna ait kimyasal sistemde alınan dönüşümlü voltamogram	20
Şekil 3.3. Tam tersinmez A ve yarıtersinir B durumlarını gösteren voltamogramlar	21
Şekil 3.4. Elektroliz sırasında akımın zamanla değişimi	23
Şekil 3.5. Empedans spektrumunun Nyquist formunun gösterimi	25
Şekil 3.6. Empedans spektrumunun Bode formunun gösterimi	25
Şekil 4.1. SEM-EDX cihazı	28
Şekil 4.2. AK-DAC 133 Kuruhava üretici	29
Şekil 4.3. Nemden arındırılmış, eldivenli çalışma kabini	29
Şekil 4.4. Çalışma ortamı nem değeri	30
Şekil 4.5. Hazırlanan çelik elektrotlar	31
Şekil 5.1. Çelik elektrotların kör çözeltide katodik bölge voltamogramları	33
Şekil 5.2. BE1'in katodik bölge voltamogramları	34
Şekil 5.3. BE2'nin katodik bölge voltamogramları	34
Şekil 5.4. Bİ1'in katodik bölge voltamogramları	35
Şekil 5.5. Bİ2'nin katodik bölge voltamogramları	35
Şekil 5.6. BE1 kaplanmış 16MnCr5 çeliğinin Nyquist ve Bode çizimleri	37
Şekil 5.7. BE1 kaplanmış 18NiCrMo5 çeliğinin Nyquist ve Bode çizimleri	38
Şekil 5.8. BE1 kaplanmış 42CrMo4 çeliğinin Nyquist ve Bode çizimleri	39
Şekil 5.9. BE2 kaplanmış 16MnCr5 çeliğinin Nyquist ve Bode çizimleri	40
Şekil 5.10. BE2 kaplanmış 18NiCrMo5 çeliğinin Nyquist ve Bode çizimleri	41
Şekil 5.11. BE2 kaplanmış 42CrMo4 çeliğinin Nyquist ve Bode çizimleri	42
Şekil 5.12. Bİ2 kaplanmış 16MnCr5 çeliğinin Nyquist ve Bode çizimleri	43
Şekil 5.13. Bİ2 kaplanmış 18NiCrMo5 çeliğinin Nyquist ve Bode çizimleri	44
Şekil 5.14. Bİ2 kaplanmış 42CrMo4 çeliğinin Nyquist ve Bode çizimleri	45
Şekil 5.15. Bİ1 kaplanmış 16MnCr5 çeliğinin Nyquist ve Bode çizimleri	46

Şekil 5.16. Bİ1 kaplanmış 18NiCrMo5 çeliğinin Nyquist ve Bode çizimleri	47
Şekil 5.17. Bİ1 kaplanmış 42CrMo4 çeliğinin Nyquist ve Bode çizimleri	48
Şekil 5.18. EIS regresyonlarında kullanılan a) 3 elemanlı b) 5 elemanlı örnek devre modelleri	49
Şekil 5.19. BE1 16MnCr5 a) -2,7V b) -2,9V	52
Şekil 5.20. BE1 18NiCrMo5 a) -3,0V b) -3,2V	53
Şekil 5.21. BE1 42CrMo4 a) -2,6V b) -2,7V	54
Şekil 5.22. BE2 16MnCr5 a) -0,9V b) -1,0V	54
Şekil 5.23. BE2 18NiCrMo5 a) -2,15V b) -2,30V	55
Şekil 5.24. BE2 42CrMo4 a) -1,30V b) -1,45V	55
Şekil 5.25. Bİ1 16MnCr5 a) -2,2V b) -3,1V c) -3,4V	56
Şekil 5.26. Bİ1 18NiCrMo5 a) -1,85V b) -3,0V c) -3,2V	57
Şekil 5.27. Bİ1 42CrMo4 a) -1,65V b) -2,2V c) -3,15V	58
Şekil 5.28. Bİ2 16MnCr5 a) -1,9V b) -3,3V	58
Şekil 5.29. Bİ2 18NiCrMo5 a) -1,55V b) -2,9V c) -3,1V	59
Şekil 5.30. Bİ2 42CrMo4 a) -1,85V b) -3,3V	60
Şekil 5.31. a) B2O3 SEM görüntüsü b) EDX analizi	61

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Organik çözücüler ile iyonik sıvıların karşılaştırılması.....	5
Tablo 2.2. Yaygın olarak kullanılan iyonik sıvılar	6
Tablo 3.1. Elektroanalitik yöntemlerinin sınıflandırılması	18
Tablo 3.2. Devre elemanları	26
Tablo 4.1. Çalışmalarda kullanılan maddelerin açık yapıları, adları ve kodları	27
Tablo 5.1. Kaplanmış çelik numunelerin eşdeğer devre elemanı verileri.....	51
Tablo 5.2. EDX kör deneme	61
Tablo 5.3. Yüzeylerin EDX ile belirlenen bileşimleri.....	62

BAZI KATYONİK BOR BİLEŞİKLERİNDEN ELEKTROKİMYASAL BOR KAPLANMASI

ÖZET

Bu çalışmada bor katyonu taşıyan iyonik bileşiklerden elektrokimyasal çöktürme yöntemiyle takım çelikleri üzerine bor kaplaması çalışılmıştır. Elektrokimyasal kaplama çalışmaları dimetil formamit çözucüsünde tetrabutylamonyum heksaflorofosfat destek elektrolit varlığında doymuş çözeltiye farklı katodik potansiyeller uygulanarak yapılmıştır. Kaplanan çelik elektrotların yüzeyleri SEM-EDX ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi teknikleri ile incelenmiştir.

Elektrot yüzeylerinin büyük ölçüde kaplandığı görülmüştür. Enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi ile kaplama bileşimleri analiz edildiğinde yüzeyler üzerinde yaklaşık olarak % 4-6 oranında bor katkılı olduğu belirlenmiştir. EIS tekniği ile bu yüzeylere ait yük transfer direnci ve kapasitans değerleri belirlendiğinde kaplama yapılmamış yüzeylere göre değişim gösterdiği belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: EIS, bor katyonu, iyonik sıvı, kaplama, elektrokimya

ELECTROCHEMICAL BORON DEPOSITION FROM SOME CATIONIC BORON SPECIES

SUMMARY

In this study, ionic compounds, in which are carrying boronium cation, were used to electrodeposition of boronium onto tool steels. Electrodeposition were applied different cathodic potentials in saturated solutions of dimethylformamide solvent and tetrabutylammonium hexafluorophosphate was used as supporting electrolyte. Surfaces of electrodeposited steel electrodes were investigated by SEM-EDX and electrochemical impedance spectroscopy techniques.

SEM images showed that surfaces electrodeposited to a great degree. Energy dispersive X-ray spectroscopy revealed that surface deposits contain about % 4-6 of boronium. EIS spectroscopy showed that steel surfaces have different polarization resistance and capacitance values that of untreated surfaces.

Keywords: EIS, bor cation, ionic liquid, deposition, electrochemistry

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Bor, periyodik sistemin üçüncü grubunun başında bulunan ve atom numarası 5 olan metal-ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir. 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve İngiliz kimyacı Sir Humphry Davy tarafından bulunmuştur. Genellikle doğada tek başına değildir, başka elementlerle bileşikleri halinde bulunur. Tabiatta yaklaşık 230 çeşit bor minerali vardır. Oksijenle bağ yapmaya yatkın olması sebebiyle pek çok çeşit bor-oksijen bileşimi bulunmaktadır. Bu bor-oksijen bileşimlerinin genel adı borattır [1].

Günümüzde en önemli madenler arasında yer alan bor rezervlerinin yarısından fazlası ülkemizde bulunmaktadır. Türkiye, tüm dünyadaki bor rezervlerinin %72'sine sahiptir. Türkiye'de devlete ait olan Eti Holding A.Ş. aracılığı ile bor madenleri; Balıkesir (Susurluk, Bigadiç), Kütahya (Emet), Bursa (Kestelek), Eskişehir (Kırka) şehirlerinde ham halde çıkarılıp işlenmektedir [2]. Dünyadaki diğer önemli bor yatakları ABD, Rusya ve Güney Amerika'da yer almaktadır [3].

Dünyanın en stratejik madenlerinden kabul edilen bor; nükleer sanayiden uzay araçlarına, gübre sanayisinden ilaç sanayisine, kimya sanayinden otomobil sanayisine kadar pek çok alanda kullanılmaktadır [4].

Bor mineralleri, yapılarında farklı oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren doğal bileşiklerdir. Başlıca bor çeşitleri; tinkal (boraks), kolemanit, kernit, üleksit, pandermite, borasit, aşarite (szaybelit) ve hidroborasit'tir. Türkiye'de yaygın olarak bulunan bor mineralleri ise; sodyum bazlı tinkal, kalsiyum bazlı kolemanit ve sodyum-kalsiyum bazlı üleksit'tir [5]. Bu mineraller, öncelikle fiziksel işleme tabi tutularak zenginleştirilir daha sonra rafine edilerek çeşitli bor kimyasallarına dönüştürülür. İfade kolaylığı açısından bu ürünlerin tamamı "Bor" olarak adlandırılmaktadır [6].

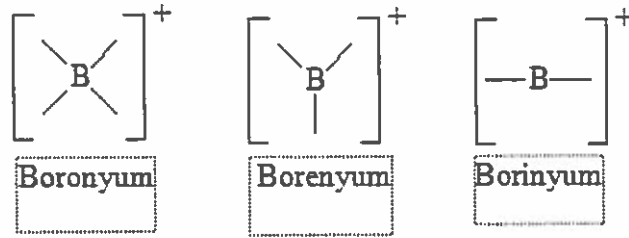
Bor; elektriksel özellikleri açısından yapısal değişikliklerden ve safsızlıklardan oldukça etkilenmektedir. Bu yüzden referanslara bakıldığında aynı olmayan

Borun elementel hali, oda koşullarında kararlıdır fakat sıcaklık değeri 800°C'nin üzerine çıkılırsa oksitlerine dönüşür. Bor, normal şartlarda ve su içeren ortamlarda çözünmez. Kaynatıldığında ise; oksitlerine dönüşerek yavaş yavaş çözünür. Bor, nitrik asit (HNO₃) dışındaki asitlere karşı da oldukça dayanıklıdır. Elementel haldeki bor ya da boroksitleri, havasız ortamda 1600°C gibi yüksek sıcaklıklarda, kömür tozu gibi karbonlu bileşiklerle işleme konulduğunda bor karbüre (B₄C) dönüşür. Burada karbon değil de azotlu bileşikler kullanılırsa bor nitrür (BN) oluşur. Ancak bu işlemin mümkün olabilmesi için sıcaklık çok daha yüksek olmalıdır.

$$\begin{array}{c} \text{F} & & \text{F} \\ & \diagdown & / \\ & \text{B} \\ & / \\ & \text{F} \end{array} + \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{:O:} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} & \text{F} & & \text{F} & & \text{C}_2\text{H}_5 \\ & / & & / & & / \\ \text{F} & - & \text{B} & - & \text{O} & \\ & \backslash & & \backslash & & \backslash \\ & \text{F} & & & & \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$$

2

1985 yılında Nöth ve Kelle adlı bilim adamları katyonik bor türlerini inceleyip onları sistematik olarak üçe ayırarak sınıflandırmışlardır. Nötral borun elektrofilik karakterine rağmen ilginç bir şekilde 3 farklı koordinasyonda katyonik türü mevcuttur. Borun katyonik formu 2, 3 ve 4 koordinasyon sayısına göre üçe ayrılır. Bunlar; boronyum, borenyum ve borinyumdur.



Şekil 1.2 Bor atomunun koordinasyon tipleri.

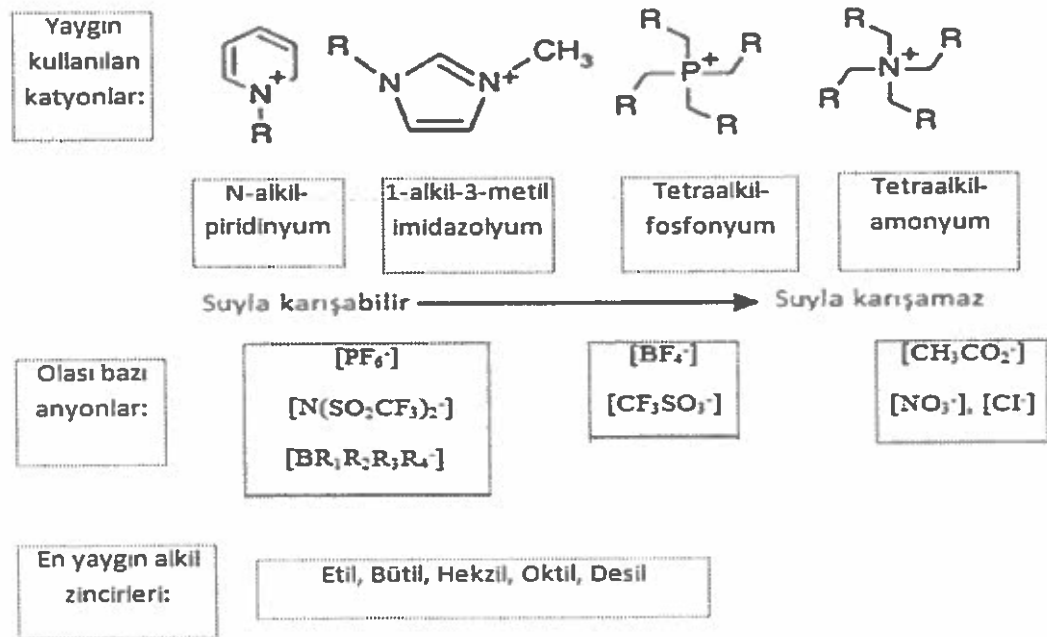
Bu türlerden borinyum katyonu en reaktif tür olup düşük koordinasyon sayısı ve boş orbitalleri nedeniyle çevresi elektron verici gruplar ile kolaylıkla sarılmakta ve reaktivitesi artmaktadır. Bor katyonları içerisinde ilk borenyum ve borinyum katyonları 1980'li yıllarda bulunmuştur. Tetrahedral boronyum katyonları ise bu türlerin en yaygınıdır. Yaygınlığı kararlılığından, kararlılığı ise koordinasyonunu 4 olup tam olmasından dolayıdır. Donör ligandların boş orbitalleri doldurma oranında kararlılığı artar. Kullanılan nötral ligandların elektron aktarıcı atomlarına göre bor atomu daha elektropozitiftir. İlk boronyum katyonu 1905 yılında Singer ve ark. tarafından 1,3 diketon bileşiklerinin BCl_3 ile reaksiyonu sonucu elde edilmişlerdir. O zamandan bu yana birçok boronyum katyonu bileşiği sentezlenmiştir [10, 11, 12, 13, 14]. Çünkü bu bileşikler bor katyon türlerinin yanı sıra nötral bor türlerine göre de daha düşük reaktiviteye sahiptir. Azalan reaktivite ve artan kararlılık sebebiyle sentetik uygulamalarda sıklıkla denenmiş ve kullanılmışlardır.

BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. İyonik Sıvı Kavramı ve Özellikleri

İyonik sıvı ifadesi erime noktası 100°C'nin altındaki tuzlar için kullanılmaktadır [15]. Literatüre geçen ilk iyonik sıvı olarak 1914 yılında Paul Walden tarafından sentezlenen 120°C'lik erime noktasına sahip etilamonyum nitrat $[\text{EtNH}_3^+ \text{NO}_3^-]$ tuzu görülmektedir [16]. Geçen yıllar boyunca iyonik sıvılar ayırma teknolojilerinde organik çözücülere alternatif olarak kullanılmışlardır. Katyonların ve anyonların olası birleşmeleri farklı fiziksel ve kimyasal özellikli iyonik sıvıların oluşturulmasını sağlamaktadır.

İyonik sıvı bir anyon ve bir katyondan oluşur. Genellikle katyonlar yapısında büyük bir alkil zinciri bulundurur. İyonik sıvıda kullanılan bazı anyonlar; Cl^- , Br^- , BF_4^- , CF_3SO_3^- şeklindedir. İyonik sıvılarda yaygın kullanılan anyon ve katyon türleri Şekil 2.1'de verilmiştir [17].



Şekil 2.1 İyonik sıvılarda bazı anyon ve katyon türleri

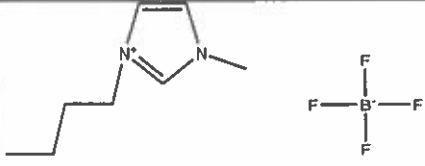
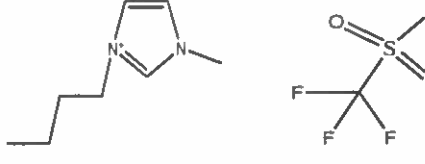
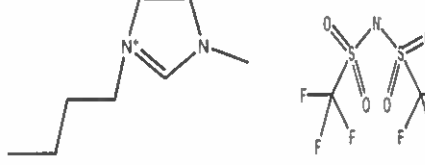
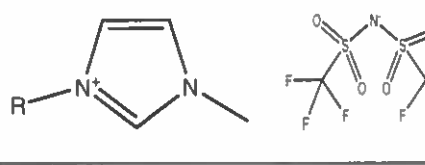
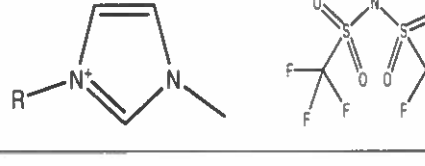
İyonik yapıda olduklarından dolayı çözme özellikleri fazladır bu nedenle “yeni nesil çözücüler” olarak adlandırılırlar. Reaksiyonlarda hemen buharlaşıp kaybolmazlar. Ayrıca organik çözücülerin sağlık açısından bazı sakıncaları olmasına rağmen iyonik sıvılar çevreye zarar vermezler. Bu avantajlarından dolayı oldukça popüler bir çalışma konusunu oluşturmaktadır. Tablo 2.1’de geleneksel organik çözücüler ile iyonik sıvıların bazı özellikleri karşılaştırılmıştır.

Tablo 2.1 Organik çözücüler ile iyonik sıvıların karşılaştırılması

Özellik	Organik Çözücü	İyonik Sıvı
Uygulanabilirlik	Tek işlevli	Çok işlevli
Yanıcılık	Genellikle yanıcı	Genellikle yanıcı değil
Maliyet	Ucuz	Pahalı
Viskozite (cP)	0,2 - 100	22 - 40,000
Yoğunlu (g/cm ³)	0,6 - 1,7	0,8 - 3,3
Buhar basıncı	Yüksek	Çok düşük

İyonik sıvılara örnek olarak; fosfonyum tuzları, sülfonyum tuzları, imidazolyum tuzları verilebilir. Yaygın olarak kullanılan iyonik sıvılar Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2 Yaygın olarak kullanılan iyonik sıvılar

İyonik Sıvı	Yapısı	Kısa Adı
1-Bütil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat		[bmim][PF ₄]
1-Bütil-3-metilimidazolyum triflat		[bmim][TfO]
1-Bütil-3-metilimidazolyum bis(triflorometilsülfonil)imid		[bmim][Tf ₂ N]
1-Hekzil-3-metilimidazolyum bis (triflorometilsülfonil)imid; R=C ₆ H ₁₃		[hmim][Tf ₂ N]
1-Oktıl-3-metilimidazolyum bis[(triflorometil)sülfonil]imid; R=C ₈ H ₁₇		[omim][Tf ₂ N]

2.2. Borlama İşlemi

Yüzey kaplama malzemelerinin geliştirilmesi ve yeni kaplama tekniklerinin araştırılması, metal kaplama endüstrisi için yüksek performans elde etmede oldukça önemlidir. Örneğin; demir içeren metalleri korozyondan koruyan veya kullanım ömrünü artıracak birçok kaplama bilinmesine rağmen, bu konu ile ilgili halen çalışmalar devam etmektedir. Metali korozyondan koruması ve metale kazandırdığı özelliklerden dolayı bor, yüzeye kaplama işlemlerinde kullanılmaktadır [18].

Bor ve çeşitli bor bileşiklerinin malzeme yüzeylerine film halinde kaplanması bir yüzey modifikasyonu işlemidir. İstenilen özelliklere sahip olmayan bir malzemeye

belirli işlemler sonrasında istenilen özelliklerin kazandırılması işlemi olarak kısaca tarif edilebilen modifikasyon işlemi, yüzeyin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi yanında katalitik işlev kazandırılması amacıyla da uygulanabilir [19].

Borlama işlemi sırasında içinde bor veya borlu bileşik içeren malzemeler kullanılır. Borlama işlemi yapılırken çoğunlukla yüksek sıcaklık gerekir [20]. Farklı yöntemlerle yapılan borlama işlemi esnasında kullanılan borlayıcı malzeme, katı veya gaz halinde olabilir. Borlayıcı malzeme ve borlama yöntemi seçilirken; borlama yapılacak olan malzemenin ne çeşitte olduğu, sonuçta elde edilecek kaplamanın cinsi ve kalınlığı, uygulanan sıcaklık ve süre gibi faktörler belirleyici durumdadır [21].

Borlama yaygın olarak iki şekilde yapılmaktadır. Bu yöntemler kimyasal buhar çöktürme (CVD) ve elektrokimyasal kaplamadır. CVD yönteminde gaz fazında ve yüksek sıcaklık altında, borlayıcı kimyasallar reaksiyona girer. Daha soğuk bir yüzey olan kaplama yüzeyine bor veya bor bileşikleri çökelir. Elektrokimyasal kaplama yönteminde ise kaplama yapılacak iletken malzeme, yüksek sıcaklıkta bor bileşikleri içeren eriyik tuz çözeltisine daldırılır ve uygun bir potansiyel altında elektroliz edilir. Bu yöntemle yalnızca elektriksel açıdan iletken malzemeler kaplanabilmektedir.

2.3. Elektrokimyasal Bor Kaplamaları

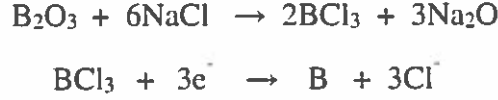
Metal veya metal alaşım çeşitlerinin elektrokimyasal yoldan bor ve bor bileşikleriyle kaplanmasına dair birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmaların çoğu, elektroliz yoluyla yüksek sıcaklıkta ergitilmiş haldeki bor tuzlarından (örneğin; bor oksitler) yapılan kaplamalardır [22]. Bor tuzlarının elektroliz işlemi 800-1000°C gibi yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Çünkü kullanılan karışımlar yüksek erime noktasına sahiptir. Kaplama işleminin yüksek sıcaklıkta yapılması metal veya alaşım özelliklerini kaybettirebileceğinden, elektrokimyasal yoldan yapılan kaplamalarda bu istenmeyen bir durum teşkil etmektedir.

Elektrokimyasal kaplamalarda katot olarak kaplama yapılan malzeme kullanılırken anot olarak kaplamanın gerçekleştirildiği karbon veya grafitten imal edilen pota kullanılır. Katotta indirgenerek elementel bora dönüşen bor tuzu yüksek sıcaklığın etkisiyle metalin içine doğru difüzlenerak metala ait borürleri oluşturur. Borlama işlemi neticesinde kaplamanın mekanik özelliklerini belirleyen kısım yüzeyde oluşan oldukça dayanıklı borürlerdir. Borür tabakasının kalınlığı ve cinsi kaplama yapılan malzemeye, kaplamada kullanılan bor tuzlarının cinsine ve miktarına, elektroliz boyunca geçen akım yoğunluğu ve sıcaklığı gibi pekçok faktöre bağlıdır [23].

Borürler elektrokimyasal olarak ilk defa 1929 yılında Andrieux tarafından sentezlendi [24]. Elektrolizle indirgeme yapılarak bor oksitlerinden elementel bor elde edilmesine dair çalışmaların başlaması ise 1970'li yıllara kadar sürdü. Pota içerisi karbon olan ve havası inert bir gazla boşaltılmış bor oksit tuzları, çelik bir katot etrafında uygun bir potansiyelde indirgenir. % 99'lara varan saflıkta bor, bu yöntemle elde edilebilmektedir [25]. Hali hazırda da yararlanılan, bor bileşiklerinin sentezinde kullanılan elementel haldeki borun elde edilmesindeki bu yöntem oldukça yaygındır. Burada anot görevini elektrolizin gerçekleştiği karbon pota sağlamaktadır.

Metal veya alaşım bir malzeme üzerine bor oksitlerinden bor kaplamak istendiğinde; ilk olarak bor tuzu eriyik hale getirilmeli ve pota belli bir sıcaklığa kadar ısıtılmalıdır. Kaplama yapılacak olan malzemenin yapısı ve mekanik özellikleri yüksek sıcaklıktan dolayı bozulabileceğinden NaBF_4 , KBF_4 , KCl , NaCl , Al_2O_3 gibi katkıları eklenmelidir. Bu katkıların varlığında erime noktası düşmektedir. Böylece kaplama yapılacak malzemenin özellikleri yitirilmemiş olunur. Sıcaklık değerinin en az 800°C olmalıdır. Yüksek sıcaklık hem borlama işlemi sırasında tuzların eritilmesi için gereklidir hem de borlama yapılan metal ya da alaşımının yüzeyinde oluşan bor ile reaksiyon vererek refrakter özelliğe sahip olması ve böylece borür bileşiklerini meydana getirmesi açısından oldukça önemlidir. NaBF_4 ve KBF_4 gibi destek elektrolit tuzlarının elektroliz ortamına eklenmesiyle eriyiğin elektrik iletkenliği artırılır. Bunun sonucunda borlama verimi artar ve uygulanması gereken elektrik enerjisi azaltılmış olur [26]. Ortama KCl ve NaCl gibi katkılama yapıldığında bor

tuzlarıyla reaksiyon verip bor halojenürlerinin oluştuğunu gösteren yayınlara literatürde rastlanmaktadır [27].



Elektrokimyasal kaplamaların diğer kaplama yöntemlerine göre avantajları mevcuttur. Bunlardan birkaç tanesi:

- i) Geometrisi karmaşık olan yüzeylerde bile düzgün kaplama yapılabilmesi,
- ii) Tek kristal, polikristal ve ultradispers (çok dağılmalı) toz kaplamalar elde edilebilmesi,
- iii) Kaplama sırasında, koşullar değiştirilerek kaplama bileşiminin kontrol edilebilmesi,
- iv) Kimyasal ve fiziksel buhar çöktürme yöntemlerine göre daha düşük sıcaklıkta yapılması,
- v) Daha ucuz ve basit araçlar kullanılarak kaplama işlemi gerçekleştirilebilmesi olarak sıralanabilir [28].

Literatürde bor katyonlu bileşiklerin sentezi ve bor içeren elektrotların özellikleriyle ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır.

2011 yılında Kartal ve arkadaşları; elektrokimyasal bor kaplaması ve kinetiğini çalışmışlardır. Düşük karbonlu çelik yüzeyler üzerine 200 mA/cm² sabit akım yoğunluğunda, 1123K ile 1273K aralığında değişen sıcaklıklarda ve 5-120 dakikalık zaman aralığında denemeler yapmışlardır. X-ray kırınım metoduyla FeB ve Fe₂B fazlarının her ikisinin de varlığını doğrulamışlardır. Kesit mikroskopisiyle bor fazlarının kalınlığının deney süresi ile arttığını gözlemlemişlerdir [29].

Kuznetsov ve ark. 2003 yılında klorür-florür eriyiklerinden KBF₄'ün indirgenmesi ile elementel bor çöktürülmesini ve çözeltiye Europyum(II) klorür ilavesiyle EuB çöktürülmesini çalışmışlardır. 1023K'de yürütülen elektrokimyasal reaksiyonda

camsı karbon kroze karşı elektrot olarak kullanılırken, camsı karbon, molibden ve Ag 1mm çaplı silindirik elektrotlar çalışma elektodu olarak ve camsı karbon elektot ile Ag tel yalancı referans elektrot olarak kullanılmıştır. Çözelti ortamı eş molar NaCl-KCl karışımına ağırlıkça %10 oranında NaF ilavesi ile oluşturulurken üzeri argon gazı ile kapatılarak hücre sistemi izole edilmiştir. BF_4^- anyonu sıcaklık etkisi ile bozunarak BF_3 şeklinden çözeltiden zamanla uzaklaştığı için çözeltideki konsantrasyonu zamanla azaldığından deneylerin kısa sürede tamamlanmasına özen gösterildiği bildirilmiştir. Çözeltide fazlaca F^- iyonu bulunduğunda 3 elektron aktarımı ile gerçekleşen elementel bora indirgenme reaksiyonunun tersinir olarak gerçekleştiği florür azlığında tersinmez indirgenme olduğu belirtilmiştir. Camsı karbon çalışma elektrodu üzerinde yüzeyde borkarbür olduğu anodik bölgedeki karbür pikinin varlığı ile belirlenirken gümüş çalışma elektrodu üzerinde elementel borun -0,9V'da indirgenme ve -0,1V'da yükseltgenme piklerinin olduğu görülmüştür. Europyum diklorür'ün elektrot reaksiyonu çalışılırken yaygın çalışma elektrotlarıyla yüksek sıcaklıkta karbür ve alaşımlar oluşturması nedeniyle inert molibden çalışma elektrodu tercih edilmiştir. Katodik bölgede indirgenme sırasında voltaj penceresinin sonu olan -1,6V civarında ayrı bir indirgenme piki görülmediği ancak anodik taramada -1,45V civarında keskin bir yükseltgenme pikinin europyumun çözünmesinden kaynaklandığı bildirilmiştir. BF_4^- çözeltisine europyum diklorür ilavesiyle B/Eu oranı 0,1'den 1'e kadar artırıldığında elementel bora ait piklere ait akım değerleri azalmış ve her iki elementin bozunma potansiyeli aralığında EuB_6 'a ait yeni pikler gözlemlenmiştir [30].

Bor içeren iyonik bileşiklere bakıldığında literatürde varolan çalışmaların hemen tamamına yakını BF_4^- anyonuna sahip iyonik bileşiklerdir. Bor kimyasının tarihine baktığımızda en fazla nötral ve anyonik formları karşımıza çıkmaktadır. Bu bileşikler uzun yıllar boyunca gerek sanayide gerekse sentetik organik kimyada birçok reaksiyonda sıklıkla kullanılmışlardır. Nötral bor türlerinin farklı reaksiyonlarda reaktivite farkı bulunmaktadır. Trietil bor roket yakıtlarında ateşleyici olarak kullanılmaktadır [31]. Diğer taraftan borun katyonik formları uzun yıllardır bilinmesine rağmen yakın geçmişe kadar ayrıntılı bir şekilde çalışılmamıştır [32].

Bor katyonu içeren iyonik sıvı örneği literatürde çok çok azdır. 2005 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada Davis ve ark. N-alkilimidazol-amin BH_2^+ yapısını içeren bir dizi iyonik sıvının sentezini gerçekleştirip elektronik ve spektroskopik özelliklerini incelemişlerdir [33]. Bu sentezlerde trialkilaminoboran kompleksi iyot ile reaksiyona sokulduktan sonra oluşan yapı özellikle heterosiklik bileşikler ile etkileştirilerek boronyum katyon bileşiği elde edilmektedir. Elde edilen katyon yapısında tuzların anyonları anyon değişim reaksiyonu ile (özellikle bis triflorometan sülfonil imid) anyonu değiştirilip iyonik sıvı eldesi gerçekleştirilir [34]. Ruther ve ark. 2010 yılında bazı yeni boronyum katyon bazlı iyonik sıvıları sentezleyerek lityum pillerinde kullanılabilirliklerini incelemişlerdir.

İkinci dünya savaşında kullanılan V2 roketleri uzun vadeli ve uzun menzilli bir roket teknolojisi yarışını başlatmıştır. Roketin menzili birincil derecede kullanılan yakıtın enerji değerine bağlı olmakla birlikte yüksek enerjili bu yakıtın kullanımının da güvenli olması gerekmektedir. Çoğunluğu sıvı olan yakıt ve yükseltgeyicilerin herhangi bir ek ateşleme sistemine ihtiyaç duymadan doğrudan sıvıların karıştırılmasıyla yüksek hızlı ve yüksek enerjili bir reaksiyonun başlamasına hipergolik reaksiyon denilmektedir. Günümüzde devam eden bu yarış hipergolik sıvı adı verilen yakıtların geliştirilmesi doğrultusunda devam etmektedir. Son yıllarda bor içeren iyonik sıvıların hipergolik yakıt olma potansiyelleri bor katyonlu bileşiklerin sentezi konusuna yeni bir canlılık kazandırmıştır.

Yüksek enerjili iyonik sıvıların elde edilmesi için yüksek enerjili azot-azot bağı içeren gruplar, bir azid grubu, doymamış sübstituentlerle birlikte imidazol veya triazol grubu içermelerine dikkat edilmelidir. Böyle bir durumda yapıda kuvvetli indirgen olan B-H bağının varlığı esnasında bir indirgenme-yükseltgenme reaksiyonu olan geliştirilmiş hipergolik reaksiyon başlatma özelliği kazandırdığı düşünülmektedir. B-H bağının bu reaktivite avantajından yararlanmak üzere boronyum iyonu içeren yeni iyonik sıvıların sentezi düşünülmüştür. İki farklı sübstitüe imidazol halkası ve iki hidrojen atomuna bağlı merkezi bor atomu içeren katyon türü termal kararlılığının diğer pek çok azol türevinden yüksek olması ve sonuçta oluşan katyonun yüksek oluşum entalpisine sahip olması tercih nedenini

oluşturmaktadır. Trimetilaminoboran kompleksini iyot ile reaksiyona soktukten sonra bazı alkilimidazol tepkimeye sokulmuştur. Elde edilen iyonik yapılar farklı anyona sahip gümüş tuzları ile etkileştirilip iyonik sıvı haline dönüştürülmüştür. Elde edilen iyonik sıvıların tutuşma zamanları, vizkoziteleri gibi fizikokimyasal özellikleri belirlenmiş ve hipergolik sıvı olma potansiyelleri yönünden umut verici sonuçlar elde edilmiştir [35].

İmidazol halkasına bağlı süstitüentler vasıtasıyla (metil, alil vs.) oluşan iyonik sıvının fiziksel özelliklerinden olan sudaki çözünürlüğünü etkileyebilmektedir. Elde edilmiş bu tür iyonik sıvıların 100°C'nin altında erime noktasına sahip oldukları belirlenmiştir. Roket yakıtı olarak kullanılması amaçlanan sıvılarda aşırı soğuk(-80°C gibi) şartlarda sıvı halde olmaları, yüksek termal kararlılığa sahip olmaları (200°C üstü sıcaklıklar), yüksek enerji yoğunluğuna katkısı nedeniyle yüksek yoğunluk ve düşük viskozitede olmaları istenir. Ancak genellikle yüksek yoğunluk yüksek viskoziteyi beraberinde getirmektedir. Örneğin aynı boronyum katyonuna bağlı nitrat anyonu ile disiyanoborhidrür anyonunun yoğunluk ve viskozite üzerindeki etkisi karşılaştırıldığında nitrat anyonu ile katyon arasında oluşan kuvvetli hidrojen bağları nedeniyle yoğunluk 1,05'den 1,15 g/cm³'e çıkmakta ve viskozitesi 35 mPa'dan 844 mPa'a çıkmaktadır [36, 37, 38, 39].

Disiyanoborhidrür ([BH₂(CN)₂]⁻) türevi iyonik sıvılar hipergolik sıvı karışımlarında arzu edilen özelliklere sahiptir. Disiyanoborhidrür içeren iyonik sıvılar katyon türünden bağımsız olarak suda sentezlenebildiklerinden dolayı hidroliz reaksiyonuna karşı karardır ve bozunmazlar. Ayrıca geniş bir sıcaklık aralığında karardır yüksek termal bozunma sıcaklığına sahip olup %100 HNO₃ ile kaydedilmiş en kısa hipergolik alev alma süresine sahiptir [40, 41].

Bor ve borür kaplamada diğerk bir yöntemde kimyasal buhar çöktürmedir. 1998 yılında Beck ve ark. H₂/CH₄ gaz karışımından kimyasal buhar çöktürme (CVD) prosesiyle titanyum substratları 2-5 µm kalınlığında bor katkılı elmas tabakaları kaplamışlardır [42].

Koh ve ark. 1999'da kimyasal buhar çöktürme yoluyla (CVD) bor karbür (BC_x) kaplı grafit hazırlamış ve bor karbür alaşımlarının elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Atmosferik basınç altında bir nikel katalizörünün varlığında 800-1000°C'de hidrojen, benzen ve bor triklorür kullanarak kimyasal buhar çöktürme (CVD) yoluyla bor-karbür sentezlenmiştir. C/B oranı 3,8-18,8 şeklinde olmuştur [43].

2001 yılında Einaga ve arkadaşları; Si substratları üzerine yüksek bor katkılı elmas ince filmlerinin çöktürülmesini CVD yöntemiyle çalışmışlardır. Elmasın büyüme mekanizmasına dair katkı sağlamışlardır [44].

2007'de Wang ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada bor nitrürü mikrodalga plazma gelişimli kimyasal buhar çöktürme yöntemiyle (MW-PECVD) 520°C sıcaklığın altında elde etmeyi başarmışlardır [45].

Literatürde elektroanalizde kullanılan bor katkılı elmas elektrotlarla (BDD) ilgili çok sayıda çalışma mevcuttur. Chatterjee ve arkadaşları 2002 yılında; bor katkılı elmas elektrotlarda kalay (Sn) ve gümüş (Ag)'ün sürtme voltametriyle sıyırılmasını çalışmışlardır. Analitlerin elektrot yüzeyine alınmasındaki mekaniksel koşullar ve transfer edilen analitin elektrokimyasal sıyırma ile ne kadarının yüzeyden ayrıldığı belirlenmiştir [46].

2003 yılında Ferreira ve arkadaşları; CVD ile elmas filmleri büyütmüşler ve bor katkısını metanol içinde çözünen bor oksit (B_2O_3) ile sağlamışlardır. Elektrokimyasal metotla bor katkılı elmas elektrotlar arasına eklenen lityum yenilikçi bir materyal elektrot olarak gösterilmiştir. Bor katkı oranına bağlı olarak lityumun araya girmesi çalışılmıştır. Elektrokimyasal karakterizasyon için CV yöntemi, etilen karbonat, dimetil karbonat ve dietil karbonat'ın 1:1:1 oranındaki çözücü karışımı ve $LiPF_6$ kullanılmıştır [47].

2004 yılında Okino ve arkadaşları; BF_3 kullanarak bor katkılı yarıiletken elmas filmler hazırlamış, yarıiletken elmas elektrotların elektrokimyasal davranışlarını

incelemişlerdir. Bor katkılı yarıiletken elmas filmleri, mikrodalga plazma yöntemiyle kimyasal buhar çöktürme işlemini BF_3 kullanarak hazırlamışlardır. Bor katkısı, SIMS ve Raman spektroskopisi ölçümleriyle doğrulanmış ve bor katkı seviyeleri belirlenmiştir. B_2H_6 ve BF_3 kullanılarak hazırlanan bor katkılı elmas ince film elektrotların elektrokimyasal davranışları, saf $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 4\text{HF}$ sıvı elektrolit içinde 1,4-diflorobenzen'in anodik yükseltgenmesi için dönüşümlü voltametri ölçümleri yapılmıştır [48].

Byon ve ark. 2006'da platin üzerine radyo frekans püskürtme yöntemiyle kaplanmış BCN filmlerinin AES, IR ve XPS ile karakterizasyonunu çalışmışlar. Bu filmlerin ($\text{B}_{1.0}\text{C}_{2.4}\text{N}_{1.0}$ ve $\text{B}_{1.0}\text{C}_{3.2}\text{N}_{1.2}$) 1M NaOH, 1M NaCl ve 1M HCl içindeki korozyon dirençlerini elektrokimyasal olarak araştırmışlardır. Film direncinin film bileşiminde karbon miktarı arttıkça arttığını ve bazik ortamda en az olduğu sırayla tuz çözeltisi ve asidik ortamda kararlılıklarının arttığını çıplak platin elektrot üzerindeki verilerle karşılaştırarak belirlemişlerdir [49].

Almeida ve ark. 2005'de poliakrilonitril fibrillerinden elde edilen karbon fiber üzerine bor katkılı elmas kaplamışlar ve elektrokimyasal özelliklerini araştırmışlardır. Daha düşük bor katkı durumunda kaplama hızıyla birlikte ve yüzey alanının arttığını belirlemişlerdir. Bor katkılamaı B_2O_3 çözünmüş metanol içinden geçirilen hidrojen gazı aracılığı ile sağlamışlardır. H_2/CH_4 karışımı sıcak bir tungsten filaman üzerinden CVD tekniği ile kaplanmıştır [50].

2006 yılında Suryanarayanan ve arkadaşları; bor katkılı elmas elektrot üzerinde kurşun dioksinin çöktürülmesini, morfolojisini çalışmışlardır. Kurşun oksitin (PbO_2) asidik, nötral ve bazik ortamda elektrodpozisyonunun karşılaştırılmalı bir çalışması yapılmıştır [51].

Juttner ve Becker 2007'de elmas elektrotlara bor katkılanması ile klasik karbon ve platin elektrotlar yerine kullanılabilen inert yeni elektrotların kullanım imkanlarını dönüşümlü voltametri ve empedans spektroskopisi tekniklerini kullanarak araştırmışlardır. Bor katkılı elektrotların Nernst davranıştan elektrot yüzeyindeki

inert bölgeler nedeniyle saptığını belirlemişlerdir. Elektrot yüzeyindeki inert bölgeleri atomik kuvvet mikroskopisi verileri ile doğrulamışlardır [52].

2015’de Tsierkezos ve arkadaşları; karbon nanotüplere bor doplanmasının elektrokimyasal karakteristiklerini ve özelliklerini araştırmışlardır. Bor katkılı çok duvarlı karbon nanotüpleri, borik asit ve etil alkolün ayrışması, kimyasal buhar çöktürme yoluyla sentezlemişlerdir [53].

2016’da yapılan bir çalışmada Selesovska ve arkadaşları; farklı şartlar altında hazırlanan bor katkılı elmas elektrotların elektrokimyasal özelliklerini ve yüzey karakterizasyonunu çalışmışlardır. BDD filmlerin fiziki ve kimyevi karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve Raman spektroskopisi kullanılmıştır. Hazırlanan elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonu için dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılmıştır. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ’ün indirgenmesi incelenmiştir [54].

2016’da yayımlanan bir makalede Pleskov ve arkadaşları; BDD elektrotların elektrokimyasal özelliklerini çalışmışlardır. Silindirik numuneler 3,5-4 mm çapında, 2,5 mm yükseklikte grafitin termobarik proses altında çalışmaları yapılmıştır. Sıcaklık 2500K’de, 8-9 GPa basınç altında bor karbür karışımlarının termodinamik kararlılığı ölçülmüştür. Elektrot davranışları dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi teknikleriyle incelenmiştir. Filmlerin geniş potansiyel aralığına, farklı elektrolitlerde düşük artık akım verdiği ve sonuçların tekrarlanabilir olduğunu göstermişlerdir [55].

2017’de Lourencao ve arkadaşları gözenekli p-BDD elektrotların akış-enjeksiyon analiz (FIA) sistemlerinde elektrokimyasal sensör olarak çalışılabileceğini göstermişlerdir [56].

2009 yılında Chen ve arkadaşları; BCN filmlerin iyonik sıvılar altındaki tribolojik gresleme performansını araştırmışlardır. Hammadde olarak Ar ve N₂ ile birlikte grafit ve bor hedeflerinden orta frekans magnetron büyüme yoluyla silikon

substratlar üzerine çöktürme yapılmıştır. BCN filminin elektrokimyasal korozyon davranışları ve yağlayıcı madde olarak 1-bütül-3-metilimidazolyum tetrafloroborat iyonik sıvısında performansları araştırılmıştır. Korozyon direncinin elmas gibi yüksek olduğu ve BCN filmlerin üstün tribolojik özellikleriyle ispat edilmiştir [57].

2012 yılında Veder ve ark. 1-bütül-1-metilpirolidinyum bis(triflorometilsülfonil)imid, [C₄mpyr][NTf₂] iyonik sıvısı içinde, bir bor katkılı elmas elektrot üzerine alüminyum elektrodpozisyonu çalışmışlardır. 1M'lık AlCl₃ çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları Au, Al ve Camısı karbon (GC) elektrotlarla karşılaştırılmıştır. Metalik elektrotlar üzerinde Al elektrodpozisyonuna cevap veren voltamogramlarla BDD elektrotta cevap veren voltamogramlar birbirine benzerlik göstermiştir [58].

2013 yılında Saravanan ve ark. havaya açık ortamda bor katkılı elmas üzerine trietil-metilamonyum metilsülfonat (TEMAMS) iyonik sıvısı içinden nikelin elektrodpozisyonu başarıyla yapmışlardır. Nikel (II) iyonlarının elektrokimyasal indirgenmesi BDD üzerinde GC göre daha pozitif bir potansiyelde gerçekleşmiştir. Ni birikmesinin morfolojisi SEM ve AFM teknikleriyle incelenmiştir [59].

Murakoshi ve ark. 2015 yılında *N,N,N*-trimetil-*N*-propilamonyum bis-(trifluorometan) sulfonimid (TPMA-TFSI) iyonik sıvısı içinden CCl₄'ün elektrolizi ile nikel çalışma elektrodu üzerinde karbon nanomateryalleri elde etmeye çalışmışlardır. Elektroliz sonucunda bol miktarda grafitik karbon çöktürmüşlerdir. Çözelti ortamında suyun bulunması durumunda ürün olarak poliasetilenin elektrosentezdiği AFM, SEM ve raman spektroskopisi sonuçları ile belirlenmiştir [60].

Yine 2015 yılında Gao ve ark. iyonik sıvılar içinde süperkapasitör uygulamalar için silikon nanotelleri bor katkılı elmasla mikro dalga kimyasal buhar çöktürme tekniğiyle kaplamışlardır. Nanokristal elmasın tabaka kalınlığı yaklaşık 100 nm olarak elde edilmiştir. Büyümenin kalitesi yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskopisiyle karakterize edilmiştir. Si nanotel yüzeyi üzerinde elmasın homojen bir şekilde kaplandığı tespit edilmiştir. 1-metil-1-propilpirolidinyum bis

(triflorometilsülfonil)imid (PMPyrrTFSI) iyonik sıvısında voltaj penceresinin 4V'a kadar çıktığı tespit edilmiştir. Dönüşümlü voltametri yoluyla kapasitans ölçülmüştür ve 105 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 'ye kadar çıktığı ve 10000'nin üzerinde yüklenme/yüksüzlük çevriminde iyi bir kararlılık elde etmişlerdir [61].

2015 yılında yapılan bir başka çalışmada Mais ve ark. 1-bütül-1-metilpirolidinyum bis(triflorometilsülfonil)imid içinden Cu ve Ta'ın elektrokimyasal depozisyonu BDD üzerine yapmışlardır. Elektrokimyasal deneyler 125°C'de kapalı sistemde azot atmosferi altında yapılmıştır. Her iki metalde 50-100 nm büyüklüğünde nano kristaller elde edildiği SEM-EDX analizleriyle tespit edilmiştir [62].

Bu çalışmada; elektrokimyasal bor kaplamanın oda sıcaklığında gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Kaplama çalışmalarında boryum ve borinyum katyonu içeren bileşikler kullanılmıştır. Çözücü olarak DMF seçilmesinde voltaj penceresinin genişliği dikkate alınmıştır. Sanayide oldukça bol uygulama alanına sahip olan takım çelikleri olan 16MnCr5, 18NiCrMo5 ve 42CrMo4 kaplanacak malzeme olarak seçilmiştir.

BÖLÜM 3. KULLANILAN YÖNTEM VE TEKNİKLER

Elektroanalitik yöntemler arasındaki farklar, ölçülen elektriksel sinyal tipine bağlıdır (Tablo 3.1).

Tablo 3.1 Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması

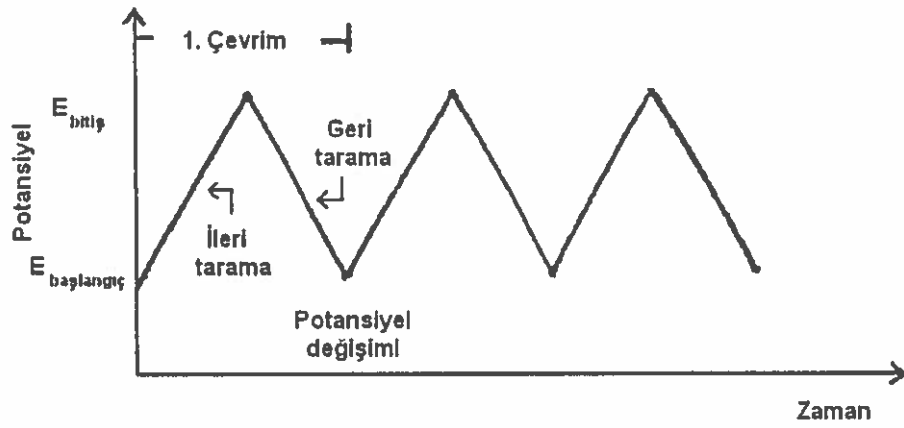
Ölçülen Büyüklük	Yöntem Adı
Analit derişimine karşı potansiyel	Potansiyometri
Zamana karşı potansiyel	Kronopotansiyometri
Toplanan fazın ağırlığı	Elektrogravimetri
İletkenlik	Kondüktometri
Akım–potansiyel	Polarografi, voltammetri
Analit derişimine karşı akım şiddeti	Amperometri
Akım miktarı (Coulomb)	Kulometri

Potansiyometride, sıfır akım altında ya da sabit ve çok düşük bir akım altında (polarlanmış elektrotlarla potansiyometrik titrasyonlarda olduğu gibi) çalışılır. Bu yöntemle örnek bileşimi hakkındaki bilgi, indikatör elektrot potansiyeli ölçülerek elde edilir. Potansiyostatik yöntemler ise; sıfır akım altında olmayan dinamik yöntemlerdir. Burada elektrot potansiyeli bir elektron aktarım tepkimesini gerçekleştirmek için kullanılır. Uygulanan potansiyelin rolü, kimyasal türlerin elektron alma ya da verme yeteneğini güçlendiren “elektron baskısı” olarak tanımlanabilir. Buna göre oluşan akım elektronların elektrot-çözelti ara yüzeyine doğru hareket hızının bir ölçüsüdür. Böylece potansiyostatik tekniklerle, elektroaktif olan bir bileşik doğrudan tayin edilebildiği gibi, elektroaktif olmayan bileşikler de türevlendirilerek elektroaktif türevlerine dönüştürüldükten sonra dolaylı yoldan tayin edilebilirler.

3.1. Elektrokimyasal Yöntemler

3.1.1. Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal reaksiyonların yapısını belirlemede yaygın biçimde kullanılan elektrokimyasal bir metottur. Belirli bir aralıkta sabit bir hızda potansiyel ileri ve geri yönde taranır (Şekil 3.1) [63]. Bu aralıkta uygulanan her bir potansiyel basamağında ölçülen akım, potansiyel-akım ekseninde grafiğe geçirilir ve bu grafik voltamogram olarak adlandırılır [64].



Şekil 3.1 Dönüşümlü voltametri için potansiyel-zaman değişimi

Çalışılan elektroaktif bir bileşik için alınan dönüşümlü voltamogramdan, ileri ve geri yöndeki pik potansiyelleri ve pik akımları belirlenir (Şekil 3.2). Keskin olmayan pikler için zaman zaman yarı dalga pik potansiyeli de pik potansiyeli yerine kullanılabilir. Dönüşümlü voltametrde yanıtın pik olarak alınmasının sebebi, çalışma elektrodunun ve çözeltinin durgun olmasıdır. Elektrot üzerindeki elektroaktif madde uygun potansiyelde reaksiyona girerek tüketilmeye başladığında çözeltiden elektrot yüzeyine hızlı biçimde difüzyon gerçekleşir ve bu durum akımda artışa sebep olur. Ancak difüzyon hızı, elektron aktarım hızıyla kıyaslanabilecek büyüklüğe sahip değildir ve sonrasında akımda üstel bir düşüş gözlenir (Şekil 3.2).

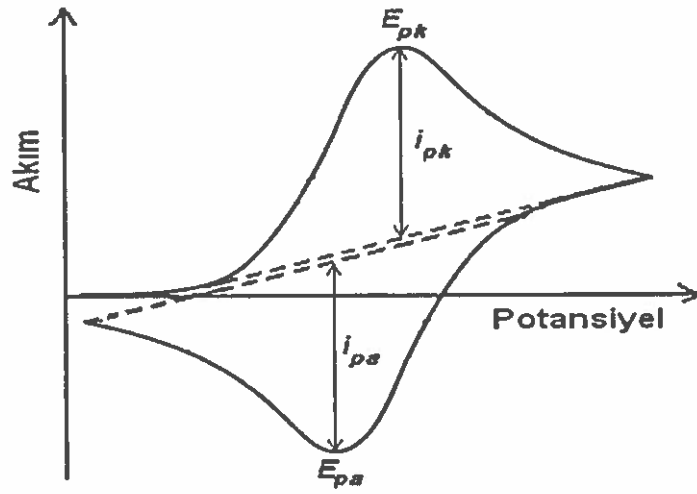


Yukarıda verilen eşitlikte, O indirgenen türü, R yükseltgenen türü, n ise aktarılan elektron sayısını göstermektedir.

Tam tersinir durum için pik akımını, 25°C sıcaklık şartında, Randles-Sevcik eşitliği verir (Eşitlik 3.1).

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0 v^{1/2} \quad (3.1)$$

Burada I_p pik akımı (amper), A elektrokimyasal açıdan aktif elektrot alanı (cm^2), n aktarılan elektron sayısı, v tarama hızı (V/s), D_0 ve C_0 ise sırasıyla çalışılan bileşiğin çözelti içerisindeki difüzyon sabiti (cm^2/s) ve konsantrasyonudur (mol/cm^3).



Şekil 3.2 Tersinir bir elektrot reaksiyonuna ait kimyasal sistemde alınan dönüşümlü voltamogram

Tam tersinir bir sistem için ileri ve geri yöndeki pik potansiyelleri arasındaki fark;

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = \frac{0.059}{n} \text{ V} \quad (3.2)$$

kadardır. Tek elektron aktarımının hızlı biçimde gerçekleştiği bir sistemde ΔE_p , 59 mV'tur. Tam tersinmez elektrokimyasal koşullar ($O + ne^- \rightarrow R$ ile gösterilir) için yavaş elektron aktarımı söz konusudur. Tam tersinmez bir elektrokimyasal sistem için elektrot potansiyelini tarama hızına bağlayan Eşitlik 3.4'te verilmiştir.

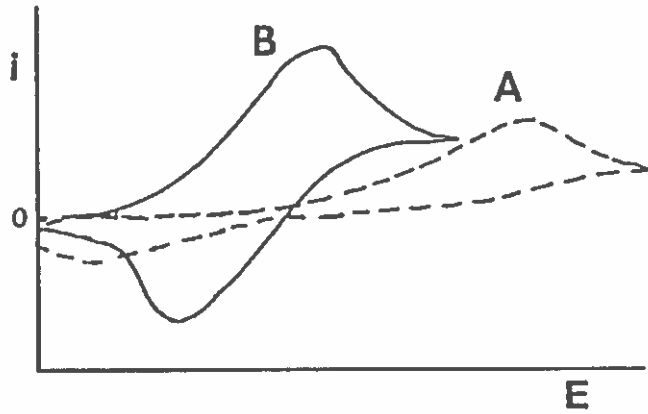
$$E_p = E_0 - \frac{RT}{\alpha n F} \left[0,78 - \ln \frac{k_0}{D_0^{1/2}} + \ln \left(\frac{\alpha n F \theta}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (3.3)$$

Yukarıdaki eşitliğe göre E_p , k_0 ve α 'ya bağlı olarak E_0 'dan daha büyük bir potansiyel değerine sahiptir.

Tam tersinmez durum için pik akımını veren Eşitlik 3.4'te verilmiştir.

$$I_p = (2,99 \times 10^5) n (\alpha n_a)^{1/2} A C D_0^{1/2} u^{1/2} \quad (3.4)$$

Şekil 3.3'te tam tersinmez durumu ifade eden bir A voltamogramı verilmiştir.



Şekil 3.3 Tam tersinmez A ve yarı tersinir B durumlarını gösteren voltamogramlar

Elektrokimyasal bir reaksiyonda tersinir veya tersinmezliği belirleyen elektron transfer hızıdır. Bunun yanında elektron transfer reaksiyonu öncesinde veya sonrasında kimyasal bir reaksiyonun gerçekleşmesi de ileri ve geri yöndeki pik oluşumunu yani elektrokimyasal açıdan tersinirlik durumunu belirlemektedir. Bazı durumlarda reaksiyon ne tersinir ne de tam tersinmezdir. Bu durum, yarı tersinirlik durumuyla ifade edilir (Şekil 3.3). Dönüşümlü voltametrde geri tarama yönünde herhangi bir pik çıkmaması tam tersinmez durumu gösterirken, ileri ve geri yöndeki piklerin arasındaki farkın $\frac{0,059}{n}$ V'tan daha fazla çıkması da yarı tersinirlik durumunu göstermektedir. Yarı tersinirlik durumunda geri tarama piki, ileri tarama pikinden daha küçük çıkmaktadır. Bu durum, elektrokimyasal basamağa eşlik eden kimyasal reaksiyonlardan kaynaklanır ve yarı tersinirliğin çıkma sebeplerinden bir

tanesisidir. Heterojen kimyasal basamak olarak ifade edilen bu reaksiyonların izah edilmesi, elektrokimyasal mekanizmanın da çözümlenmesi anlamına gelir. Bu amaçla en çok kullanılan yöntem Nicholson-Shain parametreleridir. Nicholson ve Shain, tersinir ve tersinmez durumlar yanında ardışık kimyasal tepkimelerin dönüşümlü voltamogramlar üzerine olan etkilerini bir dizi karmaşık diferansiyel denklemin çözümüyle incelemiştirler [65,66]. Bu fonksiyonların grafiğe geçirilmesiyle elektrokimyasal tepkimelerin tersinir, tersinmez veya yarı tersinir olup olmadıklarını ve elektrokimyasal basamak öncesinde veya sonrasında herhangi bir kimyasal reaksiyonun eşlik edip etmediğini gösterir sonuçlar elde etmişlerdir. Elektrot proseslerindeki bu değişimler, tarama hızına göre ifade edilmiştir.

3.1.2. Potansiyel Kontrollü Elektroliz

Elektrolizi Faraday Yasası'na dayanan en basit elektrokimyasal yöntemdir (Eşitlik 3.11).

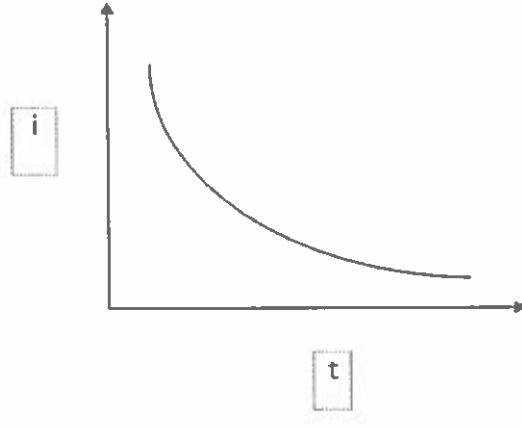
$$Q = n_s n F \quad (3.11)$$

n tane elektron transfer eden elektrokimyasal bir sistem için n_s , çözelti içerisinde bulunan elektroaktif türün mol sayısını ifade eder. Uygulanacak potansiyel, elektroliz öncesinde çözeltiye dönüşümlü voltametri uygulanarak incelenen maddenin indirgenme veya yükseltgenme pikinden belirlenir. Elektroliz potansiyeli, elde edilen pikin 50 veya 100 mV daha ilerisinde olacak şekilde belirlenir. Elektroliz boyunca devreden geçen akımın zamana göre integrasyonu sonucunda çözeltiye uygulanan yük bulunur.

$$Q = \int_0^t i \cdot dt \quad (3.12)$$

Eşitlik 3.12'de bulunan t ; elektroliz sırasında oluşan akımın artık akım düzeyine inmesi için geçen süredir. Elektroliz işlemi uygulanırken akım gitgide azalır ve artık

belli bir değerdan sonra sabit kalır (Şekil 3.9). Bu oluşan değerdan artık akımdır ve elektroliz edilen madde bu noktada çözelti içinde tamamen harcanmıştır.



Şekil 3.4 Elektroliz sırasında akımın zamanla değışimi.

Bir sistemde mol sayısı biliniyorsa elektroliz sırasında geçen yük ölçölür. Eşitlik 3.13'te yerine yazılarak transfer olan elektron sayısı bulunur. Bu hesaplamalardan yola çıkılarak elektrokimyasal mekanizma aydınlatılmış olur. Tüm bunların haricinde elektron sayısı, heterojen elektrokimyasal mekanizma gösteren bir sistem için hızlı ve yavaş basamaklardaki toplam elektron sayısını verir. Ancak kronoamperometri ve ultramikro disk elektrot kullanılan yöntemlerdeki transfer olan elektron sayısı hızlı basamakta gerçekleşen transfer içindir.

3.1.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

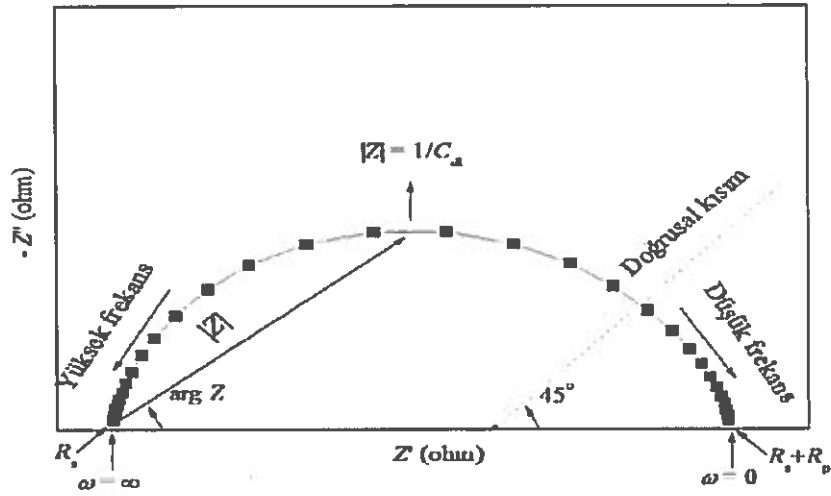
Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi, kaplama işlemlerinde, elektrokimyasal sistemdeki yük taşınması olaylarını incelemekte, korozyon basamaklarını ve hızlarını anlamada oldukça etkili bir metottur [67].

Empedans; bir devreden akım geçerken direnç, kapasitör ya da indüktörler toplamda kompleks bir direnç oluşturduğunda bunlara karşılık gelen dirençtir. Bu haliyle

elektrokimyasal bir hücreye uyarlandığında; elektrot-çözelti arayüzeyinde oluşan elektrokimyasal dönüşümler, deneysel empedans spektrumuna karşılık gelen elektronik eşdeğer devrenin bileşenleriyle modellenenebilir. Burada sözü geçen arayüzey oluşumunu modele dökmek için özellikle Randles ve Ershler elektronik eşdeğer devre modeli uygundur. Bu model, çift tabaka kapasitansını (C_{dl}), elektrolit çözeltisinin ohm'ik direncini (R_s), elektron veya yük transfer direncini (R_p veya R_{ct}) ve iyonların bulk çözeltiden elektrot yüzeyine difüzyonuyla oluşan Warburg empedansını (W) kapsar. Ohm yasasının uygulamasıyla oluşturulan arayüzeyin empedansı; biri gerçek (Z'), diğeri sanal (Z'') olmak üzere iki bileşenden meydana gelir. Aşağıdaki eşitlikte bu bileşenler verilmiştir [68].

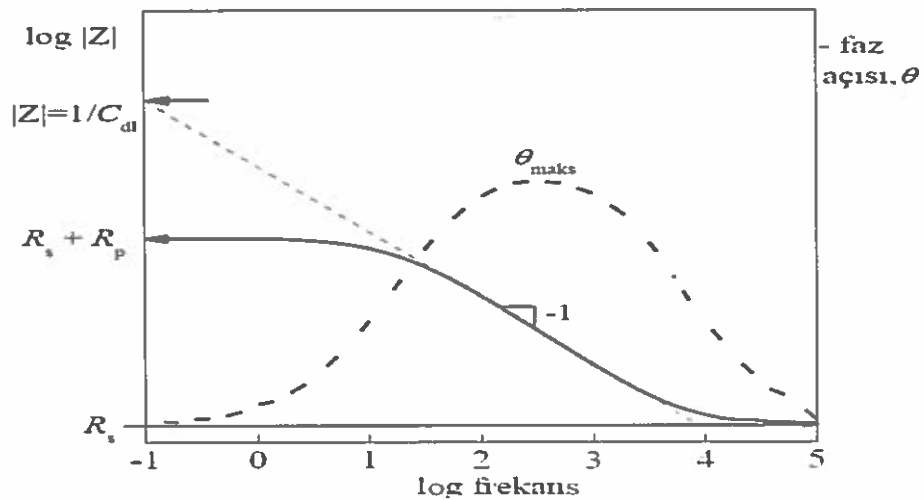
$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} - \frac{j\omega R_p^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} = Z' + jZ'' \quad j = \sqrt{-1}$$

Empedans spektroskopisi; genliği küçük olan bir salınım yapan sinüsoidal voltaj sinyalinin elektrokimyasal hücreye uyarlanması ile akım cevabının ölçülmesi tekniğine dayanır. Nyquist eğrisi olarak adlandırılan Faradaik empedans spektrumu, gerçek sayılar üstündeki sanal sayılara bağlıdır. Spektrum bu haliyle, ara yüzey ve elektron transfer reaksiyonlarıyla ilgili bilgi vermektedir. Nyquist eğrileri (Şekil 3.5), genellikle düz bir çizgiyi takip eden eksen üzerinde uzanan bir yarım daire şeklindedir [67, 68]. Yüksek frekanslar altında gözlenen yarı döngü kısmı, elektron-transfer-sınırlı olayları anlatmaktadır. Buna karşın düşük frekans aralığındaki düz çizgi difüzyon-sınırlı olayları anlatır. Böylece bu tür bir spektrum, elektron transfer kinetiklerini ve difüzyonla ilgili özellikleri açıklamak için kullanılabilir. Elektron transfer işlemi çok yavaş olduğunda empedans spektrumu büyük bir yarım daire ile gösterilirken, çok hızlı olduğunda yalnızca doğrusal kısmı içerir. Dairenin çapı, elektron transfer direncine (R_p) eşittir ve yüksek frekansta yarı döngünün Z' eksenine kesim noktası R_s 'ye karşılık gelmektedir [69].



3.5 Empedans spektrumunun Nyquist formunun gösterimi.

Nyquist formunda gösterilen Faradaik empedans spektrumuna ilaveten EIS ile elde edilen deneysel veriler, Bode eğrisi (Şekil 3.6) şeklinde de gösterilebilir. Bu eğri, frekansın (ω veya f) fonksiyonu olarak faz açısını (θ) ve mutlak empedansı $|Z|$ gösterir. Log frekansa karşı $\log |Z|$ eğrisinde yüksek frekanslarda, R_s ve düşük frekanslarda $R_s + R_p$ değerleri belirlenebilir. Ara frekanslarda, eğimin -1 olduğu düz çizginin $\log |Z|$ 'ye ekstrapolasyonundan C_{dl} bulunabilir ($|Z| = 1/C_{dl}$). Bode eğrisi, log frekans ile θ 'nın değişimini de gösterir. Yüksek ve düşük frekanslarda, faz açısı hemen hemen neredeyse sıfırdır. Ara frekans aralığında, faz açısı empedansın sanal bileşeni arttıkça artar [67].



Şekil 3.6 Empedans spektrumunun Bode formunun gösterimi.

EIS verileri genellikle bir eşdeğer devre modeline uyarlanarak analiz edilir. Modeldeki devre elemanlarının çoğu rezistanslar, kondansatörler, indüktörler gibi devre elemanlarıdır. Kullanımının yararlı olması amacıyla modeldeki devre elemanlarının, uygulanan sistemde fiziksel elektrokimyasında bir karşılığının olması gerekmektedir. Örneğin; çoğu model hücrelerde çözelti direncini modelleyen bir direnç bulunur [69]. Standart devre elemanlarının empedansı ile ilgili ortak devre elemanlarını, akım-gerilim eşitliklerini ve empedanslarını gösteren Tablo 3.2' de liste halinde verilmektedir.

Tablo 3.2. Devre Elemanları

Bileşen	Akım-Gerilim	Empedans
Rezistör veya direnç	$E=IR$	$Z=R$
İndüktör	$E=Ldi/dt$	$Z=j\omega L$
Kondansatör	$I=CdE/dt$	$Z=1/j\omega C$

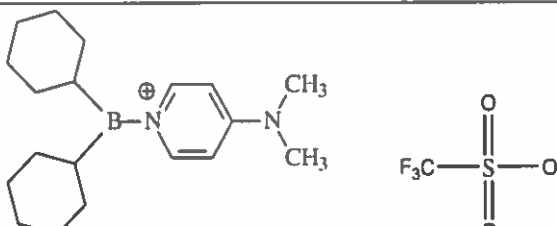
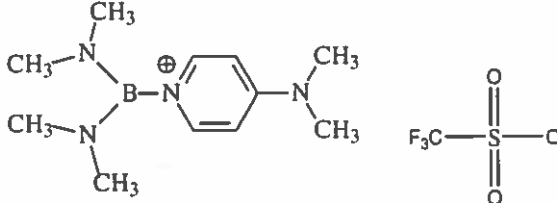
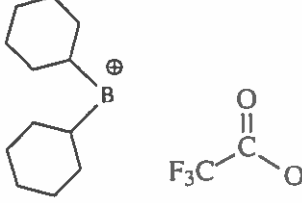
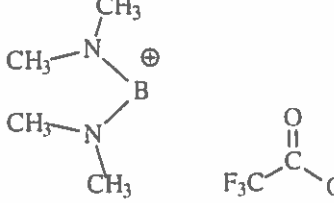
Burada dikkat edilirse; direncin Empedans'ı frekandan bağımsızdır ve sadece gerçel bileşenine sahiptir. Sanal empedans olmadığından dirençten geçen akım, gerilimle aynı fazdadır. İndüktörün Empedans'ı frekans arttıkça artmaktadır. İndüktörler yalnızca sanal empedans bileşeni içerirler. Sonucunda da; indüktör akımının fazı gerilime göre +90 derece kayar. Kondansatörün empedans-frekans davranışı ise indüktöre göre terstir. Şöyle ki; bir kondansatörün Empedans'ı, frekans arttıkça azalmaktadır. Kondansatörler sadece sanal empedans bileşenine sahiptir ve kondansatörden geçen akım gerilime göre -90 derece kayar [70].

BÖLÜM 4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

Çalışmalarda bor kaynağı olarak kullanılan bor bileşikleri TÜBİTAK 1003 kapsamındaki 114M933 nolu proje kapsamında Düzce Üniversitesi'nde yürütülen 'Yeni Katyonik Bor İçeren İyonik Sıvıların Sentezi' adlı yüksek lisans tez çalışmasında sentezlenmiştir. Elektrokimyasal kaplama çalışmalarında kullanılan maddelerin açık yapıları, adları ve tezde kullanılan kod isimleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Çalışmalarda kullanılan maddelerin açık yapıları, adları ve kodları

	Madde	Adı	Kodu
1		Disikloheksil borenium dimetil amino piridin trifloro metan sülfonat	BE1
2		Bis dimetilamino borenium dimetil amino piridin trifloro metan sülfonat	BE2
3		Disikloheksilborinyum trifloro asetat	Bİ1
4		Bis dimetilamino borinyum trifloro asetat	Bİ2

Elektrokimyasal kaplama ve ölçümler için laboratuvarımızda bulunan Gamry Interface 1000 model potanstiyostat cihazı kullanılmıştır. Elektrot yüzeyinde oluşan yapıları karakterize etmek için taramalı elektron mikroskopisi (SEM), enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDX) analizlerinin gerçekleştirilmesi hizmet alımı şeklinde olmuştur. Bu tekniklerle yüzeyde oluşan yapıların büyüklükleri, morfolojileri ve kimyasal bileşimleri ölçülebilmektedir. SEM ve EDX analizlerinde kullanılan cihaz (Şekil 4.1); Samsun Karadeniz İleri Araştırmalar Laboratuvarı'nda (KİTAM) bulunan JEOL marka JSM-7001F model alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopudur. Cihazın EDX dedektörü OXFORD marka X-Max model 80 mm² dedektördür. Cihaz dedektörünün geniş yüzey alanına sahip olması duyarlılığı ve çözünürlüğü artırmaktadır.



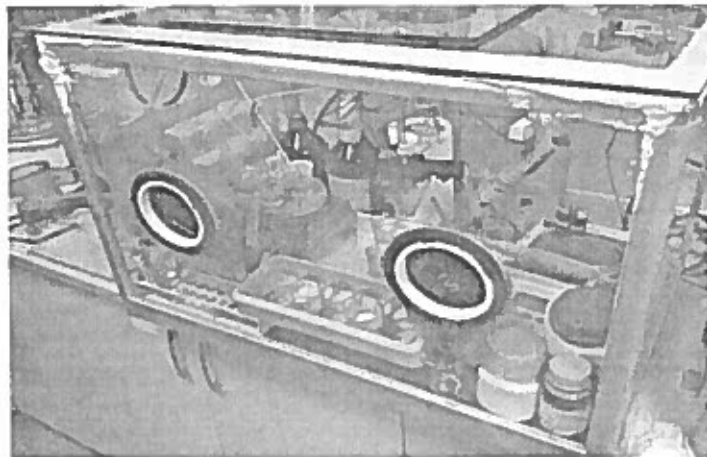
Şekil 4.1 SEM-EDX cihazı

Enerji dağılımlı X-ışınları (EDX) spektroskopisinin çözünürlüğü 15-20 KeV dolaylarındadır. Bu teknikte; yüzeydeki kimyasal bileşimin tayin edilmesi için her bir elementin karakteristik K_{α} ve K_{β} değerlerindeki spesifik emisyonlarının dedektör aracılığıyla şiddet ve enerjisi ölçülür. Daha sonra dedektöre düşen toplam enerji matematiksel ifadelerle hesaplanır, spektrum bileşenlerine ayrılır ve elementlerin miktarı bulunur.

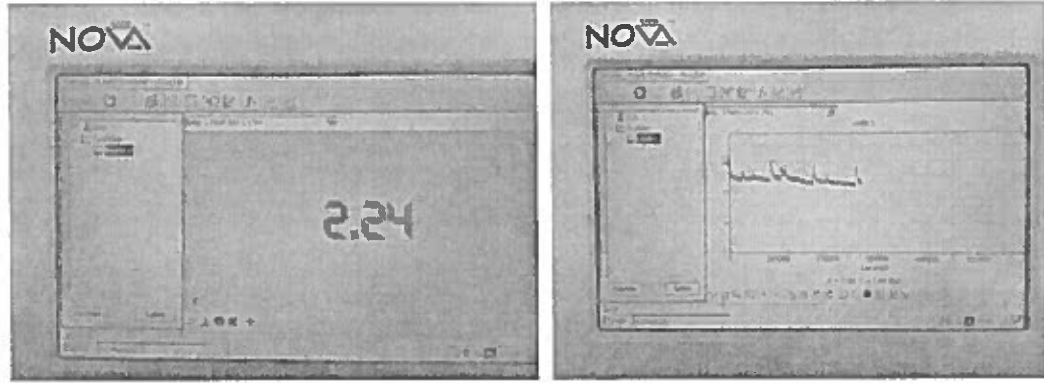
Elektrokimyasal kaplamaların nem içermeyen bir ortamda yapılması gerektiğinden AAG Makina firmasının AK-DAC 133 model (Pressure Swing Adsorption based) kuru hava jeneratörü kullanılmıştır. Kuru hava jeneratörü elektrokimyasal çalışmaların yapıldığı kapalı glovebox sistemini kuru hava ile beslenmektedir (Şekil 4.2). Cihaz 24 saat boyunca sürekli olarak otomatik bir zamanlayıcı ile 15 dakikalık aralıklarla çalıştırılmış ve nem oranı % 65'lerden % 2 seviyesine düşürülmüştür.



Şekil 4.2 AK-DAC 133 Kuruhava üretici



Şekil 4.3 Nemden arındırılmış, eldivenli çalışma kabini



Şekil 4.4 Çalışma ortamı nem değeri

Numunelerin kurutulması için TELSTAR Cryodos marka vakum liyofilizatörü; -70 °C'de 4 mbar'da kullanılmıştır. Karıştırma, çözme ve temizleme işlemlerinde Selecta marka ultrasonik banyo kullanılırken tartım işlemlerinde Shimadzu (model AUX220) marka analitik terazi kullanılmıştır.

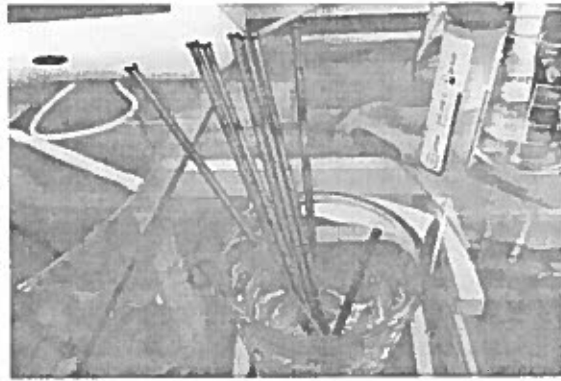
Deneylerde çözücü olarak kullanılan *N,N*-Dimetilformamit Sigma-Aldrich firmasından, destek elektrolit olarak kullanılan tetrabütülamonyum hekzaflorofosfat (TBAHFP) Fluka firmasından temin edilmiştir.

4.2. Yöntem

Deneysel çalışmalarda elektrokimyasal hücredeki çözelti 4mL DMF içinde TBAHFP konsantrasyonu 0,25M olacak şekilde kör çözelti hazırlanmıştır. 15 dakika boyunca çözeltiden argon gazı geçirilmiş, oksijen uzaklaştırıldıktan sonra çözeltinin temiz olduğundan emin olmak için her deney öncesinde dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. Kaplama çalışmalarında doygun çözelti olacak şekilde numune hücreye eklenmiştir.

Çalışma elektrodu olarak 16MnCr5, 18NiCrMo5 ve 42CrMo4 çelikleri kullanılmıştır. Referans elektrot olarak ise; susuz ortamda çalışılması nedeniyle yalancı referans elektrot olarak Pt tel ve karşı elektrot olarak da Pt sargı elektrot kullanılmıştır.

Çalışmalarda kullanılan çelikler, sanayide taban alanları 2,4 mm ve uzunlukları 10-15 cm olacak şekilde silindirik çubuklar halinde hazırlanmıştır. Bu elektrotlar kaplama yapılmadan önce yüzeylerinin hazırlanması için; sırasıyla kalın tanecik boyutundan inceye doğru 200, 600, 1000, 1200, 1500 ve 2000 numaralı zımparalarda dairesel hareketlerle zımparalanarak yüzeyleri parlatılmıştır. Parlatma işlemleri yapıldıktan sonra elektrotlar üzerinde yağ ve zımpara tanecikleri kalabildiğinden bunları uzaklaştırmak için; elektrotlar deterjanlı su ile yıkanmıştır. Daha sonra ultrasonik banyoda da 1-2 dakika yıkanmış ve ultrasaf su ile durulanmıştır. Elektrot üzerinde kalan suyu uzaklaştırmak için elektrotlar asetonla yıkanmış ve kuru havaya tabii tutulmuştur.



Şekil 4.5. Hazırlanan çelik elektrotlar

Kör çözeltide çalışma elektrodunun empedans spektrumları alınmıştır. Dönüşümlü voltamogram alınarak her bir maddenin negatif potansiyel aralığı belirlenmiştir. Ardından seçilen potansiyel değerlerinde 20 dakika süre ile sabit potansiyel altında kaplama yapılmıştır. Elektrot yüzeyinde herhangi bir değişiklik olup-olmadığını kontrol etmek amacıyla kaplanmış elektrotların empedans spektrumları aynı ortamda tekrar alınmıştır. Bu işlemler tamamlandıktan sonra elektrot hücreden çıkartılıp, dremel seti kullanılarak 1 cm uzunluğunda kesilmiştir. Sırasıyla saf DMF ve aseton ile yıkanmış ve argon atmosferinde eppendorf tüplerine (Şekil 4.1) konularak SEM-EDX analizleri için nemsiz kabinde muhafaza edilmiştir. Kesilen çelik elektrotların uçları tekrar taşlanarak düzeltilmiş ve zımparalama basamakları yeniden uygulanarak

metal çubuk bitene kadar çelik elektrotlar kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar sırasında elektrotların uçlarına temas edilmemiş, yapılan tüm işlemlerde nitril eldiven kullanılmıştır.

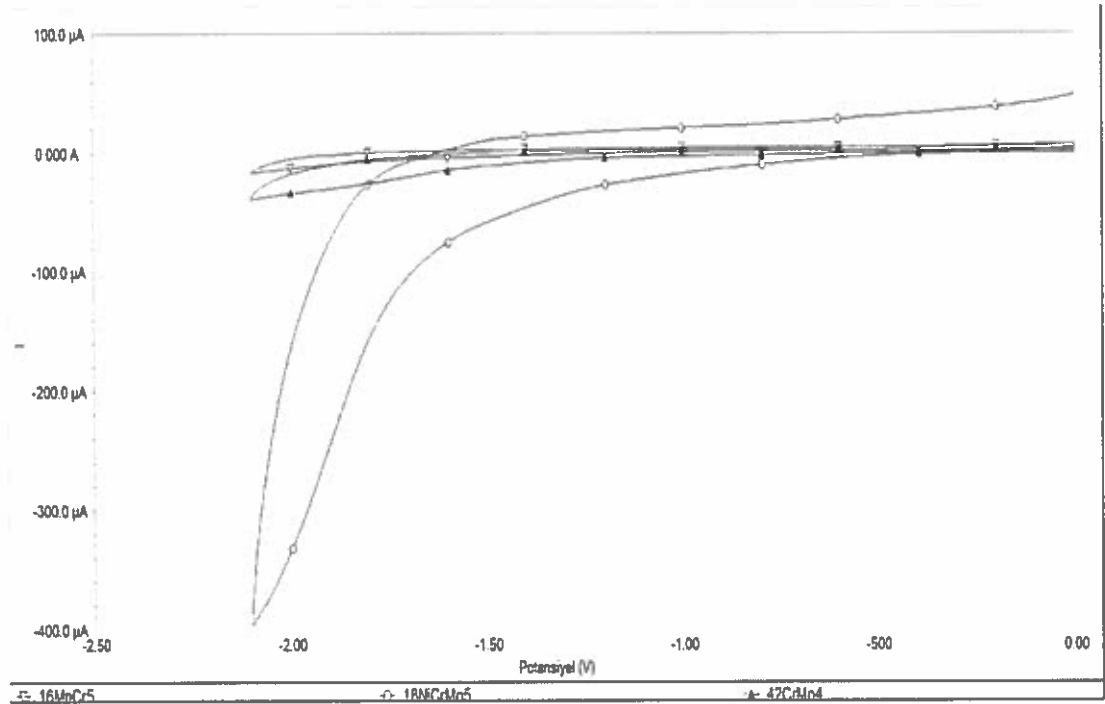
Kaplama sırasında kullanılan negatif potansiyel bölgesinin sonunda seçilen potansiyel değerleri; bozunma potansiyelinin hemen öncesinde ve sonrasında alınarak deneyler her defasında yeni bir elektrot ile yinelenmiştir.

Empedans analizleri yapılırken hücrenin açık devre potansiyeline ulaşması için 2 dakika boyunca beklenilmiştir. Açık devre potansiyeline 10 mV'luk sinüsoidal uyarımlar 0,1-100000 Hz aralığında hücreye uygulanarak empedans spektrumları alınmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları tespit edilip sunulmuştur.

BÖLÜM 5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

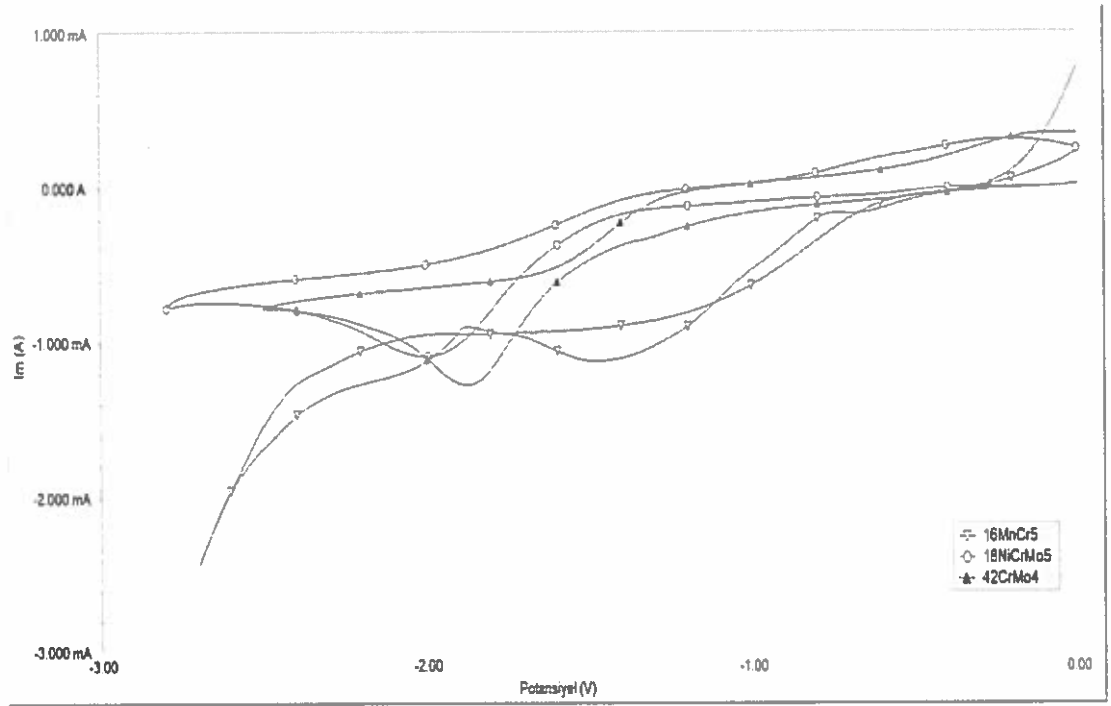
5.1. Voltamogramlar

Çelik elektrotların kör çözelti içindeki katodik bölge dönüşümlü voltamogramları alındığında katodik bölgede herhangi bir pik gözlenmeyişi çözeltinin ve yüzeyin elektrot reaksiyonu vermediğini göstermektedir. Voltaj penceresinin negatif tarafında blank (boş) çözelti için -2,0V civarına kadar sadece yükleme akımı görülmüştür (Şekil 5.1).

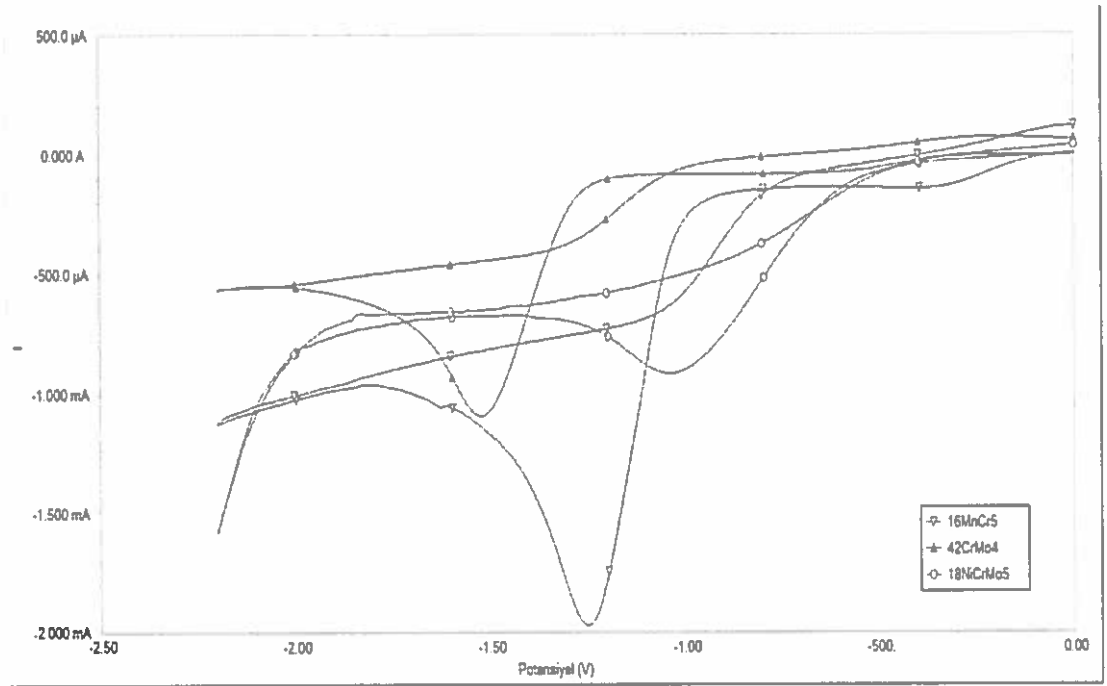


Şekil 5.1 Çelik elektrotların kör çözeltideki katodik bölge voltamogramları

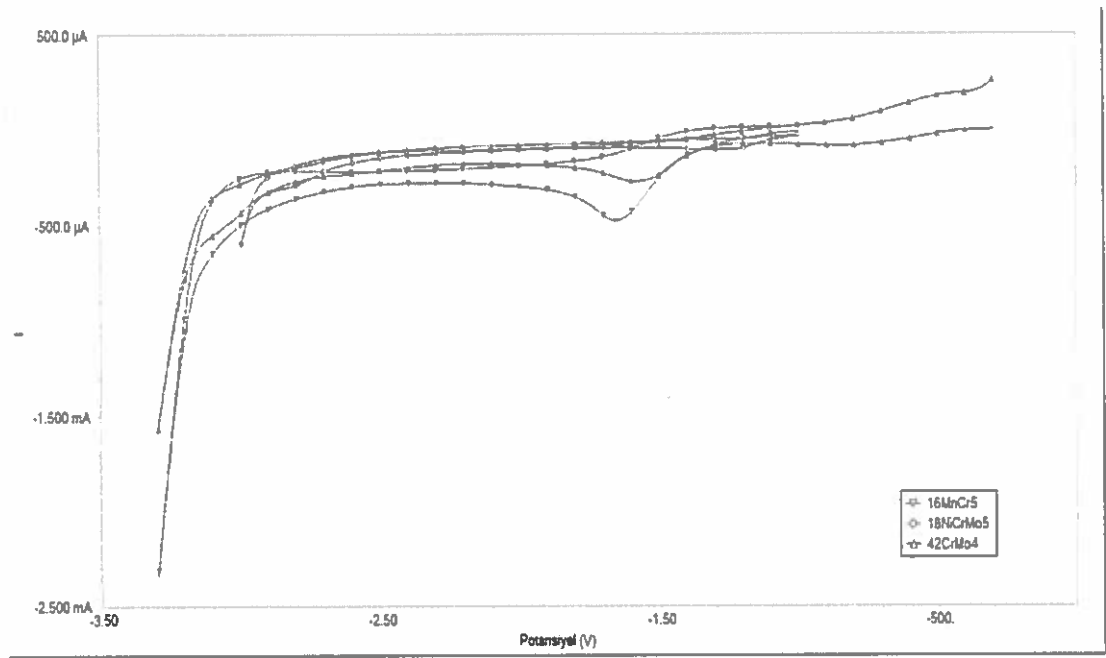
Blank alınan çözeltilere bor katyonlu bileşikler ilave edilerek voltamogramları alındığında BE1, BE2, B11 ve B12 bileşikleri için elde edilen voltamogramlar Şekil 5.2-5.5'te verilmiştir.



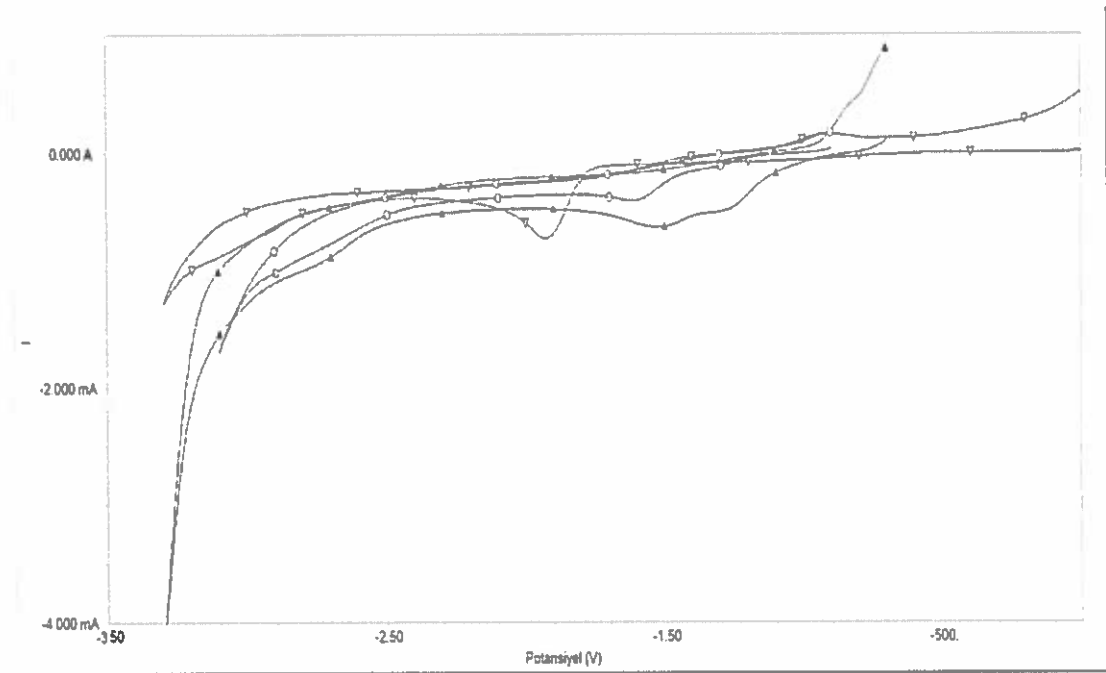
Şekil 5.2 BE1'in katodik bölge voltamogramları



Şekil 5.3 BE2'nin katodik bölge voltamogramları



Şekil 5.4 B11'in katodik bölge voltamogramları

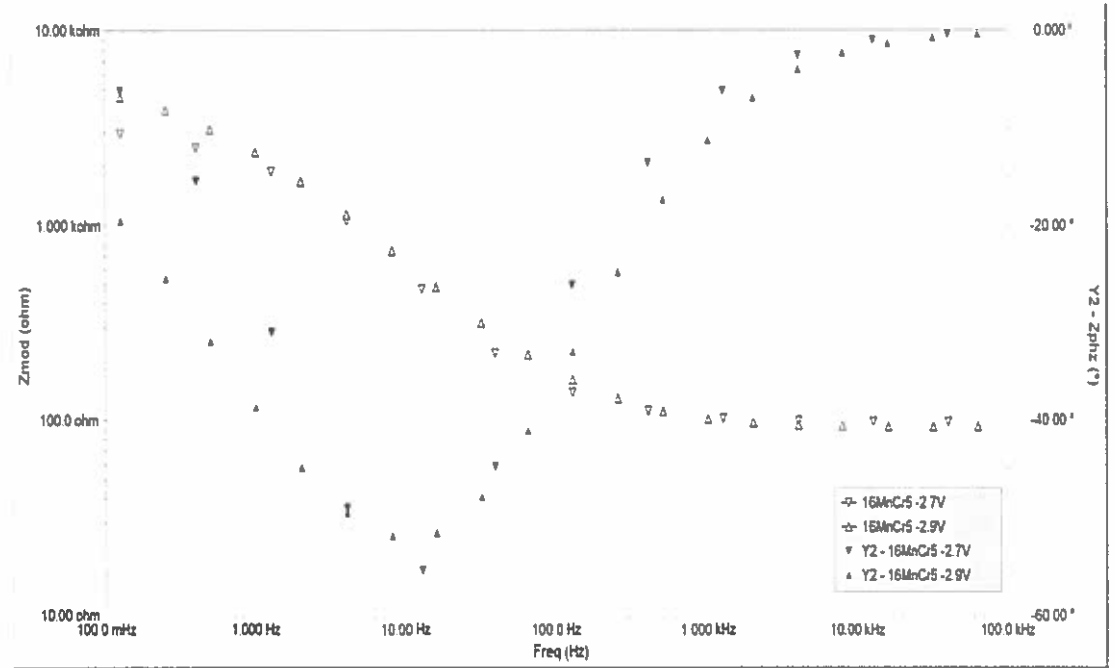
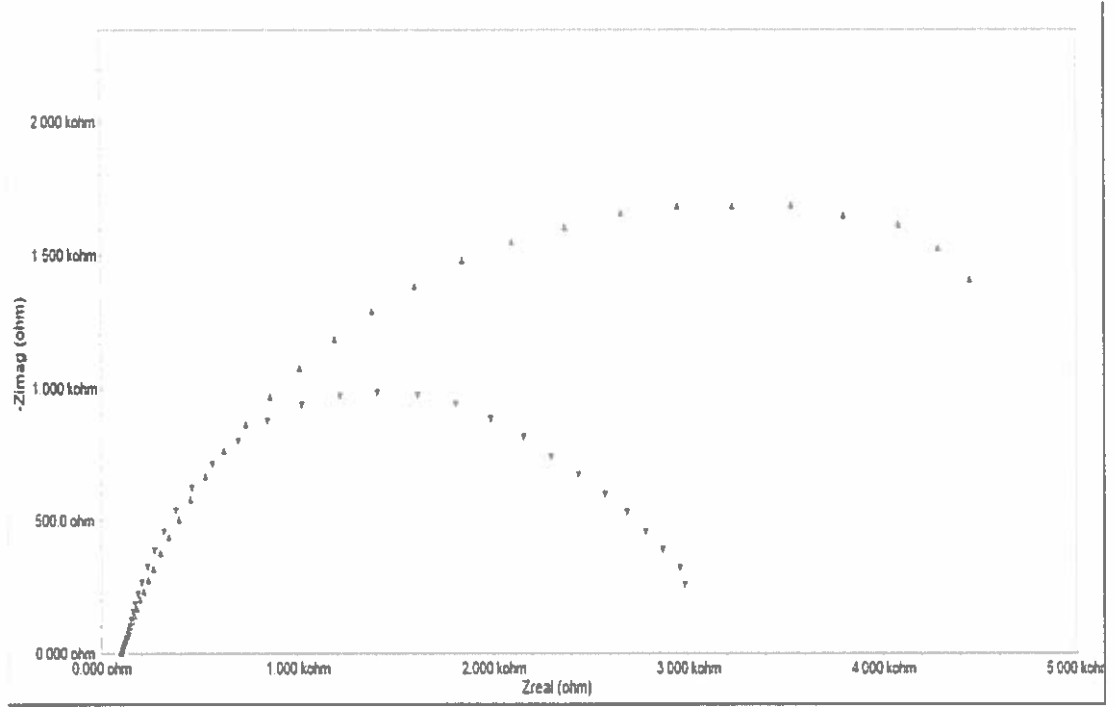


Şekil 5.5 B12'nin katodik bölge voltamogramları

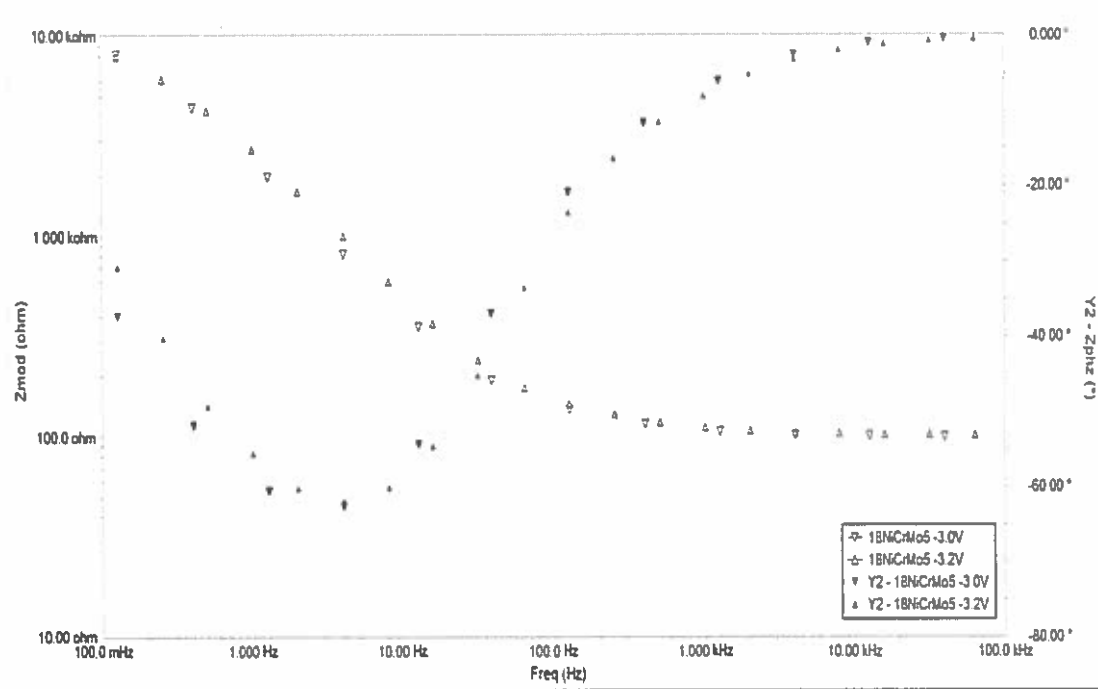
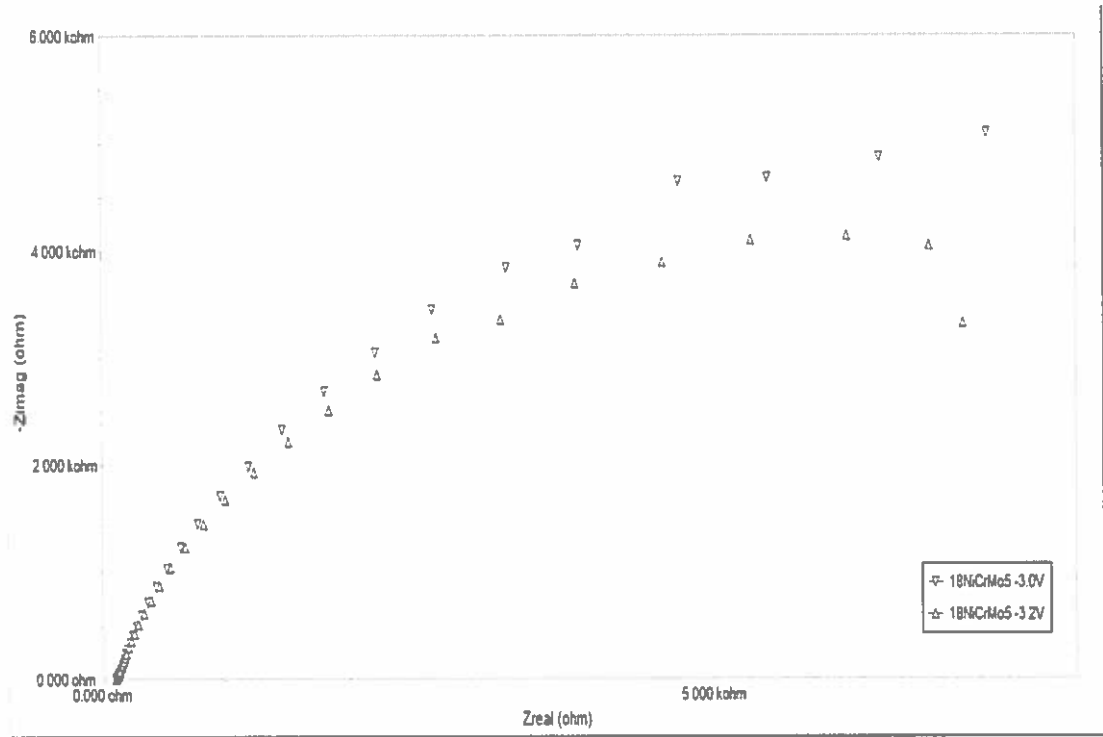
Voltamogramlar incelendiğinde elektrokimyasal hücreye bor katyonlarının ilavesi sonucu katodik indirgenme piklerinin oluştuğu görülmüştür. Bu piklerin varlığı bor katyonlarının elektrokimyasal reaksiyona girdiğini göstermesi bakımından önemlidir. BE1 kodlu dihekzil borenium bileşiğinin indirgenme potansiyeli çelik cinsine bağlı olarak 1,5-2,0V aralığında iken BE2 kodlu Bis dimetilamin borenium türevinde bu değerin 1,0-1,5V aralığına kaydığı görülmüştür. Aynı durum borinyum türevlerinin voltamogramlarında da ortaya çıkmıştır. Bİ1 kodlu dihekzil borinyum türevinin indirgenme bölgesi 1,5-2,0V civarında iken Bİ2 kodlu bis dimetilamin borinyum türevinde bu değer 1,0-1,5V aralığında yer almaktadır. İki farklı bor katyonu türevinde görülen bu durum indirme potansiyelinin katyondaki merkezi bor atomunun kimyasal çevresine bağlı olduğunu, bor atomuna bağlı atomların daha elektronegatif azot atomlarından oluşması durumu elektrot reaksiyonunu kolaylaştırdığı görülmüştür. Tablo 4.1'den de görülebileceği gibi BE1 katyonunda bor bir azot atomuna bağlı iken, BE2 molekülünde 3 azot atomu bora bağlıdır. Benzer şekilde Bİ1 katyonunda azot atomu bulunmazken Bİ2'deki bor atomuna 2 azot bağlı durumdadır. Elektroaktif türde elektronegatif atomların çoğalması genellikle değerlik orbitallerinin enerjisini daha düşük seviyelere çeker ve bu yolla indirgenmeyi daha pozitif potansiyellere kaydırır.

5.2. Empedans Spektrumları

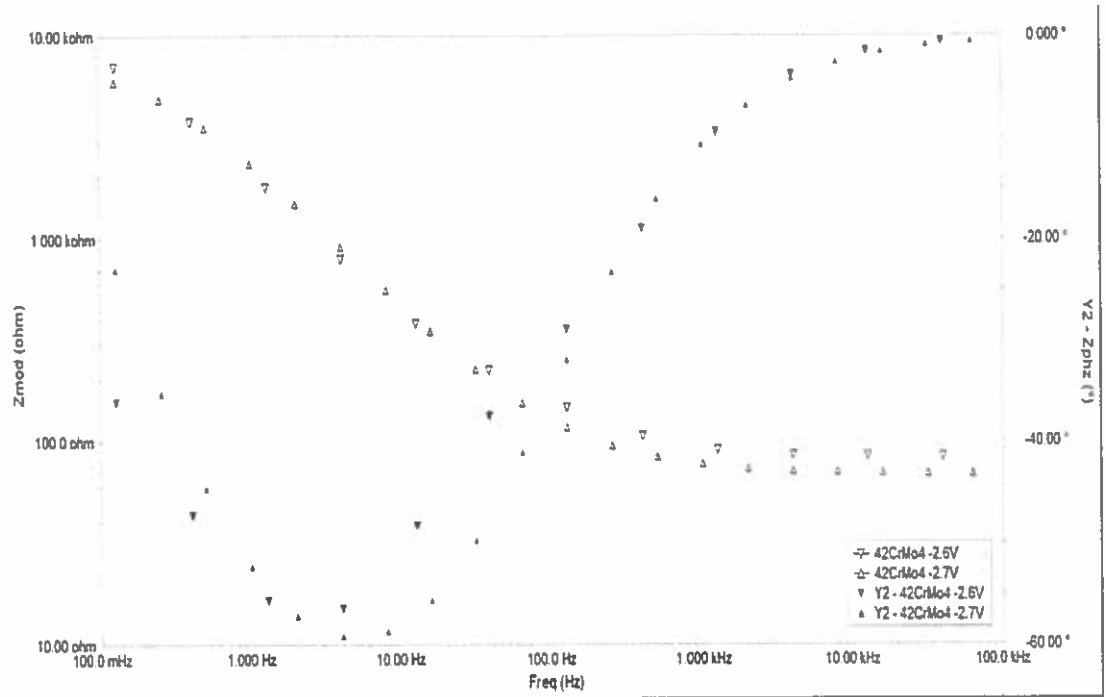
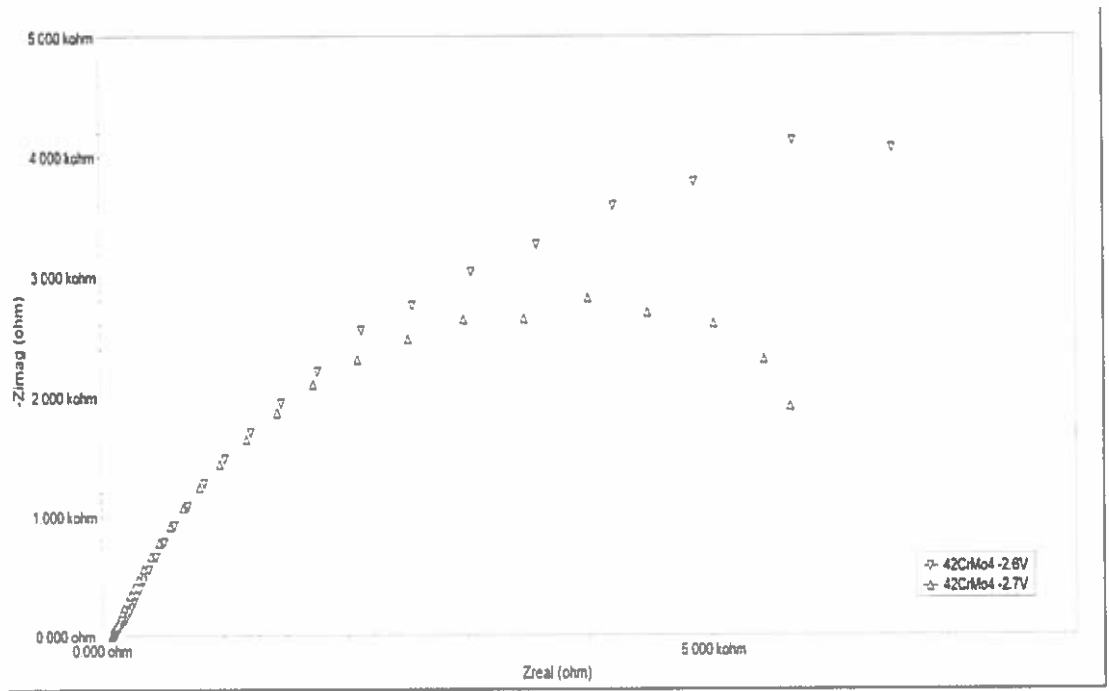
BE1 çözeltisinden kronoamperometri ile 20 dakikalık elektrodpozisyon işleminden sonra alınan empedans spektrumları Şekil 5.6-8 aralığında gösterilmiştir.



Şekil 5.6 BE1 kaplanmış 16MnCr5 çeliğinin Nyquist ve Bode çizimleri

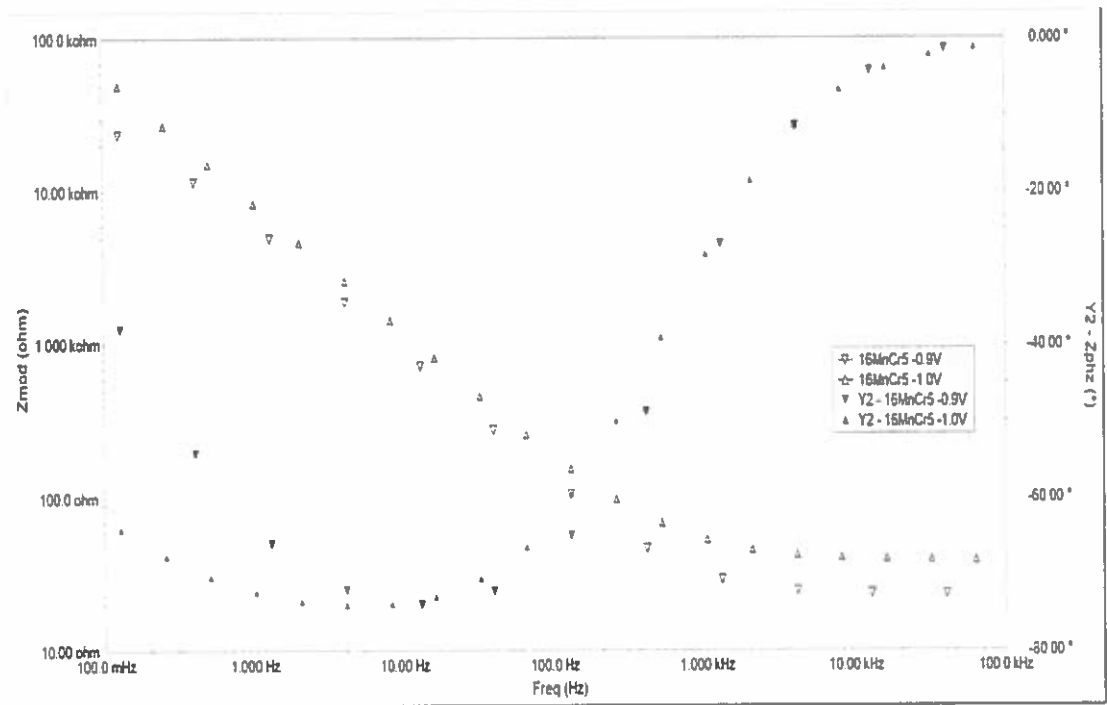
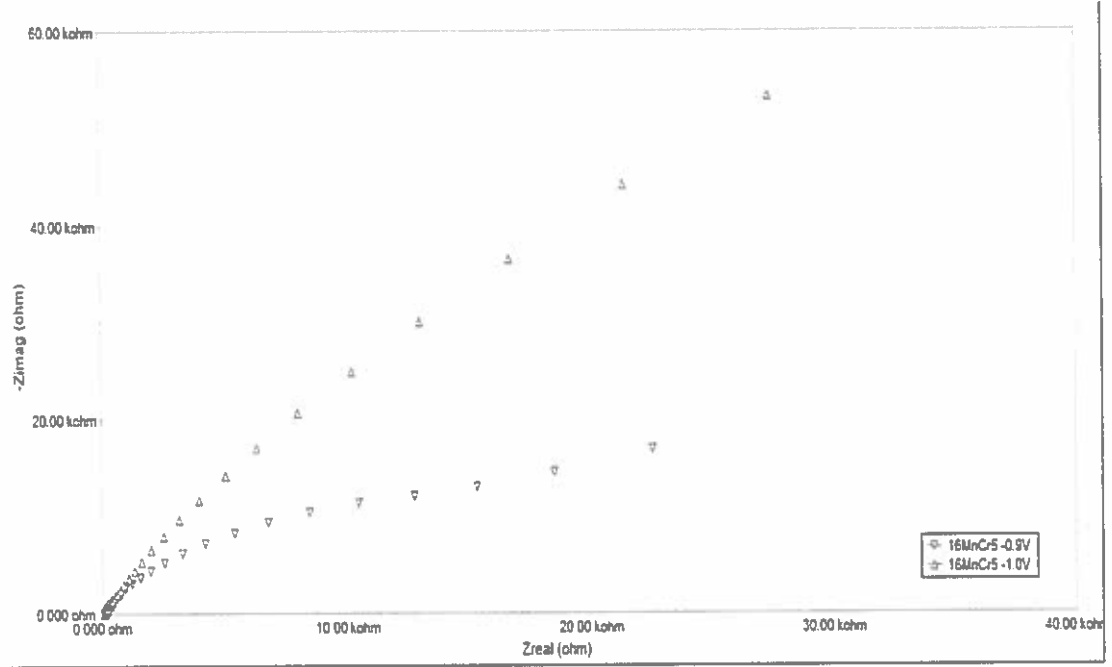


Şekil 5.7 BE1 kaplanmış 18NiCrMo5 çeliğinin Nyquist ve Bode çizimleri

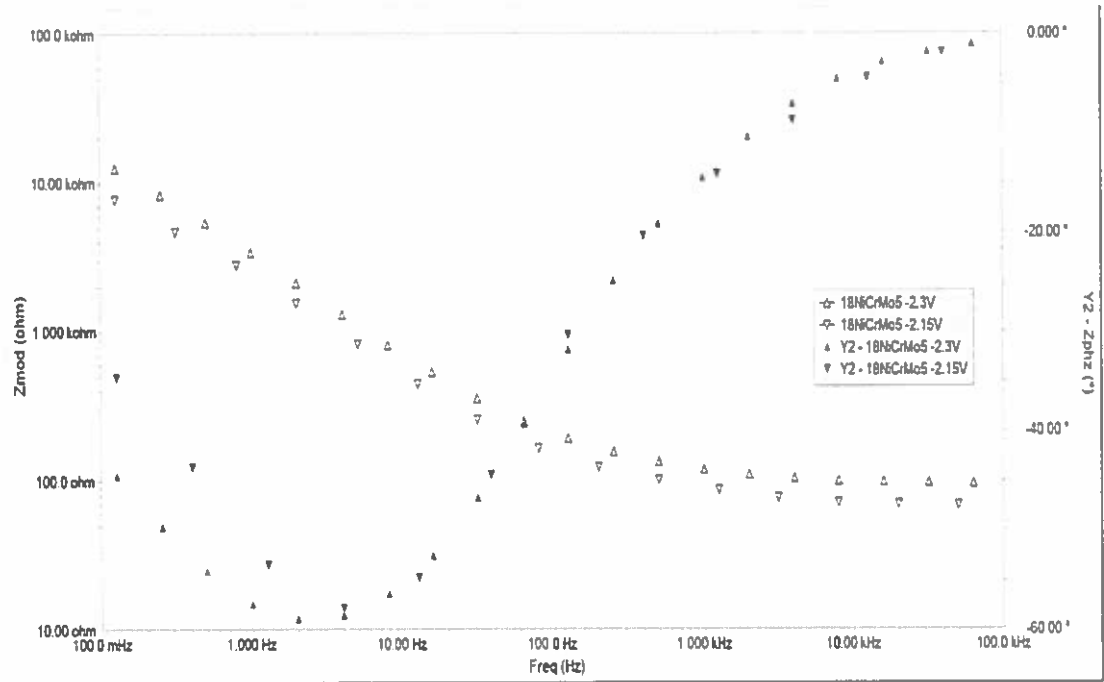
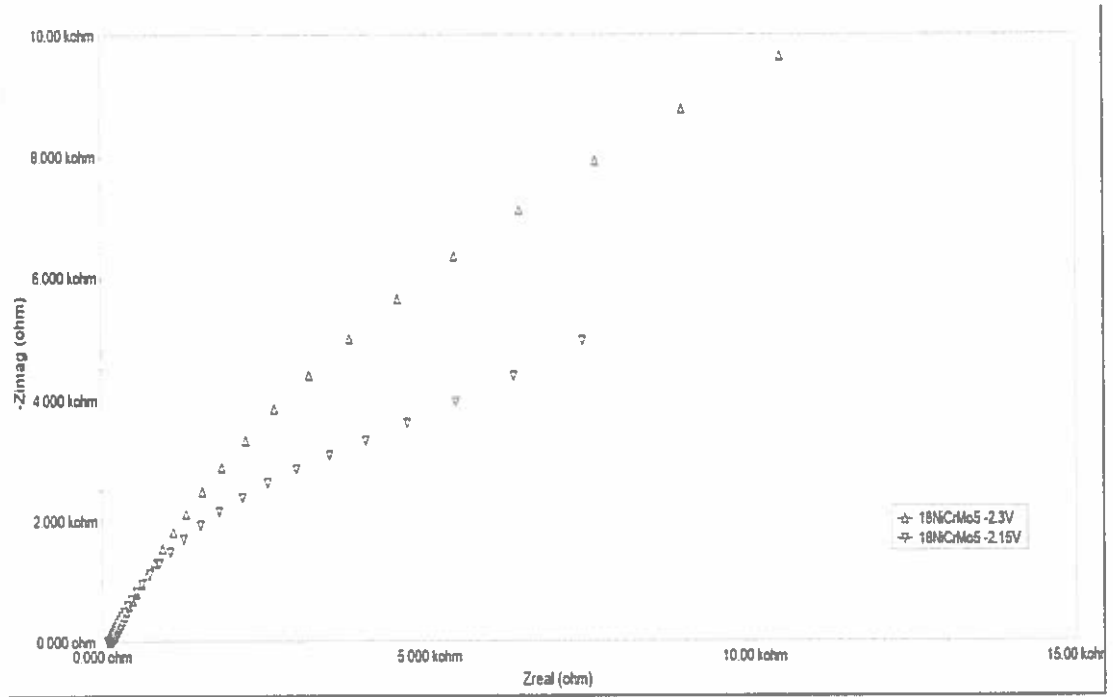


Şekil 5.8 BE1 kaplanmış 42CrMo4 çeliğinin Nyquist ve Bode çizimleri

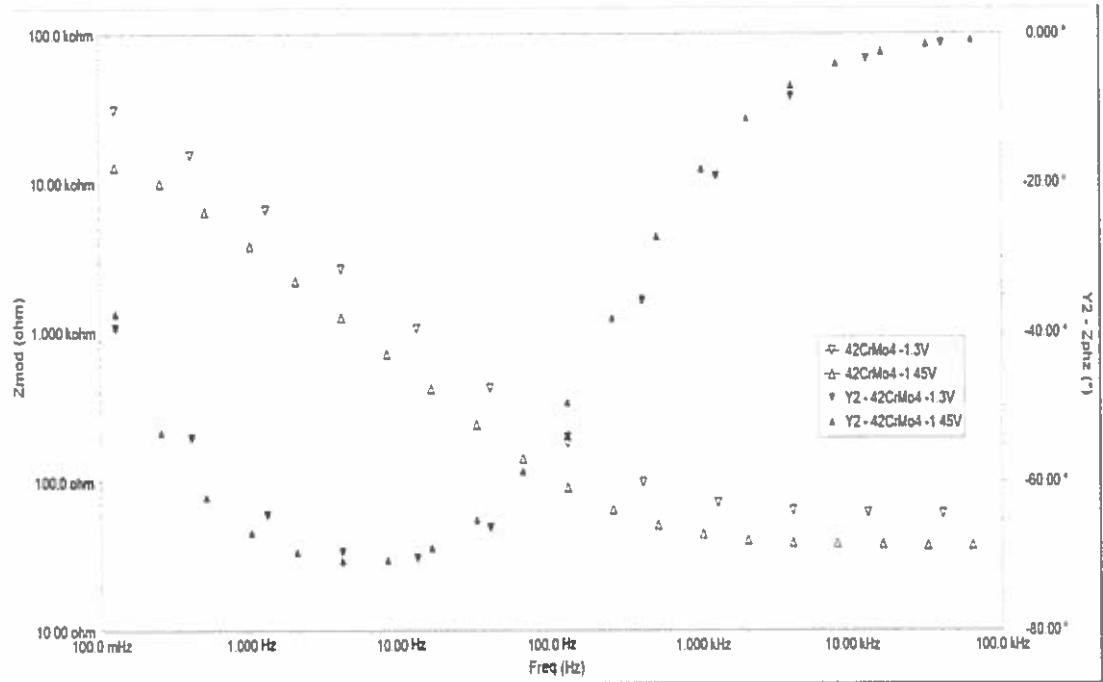
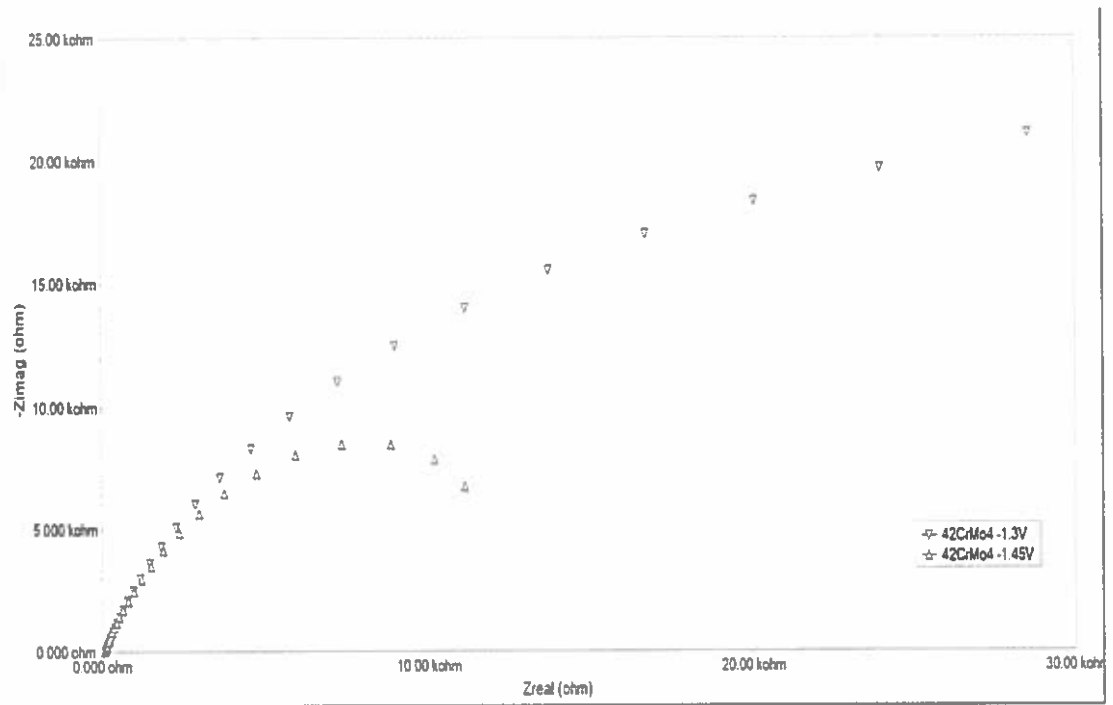
BE2 çözeltisindeki elektroliz işlemi sonrasında çekilen empedans spektrumları sırayla Şekil 5.9-11'de gösterilmiştir.



Şekil 5.9 BE2 kaplanmış 16MnCr5 çeliğinin Nyquist ve Bode çizimleri

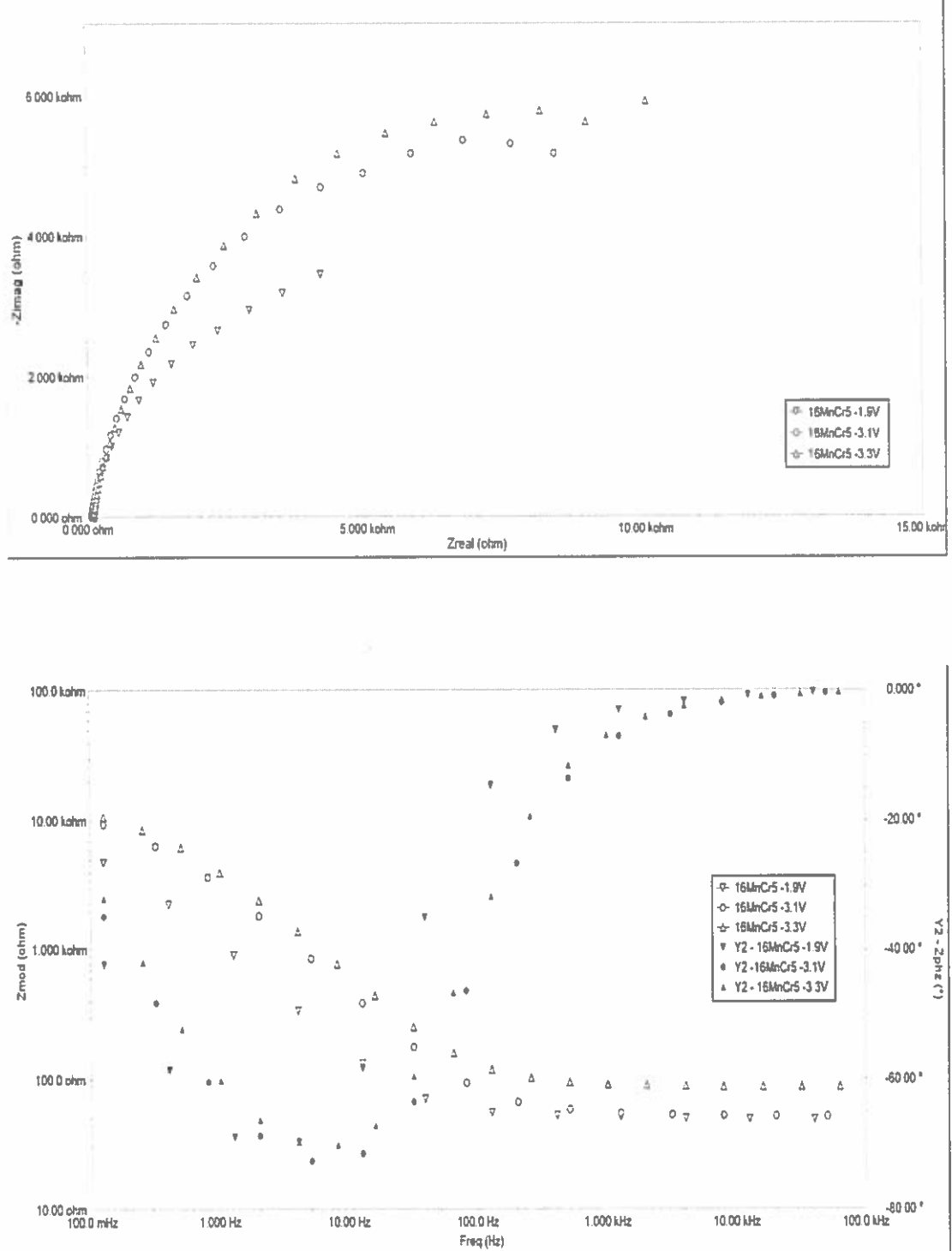


Şekil 5.10 BE2 kaplanmış 18NiCrMo5 çeliğinin Nyquist ve Bode çizimleri

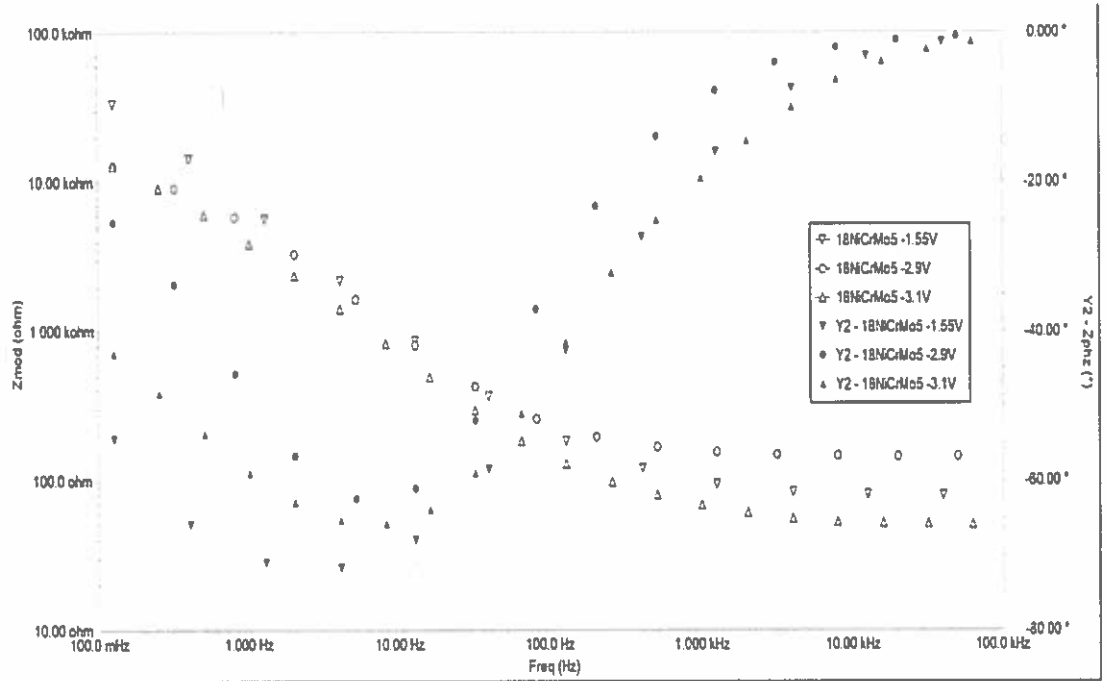
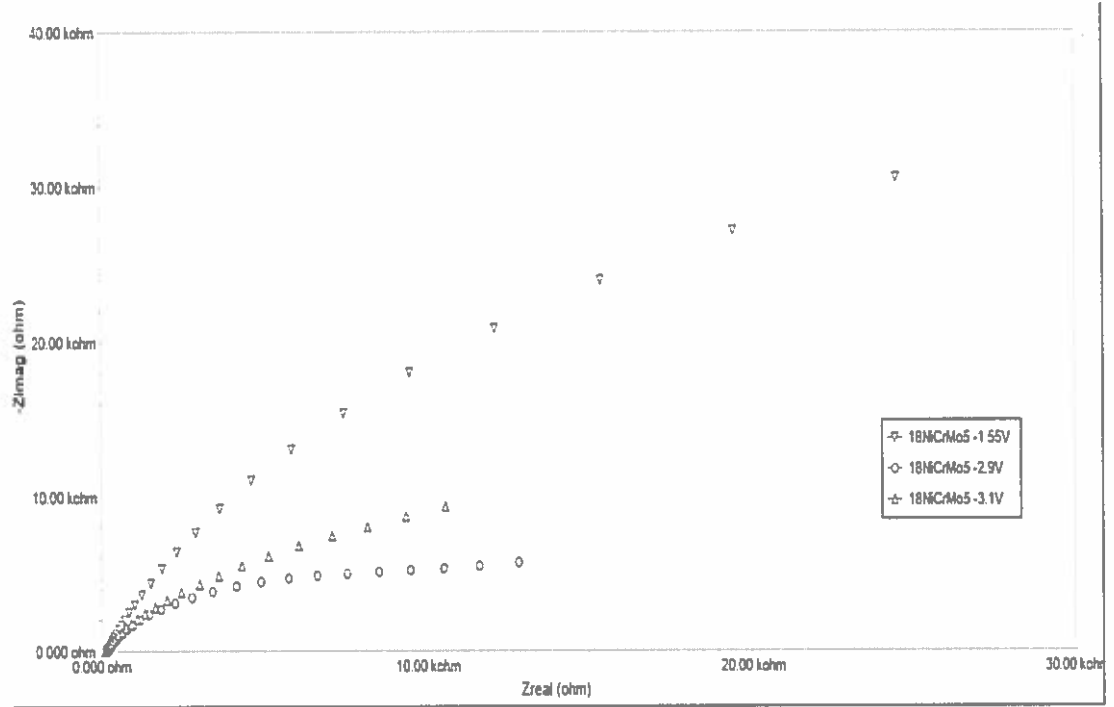


Şekil 5.11 BE2 kaplanmış 42CrMo4 çeliğinin Nyquist ve Bode çizimleri

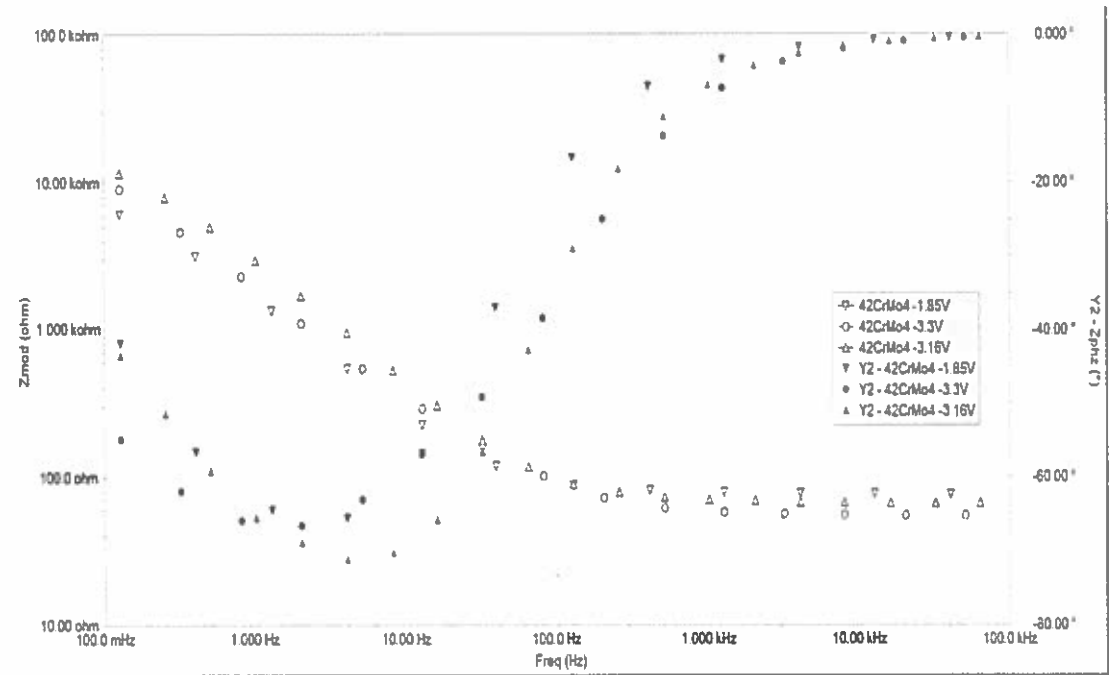
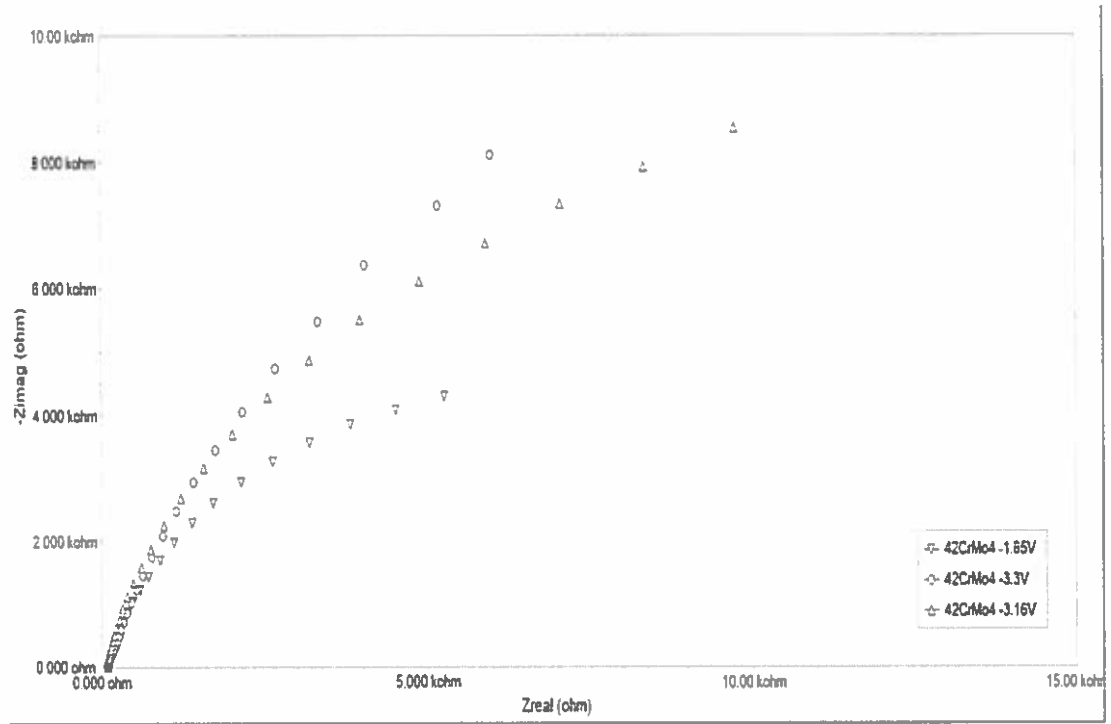
Bİ2 kaplaması sonrasında çekilen empedans spektrumları sırayla Şekil 5.12-14’de gösterilmiştir.



Şekil 5.12 Bİ2 kaplanmış 16MnCr5 çeliğinin Nyquist ve Bode çizimleri

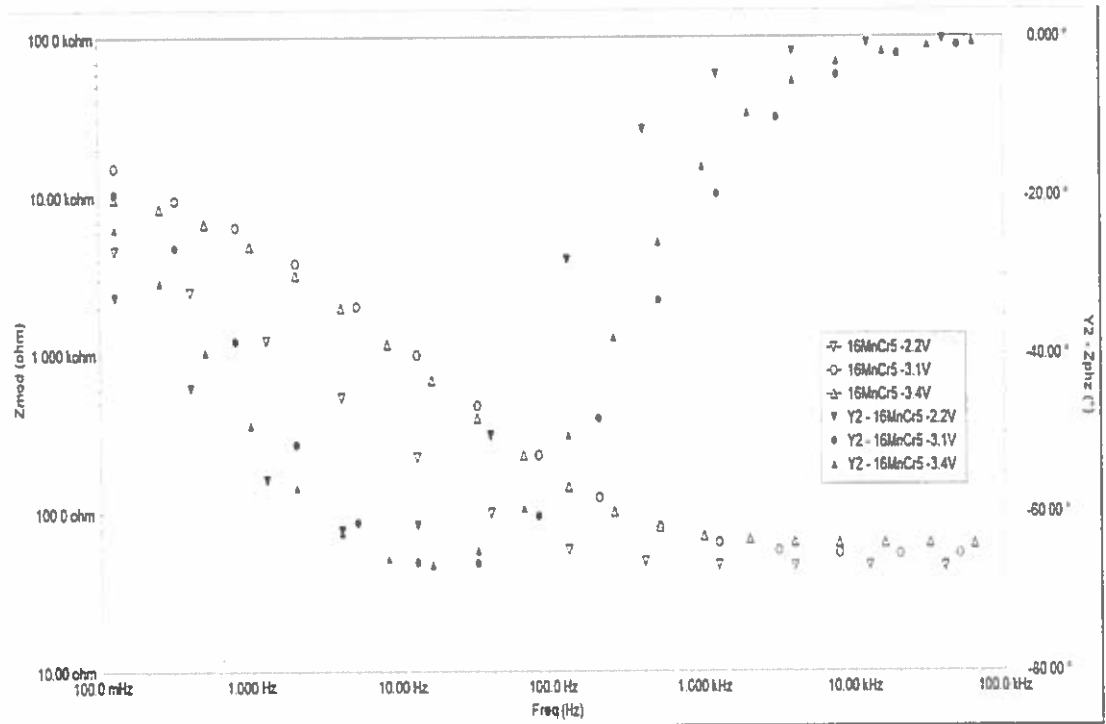
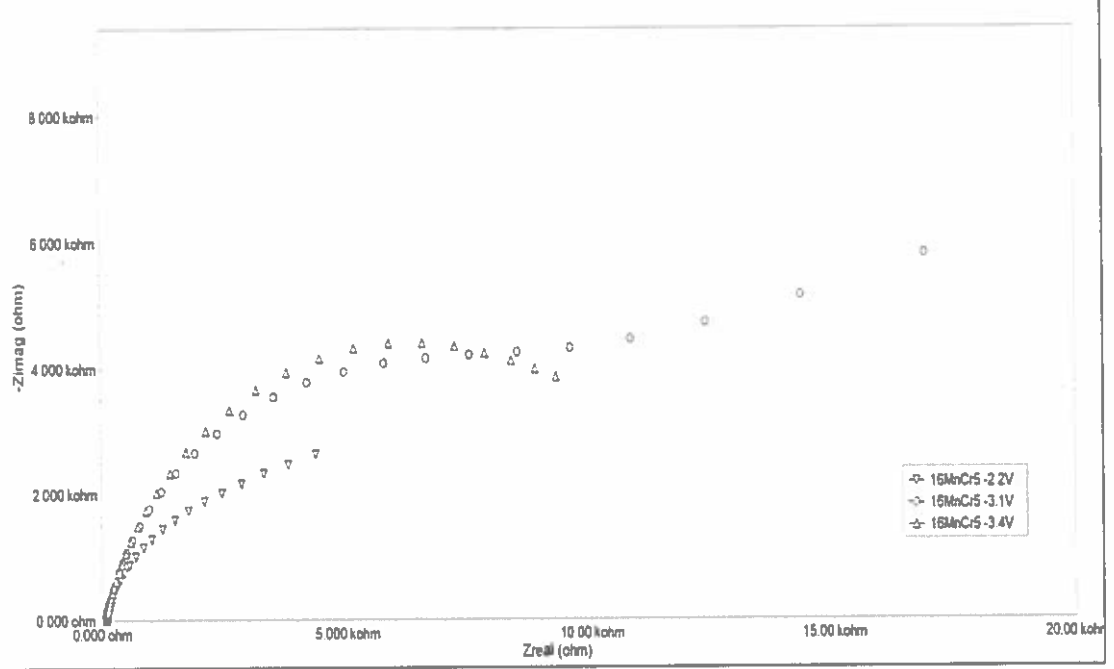


Şekil 5.13 Bİ2 kaplanmış 18NiCrMo5 çeliğinin Nyquist ve Bode çizimleri

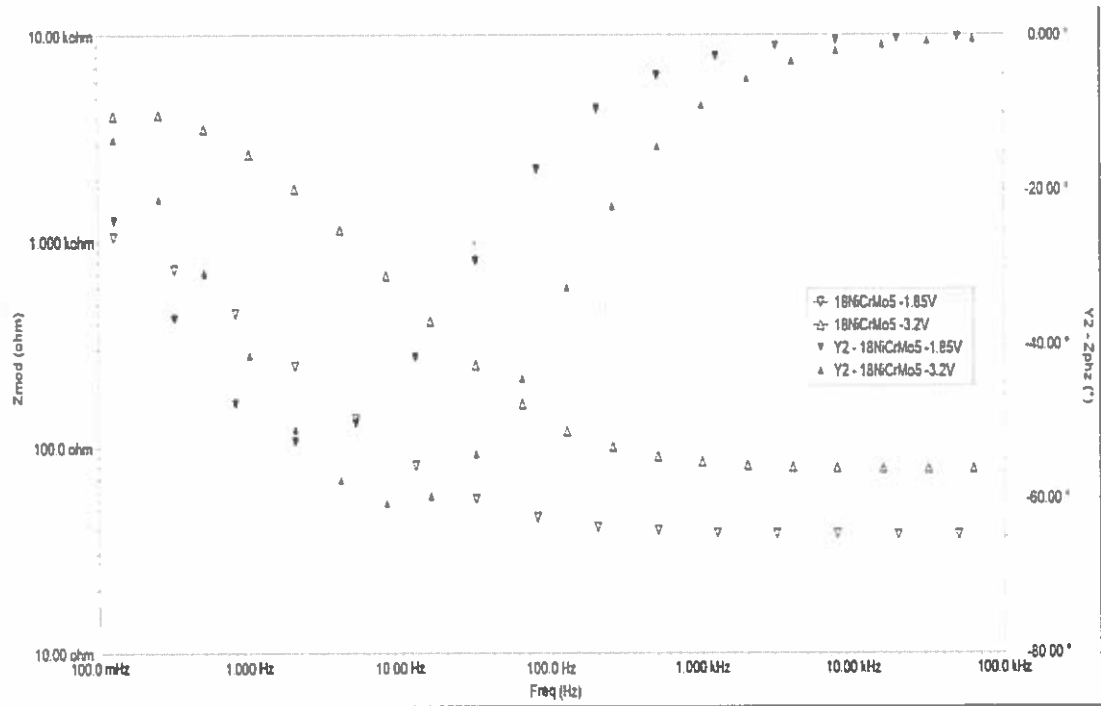
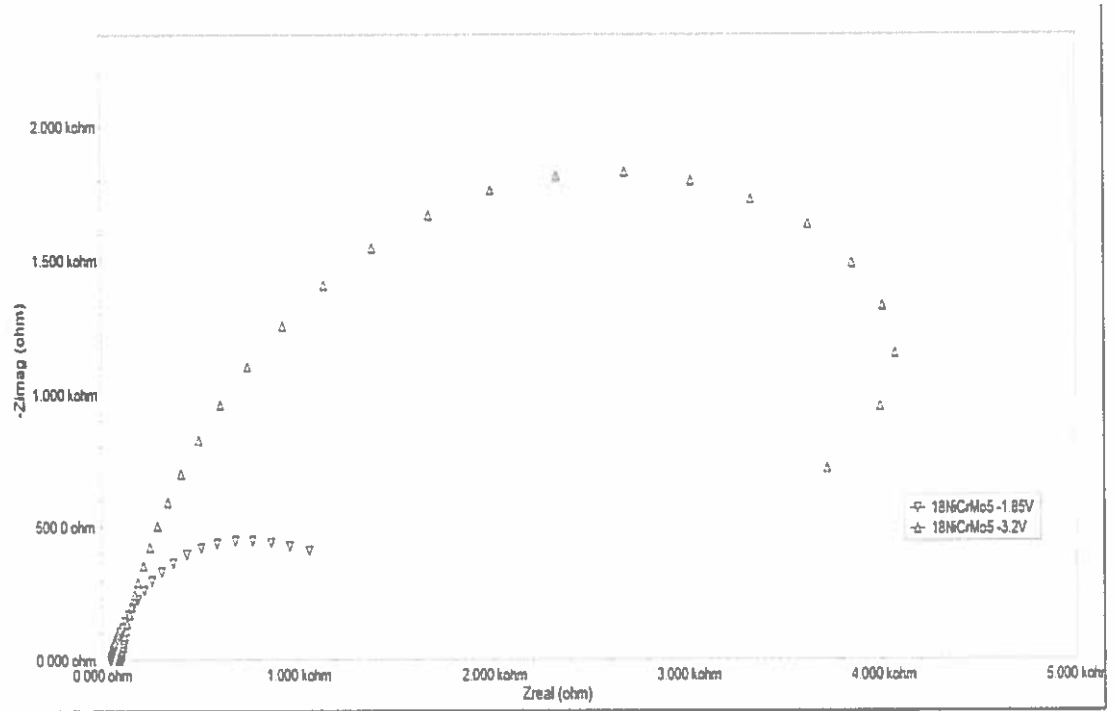


Şekil 5.14 Bİ2 kaplanmış 42CrMo4 çeliğinin Nyquist ve Bode çizimleri

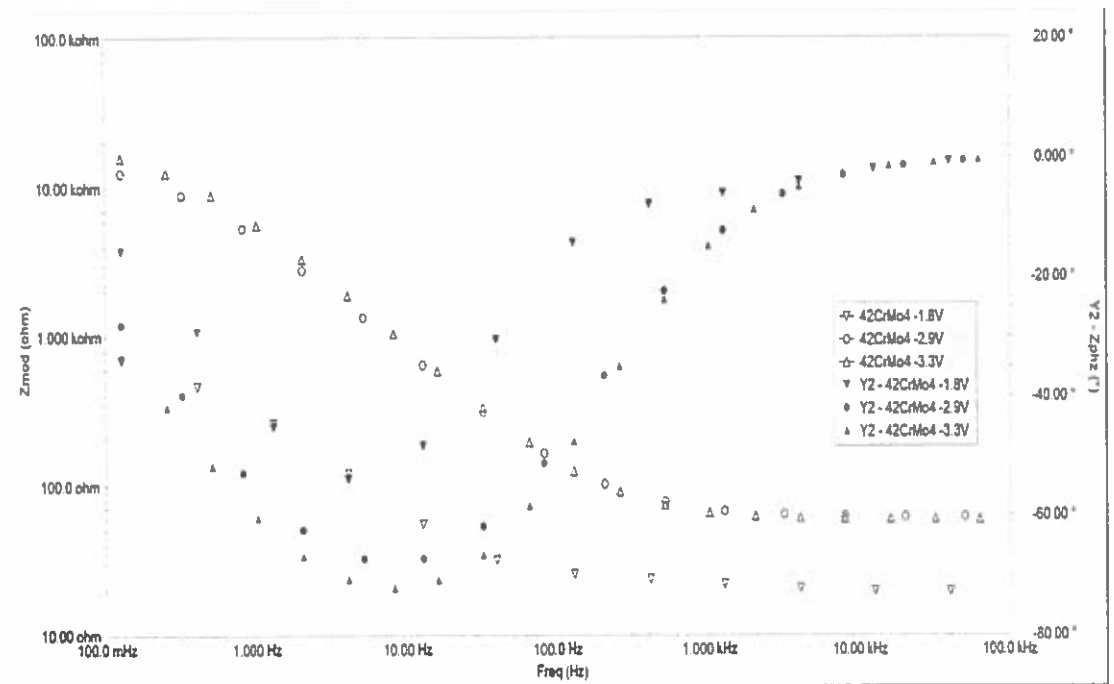
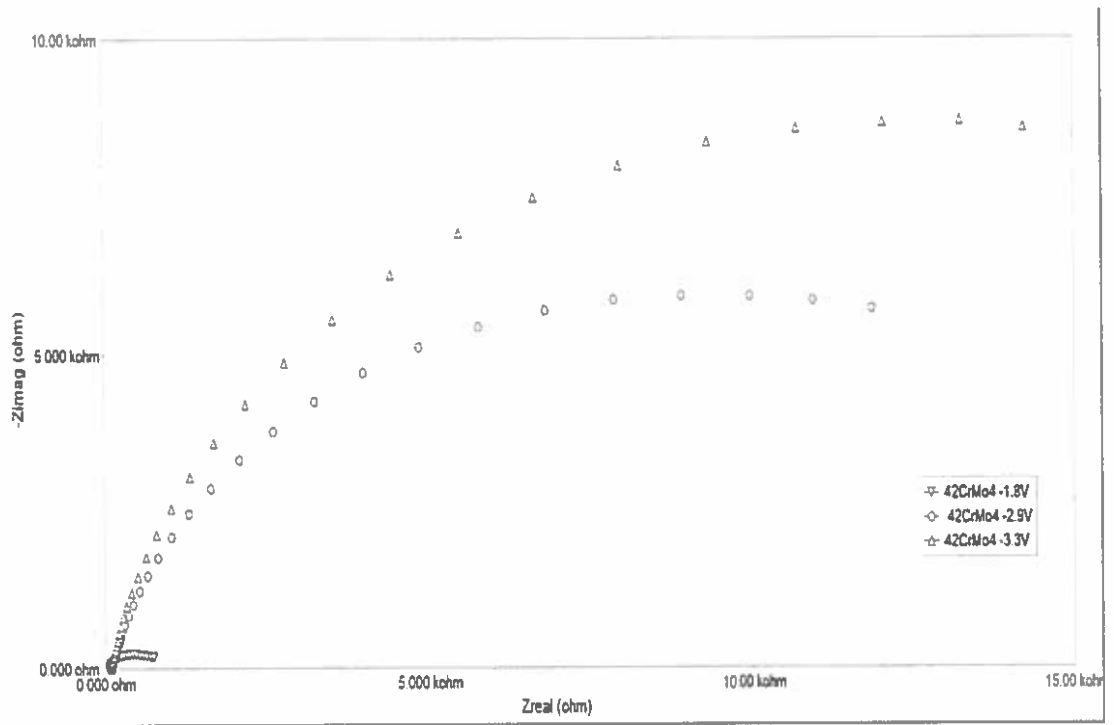
Bİ1 kaplaması sonrasında çekilen empedans spektrumları sırayla Şekil 5.15-17’de gösterilmiştir.



Şekil 5.15 Bİ1 kaplanmış 16MnCr5 çeliğinin Nyquist ve Bode çizimleri



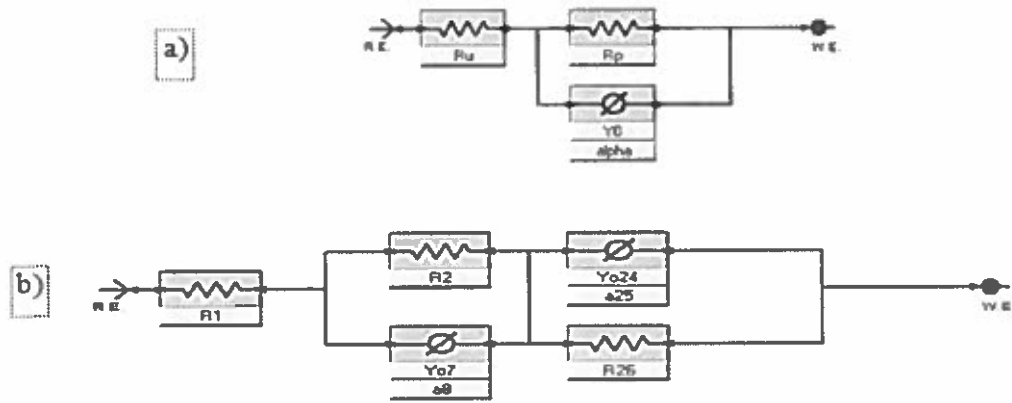
Şekil 5.16 B11 kaplanmış 18NiCrMo5 çeliğinin Nyquist ve Bode çizimleri



Şekil 5.17 B1 kaplanmış 42CrMo4 çeliğinin Nyquist ve Bode çizimleri

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi elektrot-çözelti arayüzünün modelini çıkarmak üzere geliştirilen bir yöntemdir. Bu yöntemle klasik elektrot ara yüzeyleri, ince film kaplamalar, yakıt hücreleri, piller ve ince zarlardan iyonların taşınması süreçleri çalışılarak bu süreçlere ilişkin kantitatif bulgular elde edilerek yorumlanır. İşlemin esası denge halinde olan sisteme küçük bir sinüsoidal uyarım voltajı uygulanarak sistemin bu voltaja karşılık verdiği tepki olan akım değerleri okunur. Bu uyarımlar belirli bir frekans aralığı boyunca tekrarlanır böylece her bir frekansta uyarılan sistemin göstermiş olduğu toplam empedans değeri kaydedilir.

Sistemin toplam empedansının frekansla değişimi matematiksel olarak (lineer olmayan regresyonla) çözülerek toplam empedans değerini veren direnç, kapasitör, indüktör gibi temel devre elemanları cinsinden değerler elde edilir. Edilen bu direnç, kapasitör gibi devre elemanları elektrokimyasal sistemi oluşturan fiziki büyüklüklere karşılık gelir.



Şekil 5.18. EIS regresyonlarında kullanılan; a) 3 elemanlı b) 5 elemanlı örnek devre modelleri

Basit bir elektrot-çözelti arayüzü çözelti direnci (R_c) ve buna seri bağlı halde arayüzey kapasitansı ile elektrokimyasal olaya karşılık gelen bir yük transfer direncinden (R_{ct}) oluşur (3 elemanlı devre). Eğer elektrot-çözelti ara-yüzeyi daha karmaşık bir yapıda ise örneğin elektrodun yüzeyi bir iletken polimer kaplı veya gözenekli bir yalıtkan tabaka ile kaplı ise bu tabakaların özelliklerini temsil edecek

yeni devre elemanları doğrusal olmayan regresyonda kullanılacak devre şemasına dolayısıyla regresyon işlemine dahil edilir. Düşünülen devre tasarımı deneysel sonuçlara iyi bir şekilde uyma durumu varsa bunlara ait büyüklüklerin elde edildiği varsayılır. Böylece fiziksel durumlar ve kimyasal olaylar cinsinden devre elemanlarının büyüklükleri yorumlanır. Bir sistem ne kadar karmaşık olaylar üzerinden toplam direnç (empedans) oluşturuyorsa o sistemi çözmek daha zor hale gelir. Örneğin gözenekli yüzeyleri barındıran organik boyarmaddeli güneş hücreleri çok katmanlı devreler ve yeni tanımlanan devre elemanları gerektirir.

Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerde elde edilen empedans spektrumlarına karşılık gelen eşdeğer devrelerin belirlenmesi potanstiyostat cihazının kendi yazılımı ile yapılmıştır. Ayrıca sistemin denge halinde olup-olmadığı, elde edilen empedans analizi ham verilerinin birbiri ile matematiksel olarak tutarlı olup-olmadığı Kramer-Krönig analizi ile belirlenmiştir.

Tezde yapılan deneysel çalışmalarda empedans spektroskopisi analizi ile karşılaşılabilecek düşünülen sonuçlar iki kısma ayrılmakta idi:

- I. Birincisi çıplak metal yüzeyi yani elektrot ve içine daldırdığımız çözelti ortamı için başkaca herhangi bir durum beklenmediği için klasik bir elektrot-çözelti ara-yüzeyi ilişkisi elde etmektir. Yukarıda verilen regresyon sonuçlarından kaplama yapılmamış elektrotların empedans spektrumları ile bu durum doğrulanmış ve çözelti direnci, yüzey üzerinden herhangi bir elektrokimyasal reaksiyon için yük transfer direnci ile elektrot-çözelti ara-yüzeyinin kapasitans değerleri (CPE) elde edilmiştir.
- II. İkinci olarak çelik elektrotlar üzerinde bor içeren katyonların yeterince negatif potansiyellerde indirgenerek elektrot yüzeyinde iletken olmayan homojen bir demirborür (FeB) tabakasının oluşmasıydı. Böylece empedans analizleri sonucunda çözelti direncinde herhangi bir değişim oluşmazken elektrot yüzeyi iletken olmayan FeB tabakası ile kaplı olduğundan bu tabakanın elektriksel direncinden dolayı yük transfer direncinin oldukça artması beklenmekte idi.

Empedans spektrumlarında gözlemlenen farklılıklar elektrokimyasal kaplama işlemine tabi tutulan çelik yüzeylerinin homojen bir yapıda olmadığına bir kanıttır. Elektrokimyasal hücrelerin Kramer-Krönig analizi pozitif çıkanları doğrusal olmayan regresyon analizine tabi tutulduğunda bulunan eşdeğer devre elemanı büyüklükleri topluca Tablo 5.1’de verilmiştir.

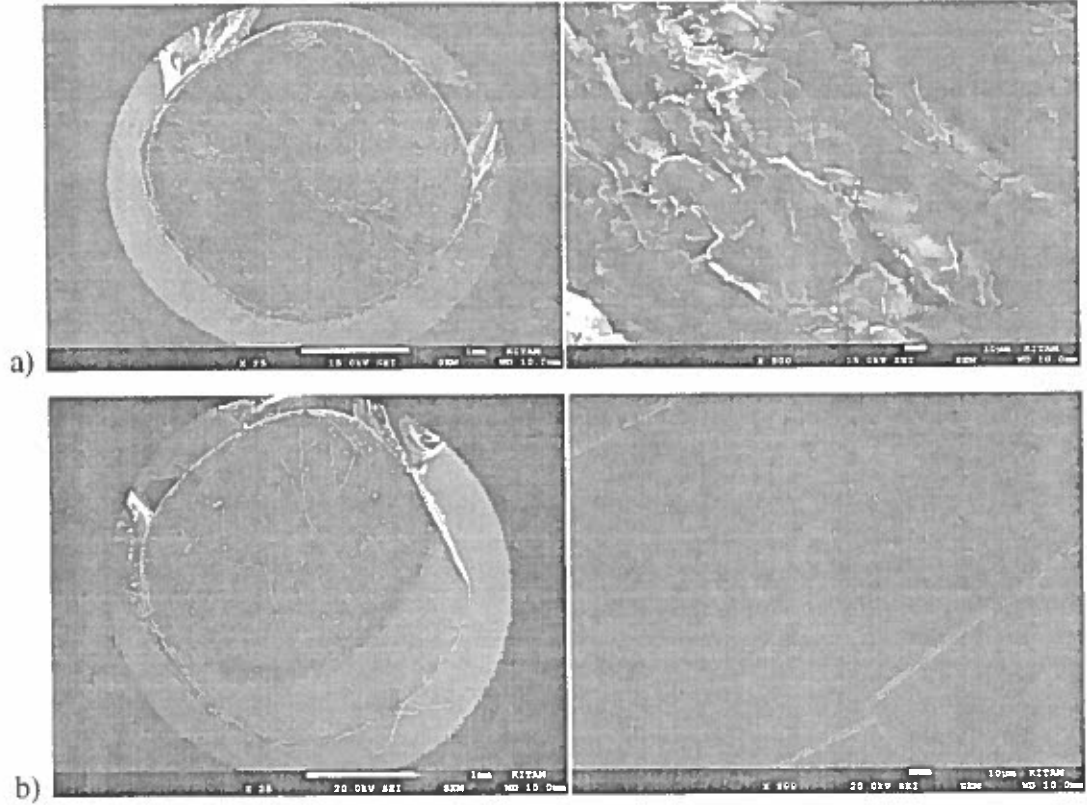
Tablo 5.1 Kaplanmış çelik numunelerin eşdeğer devre elemanı verileri.

Madde	Çelik	Kaplama Potansiyeli (V)	R _ç (ohm)	R _{c1} (ohm)*10 ⁻³	(ϕ)*10 ⁵	n
BE1	16MnCr5	-2,7	99,3	2,81	6,05	0,825
		-2,9	90,8	5,42	8,60	0,713
	18NiCrMo5	-3,0	102,4	13,6	9,80	0,794
		-3,2	104,4	11,0	8,13	0,790
	42CrMo5	-2,6	84,5	14,6	12,9	0,697
		-2,7	70,5	7,98	9,28	0,761
BE2	16MnCr5	-0,9	22,8	33,1	3,32	0,857
		-1,0	39,5	22,2	2,51	0,846
	18NiCrMo5	-2,15	70,8	14,3	11,0	0,696
		-2,3	98,9	38,3	8,01	0,699
	42CrMo5	-1,3	61,0	49,3	2,63	0,824
		-1,45	37,5	22,5	5,60	0,824
B11	16MnCr5	-2,2	45,2	5,70	14,2	0,814
		-3,1	54,1	13,5	2,98	0,811
		-3,4	62,7	11,5	3,70	0,814
	18NiCrMo5	-1,85	37,9	1,34	57,1	0,771
		-3,0	54,5	4,82	11,9	0,779
		-3,2	79,5	4,64	5,99	0,821
	42CrMo5	-1,8	20,8	0,708	65,1	0,795
		-2,9	62,2	15,8	4,38	0,822
		-3,3	59,9	21,3	3,54	0,848

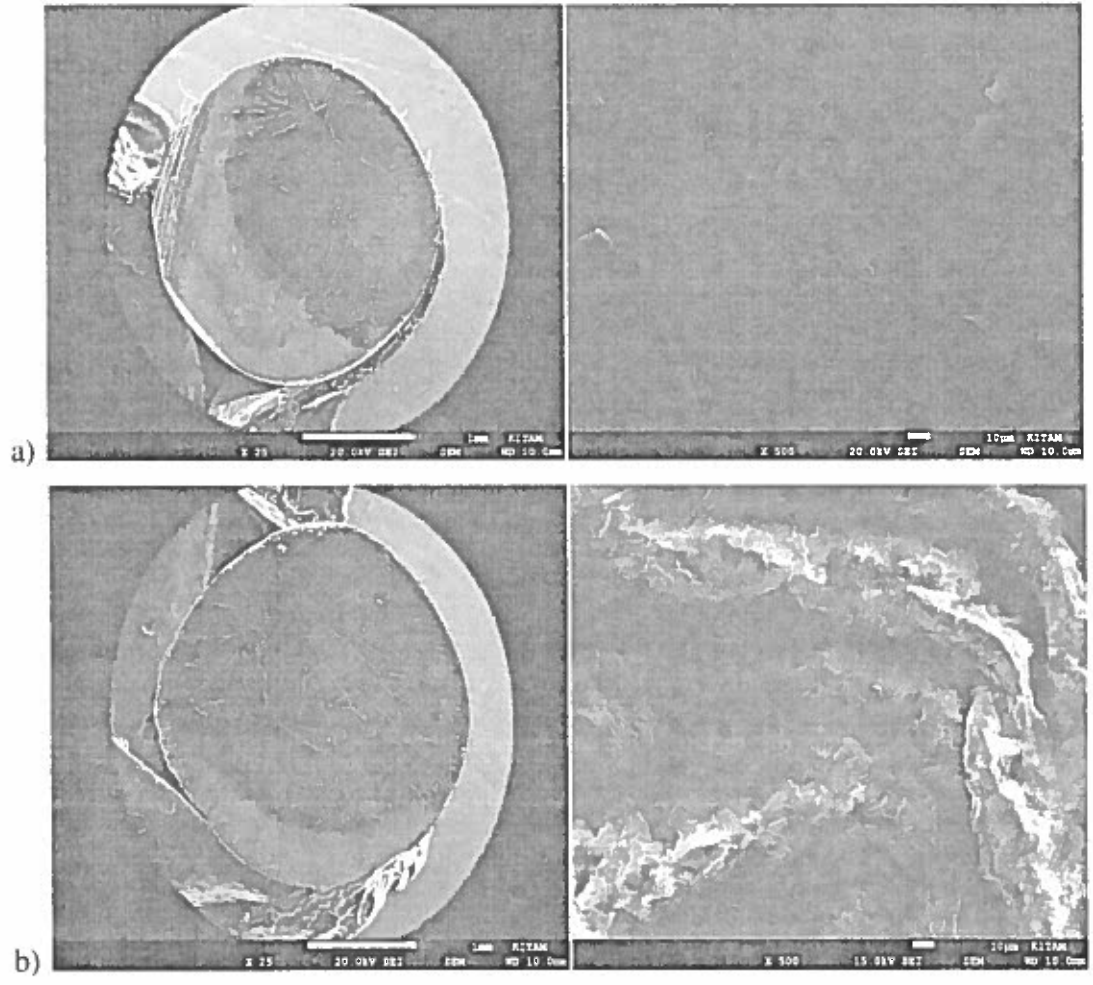
Bİ2	16MnCr5	-1,9	50,2	7,19	17,7	0,888
		-3,1	52,4	12,5	6,27	0,869
		-3,3	87,5	14,1	4,92	0,855
	18NiCrMo5	-1,55	81,6	11,2	3,30	0,812
		-2,9	146,8	14,9	3,90	0,803
		-3,1	52,6	26,6	6,38	0,757
	42CrMo5	-1,85	77,0	10,3	13,1	0,840
		-3,15	67,6	18,6	6,87	0,859
		-3,3	55,1	36,8	12,6	0,774

5.3. SEM Görüntüleri

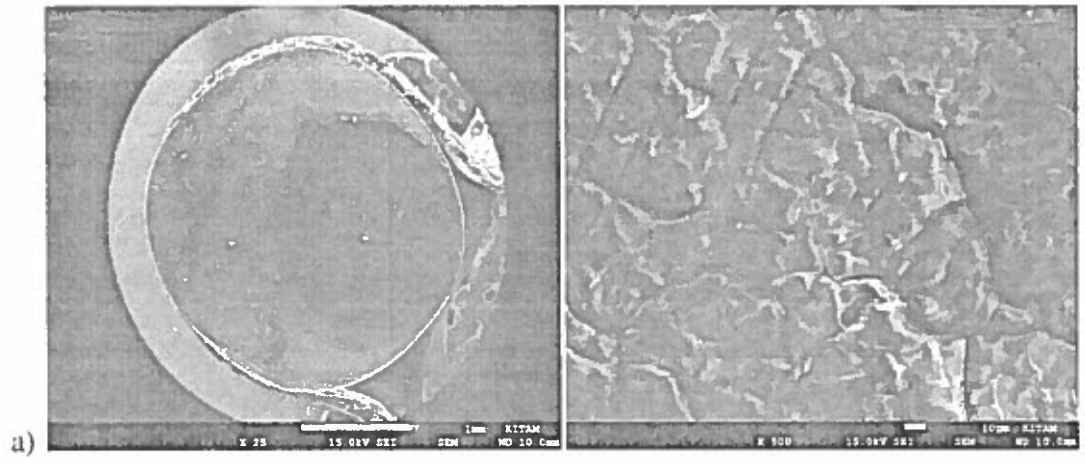
Bor katyonu çöktürülmüş çelik numunelerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 5.19-30'da verilmiştir. Görüntüler çelik elektrodun tüm yüzeyini gösterecek şekilde 25 katlık büyütme oranıyla ve yüzeydeki çökelti yapısını daha yakından incelemek için 500 katlık büyütme ile çekilmiştir.

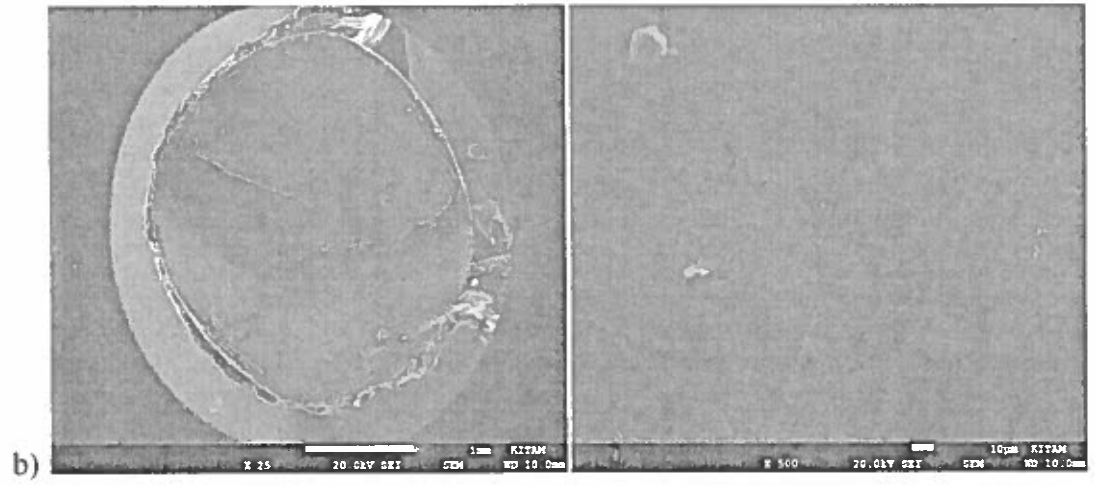


Şekil 5.19 BEI 16MnCr5 a) -2,7V b) -2,9V

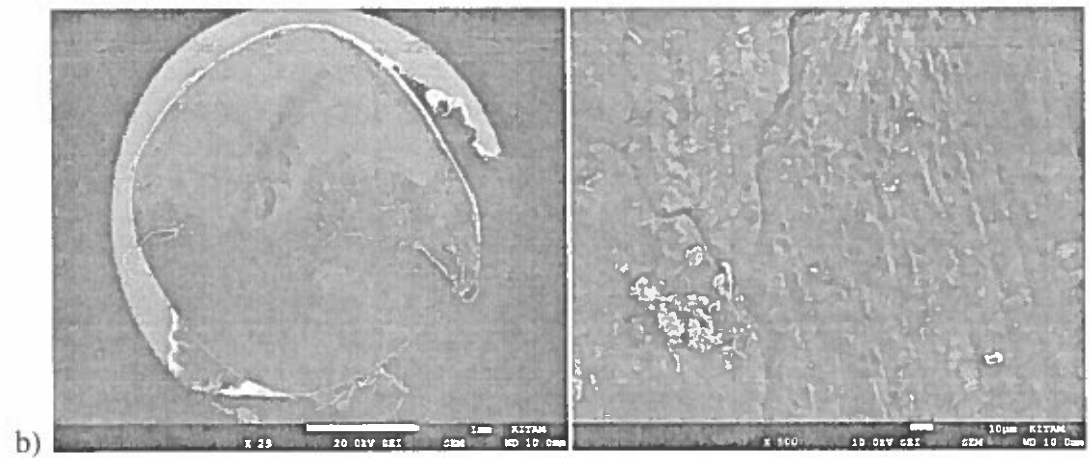
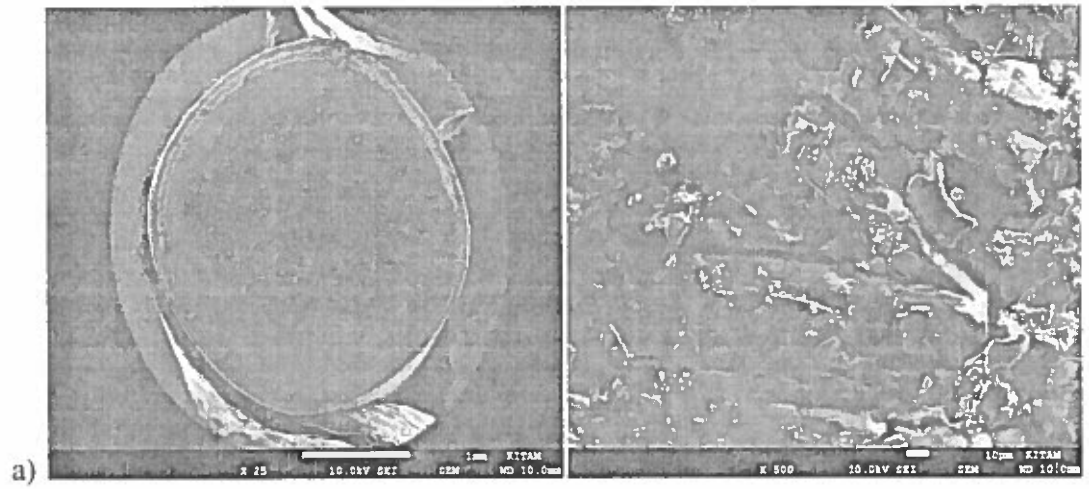


Şekil 5.20 BE1 18NiCrMo5 a) -3,0V b) -3,2V

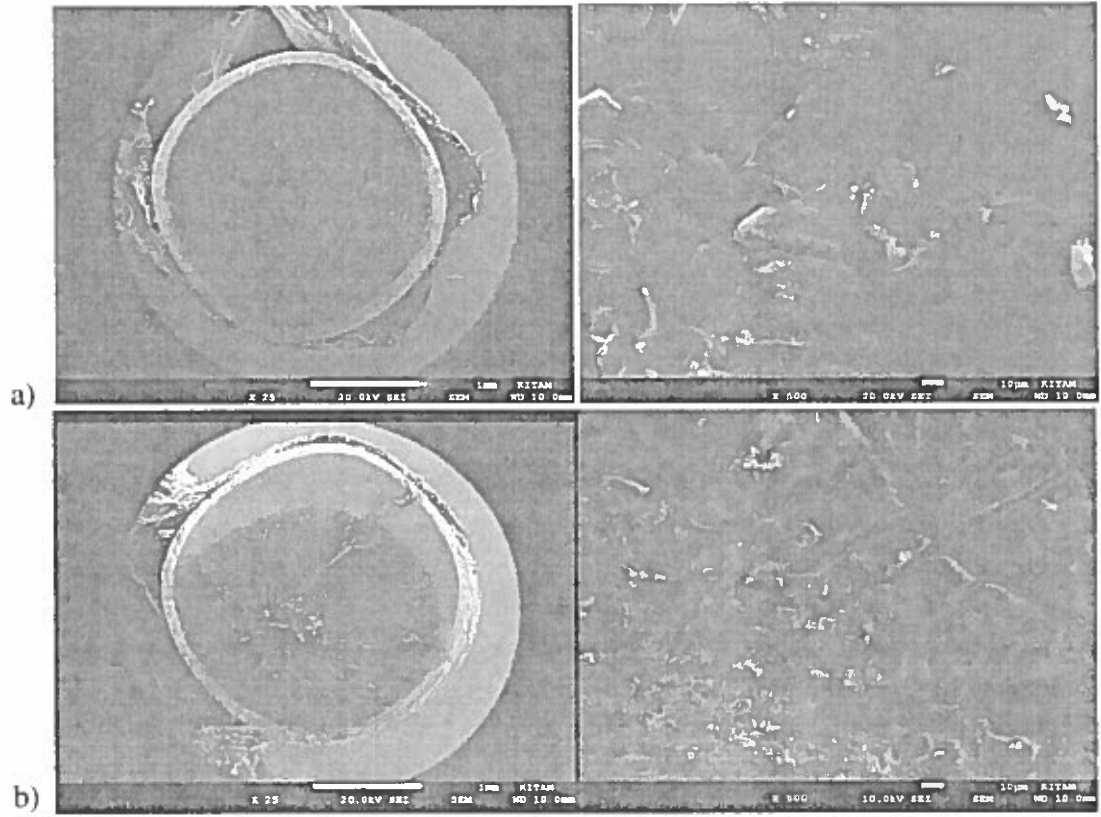




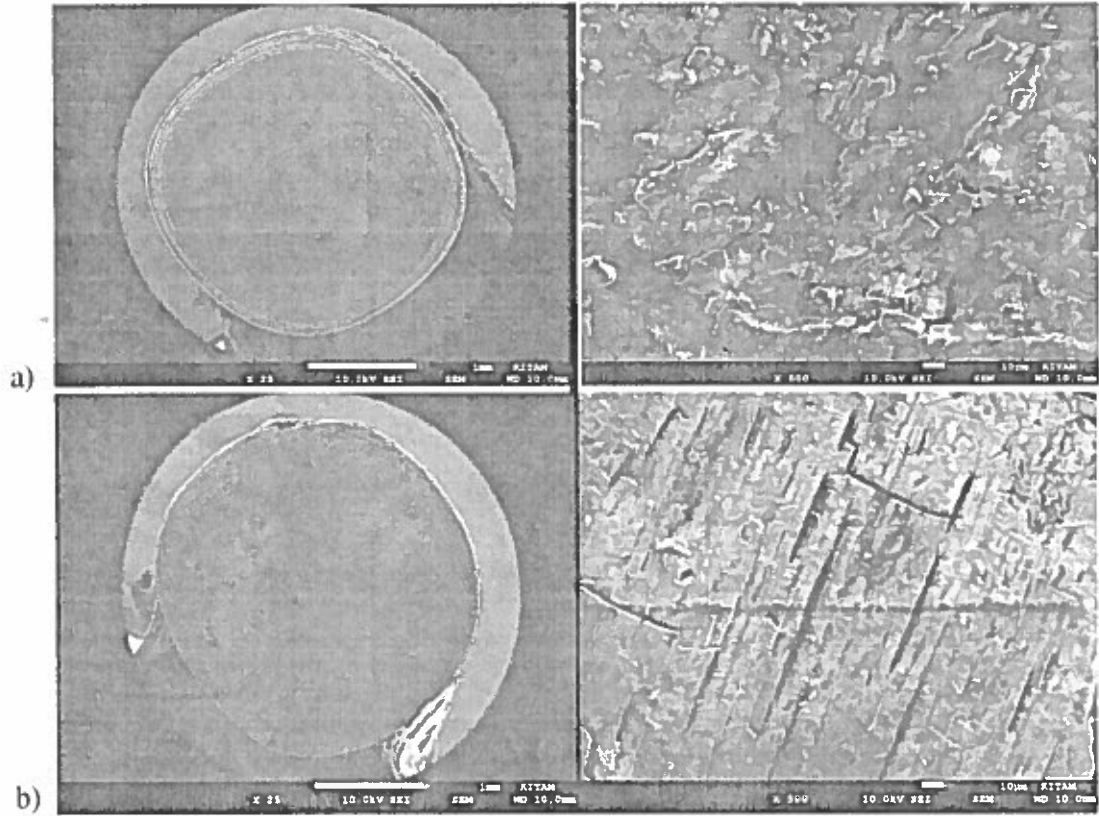
Şekil 5.21 BE1 42CrMo4 a) -2,6V b) -2,7V



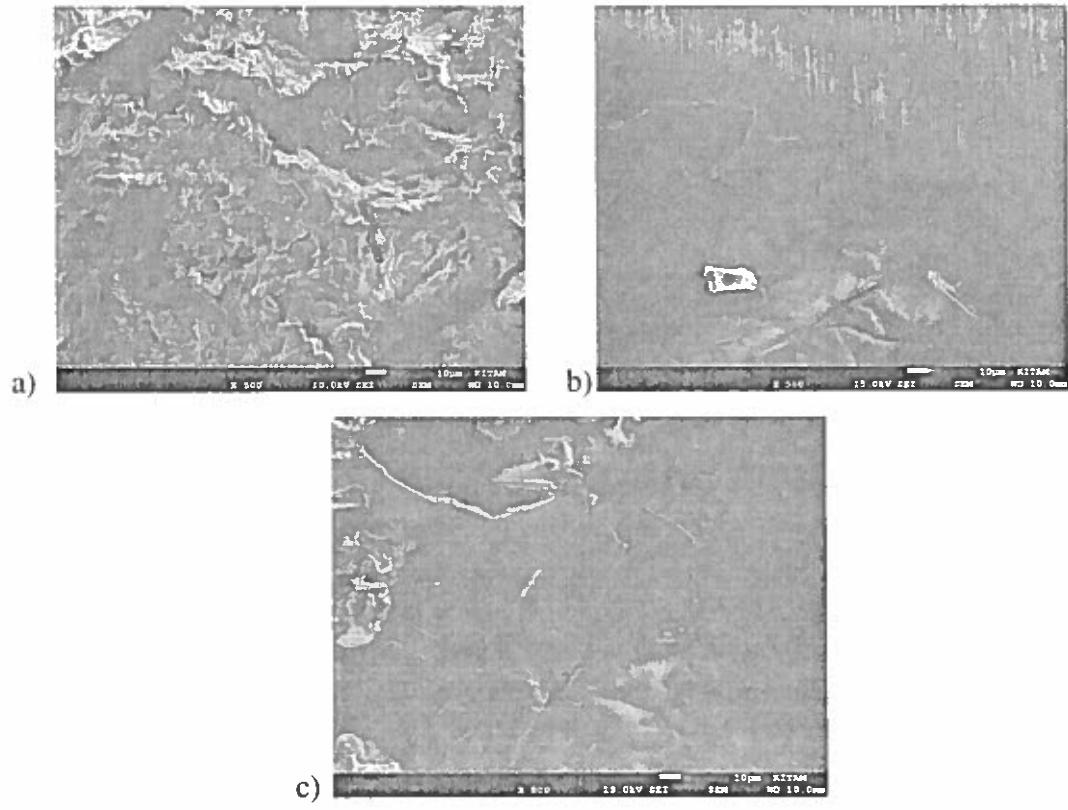
Şekil 5.22 BE2 16MnCr5 a) -0,9V b) -1,0V



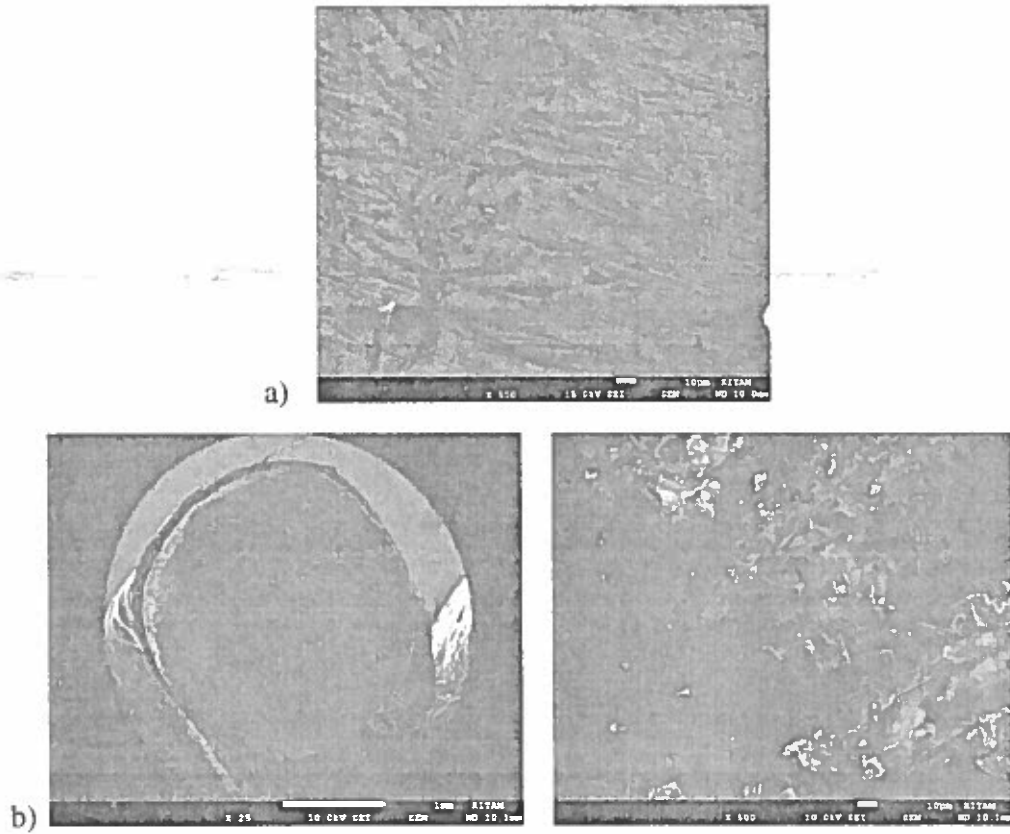
Şekil 5.23 BE2 18NiCrMo5 a) -2,15V b) -2,30V

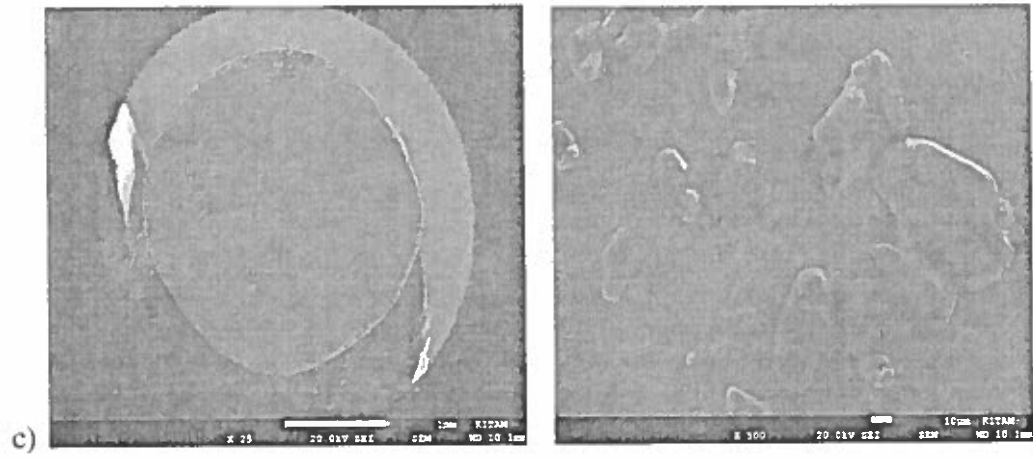


Şekil 5.24 BE2 42CrMo4 a) -1,30V b) -1,45V

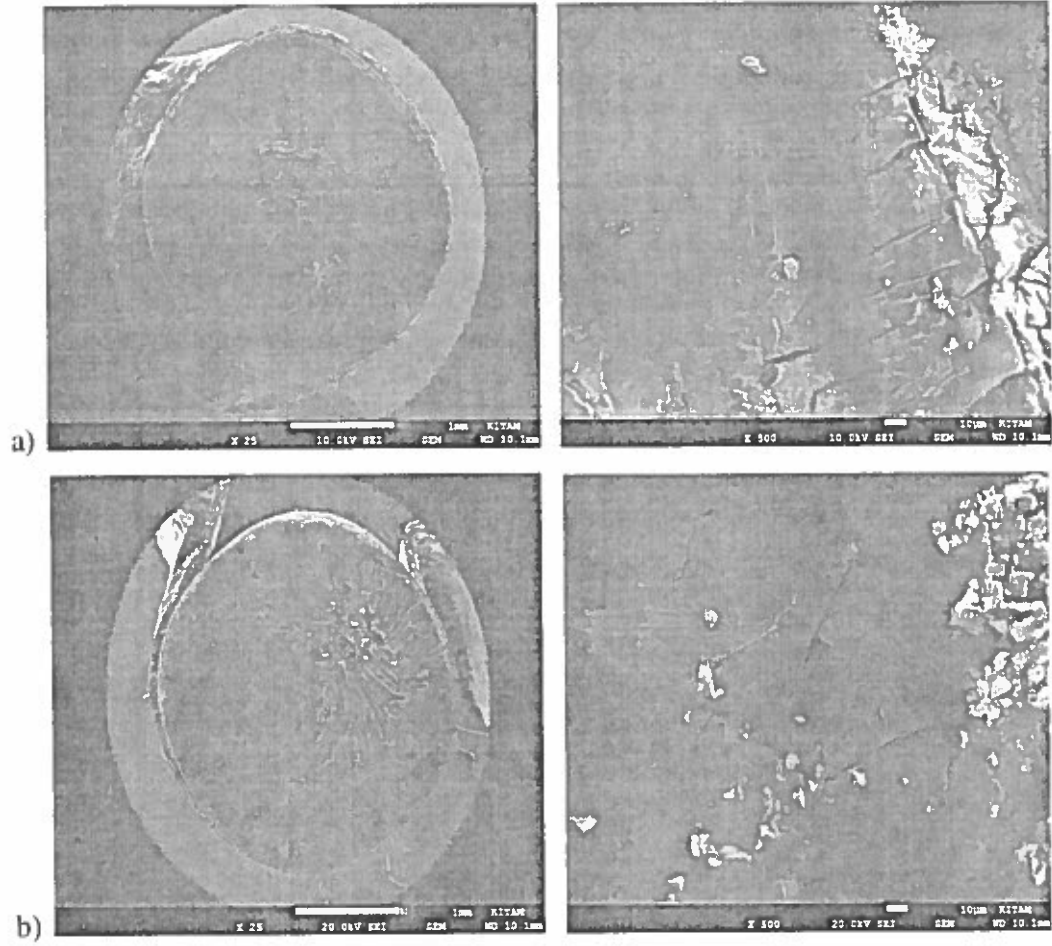


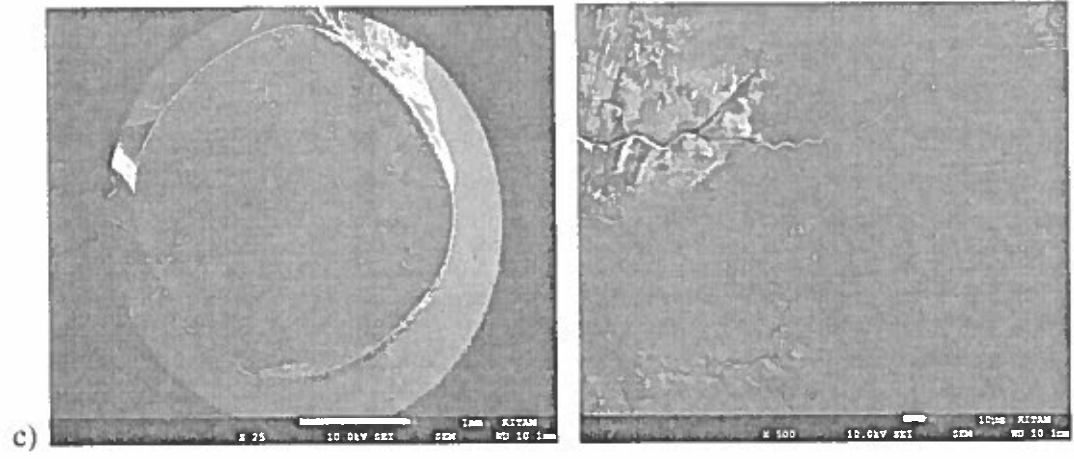
Şekil 5.25 B11 16MnCr5 a) -2,2V b) -3,1V c) -3,4V



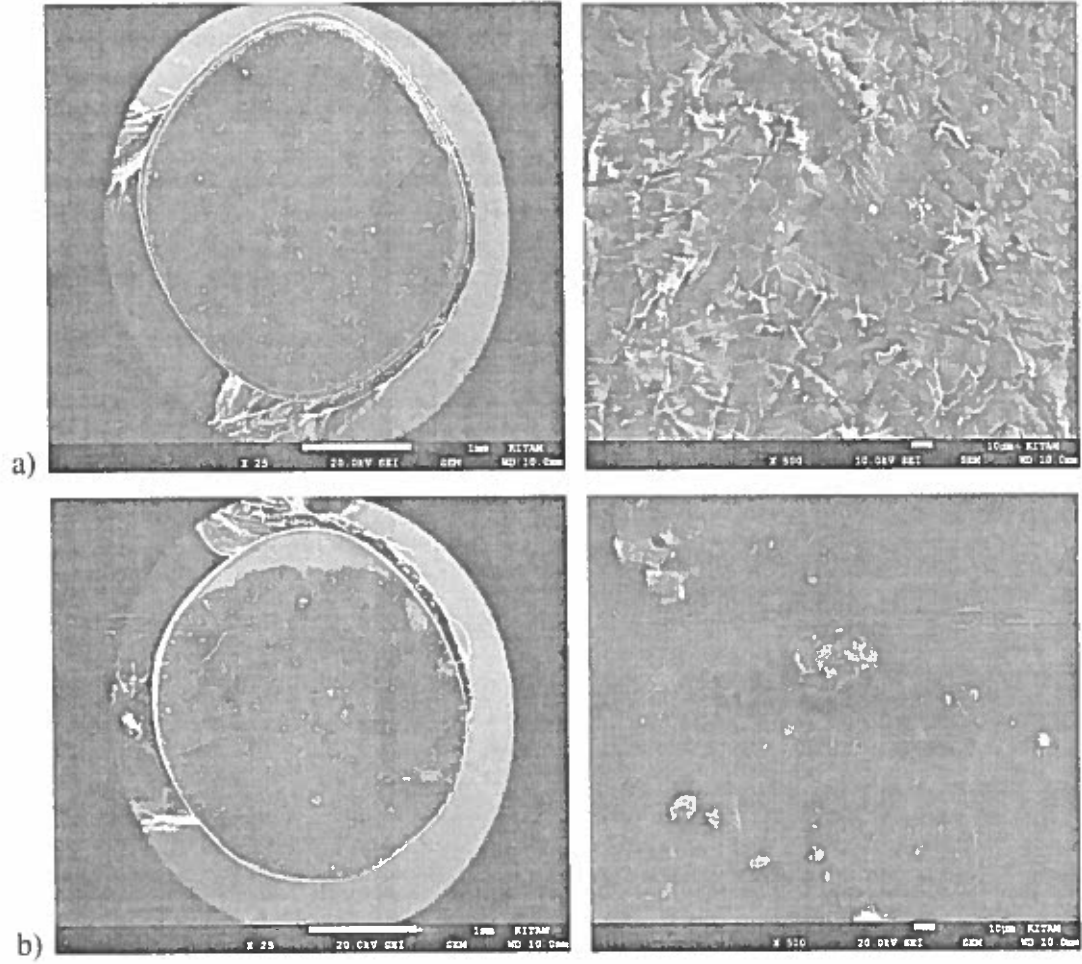


Şekil 5.26 Bİ1 18NiCrMo5 a) -1,85V b) -3,0V c) -3,2V

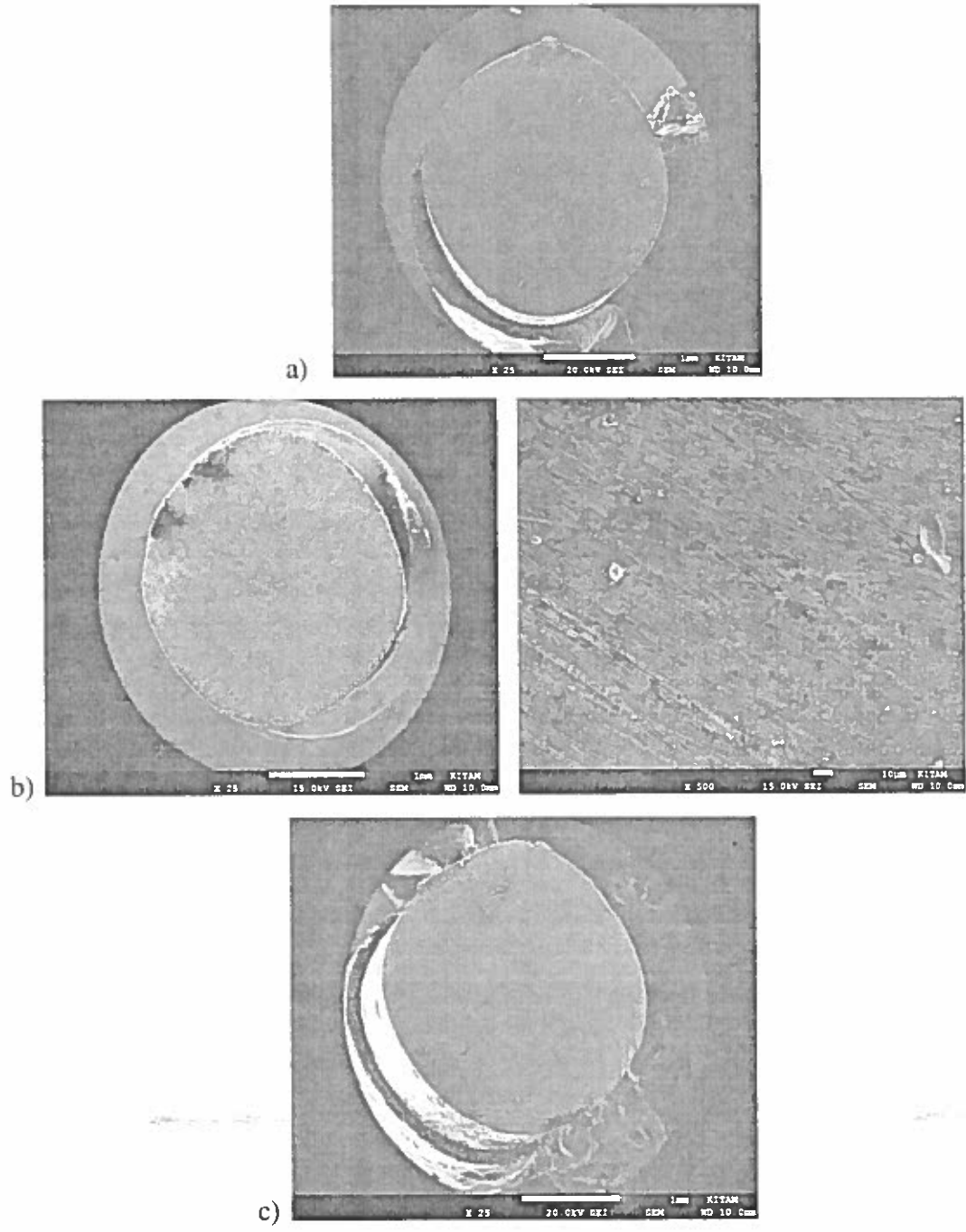




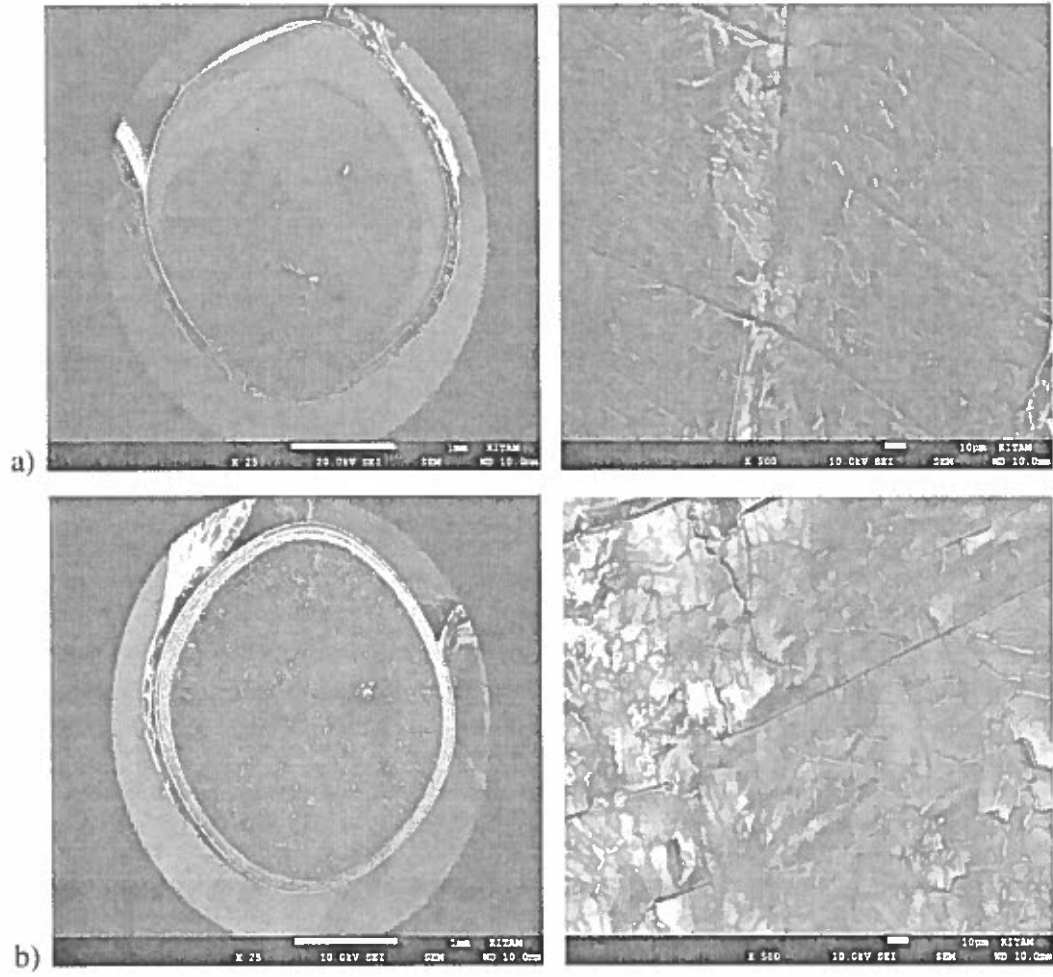
Şekil 5.27 Bİ1 42CrMo4 a) -1,65V b) -2,2V c) -3,15V



Şekil 5.28 Bİ2 16MnCr5 a) -1,9V b) -3,3V

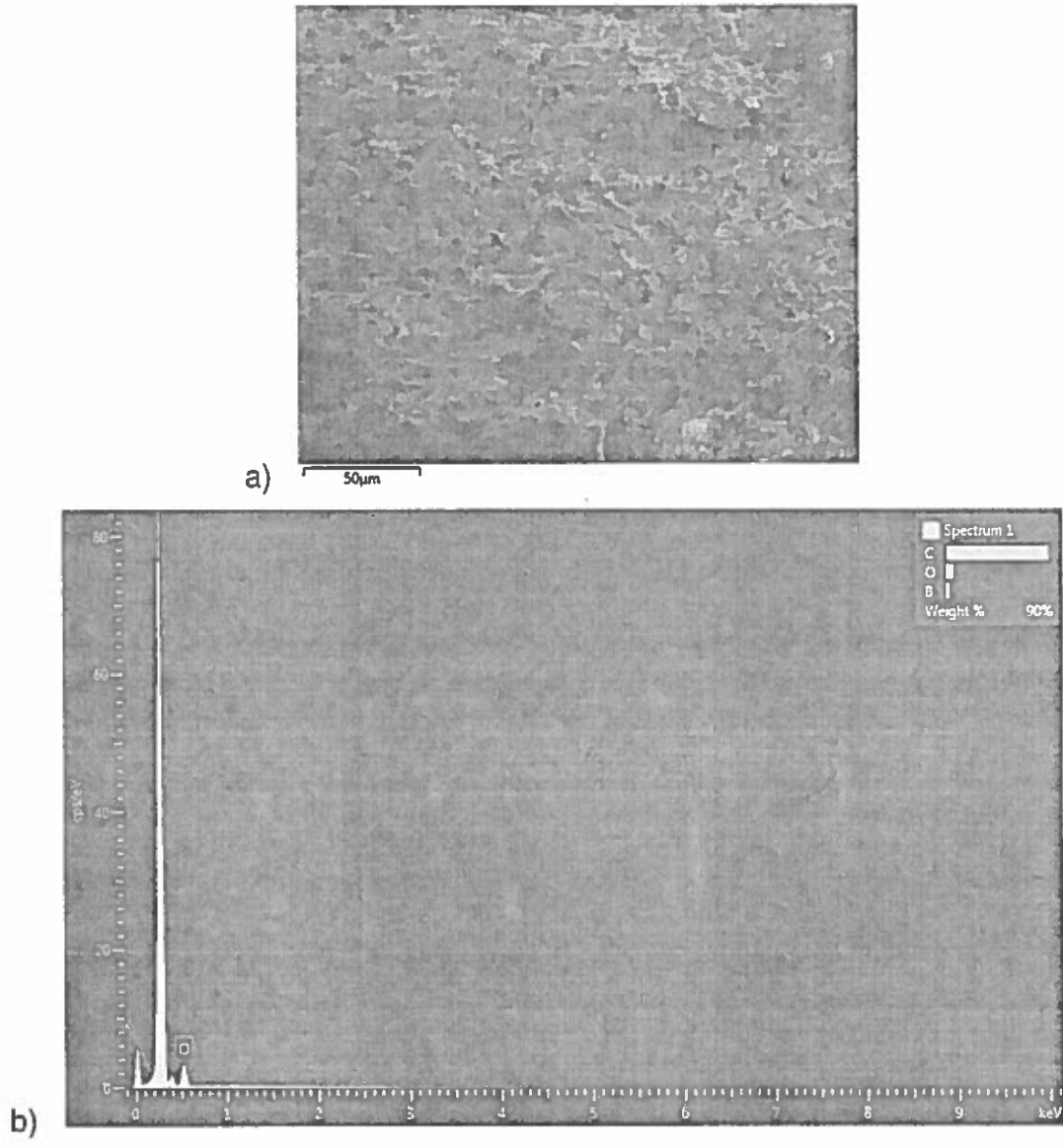


Şekil 5.29 Bl2 18NiCrMo5 a) -1,55V b) -2,9V c) -3,1V



Şekil 5.30 B12 42CrMo4 a) -1,85V b) -3,3V

Elektrokimyasal işlem sonrasında yüzey üzerinde oluşan yapıların homojen yapıda olmadığı aynı elektrot ve aynı madde için bile yüzey üzerinde birbirinden farklı yapılar oluşturabildiği elektron mikroskopi verileriyle belirlenmiştir. Bu kaplamaların tüm yüzeyi kaplanabildiği gibi kısmen kaplanmış yüzeylere de rastlanılmıştır. Yüzeydeki kaplamanın gözenekli, kristal benzeri veya çatlaklı düzlemsel tabakalar oluşturabildiği tespit edilmiştir. Bütün bu faktörlerin empedans analizlerinde eşdeğer devre yapısındaki devre elemanlarının sayısal büyüklüklerini de etkilediği görülmüştür. EDX analizlerine başlamadan önce; Susuz Boraks (B_2O_3) karbon ile kaplanıp analiz edilmiş ve elementel bora ait pikler gözlemlenmiştir (Şekil 5.31 a-b). Cihazın elektrot yüzeyindeki bor varlığını tespit edebileceği görülmüştür (Tablo 5.2).



Şekil 5.31 a) B_2O_3 SEM görüntüsü b) EDX analizi

Tablo 5.2. EDX kör deneme

Element	Çizgi tipi	% Kütle	% Hata
B	K serisi	4,20	0,22
C	K serisi	88,64	0,23
O	K serisi	7,16	0,10
Toplam		1000	

Kaplama işlemine tabi tutulan çelik elektrotların yüzey bileşimleri enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi ile belirlenerek Tablo 5.3’de verilmiştir. Bu veriler yardımıyla bor atomlarının elektrokimyasal çöktürme sonucunda ne ölçüde yüzey üzerindeki katı faza geçtiği belirlenmiştir.

Tablo 5.3 Yüzeylerin EDX ile belirlenen bileşimleri

		E (V)	Fe		B		C		S		F		P		O	
			%kütle	%hata	%kütle	%hata	%kütle	%hata	%kütle	%hata	%kütle	%hata	%kütle	%hata	%kütle	%hata
BE1	16MnCr5	2,7	10,19	0,10	5,42	0,66	56,73	0,43			21,89	0,20	5,08	0,05		
	18NiCrMo5	3,0	20,09	0,15	4,72	0,55	52,22	0,34	0,29	0,01	18,52	0,15	3,45	0,03		
	42CrMo4	2,6	9,04	0,08	6,01	0,59	58,33	0,40	0,37	0,01	20,68	0,17	5,42	0,05		
BE2	16MnCr5	0,9	21,50	0,19	4,27	0,69	47,53	0,40	0,25	0,01	17,59	0,19	3,69	0,04	4,42	0,12
	18NiCrMo5	2,3	3,60	0,05	6,23	0,61	59,12	0,42	0,43	0,01	23,17	0,20	5,38	0,05	1,84	0,08
	42CrMo4	1,15	3,60	0,05	6,23	0,61										
		1,3	22,85	0,17	4,59	0,59	46,71	0,34	0,31	0,01	16,58	0,14	4,05	0,04	4,69	0,09
B11	16MnCr5	2,2	3,06	0,05	5,33	0,58	61,53	0,41			24,87	0,21	5,21	0,05		
		3,1	46,75	0,35	4,15	0,63	36,07	0,30			9,05	0,10	2,14	0,04		
	18NiCrMo5	3,2	43,34	0,26	3,89	0,52	37,44	0,25			10,72	0,10	3,33	0,03		
	42CrMo4	1,8	34,83	0,25	4,59	0,58	44,99	0,32	0,09	0,01	12,78	0,12	2,53	0,03		
		2,9	8,59	0,07	5,12	0,49	56,23	0,32			24,09	0,16	5,61	0,04		
B12	16MnCr5	1,9	21,07	0,17	4,66	0,63	50,53	0,27			18,77	0,16	4,06	0,04		
		3,3	37,99	0,25	4,13	0,56	41,87	0,29			12,13	0,11	2,67	0,03		
	42CrMo4	1,85	17,58	0,17	4,07	0,72	53,12	0,44			22,47	0,2	4,61	0,05		
		3,3	23,44	0,21	5,11	0,72	49,28	0,42			17,3	0,17	4,65	0,05		

6. SONUÇ

Yüzeylerin elektron mikroskobu ile alınan görüntülerindeki çeşitlilik yüzeydeki yapıların çalışma şartlarına bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Ön denemeler sırasında yapılan çöktürme işlemlerinde karşıt elektrot olan Pt sargı elektrodu çalışma elektrodunun yanına konumlandırıldığında çelik elektrodun karşıt elektroda yakın yüzeyinde çökeltilerin oluştuğunu çoğunlukla bu yapıların yüzeyden çözeltiye doğru uzanan kristal benzeri yapılar olduğu görülmüştür (Şekil 5.26). Bu nedenle Pt sargı karşı elektrot çalışma elektrodunun tam altına yüz yüze bakacak şekilde konumlandırıldığında çökeltilerin yüzeye daha yapışık ve düzlemsel olduğu belirlenmiştir. Yüzeylerin büyük çoğunluğunda kaplamanın düzlemsel yapılar olduğu ancak bu düzlemsel yapıların ideal iki boyutlu olmadığı ve bol miktarda çatlak ve kabartılar içerdiği görülmüştür (Şekil 5.23).

Literatürde kaplamalarla ilgili eşdeğer devre simülasyonlarında kullanılan pek çok devre modeli olmasına rağmen sonuçların analizinde 3 elemanlı devre modelinin empedans spektrumlarını fit etmek için yeterli olduğu belirlenmiştir (Tablo 5.1). Elde edilen devre elemanı büyüklüklerinden çözelti direncinin çözeltideki elektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak 200 ohm civarına kadar çıkabildiği görülmüştür. Kaplanmamış çelik numuneleri ile kaplanmış olanların yüzeylerinde gerçekleşen elektron transferleri için göstermiş oldukları yük transfer dirençlerinin kaplı yüzeylerde nispeten daha düşük olduğu görülmüştür. Yüzeyin kapasitif değerini veren sabit -faz elemanının üstel değeri ne kadar 1'e yakın olursa yüzeyin homojenliği o kadar ideale yakındır. Tablo 5.1'deki sabit üstel değerler karşılaştırıldığında kaplanmamış yüzey için bu değer 0,80-0,85 arasında kaplanmış olanların ise 0,75 civarında olduğu görülmektedir. Bu düşüş kaplama nedeniyle yüzey yapısının homojenliğini kaybettiğine işaret etmektedir.

Kaplama tabakalarının karbon, oksijen, kükürt, flor gibi elementler içerdiği EDX verileri tarafından ortaya konulmuştur. Elektrot yüzeyinde oluşan çökeleklerin kimyasal yapısı ile kaplamada kullanılan maddenin kimyasal bileşimi arasında doğrudan orantılı bir değişim tespit edilememiştir. Buna rağmen yapısında kükürt

içermeyen B11 ve B12 bileşiklerinden yapılan çöktürme işleminlerinde yüzey üzerinde kükürt olmadığı halde kükürt içeren BE1 ve BE2 bileşikleriyle elde edilen çökeleklerde kükürt içeriğine rastlanıldığı yönünde kalitatif bir değerlendirme yapılabilmektedir.

EDX map modu ile elementlerin yüzey üzerindeki dağılımlarına bakıldığında oksijen elementinin daha çok çıplak elektrot yüzeylerinde bulunduğu görülmüştür. Oksijen yüzeye elektrokimyasal işlem sırasında geçmiş olabileceği gibi kaplama sonrası yüzeylerin inert atmosfer ortamında SEM ve EDX analizleri yapılınca kadar korunmaya çalışılmışsa da daha sonraki aşamalarda hava ile temas neticesinde yüzeye yerleşmiş olması mümkündür. Elektrodun kaplanmamış kısımlarının oksitlenmeye karşı daha hassas olduğunu düşündürmektedir.

Tezin asıl hedefi olan bor atomlarının düşük sıcaklıkta çelik yüzeyine transferinin sağlanıp-sağlanamadığı hususu en önemli konudur. Kaplanmış çelik elektrotlara ait yüzeylerin kimyasal yapısı enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi ile incelendiğinde elektrokimyasal kaplama sonucu bor atomlarının yüzeydeki varlığı belirlenmiştir. Böylece oda sıcaklığında sıvı fazdan katı yüzeyine bor elementinin elektrokimyasal yol ile taşınabildiği gösterilmiştir. Yüzey kaplamalarında ağırlıkça ortalama olarak % 4-6 aralığında bor katkılандığı tespit edilmiştir (Tablo 5.3).

Daha sonraki çalışmalarda yüzeylerin 300°C ve üzeri sıcaklıklarda oksijensiz ortamda tavlama işlemiyle yüzeydeki amorf yapıyı çökelekleri kristal forma dönüştüreceklerinden X-ışınları toz kırınımı yöntemi ile çalışılabilecektir. Bu çalışma ile hangi kristalik yapıların var olduğu kesin bir şekilde ortaya konulabilecektir. Ayrıca elektrokimyasal kaplama ile tavlama işleminin hangi nihai yapıya yol açtığı görülebilecektir.

KAYNAKLAR

- [1] <http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-elementi> Web adresinden 10.05.2018 tarihinde edinilmiştir.
- [2] <http://www.etimaden.gov.tr/> Web adresinden 11.05.2018 tarihinde edinilmiştir.
- [3] <http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Bor> Web adresinden 13.05.2018 tarihinde edinilmiştir.
- [4] <http://www.boren.gov.tr/tr/bor/kullanim-alanlari> Web adresinden 10.05.2018 tarihinde edinilmiştir.
- [5] <http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-mineralleri> Web adresinden 10.05.2018 tarihinde edinilmiştir.
- [6] <http://www.enerji.gov.tr/File/Sektor-Rapor/BorSektorRaporu2012> Web adresinden 10.05.2018 tarihinde edinilmiştir.
- [7] Kamimura, K., Yoshimura,T., Nagaoka,M.N., Onuma,Y., Makimura,M., Preparation and thermoelectric property of boron thin film, *J.Solid State Chem.*,154, 153-156, (2000).
- [8] Braunschweig, H., Colling, M. 2001. Transition metal complexes of boron-synthesis, structure and reactivity, *Coordination Chemistry Reviews* 223, 1–51.
- [9] Aksu M. L, Uslu İ., Çelikkan H., Bengü E., Sanlı A. E., Daldal S. 2009. TÜBİTAK Projesi: Sanayide Kullanılan Bazı Metal ve Alaşımların Düşük Sıcaklıkta Elektrokimyasal Olarak Bor ve Bor Bileşikleri ile Kaplanması ve Buhar Fazında Elde Edilen Bor Kaplamaları ile Özelliklerinin Karşılaştırılması. Ankara.
- [10] Ryschkewitsch G.E. 1975. in *Boron Hydride Chemistry* (Ed.: E. L. Muetterties)), Academic Press, New York.
- [11] Shitov O. P., Ioffe S. L., Tartakovskii V. A., Novikov S. S. 1970. *Russ.Chem. Rev.*, 39, 905.
- [12] Brauer D. J., Bürger H., Pawelke G., Weuter W., Wilke J., *J. Organomet. 1987. Chem.*, 329, 293.
- [13] Yalpani M., Ester R. K., Boese R., Brett W. A., *Angew. 1990. Chem. Int. Ed.*, He J., 29, 302.

- [14] Davis J. H., Madura J. D. 1996. Tetrahedron Lett. 37, 2729.
- [15] https://tr.wikipedia.org/wiki/lyonik_sıvı Web adresinden 21.05.2018 tarihinde edinilmiştir.
- [16] Wilkes J.S., 2002. A short history of ionic liquids from molten salts to neoteric solvents, *Green Chemistry*, 4, 73-80.
- [17] Atalay, T.S., Kılıçarslan, A., Sarıdere M. N. 2015. Teknik Yazı: İyonik Sıvıların Hidrometalurjik Uygulamaları. Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası, Metalurji Sayı:177
- [18] Sönmez, M. 2009. “Schiff bazı-bor komplekslerinin elektrokimyasal yöntemle metal yüzeylerine bor kaplamada kullanılması” Ankara Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- [19] Wong, S.T., Lee J.F., Chen, J.M., Mou, C.Y.2001. Preparation and characterization of MCM-41 and silica supported nickel boride catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 165, 159–167.
- [20] Kamimura, K., Nagaoka, T., Shinomiya, T., Nakao, M., Onuma, Y., Makimura, M. 1999. *Thin Solid Films*, 343-344 (1-2) 342.
- [21] Çelikyürek, İ., Baksan, B., Gürler, R. *Küresel Grafitle Dökme Demirlerin Borlanması, II. Uluslararası Bor Sempozyumu*, Eylül-2004, Eskişehir-TÜRKİYE s.231, 23-25.
- [22] Matiasovsky, K., Chrenkova-Paucirova,M., Fellner,P., Makyta,M., Electrochemical and thermochemical boriding in molten salts, *Surface and Coating Technology*, 35, 133-149, (1988).
- [23] Kuznetsov S.A., Kuznetsova, S.V., Rebrov, E.V., Mies, M.J.M., de Croon M.H.J.M., Schouten, J.C. 2004. Synthesis of molybdenum borides and molybdenum silicides in molten salts and their oxidation behavior in an air–water mixture, *Surface & Coatings Technology*.
- [24] Özkalafat, P. 2014. “Ergimiş tuz elektrolizinde ortak redüksiyon ile titanyum diborür sentezi ve kaplama parametrelerinin optimizasyonu” İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- [25] Yıldırım, H., Güler S.D., 2006. The production of elemental boron (amorphous and crystalline) in a simple and economical method, World Intellectual Property Organization Patent, No:135350 dated 21.12.2006.

- [26] Devyatkin, S.V. 2000. Chemical and Electrochemical Behavior of Titanium Diboride in Cryolite-Alumina Melt and in Molten Aluminum, *Journal of Solid State Chemistry*, 154, 107- 109.
- [27] Wang, X., U., Mao, D.S., Li, W., Liu, X.H., Kolitsch, A., Muecklich, A., Manova D., Fukarek, W., Moeller W. 2000. Interface engineering for covalently bonded disordered thin films: boron nitride and diamond-like carbon, *Surface and Coatings Technology*, 31, 514-519.
- [28] Kaptay, G., Kuznetsov, S.A. 1999. Electrochemically synthesis of refractory borides from molten salts, *Plasmas and Ions*, 2, 45-56.
- [29] Kartal, G., Eryilmaz, O.L., Krumdick, G., Erdemir, A., Timur, S. 2011. Kinetics of electrochemical boriding of low carbon steel, *Applied Surface Science*, 257, 6928-6934.
- [30] Kuznetsov, S. A., Bukatova, G. A., Gaune-Escard, M. 2003. The electrochemical synthesis of europium boride. *Journal of Mining and Metallurgy*, 39 (1-2) B, 251 - 259.
- [31] Chehroudi B., Talley D., Yang, V. 2010. Encyclopedia of Aerospace Engineering, Wiley, New York.
- [32] Vedejs E., De Vries T. S., Prokofjevs A. 2012. Chem Rev., 112, 4246.
- [33] Fox P.A., Griffin S.T., Reichert M., Salter A., Smith A.B., Tickell M.D., Wicker B.F., Cioffi E.A., Davis J.H., Rogesr R.D., Wierzbicki A. 2005. Exploiting isolobal relationships to create new ionic liquids: novel room-temperature ionic liquids based upon (N-alkylimidazole)(amine)BH₂⁺ “boronium” ions, Chem. Commun., 3679–3681.
- [34] Davis J.H. 2010. Boronium Ion Based Ionic Liquids and Methods of Use Thereof, US7709635.
- [35] Wang K., Zhang Y., Chand D., Parrish D.A., Shreeve J. M. 2012. Boronium-Cation-Based Ionic Liquids as Hypergolic Fluids, Chem. Eur. J., 18, 16931 – 16937.
- [36] Gao H., Joo Y.-H., Twamley B., Zhuo Z., Shreeve J. M. 2009. Angew. Chem., 121, 2830 –2833. Angrew. Chem. Int. Ed., 48, 2792 – 2795.
- [37] He L., Tao G., Parrish D. A., Shreeve J. M. 2010. Chem. Eur. J., 16, 5736 – 5743.

- [38] Joo Y.-H., Gao H., Zhang Y., Shreeve J. M., 2010. *Inorg. Chem.*, 49, 3282 – 3288.
- [39] Schneider S., Hawkins T., Rosander M., Vaghjiani G., Chambreau S., Drake G. 2008. *Energy Fuels*, 22, 2871 – 2872.
- [40] Chambreau S. D., Scheider S., Rosander M., Hawkins T., Gallegos C. J., Pastewait M. F., Vaghjiani G. L., J. 2008. *Phys. Chem. A*, 112, 7816 – 7824.
- [41] Koh, M., Nakajima, T. 1999. Electrochemical behaviors of carbon alloy BCx and of BCx-coated graphite prepared by chemical vapor deposition, *Electrochimica Acta*, 44, 1713-1722.
- [42] Beck, F., Krohn, H., Kaiser, W., Fryda, M., Klages, C.P., Schafer, L. 1998. Boron doped diamond/titanium composite electrodes for electrochemical gas generation from aqueous electrolytes, *Electrochimica Acta* 44, 525-532.
- [43] Koh, M., Nakajima, T. 1999. Electrochemical behaviors of carbon alloy BCx and of BCx-coated graphite prepared by chemical vapor deposition, *Electrochimica Acta* 44, 1713-1722.
- [44] Einaga, Y., Kimb, G.S., Park, S.G., Fujishima, A. 2001. A study of the crystalline growth of highly boron-doped CVD diamond: preparation of graded- morphology diamond thin films, *Diamond and Related Materials* 10, 306-311.
- [45] Wang, X.Z., Wu, Q., Hu, Z., Chen, Y. 2007. Template-directed synthesis of boron nitride nanotube arrays by microwave plasma chemical reaction. *Electrochimica Acta* 52, 2841–2844.
- [46] Chatterjee, A., Wiltshire, R., Holt, K.B., Compton, R.G., Foord, J.S., Marken, F. 2002. Abrasive stripping voltammetry of silver and tin at boron-doped diamond electrodes, *Diamond and Related Materials* 11, 646–650.
- [47] Ferreira. N.G., Mendonc, L.L., Airoidi, V.J.T., Rosolen, J.M. 2003. Electrochemical intercalation of lithium into boron-doped CVD diamond electrodes grown on carbon fiber cloths, *Diamond and Related Materials* 12, 596–600.
- [48] Okino, F., Kawaguchia, Y., Touharaa, H., Momotab, K., Nishitani-Gamoc, M., Andod,T., Sasaki, A., Yoshimotoe, M., Odawara, O. 2004. Preparation

of boron- doped semiconducting diamond films using BF_3 and the electrochemical behavior of the semiconducting diamond electrodes, *Journal of Fluorine Chemistry* 125, 1715–1722.

- [49] Byon, E., Son, M., Lee, K.H., Nam, K.S., Hara, N., Sugimoto, K. 2006. Electrochemical properties of boron–carbon–nitride films formed by magnetron sputtering, *Electrochimica Acta* 51, 2662–2668.
- [50] Almeida, E.C., Diniz, A.V., Trava-Airoldia, V.J., Ferreirab, N.G. 2005. Electrochemical characterization of doped diamond-coated carbon fibers at different boron concentrations, *Thin Solid Films* 485, 241 – 246.
- [51] Suryanarayanan, V. Nakazawa, I., Yoshihara, S., Shirakashi, T. 2006. The influence of electrolyte media on the deposition/dissolution of lead dioxide on boron- doped diamond electrode – A surface morphologic study, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 592, 175–182.
- [52] Juttner, K., Becker, D. 2007. Characterization of boron-doped diamond electrodes by electrochemical impedance spectroscopy, *Journal of Applied Electrochemistry*, 37:27–32.
- [53] Tsierkezos, N.G., Ritter, U., Thaha, Y.N., Krischok, S., Himmerlich, M., Downing, C. 2015. Properties and electrochemical characteristics of boron-doped multi-walled carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters* 639, 217–224.
- [54] Selesovska, R., Stepankova, M., Janikova, L., Novakova, K., Vojs, M., Marton, M., Behul, M. 2016. Surface and electrochemical characterization of boron-doped diamond electrodes prepared under different conditions, *Monatsh Chem.*, 147:1353-1364
- [55] Pleskov, Y.V., Krotova, M. D., Elkin, V.V., Ekimov, E. A. 2016. Electrochemical Behavior of New Electrode Material: Compact of Boron-doped Synthetic Diamond, *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol. 52, No. 1, pp. 1–6.
- [56] Lourencao, B.C., Pinheiro, R.A., Silva, T.A., Corat, E. J., Fatibello-Filho, O. 2017. Porous boron-doped diamond/CNT electrode as electrochemical sensor for flow-injection analysis applications, *Diamond & Related Materials* 74, 182–190.

- [57] Chen, Y.M., Zeng, Z.X., Yang, S.R., Zhang, J.Y. 2009. The tribological performance of BCN films under ionic liquids lubrication, *Diamond & Related Materials* 18, 20–26.
- [58] Veder, J-P.M., Horne, M.D., Rüther, T., Bond, A. M., Rodopoulos, T. 2012. Favourable surface properties of boron-doped diamond electrodes for aluminium electrodeposition from ionic liquids, *Electrochemistry Communications* 18, 85–87.
- [59] Saravanan, K.R., Sathyamoorthi, S., Velayutham, D., Suryanarayanan, V. 2013. Electrodeposition of nickel on boron-doped diamond from an air-stable methyl sulphate anion based ionic liquid, *Electrochimica Acta* 98, 88– 93.
- [60] Murakoshi, K. Kim, J., Shawky, A., Yasuda, S., 2015. Selective Synthesis of Graphitic Carbon and Polyacetylene by Electrochemical Reduction of Halogenated Carbons in Ionic Liquid at Room Temperature, *Electrochimica Acta* 176, 388–393.
- [61] Gao, F., Lewes-Malandrakis, G., Wolfer, M.T., Müller-Sebert, W., Gentile, P., Aradilla, D., Schubert, T., Nebel, C.E. 2015. Diamond-coated silicon wires for supercapacitor applications in ionic liquids, *Diamond & Related Materials* 51, 1–6.
- [62] Mais, L., Mascia, M., Vacca, A., Palmas, S., Delogu, F. 2015. Electrochemical deposition of Cu and Ta from pyrrolidinium based ionic liquid, *J Appl Electrochem*, 45:735.
- [63] Wang, J. 2000. “Analytical Electrochemistry 2nd ed.”, *Wiley-VCH*, New York, 29.
- [64] Bard, A.J., Faulkner, L.R. 2001. “Electrochemical methods, fundamentals and applications, 2nd ed.”, *Wiley-VCH*, New York, 241.
- [65] Nicholson, R.S. 1964. Networked Digital Library of Theses & Dissertations Thesis (Ph. D.) University of Wisconsin.
- [66] Nicholson, H. 1965. *Proceedings of the Institution of Electrical Engineers*, 112, p1985-1987, 3p.

- [67] Anson, F.C., Christie, J.H, Osteryoung, R.A. 1967. "A study of the adsorption of cadmium(II) on mercury from thiocyanate solutions by double potential-step chronocoulometry", *J. Electroanalytical Chemistry*, 13: 343-353.
- [68] Wang, J. 2006. *Analytical Electrochemistry*. John Wiley&Sons Inc., 3.rd edition, p. 58-60, New Jersey.
- [69] http://www.gamry.com/App_Notes/EIS_Primer/EIS_Primer.htm Web adresinden 23.05. 2018 tarihinde edinilmiştir.
- [70] Güneşdoğdu, İ. M. 2007. "Magnezyum alaşımı AZ63' ün pH 7' deki korozyon davranışının elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemiyle araştırılması" Eskişehir Osman Gazi Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.

ÖZGEÇMİŞ

Özgür ERKAN 1989 yılında Giresun'da doğdu. İlk ve orta eğitimini Kanuni İlköğretim Okulu'nda tamamladı. 2007 yılında Giresun Atatürk Lisesi (Y.D.A)'nden mezun oldu. 2008 yılında başladığı Mustafa Kemal Üniversitesi Fen - Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü 2012 yılında bitirdi. Mezuniyetinin hemen ardından İzmir'de özel sektörde bir gıda firmasında kimyager olarak çalıştı. 2013 yılında Giresun Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı.

