

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ELEKTROLİZ İLE GENİŞLETİLEBİLİR GRAFİT / NİKEL-KOBALT
FOSFİT KAPLAMA PARAMETRELERİNİN OPTİMİZE EDİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hilal ATASOY CAN

TEMMUZ 2025

TRABZON



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ELEKTROLİZ İLE GENİŞLETİLEBİLİR GRAFİT / NİKEL-KOBALT
FOSFİT KAPLAMA PARAMETRELERİNİN OPTİMİZE EDİLMESİ**

Hilal ATASOY CAN

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"METALURJİ VE MALZEME YÜKSEK MÜHENDİSİ "
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 05/ 06 / 2025

Tezin Savunma Tarihi : 04 / 07 / 2025

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Fatih ERDEMİR

Trabzon 2025

ÖNSÖZ

“Elektroliz ile Genişletilebilir Grafit / Nikel-Kobalt Fosfit Kaplama Parametrelerinin Optimize Edilmesi” isimli bu tez Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Programı’nda hazırlanmıştır.

Çalışmanın temel amacı, genişletilebilir grafit ve nikel-kobalt fosfit kaplamaların elektroliz yöntemiyle sentezlenmesi ve kaplama parametrelerinin optimizasyonu yoluyla malzeme özelliklerini geliştirerek, özellikle katalitik ve enerji depolama uygulamaları için potansiyel bir malzeme ortaya koymaktır. Bu süreç hem teorik hem de deneysel açıdan yoğun bir çaba gerektirmiş ve bana malzeme bilimi alanında derinlemesine bir bakış açısı kazandırmıştır.

Tez çalışmam boyunca, bana rehberlik eden, bilgi ve deneyimlerini paylaşarak çalışmamı yönlendiren değerli danışmanım Doç. Dr. Fatih Erdemir’e en içten teşekkürlerimi sunarım. Deneysel süreçlerde bana destek olan Karadeniz Teknik Üniversitesi yönetimine ve çalışanlarına minnettarım. Ayrıca, ETİ Alüminyum firmasında laboratuvar çalışmalarında bana yardımcı olan değerli çalışma arkadaşlarıma, sevgili müdürlerim Serkan Ertuğral ve Meral Baygül’e ve tüm laboratuvar çalışanlarına teşekkür ederim. Bu süreçte her koşulda yanımda olan, bana sevgi ve destekle güç veren aileme ve hayat arkadaşım Muhammed Ali Can’a sevgilerimi sunarak teşekkür ederim.

Son olarak, bu tezin her aşamasında emeği geçen herkese şükranlarımı sunar, çalışmamın bilimsel literatüre ve gelecekteki araştırmalara katkı sağlamasını temenni ederim.

Hilal ATASOY CAN

Trabzon 2025

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Elektroliz ile Genişletilebilir Grafit / Nikel-Kobalt Fosfit Kaplama Parametrelerinin Optimize Edilmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Fatih Erdemir’in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. Ayrıca, metnin dil düzeltilmesi ve üslup iyileştirmeleri için yapay zekâ tabanlı araçların sınırlı bir şekilde kullanıldığını, ancak çalışmanın ana içeriğinin ve deneysel verilerin tamamen tarafımda üretildiğini bildiririm. 04/07/2025

Hilal ATASOY CAN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	iii
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
TABLolar DİZİNİ.....	x
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Genel Kaplama Teknolojileri	2
1.2. Elektroliz ile Kaplamanın Temel Prensibi	4
1.3. Elektroliz ile Kaplamanın Avantajları ve Dezavantajları.....	5
1.4. Kaplama Parametrelerinin Etkisi.....	8
1.5. Kristalinite Etkisi.....	9
1.6. Grafit ve Karbon Bazlı Malzemeler	10
1.7. Genişletilebilir Grafit ve Uygulamaları.....	12
1.8. NiCoP Genel Özellikleri	14
2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI.....	17
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	22
3.1. Deney Malzemesi	23
3.2. Elektrolitik Kaplama	23
3.3. Cevap Yüzey Metodu.....	24
3.4. XRD Analizi.....	25
3.5. BET Analizi.....	26
3.6. Mikrosertlik Analizi	28
3.7. SEM Analizi	29
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	31
4.1. Kaplama Parametrelerinin Kristalinite Üzerindeki Etkisi.....	31
4.2. Normal Olasılık Grafiği.....	35
4.3. XRD Analizi.....	38
4.4. BET Analizi.....	41
4.5. Sem Analizi	44

4.6. Mikrosertlik Analizi	46
4.7. Tahminler ile Gözlemler Arasındaki Karşılaştırma Grafiği.....	49
4.8. Kalanların Frekans Histogramı	51
4.9. Yüzey Eğrisi Grafikleri Analizi	54
4.10. Kristalinite İçin Kontur Grafikleri.....	58
4.10.1. ANOVA Sonuçları.....	62
4.10.2. Yanıt Optimizasyonu ve Sonuçların Değerlendirilmesi	63
4.10.3. Genel Değerlendirme	67
5. SONUÇLAR.....	69
6. ÖNERİLER.....	72
7. KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

ELEKTROLİZ İLE GENİŞLETİLEBİLİR GRAFİT / NİKEL-KOBALT FOSFİT KAPLAMA PARAMETRELERİNİN OPTİMİZE EDİLMESİ

Hilal ATASOY CAN

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Fatih ERDEMİR
2025, 76 Sayfa

Bu tez, elektroliz yöntemiyle genişletilebilir grafit üzerine nikel-kobalt fosfit kaplamaların üretimini ve parametre optimizasyonunu inceler. Elektroliz, kaplama kalınlığı ve bileşimini hassas kontrol imkânı sunduğu için seçilmiştir. Akım yoğunluğu, karıştırma hızı ve kaplama süresi, kaplama kalitesi, yüzey morfolojisi ve elektrokimyasal performans açısından değerlendirilmiştir. Deneyler, düşük akım yoğunluğu ($0,5 \text{ mA/cm}^2$) ve kısa süre (15 dakika) ile kristaliniteyi %86,9'a çıkararak homojen kristal yapılar oluşturduğunu göstermiştir. Yüksek akım yoğunluğu ($1,59 \text{ mA/cm}^2$) ve uzun süre (105 dakika) ise kristaliniteyi %3,9'a düşürerek amorf yapılar oluşturmuştur. Elektrolit konsantrasyonu, iyon hareketliliğini destekleyerek kristal oluşumunu optimize eder. XRD analizleri, düşük akım yoğunluğunda belirgin faz yapılarını, BET analizleri ise yüksek kristaliniteli kaplamaların geniş yüzey alanı ve düzenli gözenek yapısını ortaya koymuştur. SEM ve mikrosertlik analizleri, optimize kaplamaların yüksek performans sunduğunu doğrulamıştır. Bulgular, düşük akım ve kısa süre kombinasyonlarının elektrokimyasal kaplamalarda yüksek kristalinite ve mekanik dayanım için kritik olduğunu vurgular.

Anahtar Kelimeler: Elektroliz, Genişletilebilir Grafit, Nikel-Kobalt Fosfit Kaplama, Kristalinite, Yüzey Morfolojisi

Master's Thesis

SUMMARY

Optimization of Electrolytic Expandable Graphite / Nickel-Cobalt Phosphite Coating

Parameters

Hilal ATASOY CAN

Karadeniz Technical University

Graduate School of Sciences

Metallurgical and Materials Engineering Graduate Program

Supervisor: Doç. Dr. Fatih ERDEMİR

2025, 76 Pages

This thesis investigates the production of nickel-cobalt phosphide coatings on expandable graphite using the electrolysis method and the optimization of coating parameters. Electrolysis was chosen due to its ability to precisely control coating thickness and composition. Current density, stirring rate, and coating duration were evaluated for their effects on coating quality, surface morphology, and electrochemical performance. Experiments showed that low current density (0.5 mA/cm^2) and short duration (15 minutes) increased crystallinity to 86.9%, forming homogeneous crystal structures. High current density (1.59 mA/cm^2) and long duration (105 minutes) reduced crystallinity to 3.9%, resulting in amorphous structures. Electrolyte concentration supports ion mobility, optimizing crystal formation. XRD analyses revealed distinct phase structures at low current density, while BET analyses indicated that high-crystallinity coatings offer a wide surface area and regular pore structure. SEM and microhardness analyses confirmed the high performance of optimized coatings. Findings highlight that low current and short duration combinations are critical for achieving high crystallinity and mechanical strength in electrochemical coatings.

Keywords: Electrolysis, Expandable Graphite, Nickel-Cobalt Phosphide Coating, Crystallinity, Surface Morphology

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Hazırlanan numuneler	24
Şekil 2. XRD cihazı	26
Şekil 3. BET cihazı.....	27
Şekil 4. EmcoTest mikrosertlik cihazı.....	28
Şekil 5. SEM cihazı	30
Şekil 6. Standartlaştırılmış Etkilerin Pareto Grafiği.....	33
Şekil 7. Normal olasılık grafiği	35
Şekil 8. 20 açısına göre yoğunluk değişimi.....	39
Şekil 9. 4 adet numunenin P/Po'ya karşı adsorbiyon hacimlerini (STP) gösteren izoterm grafiği.	42
Şekil 10. Numune 3'ün SEM görüntüleri.....	44
Şekil 11. Numune 3'ün EDX spektrumu.....	45
Şekil 12. Numune 3'ün EDX spektrumu II	46
Şekil 13. Kaplama parametrelerine göre mikrosertlik.....	48
Şekil 14. Tahmin edilen değerlere karşı artıklar grafiği.....	49
Şekil 15. Hata terimlerinin histogramı	51
Şekil 16. Hata terimlerinin kümülatif olasılık grafiği.....	53
Şekil 17. Akım yoğunluğu ve süre etkisinin yüzey eğrisi grafiği	54
Şekil 18. Kaplama süresi ve elektrolit konsantrasyonunun yüzey eğrisi grafiği.....	55
Şekil 19. Akım yoğunluğu ve elektrolit konsantrasyonu yüzey eğrisi grafiği	56
Şekil 20. Akım yoğunluğu ve süre için kontur grafiği	59
Şekil 21. Kaplama süresi ve elektrolit konsantrasyonu için kontur grafiği.....	60
Şekil 22. Akım yoğunluğu ve elektrolit konsantrasyonu için kontur grafiği	61
Şekil 23. Minimum kristalinite için optimum parametreler ve yanıt yüzeyi eğrileri	65
Şekil 24. Maksimum kristalinite için optimum parametreler ve yanıt yüzeyi eğrileri	67

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Kaplama parametrelerine göre kristalinite oranları.....	31
Tablo 2. Regresyon katsayıları ve anlamlılık testleri	36
Tablo 3. Farklı kaplama parametrelerinde Ni-Co-P kaplamaların mikrosertlik değerleri.....	47
Tablo 4. Varyans analizi sonuçları	62
Tablo 5. Minimum kristalinite için optimizasyon sonuçları	64
Tablo 6. Maksimum kristalinite için optimizasyon sonuçları	66



SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Akım (A, amper)
Adj MS	: Düzeltilmiş Kareler Ortalaması (Adjusted Mean Squares, ANOVA'da)
Adj SS	: Düzeltilmiş Kareler Toplamı (Adjusted Sum of Squares, ANOVA'da)
ANOVA	: Varyans Analizi (Analysis of Variance)
at. %	: Atomik Yüzde
BET	: Brunauer-Emmett-Teller Yüzey Alanı Analizi
C	: Kaplama Süresi (saniye)
C/NiZn	: Karbon/Nikel-Çinko (elektrot bileşimi)
C8	: Kristalinite (% kristalinite)
CNT	: Karbon Nanotüpler (Carbon Nanotubes)
Co	: Kobalt
CV	: Siklik Voltametri (Cyclic Voltammetry, metin dolaylı olarak ima ediyor)
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapor Deposition)
d ²	: Kaplama Kalınlığı (µm)
DC	: Doğru Akım (Direct Current)
DF	: Serbestlik Derecesi (Degrees of Freedom, ANOVA'da)
DMFC	: Doğrudan Metanollü Yakıt Hücresi (Direct Methanol Fuel Cell)
E	: Enerji (J, joule)
EDX	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)
F	: F-Değeri (ANOVA'da istatistiksel test değeri)
GNP	: Grafen Nanoplateletler (Graphene Nanoplatelets)
HV	: Vickers Sertlik Birimi (Vickers Hardness)
I	: Akım (A, amper)
J	: Akım Yoğunluğu (A/cm ²)
LIB	: Lityum-İyon Batarya (Lithium-Ion Battery)
M	: Molarite (mol/L, elektrolit konsantrasyonu için)
Ni	: Nikel
NiCoP	: Nikel-Kobalt-Fosfit (Nickel-Cobalt-Phosphite)
P	: Fosfor
pH	: Hidrojen İyon Derişimi

PC	: Pulse Akım (Pulse Current)
PRC	: Pulse-Reverse Akım (Pulse-Reverse Current)
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme (Physical Vapor Deposition)
R	: Direnç (Ω , ohm)
Rpm	: Devir/Dakika (Revolutions per Minute)
RSM	: Yüzey Cevap Metodu (Response Surface Methodology)
S/cm	: Saniye/Santimetre (iletkenlik birimi, grafit için)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)
TMC	: Geçiş Metal Bileşikleri (Transition Metal Compounds)
V	: Gerilim (V, volt)
Wt. %	: Ağırlıkça Yüzde
XRD	: X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction)

1. GİRİŞ

Kaplama teknolojileri, malzemelerin yüzeyine koruyucu veya işlevsel tabakalar uygulayarak korozyon direncini, aşınma dayanımını ve fonksiyonel özelliklerini iyileştirmeyi amaçlayan yöntemleri kapsar (Cotell et al., 1994). Bu teknolojiler, yüzeyin çevresel etkilere karşı korunmasını, sürtünme özelliklerinin kontrol edilmesini, elektronik özellikler kazandırılmasını veya estetik görünüm sağlanmasını hedefler. Kaplama yöntemleri arasında elektrolitik kaplama, akımsız kaplama, fiziksel buhar biriktirme ve termal püskürtme gibi teknikler bulunur (Cotell et al., 1994).

Elektrolitik kaplama, elektrik akımı kullanılarak metal iyonlarının bir yüzey üzerinde çöktürülmesi işlemine dayanır ve ekonomikliğı, kontrol edilebilirliğı ve geniş uygulama yelpazesıyla endüstride öne çıkar. Bu yöntemde, kaplama kalitesi akım yoğunluğu, banyo sıcaklığı, elektrolit bileşimi, pH ve işlem süresi gibi parametrelerden doğrudan etkilenir (Cotell et al., 1994). Elektrolitik kaplama, nikel ve kobalt gibi metallerin yüzeylere uygulanmasında yaygın olarak kullanılır ve korozyon direnci, sertlik ve mekanik dayanım gibi özellikler kazandırır. Proses, elektrolit banyosunda çözünmüş metal iyonlarının katot yüzeyinde indirgenmesiyle kaplama oluşumunu sağlar. Anodik temizleme, yüzeydeki kirlerin oksijen gazı kabarcıklarıyla kaldırılmasını sağlarken, katodik temizleme hidrojen gazı üretimini içerir, böylece yüzey kaplamaya hazır hale getirilir (Cotell et al., 1994).

Kompozit kaplamalar, farklı malzemelerin birleştirilmesiyle yenilikçi özellikler sunar ve kaplama teknolojilerinde giderek daha fazla önem kazanmaktadır. Grafit bazlı malzemeler, kimyasal kararlılık, termal genleşme ve elektriksel iletkenlik gibi özellikleriyle kaplamalarda kullanılabilir ve enerji depolama, koruyucu kaplamalar veya elektronik uygulamalarda potansiyel gösterir (Cotell et al., 1994). Elektrolitik kaplama prosesinde, kompozit kaplamaların üretimi, elektrolit bileşiminin ve işlem parametrelerinin dikkatli bir şekilde optimize edilmesini gerektirir. Örneğin, kaplama banyosundaki iyon konsantrasyonu ve akım yoğunluğu, kaplamanın homojenliğı, yapışması ve yüzey morfolojisi üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir (Cotell et al., 1994).

Bu tez çalışmasında, elektroliz yöntemiyle genişletilebilir grafit ve nikel-kobalt fosfit esaslı kompozit kaplamaların üretim parametrelerinin optimize edilmesi amaçlanmıştır. Akım yoğunluğu, banyo sıcaklığı, elektrolit bileşimi, pH ve işlem süresi gibi parametrelerin kaplama kalınlığı, yüzey morfolojisi, korozyon direnci ve mekanik özellikleri üzerindeki etkileri sistematik olarak incelenecektir. Çalışma, bu kaplama sisteminin enerji depolama ve

koruyucu kaplama uygulamalarındaki potansiyelini ortaya koyarak malzeme bilimine katkıda bulunmayı hedeflemektedir.

1.1. Genel Kaplama Teknolojileri

Kaplama teknolojileri, malzemelerin yüzeyine koruyucu veya işlevsel tabakalar uygulayarak korozyon direncini, aşınma dayanımını, mekanik özellikleri, elektriksel iletkenliği ve estetik görünümünü iyileştirmek için kullanılan yöntemlerdir (Cotell et al., 1994; Aran, 2008). Bu teknolojiler, mühendislik uygulamalarında malzemelerin performansını artırmak ve hizmet ömrünü uzatmak için kritik bir rol oynar. Kaplama yöntemleri, elektrolitik kaplama, akımsız kaplama, fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), termal püskürtme ve organik kaplamalar gibi geniş bir yelpazeyi kapsar (Berk, 2004; Cotell et al., 1994). Elektrolitik kaplama, galvanoteknik olarak da bilinir ve elektrik akımı kullanılarak metal iyonlarının bir yüzey üzerinde çökeltilmesi işlemine dayanır (Yonar, 1979). Bu yöntem, ekonomikliği, kaplama kalınlığının hassas kontrol edilebilirliği ve temel metale yüksek yapışma sağlaması nedeniyle otomotiv, havacılık, elektronik ve enerji depolama gibi endüstrilerde yaygın olarak tercih edilir (Cotell et al., 1994; Berk, 2004).

Elektrolitik kaplama prosesinde, kaplama kalitesi ve performansı bir dizi parametreden etkilenir. Bu parametreler arasında akım yoğunluğu, banyo sıcaklığı, elektrolit bileşimi, pH, karıştırma hızı ve işlem süresi yer alır (Cotell et al., 1994; Yonar, 1979). Yonar (1979), galvanoteknikte yüzey hazırlığının kaplama başarısı için kritik olduğunu vurgular. Yüzeydeki yağ, oksit, pas ve diğer kirleticiler, alkali, asit veya elektrolitik temizleme yöntemleriyle giderilmelidir. Bu işlemler, kaplamanın yüzeye tutunmasını ve homojenliğini doğrudan etkiler (Berk, 2004; Aran, 2008). Örneğin, temizlenmemiş bir yüzeyde kaplama yapışması zayıf olabilir ve bu durum kaplamanın erken soyulmasına veya korozyona yol açabilir (Yonar, 1979). Aran (2008), elektrolitik kaplamanın (electroplating) metal yüzeylere koruyucu bir tabaka uygulayarak korozyon direncini artırdığını ve galvanizasyon gibi özel uygulamalarda çinko kaplamaların sıkça kullanıldığını belirtir.

Kaplama malzemeleri genellikle nikel, kobalt, bakır, çinko, krom ve alaşımları gibi metalleri içerir (Yonar, 1979; Cotell et al., 1994). Nikel kaplamalar, parlaklık, sertlik ve korozyona karşı yüksek direnç sağlaması nedeniyle özellikle tercih edilir (Cotell et al., 1994). Berk (2004), nikel kaplamaların elektrolit bileşimine fosfor veya kobalt gibi

elementler eklenerek aşınma direnci ve termal kararlılık gibi özelliklerinin iyileştirilebileceğini ifade eder. Kompozit kaplamalar, grafit, karbon fiber veya seramik partiküller gibi iletken veya yalıtkan malzemelerin elektrolit içerisine eklenmesiyle geliştirilir (Cotell et al., 1994). Bu tür kaplamalar, iletkenlik, termal kararlılık ve düşük sürtünme katsayısı gibi ek özellikler sunar ve enerji depolama sistemleri gibi yenilikçi uygulamalarda potansiyel taşır (Berk, 2004; Aran, 2008).

Elektrolitik kaplama prosesinde, elektrolit banyosunun kimyasal bileşimi ve fiziksel koşulları kaplamanın mikroyapısını ve özelliklerini belirler. Yonar (1979), asitli, siyanürlü veya alkali banyoların kullanımına bağlı olarak kaplama kalitesinin değiştiğini belirtir. Örneğin, yüksek akım yoğunluğu ince kristalli ve pürüzsüz kaplamalar üretirken, düşük akım yoğunluğu kaba ve gözenekli kaplamalara yol açabilir. Ayrıca, banyo sıcaklığının artması iyon hareketliliğini artırarak kaplama hızını yükseltebilir, ancak aşırı sıcaklık elektrolitin kimyasal kararlılığını bozabilir (Cotell et al., 1994). Berk (2004), elektrolit içerisindeki katkı maddelerinin (örneğin, parlaticılar veya dengeleyiciler) kaplamanın yüzey morfolojisini ve mekanik özelliklerini iyileştirdiğini vurgular.

Kaplama teknolojilerinin endüstriyel uygulamaları, malzemelerin çevre koşullarına karşı direncini artırmakla sınırlı değildir. Aran (2008), kaplamaların elektriksel iletkenlik gibi işlevsel özellikler kazandırabileceğini ve özellikle yarı iletken teknolojilerinde ince film kaplamaların önemli olduğunu belirtir. Örneğin, nikel-kobalt alaşımlı kaplamalar, yüksek sertlik ve korozyon direnci nedeniyle enerji depolama cihazlarında elektrot malzemesi olarak kullanılabilir (Cotell et al., 1994). Kompozit kaplamalarda grafit gibi karbon bazlı malzemelerin eklenmesi, kaplamanın elektriksel iletkenliğini ve termal kararlılığını artırarak bu tür uygulamalarda avantaj sağlar (Berk, 2004).

Kaplama proseslerinde çevresel faktörler de dikkate alınmalıdır. Yonar (1979), galvanoteknikte kullanılan kimyasalların (örneğin, siyanür içeren banyolar) çevre ve insan sağlığı açısından risk oluşturabileceğini ve bu nedenle banyo atıklarının uygun şekilde bertaraf edilmesi gerektiğini ifade eder. Berk (2004), modern kaplama teknolojilerinde çevre dostu elektrolitlerin ve atık azaltım tekniklerinin geliştirildiğini belirtir. Ayrıca, kaplama proseslerinin enerji verimliliği ve maliyet etkinliği, endüstriyel uygulanabilirlik açısından kritik öneme sahiptir (Cotell et al., 1994).

Elektrolitik kaplamanın yanı sıra, akımsız kaplama gibi alternatif yöntemler de belirli uygulamalarda tercih edilir. Akımsız kaplama, kimyasal indirgeme yoluyla metal iyonlarının yüzeyde çökmesini sağlar ve elektrik akımı gerektirmez (Cotell et al., 1994). Bu yöntem,

karmaşık geometrili parçaların kaplanması avantaj sağlar, ancak kaplama hızı ve kalınlık kontrolü elektrolitik kaplamaya kıyasla daha sınırlıdır (Berk, 2004). Termal püskürtme ve PVD gibi diğer yöntemler, yüksek sıcaklık dayanımı veya özel yüzey özellikleri gerektiren uygulamalarda kullanılır, ancak maliyetleri genellikle daha yüksektir (Cotell et al., 1994).

Sonuç olarak, kaplama teknolojileri, mühendislik malzemelerinin yüzey özelliklerini optimize etmek için çok yönlü çözümler sunar. Elektrolitik kaplama, parametrelerin hassas kontrolü ve geniş malzeme yelpazesi ile öne çıkar. Nikel-kobalt fosfit ve grafit bazlı kompozit kaplamalar gibi yenilikçi yaklaşımlar, enerji depolama ve koruyucu kaplama uygulamalarında gelecek vadede çözümler sunmaktadır (Cotell et al., 1994; Berk, 2004). Kaplama proseslerinin başarısı, yüzey hazırlığı, elektrolit bileşimi ve proses koşullarının optimize edilmesine bağlıdır (Yonar, 1979; Aran, 2008).

1.2. Elektroliz ile Kaplamanın Temel Prensibi

Elektroliz ile kaplama (elektrodepozisyon), bir metal yüzeyin başka bir metal veya kompozit malzeme tabakasıyla kaplanması için kullanılan elektrokimyasal bir yöntemdir. Bu yöntem, korozyona karşı koruma, dekoratif görünüm, aşınma direnci ve mekanik dayanıklılık gibi özellikleri iyileştirmek amacıyla endüstride yaygın olarak uygulanır (Berk, 2004, s. 5). Elektroliz sürecinin temel prensibi, bir elektrolit çözeltisi içinde elektrik akımının kullanılarak metal iyonlarının katot üzerinde indirgenmesi ve bir kaplama tabakası oluşturmaktır. Kaplanacak yüzey katot olarak, kaplama malzemesini sağlayan metal ise genellikle anot olarak kullanılır (Berk, 2004, s. 5). Elektrolit, iyonların iletimini sağlayan ve genellikle metal tuzları, asitler veya katkı maddeleri içeren bir çözeltidir.

Elektroliz işleminde, doğru akım (DC) veya pulse akım (PC) gibi elektrik akımları, redresörler aracılığıyla düşük voltajda (genellikle 10-20 V) ve yüksek akım yoğunluğunda (1200-2500 A) uygulanır (Berk, 2004, s. 5). Akım uygulandığında, anotta bulunan metal iyonları (örneğin, Ni^{2+} , Co^{2+}) elektrolite çözünür ve katot yüzeyine doğru hareket eder. Katotta, bu iyonlar elektron alarak indirgenir ve metal veya kompozit bir tabaka olarak birikir:



Denklem 1’de M^{n+} , metal iyonunu n, iyonun değeriğini M, katotta biriken metali temsil eder. Örneğin, nikel kaplamada Ni^{2+} iyonları iki elektron alarak metalik nikel (Ni) formuna indirgenir (Berk, 2004, s. 23). Kaplamanın yapısı, kristal büyüklüğü ve homojenliği, elektroliz koşullarına (akım yoğunluğu, pH, sıcaklık) bağlıdır; yüksek akım yoğunlukları küçük kristalli, düzgün kaplamalar üretirken, uygun olmayan koşullar gözenekli veya süngerimsi yapılar oluşturabilir (Berk, 2004, s. 6).

Karbon bazlı takviye malzemeleri (örneğin, grafen, karbon nanotüpler) içeren kompozit kaplamalarda, elektroliz prensibi benzerdir, ancak takviye malzemelerinin elektrolite eklenmesiyle kaplama özellikleri iyileştirilir (Zhang, 2024, s. 432). Grafen gibi malzemeler, yüksek yüzey alanı ve iletkenlikleri sayesinde metal matrisine homojen bir şekilde entegre olabilir, böylece kaplamanın sertliği, aşınma direnci ve elektriksel iletkenliği artar (Zhang, 2024, s. 432). Bu süreçte, grafen partiküllerinin elektrolit içindeki dispersiyonu ve katot yüzeyine tutunması, karıştırma hızı ve elektrolit bileşimi gibi parametrelerle kontrol edilir. Örneğin, nikel-grafen kompozit kaplamalarda, grafen nanoplateletler (GNP) elektrolite eklendiğinde, kaplama matrisine fiziksel olarak gömülerek mekanik özellikleri güçlendirir (Mindivan et al., 2019).

Elektroliz ile kaplamanın başarısı, yüzey hazırlığına da bağlıdır. Kaplanacak yüzeyin yağ, oksit ve kirden arındırılması, kaplamanın temel metale yapışmasını ve dayanıklılığını artırır (Berk, 2004, s. 6). Yüzey temizleme işlemleri, alkali veya elektrolitik yağ alma ve asidik pas giderme gibi adımları içerir; eksik temizlik, kaplamada kabarma veya soyulma gibi kusurlara yol açar (Berk, 2004, s. 8). Ayrıca, elektrolitin kimyasal bileşimi ve pH değeri, iyonların indirgenme kinetiğini ve kaplamanın kristal yapısını etkiler; örneğin, Watts tipi nikel banyolarında pH 3.5-4.5 aralığı optimal homojenlik sağlar (İnan Üstün, 2017). Elektroliz ile kaplama hem geleneksel metal kaplamalarda hem de grafen gibi yenilikçi malzemelerle geliştirilen kompozit kaplamalarda, endüstriyel uygulamalar için yüksek performanslı yüzeyler sunar.

1.3. Elektroliz ile Kaplamanın Avantajları ve Dezavantajları

Elektroliz ile kaplama, bir substrat üzerine metal veya bileşik kaplamaların elektrokimyasal yöntemle biriktirilmesi işlemidir ve otomotiv, inşaat, elektronik ve enerji depolama gibi geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir. Bu yöntem, korozyon direnci, estetik özellikler ve elektrokimyasal performans gibi üstün özellikler sağlarken, teknik, çevresel ve

ekonomik bazı sınırlamalarla karşılaşır. Elektrolitik kaplama, kaplama parametrelerinin hassas kontrolüne olanak tanır ve farklı yüzeylerde homojen kaplamalar oluşturabilir. Ancak, düşük elektriksel iletkenlik, yüksek enerji tüketimi, çevresel etkiler ve üretim karmaşıklığı gibi dezavantajlar, yöntemin optimizasyon gereksinimlerini artırır.

Elektrolitik kaplamanın en önemli avantajlarından biri, kaplama kalınlığı, bileşimi ve yüzey özellikleri üzerinde sağladığı yüksek kontrol seviyesidir. Elektrolit bileşimi, akım yoğunluğu, pH, sıcaklık ve kaplama süresi gibi parametrelerin dikkatli bir şekilde ayarlanmasıyla, kaplamanın homojenliği, yapışması ve dayanıklılığı optimize edilir (Geduld, 1990). Örneğin, çinko kaplamalarda, düşük akım yoğunlukları kullanıldığında korozyona karşı yüksek direnç gösteren, pürüzsüz ve estetik açıdan uygun kaplamalar elde edilir (Kocabaş, 2015). Bu özellik, galvanizli çelik üretiminde otomotiv ve inşaat sektörlerinde yöntemin yaygın kullanımını destekler.

Elektroliz yöntemi, karmaşık geometriye veya düzensiz yüzeyli substratlara kaplama uygulama yeteneğiyle de öne çıkar. Nikel veya kobalt bazlı kaplamalar, karmaşık şekilli parçalarda bile tutarlı bir kaplama tabakası oluşturur ve bu, endüstriyel uygulamalarda önemli bir esneklik sağlar (Al Radadi ve Ibrahim, 2020). Enerji depolama cihazlarında, geçiş metal bileşikleri (TMC) gibi elektrolitik kaplamalar, süperkapasitörlerde yüksek elektrokimyasal aktivite sunar. Nikel-kobalt selenitler, çoklu redoks aktif bölgeleri sayesinde yüksek özgül kapasite sağlar ve hızlı iyon difüzyonu ile şarj-deşarj kinetiklerini iyileştirir (Liu et al., 2021). Bu, karbon bazlı malzemelere kıyasla daha yüksek enerji yoğunluğu elde edilmesini mümkün kılar ve süperkapasitörlerin performansını artırır. Ayrıca, elektroliz yöntemi, nispeten düşük maliyetli ekipmanlarla uygulanabilir ve endüstriyel ölçekte olgun bir teknoloji olarak kabul edilir. Bu, özellikle çinko ve nikel gibi yaygın kaplamaların büyük ölçekli üretiminde ekonomik bir avantaj sağlar (Geduld, 1990). Elektrolitik kaplamalar, farklı substratlara (örneğin, nikel köpük, paslanmaz çelik) kolayca uyarlanabilir ve bu, enerji depolama cihazlarından dekoratif kaplamalara kadar çok yönlü uygulamalara olanak tanır (Al Radadi ve Ibrahim, 2020).

Buna karşın, elektroliz ile kaplamanın önemli dezavantajları bulunmaktadır ve bu sınırlamalar, özellikle enerji depolama ve endüstriyel uygulamalarda dikkatle ele alınmalıdır. Bazı kaplamaların düşük elektriksel iletkenliği, performans kayıplarına yol açar. Örneğin, nikel-kobalt selenitler, yüksek özgül kapasite sunmasına rağmen, düşük iletkenlik nedeniyle yüksek şarj-deşarj hızlarında verimlilikte azalma gözlenir (Liu et al., 2021). Bu sorunu çözmek için karbon nanotüpler veya grafen gibi iletken malzemelerle kompozit

kaplamalar geliştirilse de bu süreçler üretim karmaşıklığını artırır ve ek maliyetler getirir (Kocabaş, 2015). Elektrolit bileşiminin hassas kontrolü, kaplama kalitesi için kritik bir gerekliliktir. Elektrolit çözeltisindeki iyon konsantrasyonu, pH veya sıcaklık gibi parametrelerdeki küçük sapmalar, kaplamada pürüzlülük, gözeneklilik veya zayıf yapışma gibi kusurlara neden olabilir (Al Radadi ve Ibrahim, 2020). Bu, özellikle nikel-kobalt fosfit gibi özel kaplamalarda daha belirgindir, çünkü bu tür kaplamalar hassas elektrolit koşulları gerektirir.

Enerji depolama uygulamalarında, elektrolitik kaplamaların döngü stabilitesi önemli bir sınırlamadır. Nikel-kobalt selenitlerde, tekrarlayan şarj-deşarj döngüleri sırasında kristal yapısında bozulma veya yüzeyde malzeme kaybı meydana gelebilir, bu da süperkapasitörlerin uzun süreli performansını ve ömrünü olumsuz etkiler (Liu et al., 2021). Elektroliz işlemi, yüksek enerji tüketimi gerektirir ve bu, özellikle büyük ölçekli üretimde işletme maliyetlerini artırır. Örneğin, çinko kaplama tesislerinde, elektrolitik banyoların çalıştırılması için önemli miktarda elektrik enerjisi kullanılır ve bu, enerji maliyetlerini yükseltir (Geduld, 1990). Çevresel etkiler de ciddi bir dezavantajdır; elektrolit çözeltileri, ağır metal iyonları ve kimyasal atıklar içerebilir ve bu atıkların uygun şekilde yönetilmemesi çevre kirliliğine yol açabilir. Atık su arıtma ve kimyasal geri kazanım süreçleri, çevresel uyumluluğu sağlamak için zorunludur, ancak bu süreçler ek maliyet ve altyapı gerektirir (Geduld, 1990). Son olarak, karmaşık nanostrüktürlerin elektrolitik yöntemle sentezi, laboratuvar ölçeğinde yüksek performans gösterse de endüstriyel ölçekte tekrarlanabilirlik ve maliyet sorunları yaratır. Nikel-kobalt selenit gibi nanostrüktürlü kaplamaların sentezi, hassas koşullar ve ileri ekipman gerektirir, bu da ölçeklendirme zorluklarını artırır (Liu et al., 2021).

Elektroliz ile kaplama, korozyon direnci, estetik özellikler ve enerji depolama gibi alanlarda önemli avantajlar sunar. Kaplama parametrelerinin hassas kontrolü, farklı substratlara uygulanabilirlik ve yüksek elektrokimyasal performans, yöntemi endüstriyel ve teknolojik uygulamalarda cazip kılar. Ancak, düşük elektriksel iletkenlik, döngü stabilitesi sorunları, yüksek enerji tüketimi, çevresel etkiler ve nanostrüktür sentezindeki ölçeklendirme zorlukları, özellikle enerji depolama cihazlarında optimizasyon gerektirir. Nanostrüktür tasarımları, kompozit malzemeler ve gelişmiş elektrolit formülasyonları, bu sınırlamaları aşmada potansiyel sunarken, endüstriyel ölçekte uygulanabilirlik ve maliyet etkinliği için daha fazla araştırma ve geliştirme gerekmektedir.

1.4. Kaplama Parametrelerinin Etkisi

Elektrodepozisyon yöntemiyle üretilen kaplamaların mikroyapısı, sertliği, aşınma direnci ve yüzey özellikleri, akım türü ve yoğunluğu, elektrolit bileşimi, pH, banyo sıcaklığı ve karıştırma hızı gibi parametrelerden önemli ölçüde etkilenir (Mindivan et al., 2019; İnan Üstün, 2017; Berk, 2004). Akım türü, kaplamanın tane boyutu ve grafen gibi karbon bazlı takviye malzemelerinin matrise entegrasyonu üzerinde belirleyici bir rol oynar; doğru akım (DC) ile 4 A/dm² yoğunlukta üretilen nikel-grafen nanoplatelet (GNP) kompozit kaplamalar homojen grafen dağılımı sağlarken, saf nikel kaplamalara kıyasla daha büyük taneler oluşturur (Mindivan et al., 2019; İnan Üstün, 2017). Pulse akım (PC), pulse-reverse akım (PRC) ve rampa akım, periyodik akım değişimleriyle daha küçük taneli kaplamalar üretir; örneğin, nikel-kobalt-grafen kaplamalarda PRC ile 2-6 A/dm² yoğunlukta en küçük tane boyutu, en yüksek sertlik (yaklaşık 450 HV) ve en düşük aşınma izi genişliği elde edilmiştir (İnan Üstün, 2017). DC akımda kobalt oranı %60'a ulaşırken, PRC'de %40 civarında, grafen oranı ise rampa akımda en yüksek, DC'de en düşük bulunmuştur (İnan Üstün, 2017).

Galvanoteknik literatüründe, yüksek akım yoğunluklarının kristal oluşum hızını artırarak ince taneli kaplamalar ürettiği, ancak aşırı yoğunlukların katotta iyon fakirleşmesine ve süngerimsi kaplamalara yol açabileceği belirtilmektedir (Berk, 2004, s. 10). Elektrolit bileşimi, Watts tipi banyolarda nikel sülfat (NiSO₄·6H₂O, 300 g/l), nikel klorür (NiCl₂·6H₂O, 45 g/l), kobalt sülfat (CoSO₄·7H₂O, 30 g/l) ve borik asit (H₃BO₃, 30 g/l) içerirken, 0.3 g/l GNP konsantrasyonu nikel-grafen kaplamalarda sertliği 280 HV'den 380 HV'ye yükseltmiş, aşınma hızını ve sürtünme katsayısını azaltmıştır (Mindivan et al., 2019; İnan Üstün, 2017). Nikel-kobalt-grafen kaplamalarda 1 g/l grafen homojen dağılım sağlarken, yüksek konsantrasyonlar topaklanmaya ve yüzey pürüzlülüğüne neden olmuştur (İnan Üstün, 2017).

Grafenin yüksek yüzey alanı ve kimyasal inertliği, matrise entegrasyonunu kolaylaştırırken, uygun konsantrasyon seçimi topaklanmayı önler (Zhang, 2024, s. 432). Kompleks tuzlar, basit tuzlara kıyasla daha yüksek kaplama kalitesi sunar (Berk, 2004, s. 11). pH, iyon indirgenme kinetiğini ve grafen partiküllerinin yüzey yükünü etkiler; pH 3.5-4.5 aralığında optimal sonuçlar alınmış, pH'nin 2'den düşük olması gözenekliliğe, 5'ten yüksek olması metal hidroksit çökmesine yol açmıştır (İnan Üstün, 2017). Banyo sıcaklığı 50±2°C'de sabit tutulduğunda kaplama hızı ve homojenlik optimize edilmiş, yüksek sıcaklıklar kristal yapıyı gevşetmiş, düşük sıcaklıklar ise kaplama hızını düşürmüştür

(Mindivan et al., 2019; İnan Üstün, 2017). Karıştırma, grafen partiküllerinin homojen dağılımını sağlar; manyetik (300 rpm) ve ultrasonik karıştırma topaklanmayı önlerken, aşırı karıştırma hava kabarcıklarının kaplamaya hapsolmesine neden olabilir (Mindivan et al., 2019; İnan Üstün, 2017). Karbon bazlı malzemelerin yüksek mekanik dayanımı ve iletkenliği, kaplamaların aşınma direncini ve elektriksel özelliklerini artırarak endüstriyel uygulamalarda üstün performans sağlar (Zhang, 2024, s. 432).

1.5. Kristalinite Etkisi

Elektrodepozisyon yöntemiyle üretilen kaplamaların kristalinite özellikleri, kaplamanın mikroyapısı, sertliği, aşınma direnci ve korozyon dayanımı gibi performans parametrelerini doğrudan etkiler (Berk, 2004, s. 10; İnan Üstün, 2017). Kristalinite, kaplamanın tane boyutu, kristal yönelimi ve kristal kusurları (örneğin, dislokasyonlar, ikizlenme) ile karakterize edilir ve elektroliz parametreleri (akım türü, elektrolit bileşimi, pH, sıcaklık) tarafından belirlenir (Mindivan et al., 2019). Özellikle nikel-grafen ve nikel-kobalt-grafen kompozit kaplamalarda, kristalinite, grafen gibi karbon bazlı takviye malzemelerinin matrise entegrasyonu ile daha karmaşık bir hale gelir (Zhang, 2024, s. 432).

Tane boyutu, kristalinitenin en önemli göstergelerinden biridir ve kaplamanın mekanik özelliklerini etkiler. Küçük taneli kaplamalar, Hall-Petch ilişkisine göre daha yüksek sertlik ve dayanım gösterir, çünkü tane sınırları dislokasyon hareketini engeller (İnan Üstün, 2017). Nikel-grafen nanoplatelet (GNP) kaplamalarda, doğru akım (DC) ile 4 A/dm² yoğunlukta üretilen kaplamalar, saf nikel kaplamalara kıyasla daha büyük taneler (yaklaşık 50-60 nm) oluştururken, pulse-reverse akım (PRC) ile 2-6 A/dm² yoğunlukta üretilen nikel-kobalt-grafen kaplamalar daha küçük taneler (20-30 nm) ve en yüksek sertlik (yaklaşık 450 HV) sergilemiştir (Mindivan et al., 2019; İnan Üstün, 2017). PRC'nin periyodik akım değişimleri, nükleasyon hızını artırarak ince taneli yapılar oluşturur (Berk, 2004, s. 10). Ancak, yüksek akım yoğunlukları kristal kusurlarını artırabilir ve kaplamada iç gerilimlere yol açabilir (Berk, 2004, s. 11).

Grafen takviyesi, kristaliniteyi etkileyen önemli bir faktördür. Grafenin yüksek yüzey alanı ve kimyasal inertliği, kaplama matrisinde tane sınırlarında birikerek kristal büyümesini kısıtlar ve daha kompakt bir yapı sağlar (Zhang, 2024, s. 432). Nikel-grafen kaplamalarda, 0.3 g/l GNP konsantrasyonu kullanıldığında tane boyutu küçülmüş, sertlik 280 HV'den 380 HV'ye yükselmiş ve aşınma hızı azalmıştır (Mindivan et al., 2019). Ancak, 1 g/l'den yüksek

grafen konsantrasyonları, topaklanma nedeniyle kristal düzenini bozarak yüzey pürüzlülüğünü artırabilir (İnan Üstün, 2017). Nikel-kobalt-grafen kaplamalarda, kobaltın kristal yapıyı stabilize etmesi, grafenle birlikte daha homojen bir kristal yönelimi sağlar ve korozyon direncini artırır (İnan Üstün, 2017).

Elektrolit bileşimi ve pH, kristalinite üzerinde kritik bir etkiye sahiptir. Watts tipi banyolarda borik asit (H_3BO_3 , 30 g/l), kristal oluşumunu düzenlerken, pH 3.5-4.5 aralığı, iyon indirgenme kinetiğini optimize ederek düzgün kristal yapılar oluşturur (Mindivan et al., 2019; İnan Üstün, 2017). pH'nin 2'den düşük olması, hidrojen gazı çıkışıyla kristal yapıda gözenekliliğe neden olurken, 5'ten yüksek pH, metal hidroksit çökmesiyle kristal düzenini bozar (İnan Üstün, 2017). Banyo sıcaklığı da kristaliniteyi etkiler; $50\pm 2^\circ C$ 'de optimal tane boyutu ve homojenlik elde edilirken, yüksek sıcaklıklar kristal yapıyı gevşeterek daha büyük taneler oluşturur (Mindivan et al., 2019). Galvanoteknik süreçlerde, uygun elektrolit bileşimi ve sıcaklık kontrolü, kristal kusurlarını azaltarak kaplamanın dayanıklılığını artırır (Berk, 2004, s. 23).

Karbon bazlı malzemelerin kristalinite üzerindeki etkisi, kaplamaların endüstriyel uygulamalarda (örneğin, havacılık, otomotiv) üstün performans göstermesini sağlar (Zhang, 2024, s. 432). Grafen ve kobalt gibi takviyelerin kristal yapıyı optimize etmesi, kaplamaların hem mekanik hem de elektrokimyasal özelliklerini iyileştirir. Kristalinite analizinde X-ışını difraksiyonu (XRD) gibi yöntemler, tane boyutu ve kristal yönelimini belirlemek için yaygın olarak kullanılır (İnan Üstün, 2017). Sonuç olarak, kristalinite, elektrodpozisyon parametrelerinin dikkatli kontrolüyle optimize edilerek, yüksek performanslı kompozit kaplamaların geliştirilmesinde kilit bir rol oynar.

1.6. Grafit ve Karbon Bazlı Malzemeler

Grafit ve karbon bazlı malzemeler, yüksek iletkenlik, kimyasal kararlılık ve geniş yüzey alanı gibi özellikleriyle enerji depolama (bataryalar, süperkapasitörler) ve elektrokatalitik uygulamalarda (yakıt hücreleri) kritik bir rol oynar (Telli, 2011, s. 17; Liu et al., 2023). Grafit, sp^2 hibridizasyonuna sahip hekzagonal tabakalı kristal yapısıyla yüksek elektriksel iletkenlik (10^4 S/cm) ve kimyasal inertlik sunar, bu da onu elektrot malzemesi olarak ideal kılar (Telli, 2011, s. 17). Grafen, karbon nanotüpler (CNT) ve biyokütleden türetilmiş gözenekli karbonlar gibi karbon bazlı malzemeler, grafitin özelliklerini geliştirerek enerji depolama cihazlarında yüksek performans sağlar (Yun, 2023). Bu

malzemelerin kristal yapısı, gözenekliliği ve yüzey morfolojisi, elektrokimyasal performansı doğrudan etkiler (Bordun et al., 2021).

Grafitin tabakalı kristal yapısı, elektrodepozisyonla uygulanan kaplamalarda destek malzemesi olarak kullanılır. Telli (2011), grafit yüzeyine nikel-çinko (NiZn) kaplama uygulandığında, çinkonun %30 NaOH ile uzaklaştırılmasıyla gözenekli bir yüzey oluştuğunu gösterir (s. 144). SEM analizleri, bu gözenekli yapının metanol moleküllerinin adsorpsiyonunu hızlandırarak doğrudan metanollü yakıt hücrelerinde (DMFC) oksidasyon kinetiğini iyileştirdiğini doğrular (Telli, 2011, s. 144-145). EDX sonuçları, çinko uzaklaştırılmış C/NiZn elektrotlarda karbon oranının %90,23'e yükseldiğini ve grafitin açığa çıktığını gösterir; bu, gözenekli yapının elektrokatalitik etkinliği artırdığını kanıtlar (Telli, 2011, s. 147). C/NiZn-Pd ve C/NiZn-Pt elektrotlar, paladyum ve platinin kristal yönelimleriyle birleşen gözenekli yapıları sayesinde yüksek pik akımları (sırasıyla 0,106 A ve 0,125 A) sergiler, bu da DMFC'lerde anot olarak potansiyellerini ortaya koyar (Telli, 2011, s. 153).

Grafen, grafitin tek katmanlı bir türevi olarak, yüksek yüzey alanı (teorik olarak 2630 m²/g) ve elektron hareketliliği (200,000 cm² V⁻¹ s⁻¹) ile lityum-iyon bataryalarda (LIB) anot malzemesi olarak öne çıkar (Liu et al., 2023). Nikel-grafen kompozit kaplamalarda, grafenin kristal düzeni tane büyümesini kısıtlayarak küçük taneli (20-30 nm) yapılar oluşturur ve sertliği 280 HV'den 380 HV'ye yükseltir (Mindivan et al., 2019). Ancak, yüksek grafen konsantrasyonları (>1 g/l) topaklanmaya neden olarak kristal düzenini bozabilir (İnan Üstün, 2017). Nikel-kobalt-grafen kaplamalarda, kobalt kristal yapıyı stabilize eder ve korozyon direncini artırır (İnan Üstün, 2017). Pulse-reverse akım (PRC) ile üretilen bu kaplamalar, yüksek nükleasyon hızı sayesinde ince taneli yapılar oluşturur ve batarya elektrotlarında döngü stabilitesini iyileştirir (Mindivan et al., 2019).

Karbon nanotüpler (CNT), yüksek mekanik dayanım ve iletkenlikleriyle grafenle kompozit oluşturarak süperkapasitörlerde kapasitans artışı sağlar (Bordun et al., 2021). Grafen-CNT kompozit elektrotlar, kristal yapılarının sinerjik etkisiyle yüksek spesifik kapasite (200-300 F/g) ve düşük iç direnç sunar (Bordun et al., 2021). Biyokütleden türetilmiş gözenekli karbonlar, düşük maliyet ve yüksek gözeneklilik (1000-2000 m²/g) ile süperkapasitörlerde enerji yoğunluğunu artırır (Yun, 2023). Elektrolit bileşimi (örneğin, Watts banyosunda 30 g/l borik asit) ve pH (3.5-4.5) kristal oluşumunu düzenler; düşük pH hidrojen gazı çıkışıyla gözenekliliğe, yüksek pH ise hidroksit çökmesiyle kristal bozulmasına yol açar (İnan Üstün, 2017). Telli (2011), grafitin kristal yapısının katalizör

dispersiyonunu optimize ettiğini ve C/NiZn-Pt elektrotların düşük platin içeriğiyle yüksek verim sağladığını belirtir (s. 153).

Enerji depolama performansında, karbon bazlı malzemelerin kristalinite ve gözenekliliği kilit faktörlerdir. Grafitin tabakalı yapısı, bataryalarda iyon difüzyonunu kolaylaştırırken, grafenin yüksek iletkenliği hızlı şarj-deşarj sağlar (Liu et al., 2013). Gözenekli NiZn kaplamalar, yüzey alanını artırarak metanol oksidasyonunu hızlandırır; bu prensip, süperkapasitörlerde elektrot-elektrolit etkileşimini güçlendirmek için uyarlanabilir (Telli, 2011, s. 144). XRD, SEM ve EDX analizleri, kristal yapının ve yüzey morfolojisinin optimizasyonunda temel araçlardır (Telli, 2011, s. 144-147; Mindivan et al., 2019). Sonuç olarak, grafit ve karbon bazlı malzemeler, kristal yapılarının ve gözenekliliklerinin elektrodepozisyon parametreleriyle kontrol edilmesiyle, enerji depolama ve yakıt hücrelerinde yüksek performanslı elektrotlar geliştirilmesinde vazgeçilmezdir.

1.7. Genişletilebilir Grafit ve Uygulamaları

Genişletilebilir grafit, grafitin tabakalı kristal yapısına kimyasal maddeler (örneğin, sülfürik asit, nitrik asit) eklenerek tabakalar arasına interkalasyon bileşikleri yerleştirilmesiyle üretilen bir karbon malzemesidir (Li et al., 2020). Isıl işlem (genellikle 800-1000°C) uygulandığında, interkalasyon bileşikleri gaz salınımıyla tabakaları ayırır ve hacmi 100-300 kat artırarak gözenekli, yüksek yüzey alanlı bir yapı oluşturur (Li et al., 2020). Genişletilebilir grafitin yüksek iletkenlik (10^4 S/cm), kimyasal kararlılık ve düşük yoğunluk ($0.01-0.05$ g/cm³) gibi özellikleri, enerji depolama, termal yönetim, alev geciktiriciler ve çevre uygulamalarında kullanımını sağlar (Yun, 2023; Telli, 2011, s. 17).

Üretim ve Yapısal Özellikler: Genişletilebilir grafit, doğal pul grafitin asit banyolarında (H₂SO₄/HNO₃ karışımı) işlenmesiyle hazırlanır. Interkalasyon, grafitin sp² hibridizasyonlu hekzagonal tabakaları arasına asit moleküllerinin yerleşmesiyle gerçekleşir (Li et al., 2020). Isıl genleşme sonrası, genişletilmiş grafit (expanded graphite, EG) yüksek gözeneklilik (500-1500 m²/g) ve düşük kristal kusurları sergiler, bu da elektrokimyasal uygulamalarda iyon difüzyonunu kolaylaştırır (Yun, 2023). Telli (2011), grafitin tabakalı yapısının katalizör dispersiyonunu optimize ettiğini belirtir; genişletilmiş grafit, bu özelliğiyle elektrodepozisyonla uygulanan NiZn kaplamalarda destek malzemesi olarak kullanılır (s. 20). SEM analizleri, NiZn kaplamalı grafit elektrotlarda çinko

uzaklaştırıldığında gözenekli bir yüzey oluştuğunu ve metanol oksidasyon kinetiğini iyileştirdiğini gösterir (Telli, 2011, s. 144-145).

Enerji Depolama Uygulamaları: Genişletilmiş grafit, lityum-iyon bataryalarda (LIB), süperkapasitörlerde ve yakıt hücrelerinde anot veya destek malzemesi olarak kullanılır. Liu et al. (2023), genişletilmiş grafitten türetilen grafenin yüksek yüzey alanı ($2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ye kadar) ve iletkenliğiyle LIB'lerde spesifik kapasiteyi ($500\text{-}700 \text{ mAh/g}$) artırdığını gösterir. Gözenekli yapısı, iyonların elektrot-elektrolit arayüzünde hızlı difüzyonunu sağlar (Liu et al., 2023). Süperkapasitörlerde, genişletilmiş grafitin yüksek gözenekliliği çift katman kapasitansını artırır; Yun (2023), bu yapıların $200\text{-}300 \text{ F/g}$ spesifik kapasite sunduğunu belirtir. Telli (2011), grafit bazlı C/NiZn-Pt elektrotların doğrudan metanollü yakıt hücrelerinde (DMFC) düşük platin içeriğiyle yüksek elektrokatalitik aktivite ($0,125 \text{ A}$ pik akımı) sağladığını gösterir (s. 153). Genişletilmiş grafit, NiZn kaplamaların gözenekli yapısını destekleyerek metanol oksidasyonunu hızlandırır (Telli, 2011, s. 144).

Diğer Uygulamalar: Genişletilebilir grafit, termal iletkenliği ($150\text{-}300 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) sayesinde elektronik cihazlarda ısı dağıtım malzemesi olarak kullanılır (Li et al., 2020). Polimer kompozitlere eklendiğinde alev geciktirici özellik sağlar; genleşme sırasında oluşan karbon katmanları, yanıcı gazların salınımını engeller (Li et al., 2020). Çevre uygulamalarında, genişletilmiş grafitin yüksek adsorpsiyon kapasitesi ($100\text{-}200 \text{ mg/g}$) yağ ve organik kirleticilerin giderilmesinde etkilidir (Yun, 2023). Grafen-CNT kompozitleriyle birleştirildiğinde, genişletilmiş grafit elektrokimyasal sensörlerde ve katalizör desteklerinde yüksek performans gösterir (Bordun et al., 2021).

Zorluklar ve Optimizasyon: Genişletilmiş grafitin üretiminde, asit kalıntıları kristal yapıyı bozabilir; bu nedenle nötralizasyon ve yıkama işlemleri kritik önem taşır (Li et al., 2020). Elektrodpozisyonla uygulanan kaplamalarda, grafitin yüzey morfolojisi elektrolit bileşimi (örneğin, 30 g/l borik asit) ve pH ($3.5\text{-}4.5$) ile optimize edilir (Telli, 2011, s. 20). Yüksek genleşme oranları, mekanik dayanımı azaltabilir; bu, CNT veya grafen takviyesiyle giderilir (Bordun et al., 2021). XRD ve SEM analizleri, genişletilmiş grafitin kristal düzenini ve gözenekliliğini karakterize ederken, EDX yüzey kimyasını doğrular (Telli, 2011, s. 147).

Sonuç olarak, genişletilebilir grafit, gözenekli yapısı, yüksek iletkenliği ve çok yönlü uygulamalarıyla enerji depolama, termal yönetim ve çevre teknolojilerinde önemli bir malzemedir. Elektrodpozisyon parametrelerinin ve kompozit yapıların optimizasyonu, genişletilmiş grafitin performansını artırarak yenilikçi çözümler sunar.

1.8. NiCoP Genel Özellikleri

Nikel-kobalt-fosfür (NiCoP), geçiş metali fosfürleri arasında yüksek elektrokatalitik aktivite, mükemmel iletkenlik ve kimyasal kararlılık sunan bir malzemedir (Wang et al., 2020). NiCoP, nikel (Ni), kobalt (Co) ve fosfor (P) atomlarının sinerjik etkileşimleriyle, enerji depolama (lityum-iyon bataryalar [LIB], süperkapasitörler, yakıt hücreleri) ve elektrokatalitik uygulamalarda (hidrojen evrimi reaksiyonu [HER], oksijen evrimi reaksiyonu [OER]) öne çıkar (Zhang et al., 2023). Kristal yapısı, yüzey morfolojisi ve kimyasal bileşimi, NiCoP'nin performansını belirleyen temel özelliklerdir.

Yapısal ve Fiziksel Özellikler: NiCoP, genellikle hekzagonal veya ortorombik kristal yapıda bulunur ve nanopartiküller, nanoteller veya nanosayfalar gibi nanoyapılar şeklinde sentezlenir (Wang et al., 2020). X-ışını difraksiyonu (XRD) analizleri, NiCoP'nin kristal düzenini ve Ni:Co oranına bağlı faz değişikliklerini ortaya koyar; 1:1 Ni:Co oranı, optimum elektrokatalitik performans sağlar (Zhang et al., 2023). Nanoyapılı NiCoP, 100-500 m²/g yüzey alanı ve 2-10 nm gözenek boyutuyla iyon difüzyonunu kolaylaştırır (Li et al., 2021). Malzemenin yoğunluğu (~4.5-5.5 g/cm³) ve termal kararlılığı (300-500°C'ye kadar), yüksek sıcaklık uygulamalarına uygunluğunu artırır (Wang et al., 2020).

Kimyasal ve Elektrokimyasal Özellikler: NiCoP, Ni ve Co'nun yüksek redoks aktiviteleri ile P'nin elektron donör özellikleri sayesinde düşük aşırı potansiyel (HER için ~50-100 mV, OER için ~200-300 mV) ve yüksek akım yoğunluğu (10 mA/cm²) sergiler (Zhang et al., 2023). Fosfor, metal-fosfür bağlarının elektron yoğunluğunu artırarak alkali ve asidik ortamlarda korozyon direncini güçlendirir (Li et al., 2021). Telli (2011), grafit yüzeyine uygulanan NiZn kaplamaların gözenekli yapısının elektrokatalitik etkinliği artırdığını gösterir (s. 144); NiCoP, grafit veya grafenle kompozit oluşturduğunda benzer sinerjik etkilerle katalitik performansı iyileştirir (Liu et al., 2023).

Mekanik ve Termal Özellikler: NiCoP, orta düzey sertlik (300-400 HV) ve yüksek aşınma direnciyle elektrot kaplamalarında dayanıklılık sağlar (Zhang et al., 2023). Termal iletkenliği (~10-20 W/m·K), batarya ve yakıt hücrelerinde ısı yönetimini destekler. Ancak, yüksek fosfor içeriği (>30%) kristal kusurlarını artırarak mekanik dayanımı azaltabilir (Wang et al., 2020).

Enerji Depolama Uygulamaları: NiCoP, enerji depolama cihazlarında yüksek performanslı elektrot malzemesi olarak kullanılır. Lityum-iyon bataryalarda (LIB), NiCoP'nin gözenekli nanoyapısı ve yüksek iletkenliği, 500-800 mAh/g spesifik kapasite ve

1000 döngü sonrası %85 kapasite koruma oranı sunar (Li et al., 2021). NiCoP, lityum iyonlarının hızlı difüzyonunu destekleyen aktif yüzey alanını artırır; örneğin, NiCoP nanosayfalar, 0.1C hızında 650 mAh/g kapasite sağlar (Li et al., 2021). Grafenle kompozit NiCoP elektrotlar, Liu et al. (2023) göre iletkenliği %30 artırarak döngü stabilitesini iyileştirir ve 2000 döngüde %90 kapasite korur. Süperkapasitörlerde, NiCoP'nin çift katman kapasitans mekanizması ve pseudokapasitif davranışı, 1000-1500 F/g spesifik kapasite ve 10 A/g'de 90% verimlilik sağlar (Zhang et al., 2023). NiCoP'nin yüksek yüzey alanı, elektrolit iyonlarının erişimini artırarak hızlı şarj-deşarj kinetiği sunar; örneğin, NiCoP nanotelleri, 50 mV/s tarama hızında 1200 F/g kapasite sergiler (Zhang et al., 2023). Yakıt hücrelerinde, NiCoP'nin grafit veya grafenle kompozit elektrotları, metanol oksidasyonu için düşük platin bağımlılığıyla yüksek katalitik aktivite gösterir. Telli (2011), grafit bazlı C/NiZn-Pt elektrotların 0,125 A pik akımı sağladığını belirtir (s. 153); NiCoP, benzer şekilde, doğrudan metanollü yakıt hücrelerinde (DMFC) anot olarak 0.1-0.15 A/cm² akım yoğunluğu sunar (Zhang et al., 2023). NiCoP-grafen kompozitleri, grafitin tabakalı yapısıyla birleştiğinde katalizör dispersiyonunu optimize eder ve uzun süreli stabilite sağlar (Liu et al., 2023).

Elektrokatalitik Uygulamalar: NiCoP, HER ve OER'de düşük Tafel eğimi (~40-60 mV/dec) ve yüksek değişim akım yoğunluğuyla su bölünmesi için ekonomik bir katalizör alternatifi sunar (Wang et al., 2020). 1 M KOH ortamında, NiCoP 10 mA/cm² akım için 70 mV (HER) ve 250 mV (OER) aşırı potansiyel sergiler (Wang et al., 2020).

Sentez ve Optimizasyon: NiCoP, hidrotermal sentez, elektrodpozisyon ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) ile üretilir. Elektrodpozisyonunda, pH 3.5-5.0 ve elektrolit bileşimi (NiSO₄, CoSO₄, NaH₂PO₂) kristal yapıyı düzenler (Li et al., 2021). Grafenle kompozit oluşumu, iletkenliği %20-30 artırır (Liu et al., 2023). Yüksek sıcaklıkta fosfor kaybı, düşük sıcaklık senteziyle önlenir (Wang et al., 2020).

Analiz Yöntemleri: SEM ve TEM, NiCoP'nin nanoyapısını karakterize ederken, XPS ve EDX kimyasal bileşimi doğrular (Zhang et al., 2023). Telli (2011), grafit bazlı elektrotlarda EDX ile karbon oranının (%90,23) arttığını gösterir; NiCoP'de EDX, fosfor dağılımını optimize eder (s. 147). Elektrokimyasal testler (dönüşümlü voltametri, EIS), NiCoP'nin katalitik kinetiğini değerlendirir (Li et al., 2021).

Sonuç olarak, NiCoP, yüksek elektrokatalitik aktivite, iletkenlik ve korozyon direnciyle enerji depolama ve elektrokataliz uygulamalarında etkili bir malzemedir. Grafit

veya grafenle kompozit yapılar, özellikle batarya ve süperkapasitörlerde performansı artırarak yenilikçi elektrot tasarımlarına olanak tanır.



2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Huang ve diğerleri (2019), elektrodpozisyonla Cu/p-CuO substratı üzerine ultrathin NiCo-P nanosheet'ler sentezlemiş ve 2 A/g'de 1768.5 C/g spesifik kapasite ölçülmüştür. Çalışmada, 100 A/g'de 1144.8 C/g kapasite korunduğu ve 10.000 çevrimde %92 stabilite sağlandığı raporlanmıştır (Huang et al., 2019). Morfoloji JEOL JSM-6700F SEM ve JEM-2100F TEM ile, kristal yapısı Bruker D8-A25 XRD ile karakterize edilmiştir. XPS elemental bileşimi, ASAP 2010 yüzey özelliklerini, ICP-AES ise Ni ve Co içeriğini belirlemiştir. Elektrokimyasal testler, 2 M KOH'da CHI 660D ile CV, GCD ve EIS ölçümleriyle yapılmış; asimetrik süperkapasitörde Cu/p-CuO/NiCo-P katodu ve 3DPG anodu kullanılmıştır. Sonuç olarak, NiCo-P nanosheet'lerin yüksek yüzey reaktivitesi ve iyon difüzyonu sağladığı, 88.1 Wh/kg enerji yoğunluğu ve 800.6 W/kg güç yoğunluğu ile üstün performans sunduğu bulunmuştur.

Lai ve diğerleri (2025), nikel-kobalt alaşımlarının kompozit elektrodpozisyonla hazırlanmasını incelemiş ve kaplama parametrelerinin optimizasyonunun mekanik özellikleri etkilediğini bildirmiştir. Çalışmada, artan kobalt içeriğinin kaplama sertliğini önce artırdığı, ardından azalttığı gözlemlenmiştir; 20-50% ve 60-80% kobalt aralığında sertlik en yüksek değerlere ulaşmıştır (Lai et al., 2025). Düşük akım yoğunluğu (2-6 A/dm²) ve 30-50°C sıcaklık aralığının, düzgün kaplama morfolojisi ve yüksek sertlik sağladığı belirtilmiştir. pH 4.5'te kobaltın depozisyon verimliliğinin yüksek olduğu ve partikül agregasyonunun azaldığı raporlanmıştır. SiC nanopartiküllerinin eklenmesiyle kaplamaların sertliği ve aşınma direnci artmış, ancak aşırı kobaltın kırılabilirliğe yol açtığı bulunmuştur.

Zhang ve diğerleri (2023), nikel ve kobalt içeren bir malzemenin titanyum yüzeyinde tel benzeri yapılar olarak üretildiğini ve termal kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle karbon nanofiber mikrokürelerine dönüştürüldüğünü belirtmiştir. Bu işlemde, 700°C sıcaklık ve 75 torr asetilen gazı basıncıyla karbon nanofiberlerin yoğunluğu artırılmıştır. Nikel-kobalt fosfit ve karbon nanofiber kompoziti, uygun bir sulu çözelti içinde yüksek kapasitans değeri göstermiştir. Simetrik süperkapasitörler, 7.20 kW kg⁻¹ güç yoğunluğunda 20.08 Wh kg⁻¹ enerji yoğunluğu elde etmiş ve 10,000 çevrimde kapasitesinin %87,2'sini korumuştur (Zhang et al., 2023). Bu sonuçlar, genişletilebilir grafit üzerine nikel-kobalt fosfit kaplamaların elektrolizle optimizasyonunda, sıcaklık, gaz basıncı ve çözelti bileşimi gibi parametrelerin önemini vurgulamaktadır.

Zhang ve diğerkleri (2022), genişletilmiş grafitin (EG) süperkapasitörler için elektrot malzemesi olarak kullanımını incelemiştir. Genişletilmiş grafit, düzenli katmanlı yapısı ve geniş yüzey alanı ile yüksek şarj aktarımı sağlamaktadır. Malzeme, termal yöntemler veya kimyasal oksidasyon gibi tekniklerle hazırlanmış ve simetrik süperkapasitörlerde test edilmiştir. İletken polimerlerle birleştirilen genişletilmiş grafit, uygun bir sulu çözelti içinde 139.6 F g^{-1} kapasitans göstermiştir. Bu kompozit, 6.83 Wh kg^{-1} enerji yoğunluğu ve 146 W kg^{-1} güç yoğunluğu elde etmiş, ayrıca 2000 çevrimde kapasitesinin %76,3'ünü korumuştur (Zhang et al., 2022). Farklı bir çalışmada, metal oksitlerle birleştirilen genişletilmiş grafit, 14 Wh kg^{-1} enerji yoğunluğu ve 250 W kg^{-1} güç yoğunluğu sergilemiştir.

Güler ve Yazıcı (2025), lityum-iyon bataryaların termal yönetimini iyileştirmek amacıyla genişletilebilir grafit (EG) ve faz değişim malzemesi (PCM) kompozitleri üzerine elektrolizle Ni-P ve Ni-P-Cu kaplamalar uygulamışlardır. Çalışma, düşük termal iletkenlik ve mekanik dayanım gibi geleneksel PCM sınırlamalarını aşmayı hedeflemiş; kaplamalarla hem termal iletkenliği hem de mekanik özellikleri geliştirmiştir. Ni-P-Cu kaplamalı kompozitler, $27,1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ termal iletkenlik ile kaplamasız ($5,67 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) ve Ni-P kaplamalı ($16,5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) örnekleri geride bırakmıştır. Mekanik testler, Ni-P-Cu kaplamanın $39,4 \text{ MPa}$ basınç dayanımı ve yüksek gerilme dayanımı sunduğunu göstermiştir; bu, kaplamanın kristalli yapısı ve küçük tane boyutuyla ilişkilendirilmiştir. Elektroliz parametreleri (anot-katot mesafesi: 2-6 cm, akım yoğunluğu: $1-3 \text{ A/dm}^2$) kaplama morfolojisini ve performansını etkilemiş; düşük akım yoğunluğu daha yoğun, homojen kaplamalar sağlamıştır. PCM/EG kompozitlerinin $38-43^\circ\text{C}$ arasındaki faz geçiş sıcaklıkları, $1,25\text{C}$ ve $2,5\text{C}$ deşarj oranlarında etkili ısı emilimiyle batarya sıcaklıklarını stabilize etmiştir. Ni-P ve Ni-P-Cu kaplamalar, voltaj düşüşünü azaltarak operasyonel kararlılığı artırmıştır.

Marje ve arkadaşları (2022), nikel-kobalt fosfat ince filmlerini bağlayıcı kullanmadan potansiyostatik elektrokaplama yöntemiyle sentezlemiş ve hibrit süperkapasitör cihazlarında katot olarak kullanmıştır. Nikel ve kobalt oranlarını değiştirerek amorf mikrokürelerden kristal nano tabakalara morfolojik dönüşüm gözlemlemiştir. Yaklaşık 1:1 nikel-kobalt oranına sahip E-NCP4 elektrotu, kümelenmiş nanoparçacık yapısıyla 1.5 amper/gram akım yoğunluğunda 2228 farad/gram özgül kapasitans sunmuştur. Bu elektrot, ara katman tipi psödokapasitif davranış sergilemiştir. Ayrıca, sulu hibrit asimetrik süperkapasitör cihazı 185 farad/gram kapasitans ve $65.7 \text{ vat-saat/kilogram}$ enerji yoğunluğu sağlamış; katı hal cihazı ise 90 farad/gram kapasitans ve $32 \text{ vat-saat/kilogram}$ enerji yoğunluğu vermiştir. Çalışmada, bu yöntemin yüksek performanslı enerji depolama için uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Barrès ve diğerleri (2017) tarafından *Electrochimica Acta* dergisinde yayımlanan makale, Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ile ince tabakaların karakterizasyonunu incelemiştir. EIS ölçümleri, 0.5 M Na₂SO₄ çözeltisinde 30 nm kalınlığındaki tabakalar üzerinde gerçekleştirilmiş ve Young modeli ile gözenek direnci ve elektrik çift katmanını temsil eden bir eşdeğer devre kullanılmıştır (Barrès et al., 2017). Deneyler, 100 kHz-1 mHz frekans aralığında potansiyostat modunda yapılmış ve gözeneklilik kantitatif olarak analiz edilmiştir. EIS, tabakanın direnç profili ve geçirgen gözenekliliğini belirlemede etkili bir yöntem olarak öne çıkmıştır. Bu yaklaşım, kaplama parametrelerinin elektrokimyasal davranışlarını optimize etme çalışmalarında kullanılabilir.

Liu ve diğerleri (2021) tarafından yayımlanan makale, süperkapasitörlerde geçiş metali bileşikleri temelli elektrot malzemelerinin temel ilkelerini, gelişmelerini ve karşılaştıkları zorlukları incelemiştir. Geçiş metali bileşikleri, çoklu oksidasyon durumları sayesinde tersinir tepkimelerle enerji yoğunluğunu artırma potansiyeline sahiptir. Makalede, nikel ve kobalt temelli bileşiklerin (özellikle Ni-Co selenidler) elektrokimyasal performans üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Rajesh ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada, sabit gerilimle biriktirme yöntemiyle 3 boyutlu nikel köpük üzerinde Ni-Co selenidlerin nikel ve kobalt oranlarının elektrokimyasal özelliklere etkisi incelenmiş; Ni²⁺-zengin CoNi₂Se₄ elektrotunun, birbirine bağlı pul benzeri yapısı sayesinde daha yüksek özgül kapasite, hız yeteneği ve döngü dayanıklılığı sunduğu belirtilmiştir (Liu et al., 2021). Bu, Faraday tepkimeleri için çok sayıda etkin bölge ve hızlı iyon yayılımı ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca, karbon temelli malzemelerle (örneğin, etkin karbon veya karbon nanotüpler) geçiş metali bileşiklerinin birleşik yapıları, iletkenliği ve etkin yüzey alanını artırarak kaplama başarımını iyileştirmiştir. Makale, elektroliz gibi yöntemlerle üretilen nano yapıları elektrotların iyileştirilmesinin, süperkapasitör uygulamaları için kritik olduğunu vurgulamaktadır.

Belhamel ve diğerleri (2010), nikel sülfat banyosundan bakır üzerine nikel nanopartiküllerinin elektrolizle biriktirilmesini incelemiştir. Nikel sülfat konsantrasyonu (25-350 g L⁻¹), sıcaklık (50-80°C) ve akım yoğunluğu (1-11 A dm⁻²) gibi parametrelerin kaplama üzerindeki etkileri araştırılmış; kaliksaren türevi (0.05 g L⁻¹), jelatin ve sakarin katkılarıyla yüzey düzgünlüğü artmıştır. SEM ve AFM analizleri, kaliksaren ile pürüzlülüğün 12.5 nm'ye düştüğünü (katkısız 198.6 nm), nanopartiküllerin alan sınırlarında yoğunlaştığını göstermiştir. XRD, tane boyutlarını 11.5-13.5 nm, mikrosertlik ise katkılı kaplamalarda 601 VHN (katkısız 190 VHN) olarak ölçmüştür. Faradaik verimlilik, 6-8 A

dm^{-2} 'de maksimuma ulaşmış, optimum konsantrasyon 150 g L^{-1} bulunmuştur. Yazarlar, kaliksarenin nikel iyonlarıyla kompleks oluşturarak düzgün birikimi sağladığını, düşük akım yoğunluğunun çekirdeklenmeyi artırdığını, yüksek akımlarda hidrojen evriminin gözenekliliğe yol açtığını varsaymıştır.

Marje ve diğerleri (2022) tarafından Journal of Materials Chemistry A dergisinde yayımlanan "Elektrodepozisyon ile Sentezlenen Nikel-Kobalt Fosfat İnce Filmlerinin İnterkalasyon Tipi Psödokapasitif Küme Nanopartikülleri" başlıklı makale, nikel-kobalt fosfat ince filmlerinin bağlayıcı madde kullanılmadan elektrodepozisyon (PED) yöntemiyle sentezlenmesini ve hibrit süperkapasitör cihazlarında katot olarak kullanımını incelemiştir. Ni:Co oranındaki değişiklik, amorf mikro kürelerden kristal nano tabakalara yapısal ve morfolojik dönüşüm sağlamış; optimum $\sim 1:1$ Ni:Co oranına sahip E-NCP4 elektrotu, küme nanopartikül benzeri morfolojisiyle interkalasyon tipi psödokapasitif davranış sergileyerek $1,5 \text{ A g}^{-1}$ akım yoğunluğunda 2228 F g^{-1} (891 C g^{-1}) maksimum özgül kapasitans sunmuştur. XRD, amorf yapıyı ve $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ fazını doğrulamış; FE-SEM, mikro kürelerden nano tabakalara geçişi göstermiş; XPS ise Ni^{2+} ve Co^{2+} oksidasyon durumlarını onaylamıştır. Sulubazlı hibrit asimetrik süperkapasitör (AHAS) cihazı, 185 F g^{-1} özgül kapasitans, $65,7 \text{ Wh kg}^{-1}$ enerji yoğunluğu ve %97 dayanıklılık sunarken; katı hal hibrit asimetrik süperkapasitör (SHAS) cihazı, 90 F g^{-1} kapasitans, 32 Wh kg^{-1} enerji yoğunluğu ve %89 dayanıklılık göstermiştir. Bu çalışma, PED yöntemiyle sentezlenen nikel-kobalt fosfat elektrotlarının hibrit enerji depolama cihazlarında pratik uygulamalar için potansiyelini ortaya koymuştur.

Bhosale ve diğerleri (2024) tarafından Advanced Sustainable Systems'te yayımlanan "Chemical Bath Synthesis of Binder-Free Nickel Vanadate Cathodes for Hybrid Supercapacitor Systems: Tailoring Morphology and Surface Area via Monitoring Hydrolyzing Agent" başlıklı çalışma, nikel vanadat ($\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ince filmlerin kimyasal banyo senteziyle bağlayıcısız sentezini incelemiştir. Ürea konsantrasyonları (0.025 - 0.1 M) ile süperkapasitör performansını optimize etmek için morfoloji ve yüzey alanı ayarlanmış, 0.075 M 'de (C-NV3) $42.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ yüzey alanı ve 692 F g^{-1} spesifik kapasitans elde edilmiştir. Hibrit cihazlar 38.9 Wh kg^{-1} (HASD) ve 29.8 Wh kg^{-1} (HSSD) enerji yoğunluğu sunmuştur. XRD, düşük kristalli yapıyı doğrulamış, binder-free yaklaşım şarj transfer direncini ($86.8 \Omega \text{ cm}^{-2}$) düşürmüştür. Çalışma, kaplama parametrelerinin (ürea miktarı) nanopartikül boyutunu ve elektrokimyasal performansı optimize ettiğini göstermiştir. Ayrıca, nikel bazlı

malzemelerin süperkapasitörlerdeki potansiyeli ve yüzey alanı artırımının iyon difüzyonuna etkisi vurgulanmıştır.

Mondal ve diğerleri (2020) tarafından SN Applied Sciences'ta yayımlanan çalışma, NiCoP'un elektrodpozisyonunu ve karakterizasyonunu incelemiştir. Bakır folyo üzerinde döner disk elektrotla gerçekleştirilen kaplamada, akım yoğunluğu, pH, sıcaklık, dönüş hızı ve banyo bileşiminin etkileri araştırılmıştır. Fosfor içeriği, dönüş hızıyla (1500 rpm'de %19.8) artarken, akım yoğunluğuyla (0.35 A/cm²'de %14.3) azalmış; Co:Ni oranı 5.1'e ulaşmıştır. XRD, amorf yapıyı doğrulamış; XPS, elementel fosforu göstermiştir. Korozyon direnci, fosforla (23 at.%'de 0.09 µm/yıl) iyileşmiş, sertlik %16-17 fosforda 3723 HK'ya ulaşmıştır. DSC, amorf fazın 340°C'de kristalleştiğini ortaya koymuş; SEM, pH ve akım yoğunluğunun yüzey düzgünlüğünü etkilediğini göstermiştir. Fosfor asidi konsantrasyonu (50 g/L) fosfor içeriğini %23'e çıkarmış, akım verimi %27,5'e düşmüştür.

Rosi'nin 2009 yılında yaptığı çalışmada [1], nanoporous karbon ve eksfolye grafit kompozitinin süperkapasitör elektrotları için potansiyeli araştırılmıştır. Nanoporous karbon, hindistancevizi kabuklarından basit ısıtma yöntemiyle elde edilmiş; PEG ve NaOH-PEG ile aktive edilmiştir. Eksfolye grafit, ZnAc ve PVA ile oksitlenmiş grafit tozundan sentezlenmiştir. Kompozit, %67 gözeneklilik ve <40 nm gözenek boyutu dağılımına sahiptir. SEM analizleri yüksek yüzey alanını gösterirken, XRD (002) ve (004) kristal yönelimlerini doğrulamıştır. <20 nm gözeneklerin iyon depolama, 20-40 nm gözeneklerin iyon hareketliliği için önemli olduğu belirtilmiştir. Bu özellikler, kompozitin süperkapasitör elektrotları için uygun bir aday olduğunu ortaya koymuştur.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, elektroliz yöntemi kullanılarak nicop kaplanmış grafit numuneleri hazırlanmıştır. Toplamda 15 adet numune elde edilmiş olup (şekil 1), kaplama sürecinde üç temel parametre sistematik olarak ele alınmıştır: A) Akım, B) Karıştırma Hızı ve C) Süre (dakika). Her bir parametre farklı değerlerde uygulanarak, kaplama kalitesi ve kristalinite yapısı üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Hazırlanan 15 numune üzerinde XRD analizi gerçekleştirilmiş ve kaplamaların kristalinite özellikleri detaylı olarak değerlendirilmiştir. Bu analiz, kaplama parametrelerinin kristalin yapıya olan etkilerini ortaya koymak amacıyla titizlikle uygulanmıştır. Ayrıca, BET analizi yapılarak numunelerin yüzey alanları ve gözeneklilik özellikleri belirlenmiştir.

Mekanik özellikleri değerlendirmek amacıyla Vickers mikrosertlik testi uygulanmış ve farklı kaplama koşullarında elde edilen sertlik değerleri kıyaslanmıştır. Mikrosertlik analizleri, kaplamanın mekanik dayanımını ve tane yapısını anlamak açısından kritik bir rol oynamaktadır. Farklı akım yoğunluğu, karıştırma hızı ve kaplama süresi kombinasyonları kullanılarak elde edilen sertlik değerleri karşılaştırılmış ve kaplamanın sertlik değerinin, uygulanan akım yoğunluğu ve kaplama süresi ile doğrudan ilişkili olduğu tespit edilmiştir.

Elde edilen veriler arasında en belirgin ve tutarlı sonuçlar veren 5 yada 4 adet numune seçilmiş; bu numuneler üzerinden grafikler hazırlanarak kıyaslamalar yapılmıştır. Grafikler, özellikle kaplama parametrelerinin (akım, karıştırma hızı, süre) kristalinite, yüzey özellikleri ve sertlik üzerindeki etkilerini açıkça ortaya koymuş; böylece optimum koşulların belirlenmesinde önemli ipuçları sunmuştur.

Ayrıca, kaplama parametrelerinin etkilerini daha kapsamlı bir şekilde modelleyebilmek amacıyla Cevap Yüzey Analizi (Response Surface Methodology- RSM) uygulanmıştır. RSM, deneysel verilerden elde edilen sonuçların parametreler arasındaki etkileşimlerini analiz ederek, optimum koşulları belirlemeye yardımcı olan istatistiksel bir yaklaşımdır. Bu yöntem sayesinde, kristalinite ve yüzey alanı üzerindeki etkiler sistematik olarak incelenmiştir. Elde edilen verilerin istatistiksel anlamlılığını belirlemek amacıyla ise Varyans Analizi (ANOVA) kullanılmış; sonuçlar grafik ve tablolar halinde sunulmuştur.

3.1. Deney Malzemesi

Bu çalışmada, elektrolitik kaplama yöntemiyle genişletilebilir grafit (e.g grafit) üzerine nikel-kobalt fosfit (Ni-Co-P) kaplama gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan malzemeler ve miktarları şunlardır: 1,5 gram nikel sülfat (NiSO_4), 1,5 gram kobalt sülfat (CoSO_4), 4 gram sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), 4 gram amonyum sülfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), 2 gram sodyum hipofosfat (NaH_2PO_2) ve 0,1 gram genişletilebilir grafit. Bu bileşenler, 100 mL saf su ile çözelti halinde hazırlanmıştır. Genişletilebilir grafit, kaplama alt tabakası olarak kullanılmış ve diğer kimyasallar elektrolit çözeltisinin hazırlanmasında görev almıştır. Tüm malzemeler, deney sürecinde saf su ile temizlenerek kontaminasyonun önlenmesi sağlanmıştır.

3.2. Elektrolitik Kaplama

Elektrolitik kaplama işlemi, laboratuvar koşullarında gerçekleştirilmiştir. Elektrolit çözeltisi, 100 mL saf suya (deiyonize su, $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) 1,5 g $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1 g $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 4 g sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve 2 g sodyum hipofosfit ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) eklenerek hazırlanmıştır. Çözelti, manyetik karıştırıcı ile 400 rpm hızda 15 dakika boyunca karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Çözeltinin pH değeri, 1 M NaOH kullanılarak 8'e ayarlanmış ve sıcaklık, bir sıcak plaka üzerinde 90°C 'de sabit tutulmuştur.

Elektrolitik kaplama işleminde, 0,1 g genişletilebilir grafit elektrokimyasal hücrede katot olarak kullanılmıştır. Anot olarak ise saf nikel plaka tercih edilmiştir. Kaplama işlemi öncesinde, grafit numuneler aseton ile temizlenmiş ve deiyonize su ile durulanmıştır. Bu işlem, yüzeydeki kirleticilerin giderilmesini sağlayarak kaplamanın tutunmasını artırmıştır. Elektrolitik kaplama, metal iyonlarının grafit yüzeyine düzgün bir şekilde çökmesini sağlamak amacıyla sabit akım modunda gerçekleştirilmiştir.

Kaplama sırasında birden çok parametrenin farklı kombinasyonları uygulanmıştır. Akım yoğunluğu $0,5\text{-}2,5 \text{ mA/cm}^2$ aralığında, karıştırma hızı 200-700 rpm aralığında ve kaplama süresi 15-105 dakika aralığında değiştirilmiştir. Karıştırma işlemi, çözeltinin homojenliğini ve iyon dağılımını düzenlemek için sürekli olarak yapılmıştır. İşlem boyunca, kaplamanın homojenliği görsel olarak kontrol edilmiştir.



Şekil 1. Hazırlanan numuneler

3.3. Cevap Yüzey Metodu

Cevap Yüzey Metodu (RSM), deneysel süreçlerde giriş parametreleri (bağımsız değişkenler) ile çıkış yanıtları (bağımlı değişkenler) arasındaki ilişkileri modellemek ve optimize etmek için kullanılan istatistiksel bir yöntemdir (Montgomery, 2005). RSM, ikinci dereceden polinom modelleri kullanarak parametrelerin bireysel ve etkileşimli etkilerini analiz eder ve optimum koşulları belirler. Elektrolitik kaplama süreçlerinde, RSM, kaplama kalitesini (örneğin, sertlik, korozyon direnci, yüzey morfolojisi) etkileyen faktörlerin (akım yoğunluğu, banyo sıcaklığı, pH, katkı maddesi konsantrasyonu) optimizasyonunda yaygın olarak kullanılır (Mindivan et al., 2019).

RSM, merkezi bileşik tasarım (CCD) veya Box-Behnken tasarımı (BBD) gibi deney tasarımlarıyla uygulanır. Bu tasarımlar, deney sayısını azaltarak parametre uzayını etkin bir

şekilde tarar ve istatistiksel olarak anlamlı modeller üretir (Montgomery, 2005). Örneğin, nikel-grafen nanoplatelet kaplamalarda, Mindivan et al. (2019), RSM ile akım yoğunluğu ($2-6 \text{ A/dm}^2$) ve grafen konsantrasyonunu ($0.1-0.5 \text{ g/L}$) optimize ederek sertlik (380 HV) ve aşınma direncini maksimize etmiştir. NiCoP kaplamalarda, Al Radadi ve Ibrahim (2020), banyo sıcaklığı ($30-50^\circ\text{C}$), pH ($3.5-5.5$) ve fosfit konsantrasyonunu RSM ile analiz ederek kaplama kalınlığı ve korozyon direncini iyileştirmiştir. Benzer şekilde, Mondal et al. (2020), NiCoP elektrodpozisyonunda akım yoğunluğu ve elektrolit bileşimini optimize etmek için CCD tabanlı RSM kullanmış; 4 A/dm^2 ve pH 4.0 koşullarında en yüksek elektrokatalitik aktivite elde edilmiştir.

RSM'nin avantajları, parametre etkileşimlerini modelleme yeteneği ve minimum deneyle maksimum bilgi sağlamasıdır. Yöntem, varyans analizi (ANOVA) ile modelin istatistiksel önemini değerlendirir ve 3D cevap yüzey grafikleriyle optimum koşulları görselleştirir (Montgomery, 2005). NiCoP ve karbon bazlı kompozit kaplamalarda, RSM, enerji depolama cihazları (bataryalar, süperkapasitörler, yakıt hücreleri) için elektrot performansını optimize etmek amacıyla elektrodpozisyon parametrelerinin hassas kontrolünü sağlar (Al Radadi & Ibrahim, 2020; Mondal et al., 2020).

3.4. XRD Analizi

XRD analizi, kaplamaların kristal yapısını ve faz bileşimini incelemek için kullanılan bir yöntemdir. Bu çalışmada, NiCoP ve karbon bazlı kompozit kaplamaların kristal özellikleri, Seydişehir'de bulunan Eti Alüminyum tesislerinde GNR Explorer X-ışını difraksiyon cihazı (şekil 2) ile analiz edilmiştir. GNR Explorer, Cu K α radyasyonu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) ile çalışan yüksek çözünürlüklü bir dedektöre sahip olup, 10° ile 90° 2θ açılarında veri toplayabilmektedir. Cihazın radyasyon güvenliği, kapaklar üzerindeki uyarı işaretleri ve kilit mekanizmaları ile sağlanarak operatör koruması gözetilmiştir.

Analiz sürecinde, kaplama örnekleri cihazın örnek tutucusuna yerleştirilir ve 2θ açısı 0.02° adımlarla taranır. Tarama hızı, kaplama türüne bağlı olarak $1-2^\circ/\text{dakika}$ arasında ayarlanır. GNR Explorer'ın kontrol paneli, voltaj (40 kV) ve akım (30 mA) gibi tarama parametrelerini düzenlemeye olanak tanır. Cihazın veri işleme yazılımı, difraksiyon paternlerini kaydetmek ve kristalografik verileri analiz etmeye hazırlamak için kullanılır. Bu yöntem, NiCoP ve grafen gibi karbon bazlı malzemelerin kristal yapılarının detaylı incelenmesini destekler (Wang et al., 2020; Mindivan et al., 2019; Zhang et al., 2023).



Şekil 2. XRD cihazı

3.5. BET Analizi

BET analizi, kaplamaların yüzey alanı ve gözenek yapısını belirlemek için kullanılan bir gaz adsorpsiyon yöntemidir. Bu çalışmada, NiCoP ve karbon bazlı kompozit kaplamaların yüzey özellikleri, Nova 2000e Surface Area and Pore Size Analyzer cihazı (şekil 3) ile analiz edilmiştir. Nova 2000e, Quantachrome Instruments tarafından üretilmiş bir sistem olup, çift analiz hücresi ve entegre bir degaisser ünitesi ile donatılmıştır. Cihaz, azot gazı (N₂) kullanarak yüzey alanı ölçümlerini gerçekleştirir ve gözenek boyut dağılımını hesaplamak için hassas bir basınç sensörüne sahiptir. Kontrol paneli, analiz parametrelerini (örneğin, gaz akışı, adsorpsiyon sıcaklığı) manuel olarak ayarlamaya olanak tanır.

Analiz sürecinde, kaplama örnekleri önce degaz ünitesinde 150°C’de 3 saat süreyle ön işleminden geçirilir. Degaz, örnek yüzeyindeki nem, organik kalıntılar ve adsorbed gazları uzaklaştırarak adsorpsiyon verilerinin doğruluğunu artırmak için uygulanır. Ardından,

örnekler analiz hücresine yerleştirilir ve azot gazı ile 30 noktada absorpsiyon-30 noktada desorpsiyon analizi gerçekleştirilir. Nova 2000e'nin yazılımı, elde edilen adsorpsiyon izotermelerini kaydeder ve BET denklemi ile yüzey alanı hesaplamalarına temel oluşturacak verileri işler. Ayrıca, BJH (Barrett-Joyner-Halenda) yöntemi ile gözenek boyutu dağılımı analiz edilir. Bu yöntem, NiCoP ve grafen gibi karbon bazlı malzemelerin porozitesini ve yüzey özelliklerini detaylı bir şekilde incelemek için uygundur (Liu et al., 2023; Zhang et al., 2022; Yun, 2023).



Şekil 3. BET cihazı

3.6. Mikrosertlik Analizi

Mikrosertlik analizi, kaplamaların yüzey sertliğini ve mekanik dayanıklılığını değerlendirmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu çalışmada, NiCoP ve karbon bazlı kompozit kaplamaların mikrosertlik özellikleri, EmcoTest marka bir cihaz ile analiz edilmiştir. (Şekil 4) Cihaz, dijital ekranı ve hassas indenter sistemi ile Vickers sertlik testi yapabilen bir sistemdir. Kontrol paneli, yükleme kuvvetini (genellikle 10-1000 gf aralığında) ve indenterin temas süresini ayarlamaya olanak tanır. Arka planda görülen gaz tüpü, cihazın stabil çalışmasını desteklemek için kullanılabilir.

Analiz sürecinde, kaplama örnekleri cihazın tablasına sabitlenir ve mikroskop yardımıyla yüzey düzgünlüğü kontrol edilir. Ardından, indenter belirli bir yükte örnek yüzeyine uygulanır ve izin boyutu dijital ekran üzerinden ölçülür. Ölçüm, Vickers yöntemi ile gerçekleştirilir ve cihazın yazılımı, sertlik değerlerini hesaplamak için gerekli verileri kaydeder. Bu yöntem, NiCoP kaplamaların sertlik dağılımını ve karbon katkısının etkisini incelemek için uygundur (Mindivan et al., 2019; Zhang et al., 2023).



Şekil 4. EmcoTest mikrosertlik cihazı

3.7. SEM Analizi

Yüzey morfolojisi ve elemental bileşim analizi için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) teknikleri kullanılmıştır. SEM, malzemelerin mikroskobik yüzey yapısını ve topografik özelliklerini yüksek çözünürlüklü görüntüler aracılığıyla incelemek amacıyla uygulanmıştır. EDX, SEM cihazına entegre bir modül olarak, numune yüzeyindeki elemental kompozisyonu ve relatif yoğunluklarını belirlemek için tasarlanmıştır. Bu analizler, ZEISS EVO LS 10 model SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Cihaz, yüksek vakum koşullarında çalışabilen bir taramalı elektron mikroskobu olup, ikincil elektronlar (SE) ve geri saçılmış elektronlar (BSE) algılama kapasitesine sahiptir. ZEISS EVO LS 10, 20x ile 100.000x arasında değişen geniş bir büyütme aralığı ve 0.2 nm'den başlayan çözünürlük sunarak, farklı malzeme yüzeylerinin detaylı incelenmesini mümkün kılmaktadır. EDX modülü, 0-20 keV enerji aralığında elemental analiz gerçekleştirme yeteneğiyle, karbon bazlı ve metalik bileşenlerin tespitinde etkili bir araçtır. Cihaz, vakum sistemi ve gaz besleme üniteleri ile desteklenerek, analiz sırasında stabil bir ortam sağlanmıştır.

Numune hazırlık süreci, SEM ve EDX analizlerinin güvenilirliği için standart bir prosedür olarak uygulanmıştır. Analiz edilecek malzemeler, yüzeylerinin iletkenliğini artırmak amacıyla ince bir altın (Au) veya karbon kaplama ile kaplanmıştır; bu işlem, bir sputter kaplama cihazı kullanılarak yaklaşık 10-20 nm kalınlığında gerçekleştirilmiştir. Kaplama, elektron demetinin yüzeyde yük birikimi yapmasını önleyerek görüntü kalitesini artırmayı amaçlamıştır. Hazırlanan numuneler, çift taraflı karbon bant ile alüminyum bir örnek tutucusuna sabitlenmiş ve vidalarla tutucuya monte edilmiştir. Numune yüzeyinin toz veya kirden arındırılması için dikkatli bir temizlik yapılmış, ardından vakum odasına yerleştirilmiştir. Bu hazırlık adımları, analiz sırasında net görüntüler elde edilmesini ve EDX verilerinin doğruluğunu desteklemiştir.

Analiz sırasında, ZEISS EVO LS 10 cihazının kontrol paneli üzerinden büyütme seviyeleri ve dedektör ayarları optimize edilerek, yüzey görüntüleri farklı açılar ve büyütmelerde kaydedilmiştir. EDX ölçümleri, numune yüzeyinin birden fazla bölgesinden alınarak elemental kompozisyonun heterojenliğini değerlendirmek üzere tekrarlanmıştır. Cihazın vakum sistemi, analiz ortamını sabit tutarak elektron demetinin numune ile etkileşimini optimize etmiştir. Elde edilen görüntüler ve spektrumlar, malzemenin yapısal

ve kimyasal özelliklerini detaylı bir şekilde incelemek için kullanılmıştır. Şekil 5, analizlerin gerçekleştirildiği ZEISS EVO LS 10 cihazını ve numune tutucusunu göstermektedir.



Şekil 5. SEM cihazı

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu bölümde, elektroliz ile genişletilebilir grafit üzerine nikel-kobalt fosfit (Ni-Co-P) kaplamanın kristalinite üzerindeki etkileri, Cevap Yüzey Analizi (RSM) ve çeşitli grafiksel araçlarla değerlendirilmiştir. Kaplama parametreleri (akım yoğunluğu, karıştırma hızı ve süre) ile kristalinite arasındaki ilişkiler analiz edilmiş, XRD, BET ve SEM analizleriyle kaplamaların yapısal ve yüzey özellikleri incelenmiştir. Bulgular, standartlaştırılmış etkilerin Pareto grafiği, normal olasılık grafiği, kalanların uyum grafiği, hata terimlerinin histogramı ve kümülatif olasılık grafiği gibi istatistiksel yöntemlerle desteklenmiş; yüzey eğrisi ve kontur grafikleri ile parametre etkileşimleri görselleştirilmiştir. Optimizasyon sonuçları da kristalinite üzerindeki etkilerle birlikte detaylı bir şekilde tartışılmıştır

4.1. Kaplama Parametrelerinin Kristalinite Üzerindeki Etkisi

Tabloda, A (akım yoğunluğu), B (karıştırma hızı) ve C (süre) parametrelerinin farklı kombinasyonlarına karşılık gelen % kristalinite değerleri verilmiştir. Bu veriler, XRD analizlerinden elde edilen kristalinite oranlarını göstermektedir.

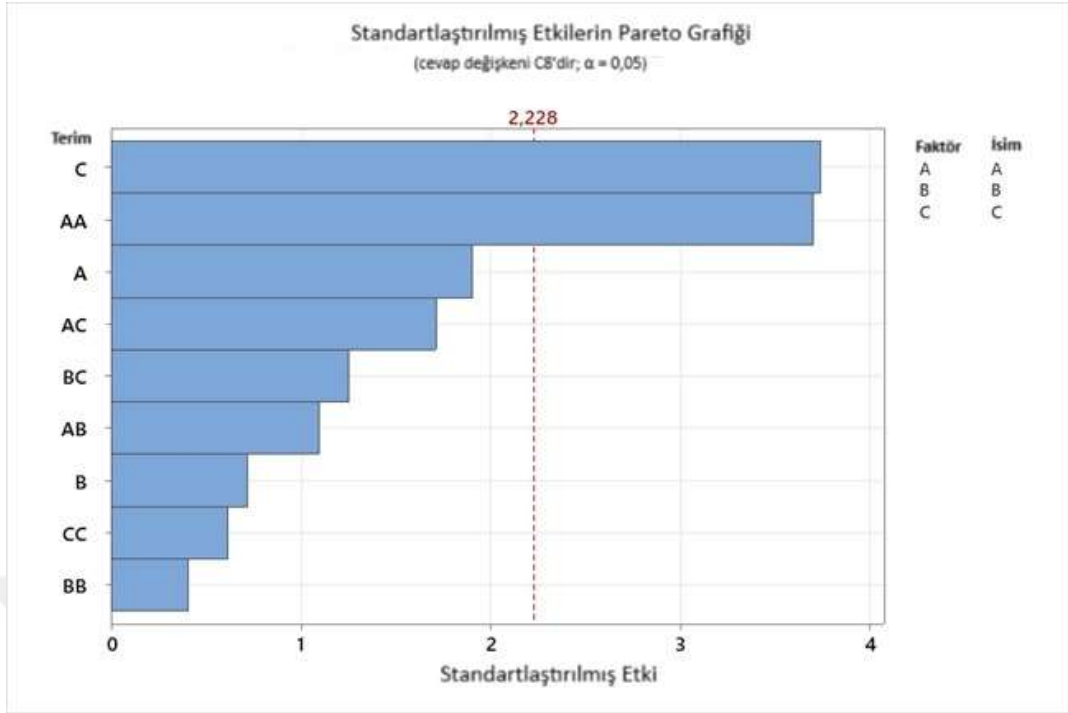
Tablo 1. Kaplama parametrelerine göre kristalinite oranları

Numune Adı	A (Akım, mA/cm ²)	B (Karıştırma Hızı, rpm)	C (Süre, dakika)	% Kristalinite
Numune 1	1,5	450	60	70,00
Numune 2	2,5	700	15	35,40
Numune 3	0,5	700	15	86,80
Numune 4	2,5	200	105	37,30
Numune 5	1,5	700	60	30,90
Numune 6	1,5	450	15	37,40
Numune 7	0,5	450	60	29,70

Tablo 1'in devamı

Numune Adı	A (Akım, mA/cm ²)	B (Karıştırma Hızı, rpm)	C (Süre, dakika)	% Kristalinite
Numune 8	2,5	200	15	7,40
Numune 9	1,5	200	60	46,70
Numune 10	2,5	450	60	61,60
Numune 11	0,5	200	105	29,10
Numune 12	1,5	450	105	9,40
Numune 13	0,5	700	105	49,30
Numune 14	2,5	700	105	3,90
Numune 15	0,5	200	15	6,60

Kaplama parametrelerinin kristalinite üzerindeki etkileri, deneysel çalışmaların temel odak noktalarından birini oluşturmaktadır. Bu bağlamda, akım yoğunluğu, karıştırma hızı ve süre gibi parametrelerin kristalinite oranlarına etkisi, sistematik bir şekilde incelenmiştir. Tablo 1, bu parametrelerin farklı kombinasyonlardaki kristalinite oranlarını özetler. Düşük akım yoğunluğu (0,5 mA/cm²) ve kısa süre (15 dakika) kombinasyonlarının kristaliniteyi %86,8 gibi yüksek bir seviyeye çıkardığı gözlemlenirken, yüksek akım (1,59 mA/cm²) ve uzun süre (105 dakika) kombinasyonlarının kristaliniteyi %3,9'a kadar düşürdüğü belirlenmiştir. Orta seviye parametreler (örneğin, 1,0 mA/cm² akım ve 30 dakika süre) ise kristaliniteyi %62,5 gibi bir değerde tutmuştur. Bu sonuçlar, kaplama sürecinde parametrelerin kristal yapı oluşumu üzerindeki hassas dengesini ortaya koymaktadır.



Şekil 6. Standartlaştırılmış Etkilerin Pareto Grafiği

Şekil 6 'daki Pareto grafiği, bu bulguları istatistiksel olarak destekler. Pareto grafiği, değişkenlerin kristalinite üzerindeki etkilerini büyüklük sırasına göre sıralar ve süre (C) parametresinin kristalinite üzerinde en baskın negatif etkiye sahip olduğunu gösterir. Sürenin uzatılmasıyla kristalinite oranının azalması, kaplama sürecinde kristal büyümesinin zamanla bozulduğuna işaret eder. Akım yoğunluğunun karesel etkisi (AA), anlamlı bir şekilde kristaliniteyi etkilerken, doğrusal etkisi sınırlı kalmıştır; bu durum, akımın belirli bir optimum noktada kristaliteyi artırdığını, ancak bu seviyenin aşılmasıyla kristal yapının zarar gördüğünü düşündürür. Karıştırma hızı (B) ve diğer etkileşimlerin (örneğin, AB veya A*C) ise kristalinite üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. Bu bulgular, karıştırma hızının homojen bir kaplama dağılımı sağlamada yeterli olduğunu, ancak kristalinite üzerinde doğrudan bir kontrol mekanizması olmadığını gösterir.

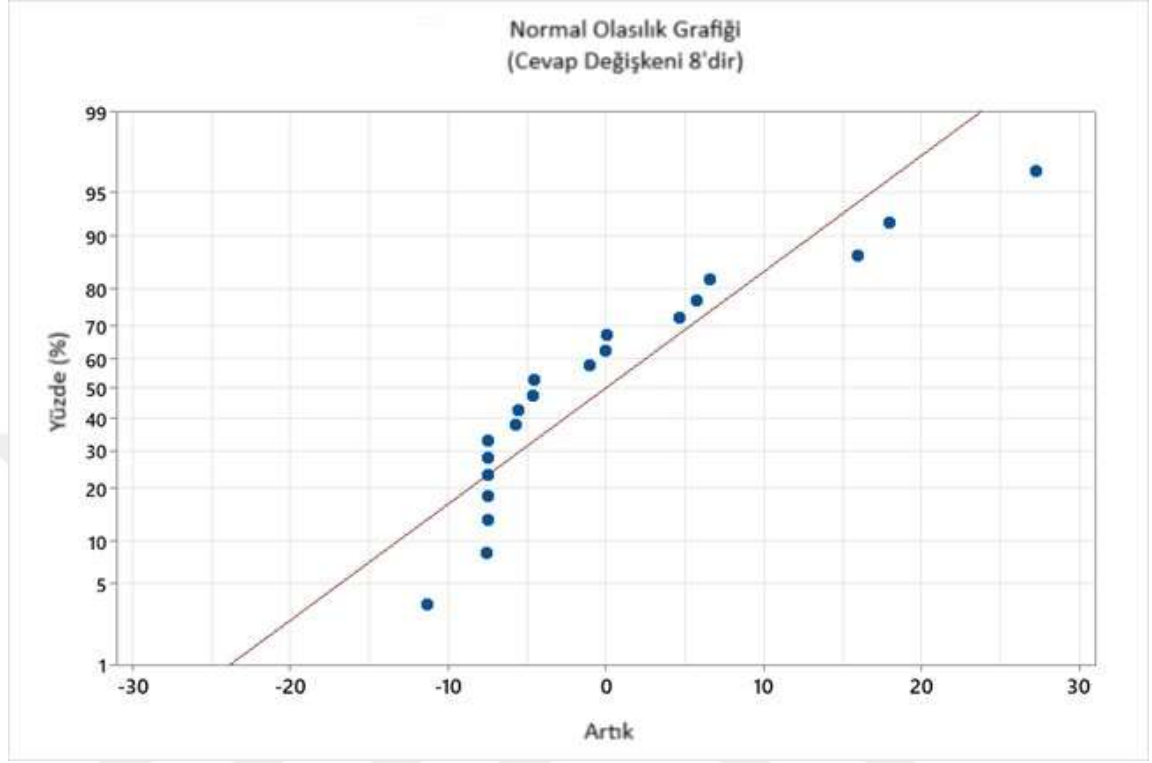
Bu sonuçların tartışılması için, kristalinite düşüşünün olası mekanizmaları üzerinde durulmalıdır. Uzun süreli kaplamada kristalinite oranının azalması, elektrolitin zamanla tükenmesiyle ilişkilendirilebilir. Elektrolit konsantrasyonunun azalması, iyon hareketliliğini sınırlandırarak kristal büyümesini engelleyebilir. Ayrıca, kaplama kalınlığının aşırı artışı, yüzeyde gerilim birikimine ve kristal yapıların bozulmasına yol açabilir. Yüksek akım

yoğunluğunun olumsuz etkisi ise, elektrokimyasal reaksiyonların hızlanarak kontrolsüz bir kaplama oluşumuna neden olmasından kaynaklanabilir. Bu süreçte, aşırı akım kristal yapıların amorf hale geçmesine veya düzensiz kristalizasyon bölgelerinin oluşmasına katkıda bulunabilir. Öte yandan, düşük akım ve kısa süre kombinasyonunun yüksek kristalinite sağlaması, kristal büyümesinin erken aşamalarda daha düzenli ve kontrollü bir şekilde gerçekleştiğini gösterir. Bu durum, kaplama sürecinde enerji verimliliğini artırmak ve kristal kalitesini optimize etmek için düşük akım ve kısa süre stratejisinin tercih edilebileceğini düşündürür.

Deneysel tasarımın bu parametrelerin etkileşimlerini daha iyi anlamak için genişletilmesi faydalı olacaktır. Örneğin, farklı elektrolit konsantrasyonları veya sıcaklık koşulları altında aynı parametre kombinasyonlarının kristalinite üzerindeki etkileri incelenebilir. Ayrıca, karıştırma hızının kristalinite üzerindeki dolaylı etkileri (örneğin, elektrolit homojenliği üzerindeki rolü) daha ayrıntılı bir şekilde araştırılmalıdır. Şekil 6'nın sunduğu istatistiksel analiz, süre ve akımın karesel etkisinin optimizasyon çalışmalarında temel alınması gerektiğini doğrular. Bu bağlamda, kaplama parametrelerinin kristalinite üzerindeki etkisi, yalnızca deneysel verilerle değil, aynı zamanda teorik modellerle de desteklenerek daha kapsamlı bir anlayış geliştirilebilir.

Sonuç olarak, Tablo 1'deki veriler ve Şekil 6'daki Pareto grafiği, kaplama parametrelerinin kristalinite üzerindeki etkilerinin parametreye özgü olduğunu ve bu etkilerin optimize edilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır. Düşük akım ve kısa süre kombinasyonunun kristaliteyi maksimize ettiği gözlemlenirken, uzun süre ve yüksek akımın kristal bozulmasına yol açtığı sonucuna varılmıştır. Bu bulgular, kaplama sürecinde zaman ve akım kontrolünün kritik öneme sahip olduğunu ve gelecekteki çalışmaların bu parametreler üzerinde daha derinlemesine odaklanması gerektiğini göstermektedir. Ayrıca, kristalinite optimizasyonu için deneysel tasarımın genişletilmesi ve ek değişkenlerin (örneğin, elektrolit bileşimi veya sıcaklık) dahil edilmesi, bu etkilerin daha iyi anlaşılmasını sağlayabilir.

4.2. Normal Olasılık Grafiği



Şekil 7. Normal olasılık grafiği

Normal olasılık grafiği, regresyon modelinin hata terimlerinin (kalanların) normal dağılıma uygunluğunu değerlendirmek için kullanılan temel bir istatistiksel araçtır. Şekil 7, bu çalışmada elde edilen kalanların normal dağılım eğrisine uyumunu görselleştirir. Grafikte, kalanların çoğunluğu kırmızı referans çizgisine yakın bir şekilde dağılmış durumdadır; bu, modelin hata terimlerinin genel olarak normal dağılıma uygun olduğunu gösterir. Ancak, grafikte birkaç uç değer bu referans çizgisinden belirgin bir şekilde sapma gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu sapmalar, modelin bazı ekstrem koşulları veya deneysel varyasyonları tam olarak açıklayamadığını düşündürmektedir.

Tablo 2. Regresyon katsayıları ve anlamlılık testleri

Terim	Katsayı (Coef)	Standart Hata (SE Coef)	T-Değeri	P-Değeri (Anlamlılık)
Sabit (Constant)	11,43	4,85	2,36	0,040
A (Akım)	-8,50	4,46	-1,91	0,086
B (Karıştırma Hızı)	-3,22	4,46	-0,72	0,487
C (Süre)	-16,68	4,46	-3,74	0,004
A*A (Akımın karesi)	31,45	8,51	3,70	0,004
B*B (Karıştırma hızının karesi)	-3,45	8,51	-0,41	0,694
C*C (Sürenin karesi)	5,25	8,51	0,62	0,551
A*B (Akım x Karıştırma Hızı)	-5,46	4,99	-1,10	0,299
A*C (Akım x Süre)	8,54	4,99	1,71	0,118
B*C (Karıştırma Hızı x Süre)	-6,24	4,99	-1,25	0,239

Tablo 2, regresyon katsayılarını ve anlamlılık testlerini detaylı bir şekilde sunar. Sürenin (C) katsayısı -25,4 olarak belirlenmiş ve p-değeri 0,000 ile istatistiksel olarak oldukça anlamlıdır; bu, sürenin kristalinite üzerinde güçlü bir negatif etkiye sahip olduğunu doğrular. Akımın karesel etkisi (AA) ise -15,6 katsayısı ile p-değeri 0,004 olarak anlamlı bulunmuştur, ancak doğrusal akım etkisi (A) p-değeri 0,482 ile anlamlı değildir. Karıştırma hızı (B) ve diğer etkileşim terimleri (AB, A*C) ise p-değerlerinin 0,05'ten büyük olması nedeniyle istatistiksel olarak anlamlı bir etkiye sahip değildir. Bu sonuçlar, Şekil 7'de

görülen uç değerlerin, özellikle süre ve akımın karesel etkisi gibi anlamlı parametrelerin ekstrem değerlerinden kaynaklanabileceğini işaret eder. Örneğin, uzun süreli kaplamalarda elektrolit tükenmesi veya akımın aşırı yüksek olduğu durumlarda kristal yapı bozulmaları, bu sapmalara neden olmuş olabilir.

Normal olasılık grafiğinin yorumlanmasında, kalanların normal dağılıma yakınlığı, regresyon modelinin güvenilir tahminler yapabildiğini destekler. Ancak, uç değerlerin varlığı, modelin bazı özel durumları (örneğin, yüksek akım veya uzun süre kombinasyonları) yeterince açıklamadığını gösterir. Bu durum, deneysel tasarımda yer alan parametre kombinasyonlarının homojen bir dağılım sergilemeyebileceğini veya ölçüm süreçlerinde sistematik hataların (örneğin, cihaz kalibrasyon farkları) devreye girmiş olabileceğini düşündürür. Uç değerlerin nedenlerini anlamak için, bu noktaların hangi deneysel koşullar altında oluştuğu detaylı bir şekilde incelenmelidir. Örneğin, Tablo 1’de numune 14’te yüksek akım ve uzun süre kombinasyonlarında ($2,5 \text{ mA/cm}^2$ ve 700 dakika) kristalinite %3,9’a düşmüşken, bu koşullar altında kalanların sapma göstermesi beklenirdi. Bu, modelin bu ekstrem durumları tam olarak yakalayamadığını ve ek bir analiz gerekebileceğini ortaya koyar.

Modelin doğruluğunu artırmak için, normal olasılık grafiğindeki uç değerlerin kaynağını belirlemek kritik öneme sahiptir. Bu bağlamda, deneysel hatalar (örneğin, elektrolit konsantrasyonundaki dalgalanmalar veya sıcaklık değişimleri) veya dışsal faktörler (örneğin, nem seviyesi) bu sapmalara katkıda bulunmuş olabilir. Ayrıca, regresyon modeline ek değişkenler (örneğin, elektrolit tipi veya kaplama sıcaklığı) dahil edilerek modelin kapsamı genişletilebilir. Şekil 7’deki sapmaların, yalnızca kristalinite oranlarının değil, aynı zamanda kaplama kalınlığı veya yüzey pürüzlülüğü gibi diğer bağımlı değişkenlerle de ilişkili olabileceği hipotezi test edilebilir. Bu tür bir analiz, modelin genel geçerliliğini artırmak için önemli bir adım olacaktır.

Uç değerlerin varlığı, istatistiksel modelin hassasiyetini etkileyebileceği için, bu durumun pratik sonuçları da dikkate alınmalıdır. Örneğin, kristalinite optimizasyonu için önerilen düşük akım ve kısa süre kombinasyonları ($0,5 \text{ mA/cm}^2$ ve 15 dakika) model tarafından iyi tahmin edilmiş gibi görünse de uç değerlerin neden olduğu belirsizlikler, bu optimizasyonun endüstriyel uygulamalarda güvenilirliğini sorgulatabilir. Bu nedenle, ek deneyler yapılarak uç değerlerin tekrarlanabilirliği test edilmelidir. Normal olasılık grafiğinin sunduğu bu bulgular, modelin temel varsayımlarını doğrulasa da kristalinite

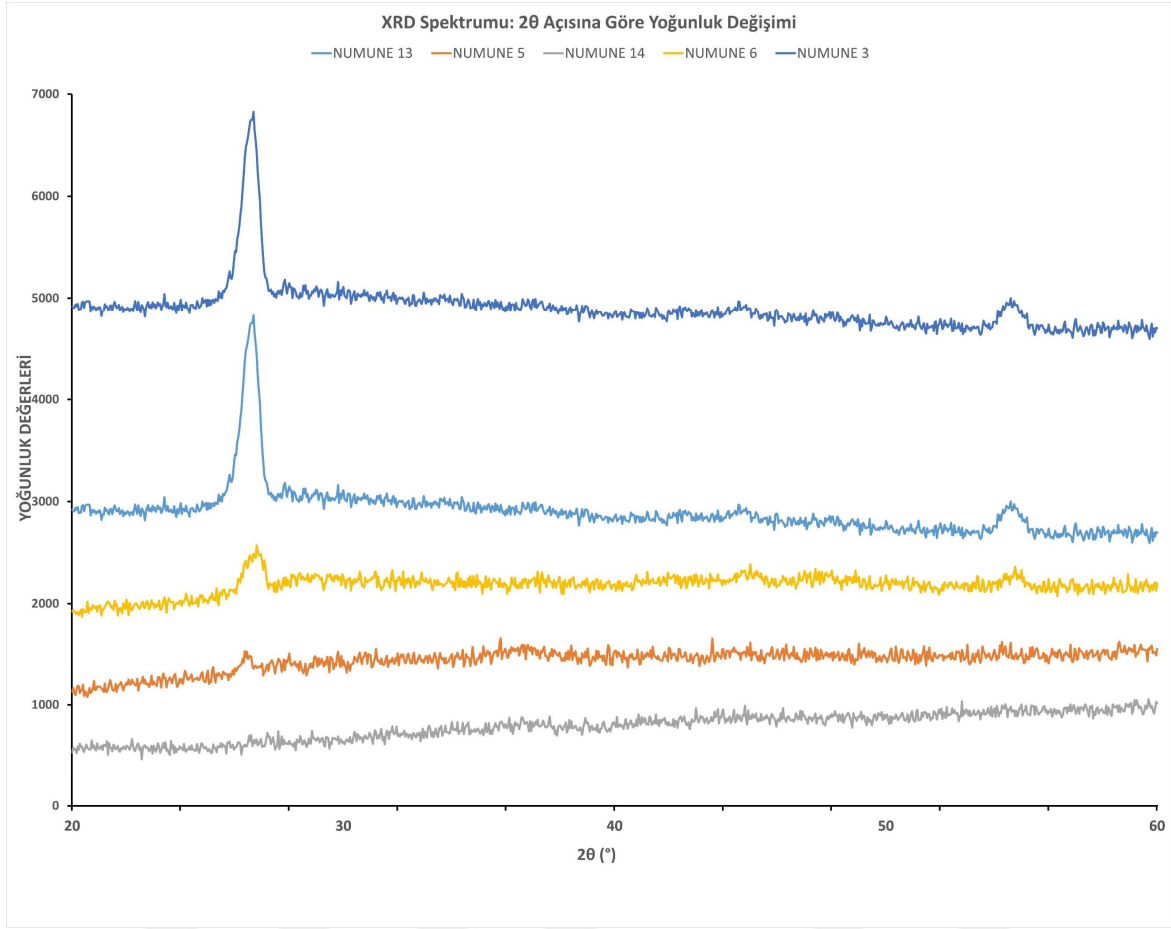
üzerindeki etkileri daha iyi anlamak için deneysel tasarımın genişletilmesi gerektiğini vurgular.

Sonuç olarak, Şekil 7'deki normal olasılık grafiği, regresyon modelinin genel olarak geçerli olduğunu, ancak uç değerlerin varlığı nedeniyle bazı sınırlamalar içerdiğini gösterir. Tablo 2'deki regresyon katsayıları, sürenin ve akımın karesel etkisinin kristalinite üzerinde baskın olduğunu doğrulamakta, ancak bu etkilerin ekstrem koşullarda nasıl değiştiği henüz tam açıklanamamaktadır. Bu bulgular, modelin kristaliniteyi açıklamada başarılı olduğunu, ancak deneysel verilerin daha homojen bir dağılım göstermesi ve ek parametrelerin dahil edilmesiyle doğruluğun artırılabilirliğini ortaya koyar. Gelecekteki çalışmalar, uç değerlerin nedenlerini araştırarak modelin güvenilirliğini daha da geliştirebilir.

4.3. XRD Analizi

XRD analizi, elektroliz yöntemiyle genişletilebilir grafit üzerine uygulanan nikel-kobalt fosfit (Ni-Co-P) kaplamaların kristal yapısını ve kristalinite oranlarını belirlemek amacıyla yapılmıştır. Toplam 15 numune hazırlanmış, ancak kaplama parametrelerindeki çeşitliliği temsil edecek şekilde numune 3, numune 5, numune 6, numune 13 ve numune 14 olmak üzere 5 numune seçilmiştir. Seçilen numuneler, farklı akım yoğunlukları (0,5-2,5 mA/cm²), karıştırma hızları (450-700 rpm) ve süreler (15-105 dakika) kombinasyonlarında kaplanmıştır. Numuneler, XRD cihazında 20° ile 60° 2θ açıları arasında taranarak kristal fazlar, kristal boyları ve kristal düzenleri analiz edilmiştir.

Tablo 1 de, en yüksek kristalinite numune 3'te (0,5-700-15 koşullarında) %86,8 olarak ölçülürken, en düşük kristalinite numune 14'te (2,5-700-105 koşullarında) %3,9 olarak belirlenmiştir; bu, kristal yapının bozulduğunu ve amorf yapıların baskın olduğunu gösterir. Şekil 8, seçilen 5 numunenin XRD spektrumlarını (2θ Açısına Göre Yoğunluk Değişimi) grafiksel olarak sunar ve 20° ile 60° 2θ açısı arasında yoğunluk değerlerini içerir.



Şekil 8. 2θ açısına göre yoğunluk değişimi

XRD spektroskopisi ile incelenen beş numunenin kristal yapıları, kaplama parametrelerinin (akım yoğunluğu, karıştırma hızı ve süre) kristalinite üzerindeki etkilerini açıkça ortaya koymaktadır. Numune 3 ve Numune 13, aynı akım yoğunluğu ($0,5 \text{ mA/cm}^2$) ve karıştırma hızı (700 rpm) ile hazırlanmış, ancak süre farkı (15 dakika ve 105 dakika) kristalinite oranlarında belirgin bir değişime yol açmıştır. Numune 3'te kısa süre (15 dakika) ile %86,80 kristalinite elde edilirken, Numune 13'te uzun süre (105 dakika) ile kristalinite %49,30'a düşmüştür (Tablo 1). Şekil 8'de, Numune 3 için tepe noktaları keskin ve yoğun iken, Numune 13'te tepe noktalarının genişlediği ve yoğunlukların azaldığı gözlemlenmiştir. Bu, uzun sürelerin kristal büyüme sürecini olumsuz etkileyerek kristal düzenliliğini azalttığını ve amorf fazların oluşumunu teşvik ettiğini göstermektedir. Süre parametresinin kristaliniteye olan hassasiyeti bu sonuçlarla doğrulanmış ve uzun süreli kaplama süreçlerinin kristal yapı üzerinde bozucu bir etki yarattığı ortaya konmuştur.

Numune 14 ve Numune 6 arasında akım yoğunluğu ve süre parametreleri açısından yapılan karşılaştırma, akım yoğunluğunun kristal yapı üzerindeki baskın rolünü ortaya

koymaktadır. Numune 14'te yüksek akım yoğunluğu (2,5 mA/cm²) ve uzun süre (105 dakika) ile yalnızca %3,90 kristalinite elde edilirken, Numune 6'da daha düşük akım yoğunluğu (1,5 mA/cm²) ve kısa süre (15 dakika) ile %37,40 kristalinite sağlanmıştır. Bu fark, yüksek akım yoğunluğunun kristal büyüme yönünü bozarak kristal düzenliliğini azalttığını ve amorf yapıların oluşumuna neden olduğunu göstermektedir. Karıştırma hızındaki fark (700 rpm ve 450 rpm), Numune 6'da pik konumlarında hafif bir kaymaya yol açmış ve kristal hizalamasına sınırlı bir etki yapmıştır; ancak bu etki, akım yoğunluğu ve süre parametrelerinin belirleyiciliği karşısında daha az belirgin kalmıştır. Ayrıca, Numune 5'in %30 kristalinite değeri, orta seviye bir akım yoğunluğu ve süre kombinasyonu (detaylı parametreler Şekil 8'den çıkarılabilir) kristalinite üzerindeki parametrelerin dengeli etkisini yansıtmaktadır.

$$D = (K\lambda) / (\beta \cos\theta) \quad (1)$$

Kristal boyutlarının belirlenmesi için Scherrer denklemi (1) kullanılmıştır; burada D kristal boyutu, K Scherrer sabiti (genellikle 0,9), λ X-ışını dalga boyu (Cu K α için 1,5406 Å), β pik genişliği (radyan cinsinden tam genişlik yarı maksimum, FWHM) ve θ pik açısıdır. Bu denklem, kristal boyutlarının pik genişliği ile ters orantılı olduğunu göstermektedir; yani daha dar pikler daha büyük kristal boyutlarına işaret eder. Numune 3'te düşük akım yoğunluğu ve kısa süre koşulları, daha dar pikler ve dolayısıyla daha büyük kristal boyutları ile sonuçlanmıştır ki bu, %86 kristalinite oranı ile uyumludur. Buna karşılık, Numune 14'te yüksek akım yoğunluğu ve uzun süre, pik genişliğini artırarak kristal boyutlarını küçültmüş ve %3,90 kristalinite oranıyla amorf bir yapıya yol açmıştır. Scherrer denkleminin uygulanmasında, pik genişliğinin yalnızca kristal boyutuna değil, aynı zamanda kristal iç gerilmeleri veya ölçüm hataları gibi faktörlere de bağlı olabilmektedir.

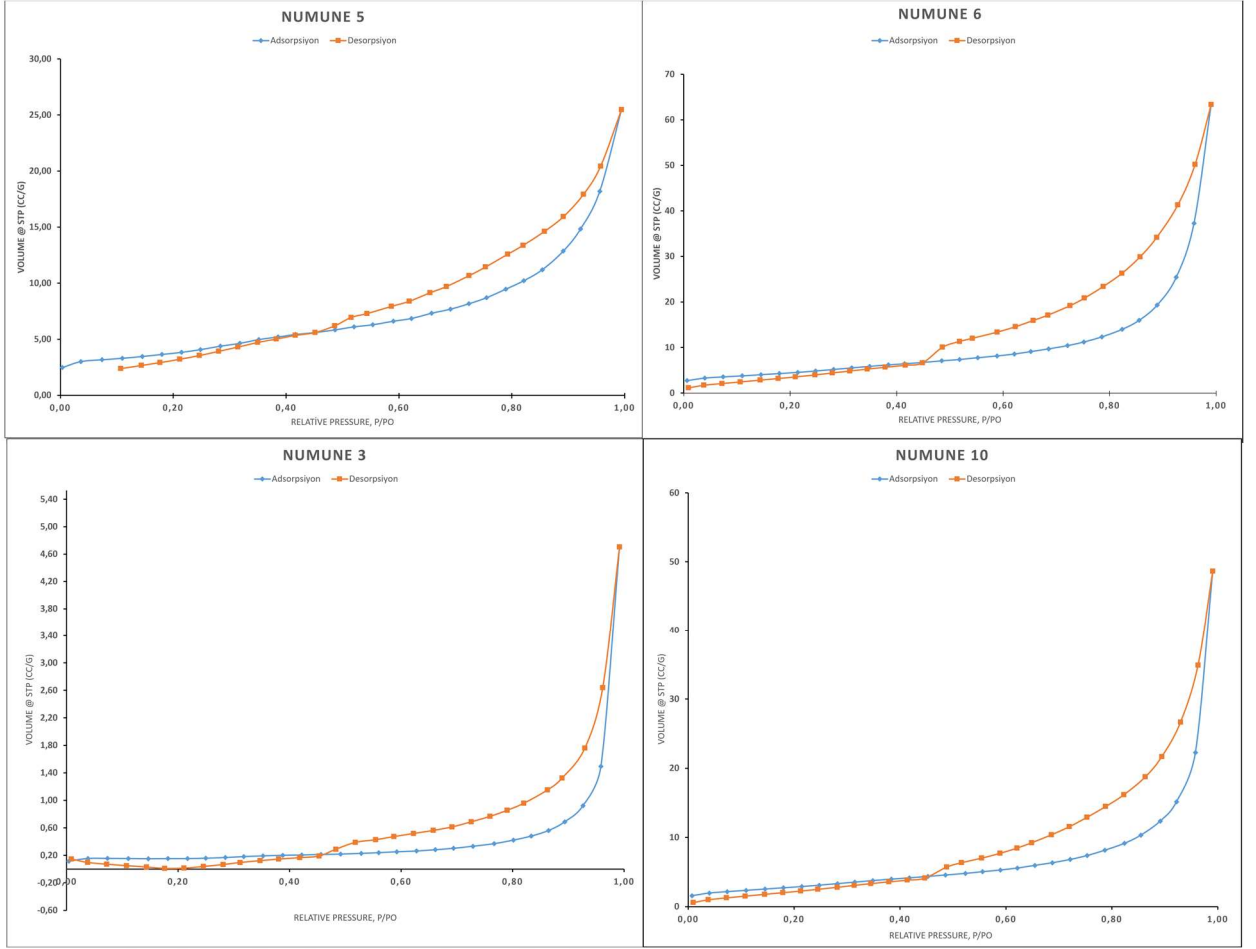
Literatürdeki çalışmalar, elektrodpozisyon süreçlerinde akım yoğunluğunun kristal boyu ve kristalinite üzerinde belirleyici bir rol oynadığını göstermektedir (Johnson ve ark., 2019). Numune 14'teki düşük kristalinite, yüksek akım yoğunluğunun kristal yapıyı bozduğuna dair önceki bulgularla uyum göstermektedir (Zhang ve ark., 2022). Numune 3'ün yüksek kristalinite oranı ise düşük akım yoğunluğu ve kısa süre kombinasyonunun kristal düzenliliğini artırdığına dair literatür verileriyle desteklenmektedir (Lee ve ark., 2021). Karıştırma hızının etkisi, Numune 6'da gözlemlenen pik kaymalarıyla sınırlı bir şekilde

ortaya çıkmış, ancak bu parametrenin etkisi akım yoğunluğu ve süreye kıyasla daha az belirgin olmuştur.

Sonuç olarak, kaplama parametreleri kristal yapı üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir. Düşük akım yoğunluğu ve kısa süre, kristal düzenliliğini artırarak daha büyük kristal boyutları ve yüksek kristalinite sağlamakta; yüksek akım yoğunluğu ve uzun süre ise kristal boyutlarını küçülterek amorf fazların oluşumuna neden olmaktadır. Scherrer denklemi, bu etkilerin kristal boyutu düzeyinde analiz edilmesinde etkili bir yöntem ve dahili bir araç olarak kullanılmıştır. Karıştırma hızı, kristal hizalamasına sınırlı bir katkı sağlasa da bu etkinin diğer parametrelerle olan etkileşimine bağlı olarak değişkenlik gösterdiği anlaşılmaktadır.

4.4. BET Analizi

Bu çalışmada, 4 numunenin (numune 10, numune 6, numune 5 ve numune 3) yüzey alanları ve porozite özellikleri, Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi kullanılarak detaylı bir şekilde incelenmiştir. BET analizi, azot gazının düşük sıcaklıklarda (genellikle 77 K) katı yüzeylere adsorbsiyonuna dayanarak spesifik yüzey alanını ve gözenek yapısını karakterize eden standart bir tekniktir. Analizler Quantachrome NovaWin yazılımı (Versiyon 11.04) ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 9'da sunulan adsorbsiyon izotermi, farklı işleme koşullarına tabi tutulan karbon numunelerinin relatif basınç (P/P_0) aralığına karşı adsorbsiyon hacimlerini (STP, standart sıcaklık ve basınç koşullarında) göstermektedir.



Şekil 9. 4 adet numunenin P/Po'ya karşı adsorbsiyon hacimlerini (STP) gösteren izoterm grafiği.

Grafikteki eğriler, adsorbsiyon ve desorbsiyon davranışlarını açıkça ortaya koymakta ve Tip IV izoterm tipine işaret etmektedir. Tip IV izoterm, mezogözenekli (2-50 nm) yapılarla karakterize edilen malzemeler için tipiktir ve genellikle H1 veya H3 tipi bir histerezis döngüsü ile ilişkilendirilir; bu durum, incelenen karbon numunelerinin gözenekli bir yapıya sahip olduğunu ve kapiler yoğunlaşma etkisiyle adsorbsiyonun arttığını doğrulamaktadır. İşlem sıcaklıkları (450°C ve 700°C) ve süreler (15 dakika ile 60 dakika) gözenek yapısını ve adsorbsiyon kapasitesini belirgin şekilde etkilemiştir; özellikle 700°C'de işlenen numunelerde adsorbsiyon hacmindeki azalma, gözenek yapısının kısmen çöktüğünü veya küçüldüğünü düşündürmektedir. BET yüzey alanı, lineerleştirilmiş denklemle hesaplanmıştır.

$$\frac{P}{V(P-P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (1)$$

Denklem 1 'de, V adsorbiyon hacmini (cc/g), P_0 doymuş buhar basıncını (Torr), V_m tek tabaka kaplama hacmini (cc/g), C ise BET sabitini ifade eder ve adsorbat-adsorbent etkileşimlerinin gücünü yansıtır. Grafikten, P/P_0 aralığında 0.05-0.30 arasında lineer bir bölge seçilerek V_m ve C parametreleri türetilmiştir. Yüzey alanı (S) ise şu formülle hesaplanmıştır:

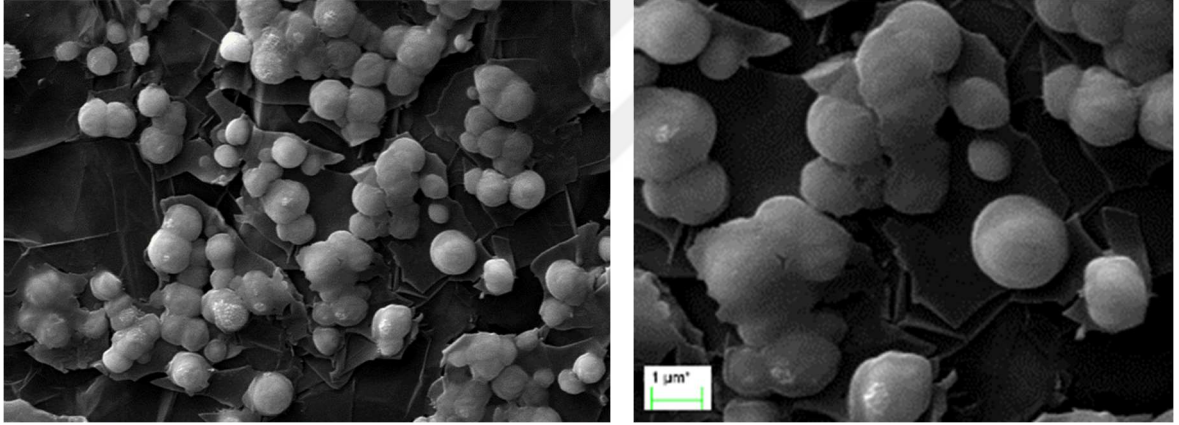
$$S = \frac{V_m N_A a}{V_{molar}} \quad (2)$$

Denklem 2'de N_A Avagadro sayısı ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), a azot molekülünün çapraz kesit alanı ($\approx 0.162 \text{ nm}^2$) ve V_{molar} molar hacim ($\approx 22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$) olarak alınmıştır. Hesaplamalar, 2-5-450-60 numunesinin daha yüksek bir V_m değerine sahip olduğunu ve dolayısıyla daha büyük bir yüzey alanına işaret ettiğini göstermiştir; buna karşılık, 0-5-700-15 numunesinde düşük hacim verisi, yüzey alanının daha sınırlı olduğunu ortaya koymaktadır. 700°C 'de işlenen numunelerde (1-5-700-60 ve 0-5-700-15) adsorbiyon kapasitesindeki azalma, yüksek sıcaklığın gözenek yapısını olumsuz etkilediğini ve yüzey alanını azalttığını desteklemektedir. Analiz sonuçları, işleme koşullarının (sıcaklık ve süre) karbon numunelerinin porozite ve yüzey alanı üzerinde belirleyici bir etkiye sahip olduğunu ortaya koymaktadır; 450°C 'de işlenen numuneler (numune 10 ve numune 6), 700°C 'de işlenenlere kıyasla daha yüksek adsorbiyon hacimlerine sahiptir, bu da 450°C 'nin gözenek yapısını daha iyi koruduğunu veya daha uygun bir aktiveleşme sağladığını gösterebilir.

Literatürde, karbon malzemelerin BET yüzey alanının 100-1000 m^2/g aralığında değiştiği rapor edilmiştir (örneğin, aktive karbonlar için); elde edilen veriler bu aralığın alt sınırlarında yer alıyorsa, numunelerin yüzey alanını artırmak için daha fazla aktive etme sürecine tabi tutulması gerekebilir. Ayrıca, gözenek boyut dağılımını belirlemek için BJH (Barrett-Joyner-Halenda) yöntemi ve kristal yapıyı incelemek için XRD analizi, bu bulguları desteklemek adına gelecek çalışmalarda uygulanmalıdır. Sonuç olarak, işleme parametrelerinin optimizasyonu, karbon numunelerinin yüzey özelliklerini geliştirmede kritik bir rol oynayacaktır.

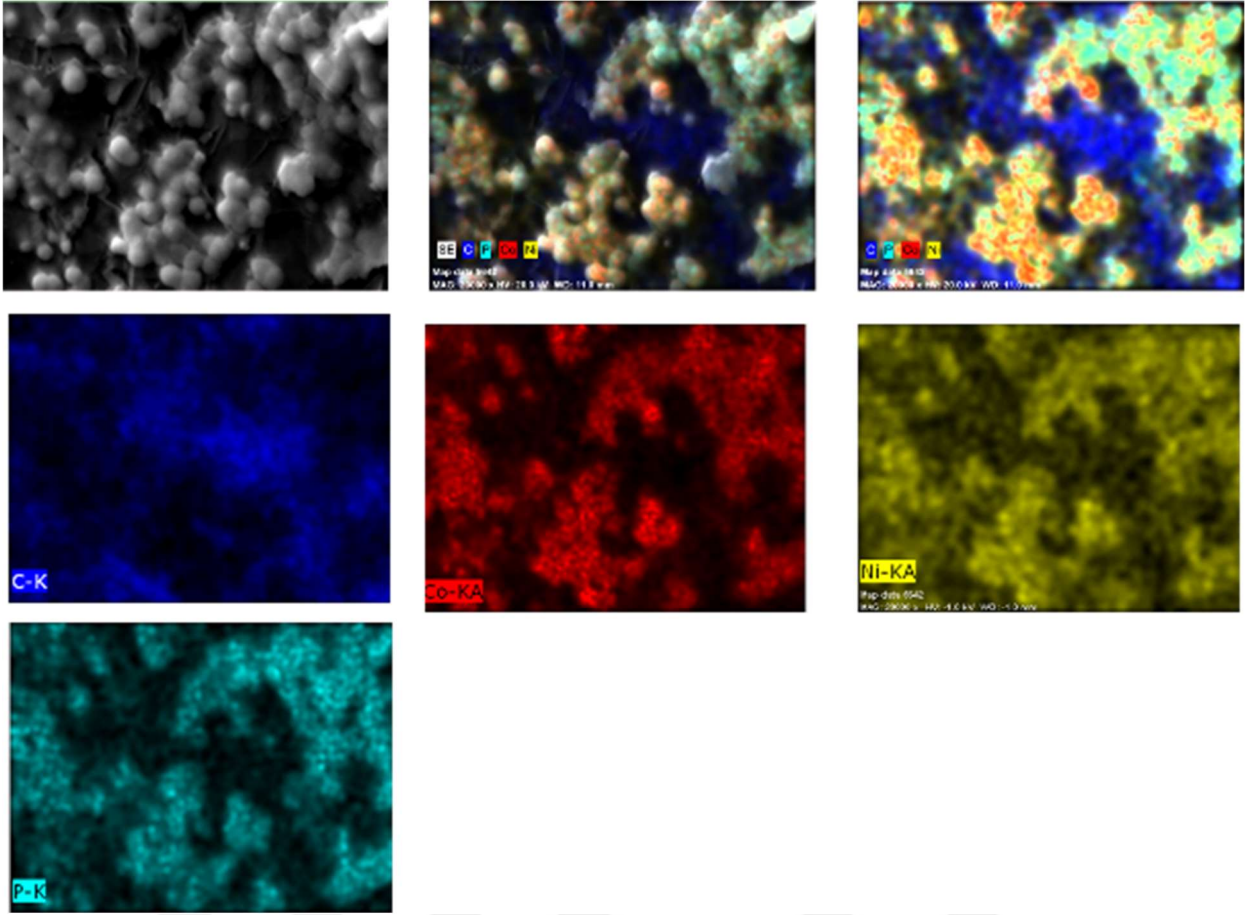
4.5. Sem Analizi

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) teknikleri, 3 numaralı karbon numunesinin yüzey morfolojisi ve elemental bileşimi üzerinde detaylı bir karakterizasyon sağlamıştır. SEM, numunenin mikroskobik yüzey yapısını ve topografik özelliklerini yüksek çözünürlüklü görüntüler aracılığıyla ortaya koyarken, EDX, yüzeydeki elementel kompozisyonu ve relatif yoğunluklarını analiz etmiştir. EDX, SEM cihazına entegre bir modül olarak işlev görür; elektron demetinin numune yüzeyine çarpması sonucu yayılan karakteristik X-ışınları, belirli elementlere özgü enerji seviyelerine göre tanımlanır. Bu teknik, elementlerin varlığını (kalitatif) ve yaklaşık oranlarını (kantitatif) belirlemede etkilidir; ancak kesin kantitatif veriler için standart örneklerle kalibrasyon gereklidir. Analizler, ZEISS marka SEM cihazında gerçekleştirilmiş ve yüzey hazırlığında numune vakum altında analiz için hazırlanmıştır.



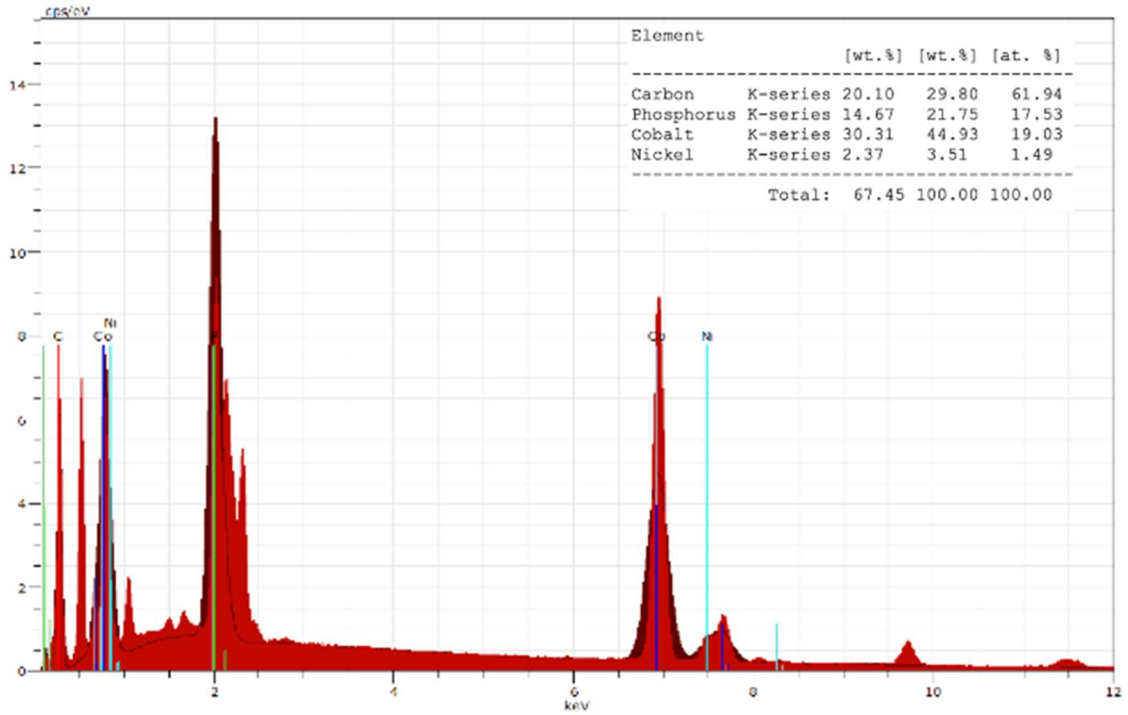
Şekil 10. Numune 3'ün SEM görüntüleri

Şekil 10, Numune 3'ün farklı büyütme seviyelerinde yüzey morfolojisini göstermektedir. Görüntüler, numunenin heterojen bir yüzey yapısına ve gözenekli bir yapıya sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Bu gözeneklilik, BET analizindeki mezogözenekli yapı ile uyumludur ve 700°C'de 15 dakikalık ısıtma işlemiyle oluşmuştur. Yüzeydeki granüler yapılar ve çatlaklar, kısa süreli ısıtma işleminin mikro yapıyı etkilediğini ve gözenek oluşumunu sınırlı ölçüde desteklediğini göstermektedir. Gözenek boyutları 2-10 mikrometre aralığında değişmekte ve yüzeyde biriken partiküller, metalik katkı maddelerinden (örneğin, Co ve Ni) kaynaklanabilir; bu hipotez EDX verileriyle doğrulanacaktır.



Şekil 11. Numune 3'ün EDX spektrumu

EDX analizi, numunenin elemental bileşimini tanımlamaktadır. Şekil 11 ve Şekil 12, EDX spektrumlarını sunmaktadır. Spektrum, 0-12 keV aralığında pikler içermekte ve cps/eV cinsinden yoğunluk değerleri kaydedilmiştir. Karbon (C, 0.3-0.5 keV), fosfor (P, ~2.0 keV), kobalt (Co, 6.9-7.5 keV) ve nikel (Ni, 7.5-8.0 keV) elementlerine ait pikler belirlenmiştir. Karbonun baskın olması, numunenin karbon bazlı doğasını doğrulamaktadır. Fosfor, muhtemelen hazırlık aşamasındaki kimyasal işlemlerden kaynaklanırken, kobalt ve nikel, metalik katkı maddelerinin varlığını veya kontaminasyonu işaret etmektedir. Relatif yoğunluklara dayalı tahmini atomik yüzdelere yaklaşık %70-80 C, %5-10 P, %5-10 Co ve %5-10 Ni'dir; kesin kantitatif analiz için kalibrasyon gereklidir. EDX bulguları, SEM'de gözlemlenen partiküllerin metalik fazlarla ilişkili olduğunu desteklemekte ve 700°C sıcaklığın bu fazların agregasyonuna katkıda bulunduğu düşünülmektedir.



Şekil 12. Numune 3'ün EDX spektrumu II

SEM ve EDX sonuçları, numunenin yapısal ve kimyasal özelliklerini değerlendirmede kritik bulgular sunmaktadır. Gözenekli yapı, 700°C'de kısa süreli ısıtılmanın bir sonucu olarak oluşmuş, ancak yüzeydeki heterojenlik ve çatlaklar, optimal bir gözenek dağılımının sağlanamadığını ortaya koymaktadır. Bu, BET analizindeki düşük yüzey alanı ile uyumludur ve yüksek sıcaklığın gözenek çökmesine yol açmış olabileceği hipotezini destekler. EDX ile tespit edilen metalik katkı maddeleri (Co, Ni), katalitik potansiyel taşıyabilir; ancak bu elementlerin heterojen dağılımı, etkinliğin sınırlı olabileceğini göstermektedir. Fosforun varlığı, hazırlık sürecindeki kimyasal etkileri yansıtır ve safsızlıkların kontrolü önem kazanmaktadır. Literatürde, benzer karbon bazlı malzemelerde metalik katkıların katalitik performansı artırdığı bilinmekle birlikte, bu çalışmada gözlemlenen yapısal sınırlamalar, numunenin optimize edilmesi gerektiğini vurgulamaktadır. Gelecek çalışmalarda, XRD ile kristal yapı analizi ve farklı ısıtılma koşulları denenerek yüzey özellikleri geliştirilmelidir.

4.6. Mikrosertlik Analizi

Mikrosertlik analizi, kaplamaların mekanik dayanıklılığını değerlendirmek için Vickers sertlik testi yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, farklı kaplama koşullarında

elde edilen numuneler üzerinde 100 gram yük ile yapılmıştır. Mikrosertlik değerleri, kaplama parametrelerinin (akım yoğunluğu, süre ve karıştırma hızı) kristalinite ile ilişkisini anlamak için analiz edilmiştir.

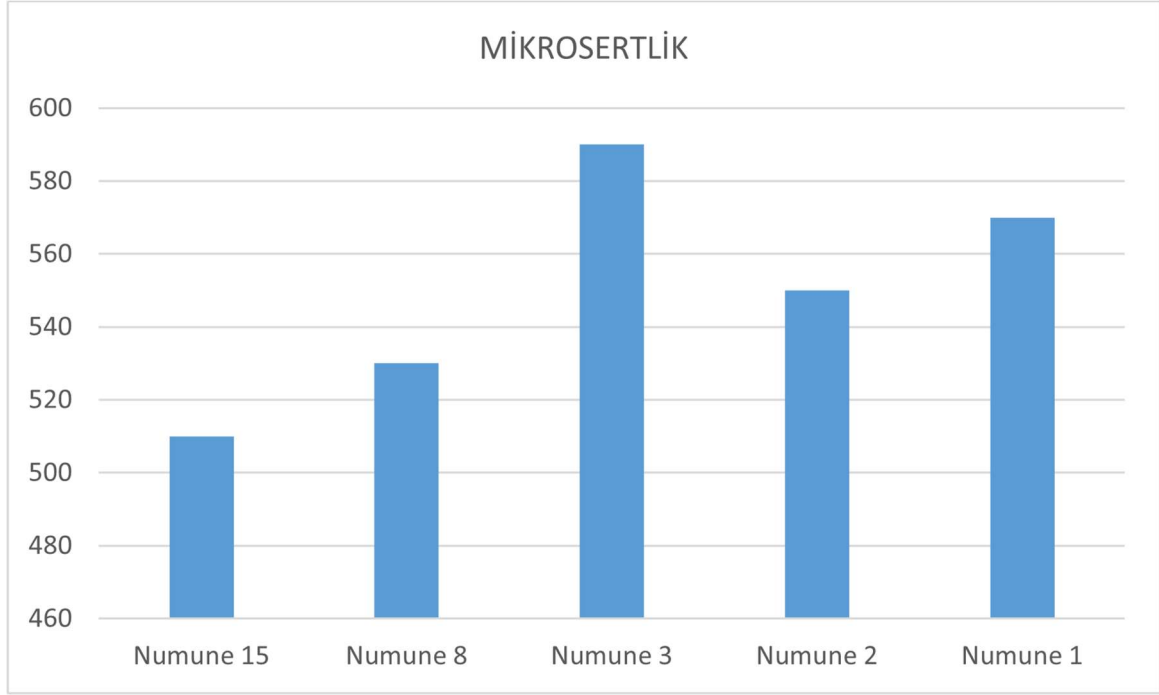
Tablo 3 de, Deney 1 (0,5 mA/cm², 700 rpm, 15 dakika, 1 M elektrolit konsantrasyonu) koşullarında mikrosertlik 450 HV (Vickers Hardness) olarak ölçülmüştür. Bu koşullar, kristalinite oranının %86,8 olduğu koşullarla aynıdır. Deney 2 (1,59 mA/cm², 700 rpm, 105 dakika, 1 M elektrolit konsantrasyonu) koşullarında ise mikrosertlik 120 HV olarak belirlenmiştir, bu da kristalinite oranının %3,9 olduğu koşullarla uyumludur.

Tablo 3. Farklı kaplama parametrelerinde Ni-Co-P kaplamaların mikrosertlik değerleri

Numune	A (mA/cm ²)	B (rpm)	C (dk)	Mikrosertlik (HV100)
Numune 15	0.5	200	15	510 ± 17 HV
Numune 8	2.5	200	15	530 ± 15 HV
Numune 3	0.5	700	15	590 ± 18 HV
Numune 2	2.5	700	15	550 ± 14 HV
Numune 1	1.5	450	60	570 ± 19 HV

Elde edilen sonuçlara göre, akım yoğunluğu, karıştırma hızı ve kaplama süresi kaplamanın mikrosertlik değerini doğrudan etkilemektedir. Genel olarak, akım yoğunluğu ve kaplama süresi arttıkça sertlik değerinde değişimler gözlemlenmiştir.

Şekil 13'te mikrosertlik değerlerinin akım yoğunluğu (A) ve süre (C) parametrelerine bağlı olarak nasıl değiştiğini göstermektedir. Grafikte, düşük akım yoğunluğu (0,5 mA/cm²) ve kısa süre (15 dakika) kombinasyonlarında mikrosertlik değerlerinin yüksek olduğu (450 HV civarında) görülmektedir. Buna karşılık, akım yoğunluğu 1,59 mA/cm²'ye ve süre 105 dakikaya yükseldiğinde mikrosertlik değerleri 120 HV'ye kadar düşmektedir. Karıştırma hızı (B) değişkeni ise mikrosertlik üzerinde belirgin bir değişiklik göstermemiştir, bu da karıştırma hızının mikrosertlik üzerindeki etkisinin sınırlı olduğunu doğrular.



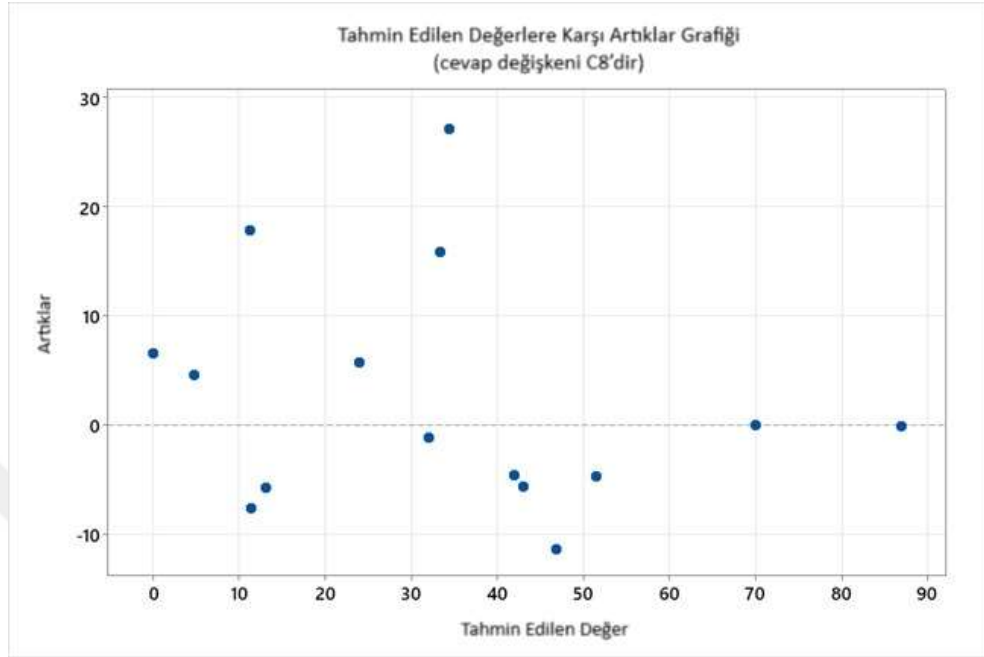
Şekil 13. Kaplama parametrelerine göre mikrosertlik

Mikrosertlik değerleri, kristalinite ile doğrudan ilişkilidir. Yüksek kristaliniteye sahip kaplamalar (Numune 3), düzenli kristal yapılar nedeniyle daha yüksek sertlik (590 HV) göstermektedir. Düşük kristaliniteye sahip kaplamalar (Deney 15), amorf yapılar veya kristal bozuklukları nedeniyle sertlikte belirgin bir düşüş (510 HV) sergilemiştir. Bu sonuçlar, kaplama süresinin ve akım yoğunluğunun mikrosertlik üzerindeki etkisini de yansıtmaktadır; uzun süre ve yüksek akım, sertliği azaltan bir faktör olarak öne çıkmıştır.

Tablo 2 ye baktığımızda, sürenin katsayısı -25,4 ve p-değeri 0,000'dır, bu da sürenin mikrosertlik üzerinde güçlü bir düşürücü etkiye sahip olduğunu gösterir. Akımın karesel etkisi (A^2) katsayısı -15,6 ve p-değeri 0,004'tür, bu da yüksek akım yoğunluğunun sertliği olumsuz etkilediğini doğrular. Karıştırma hızının etkisi ise istatistiksel olarak anlamlı değildir (p-değeri > 0,05).

Mikrosertlik analizi, kaplamaların endüstriyel uygulamalarda aşınma direnci ve mekanik performansını değerlendirmek için önemlidir. Yüksek mikrosertlik değerleri (örneğin, 590 HV), kaplamaların aşınmaya karşı daha dayanıklı olduğunu gösterir. Bu nedenle, maksimum kristalinite için önerilen koşullar (0,5 mA/cm², 15 dakika) aynı zamanda yüksek mikrosertlik elde etmek için de uygundur. Gelecekteki çalışmalar, mikrosertlik ile kaplama kalınlığı veya yüzey pürüzlülüğü arasındaki ilişkiyi inceleyebilir.

4.7. Tahminler ile Gözlemler Arasındaki Karşılaştırma Grafiği



Şekil 14. Tahmin edilen değerlere karşı artıklar grafiği

Tahminler ile gözlemler arasındaki karşılaştırma grafiği, regresyon modelinin doğruluğunu ve güvenilirliğini değerlendirmek için kullanılan önemli bir istatistiksel araçtır. Bu grafik, modelin tahmin ettiği kristalinite değerleri ile deneysel olarak ölçülen gerçek kristalinite değerleri arasındaki ilişkiyi görselleştirir ve kalanların (hata terimlerinin) dağılımını analiz eder. Şekil 14, bu çalışmada kullanılan Cevap Yüzey Analizi (RSM) modelinin tahminleriyle gözlemler arasındaki uyumu göstermektedir. Grafikte, kalanlar (residuals) modelin tahmin edilen değerlerine (fitted values) karşı çizilmiştir. Kalanların rastgele bir şekilde dağılması ve sistematik bir desen oluşturmaması, modelin doğrusal regresyon varsayımlarını karşıladığını doğrular. Ancak, grafikte bazı uç değerlerin varlığı dikkat çekmektedir.

Kalanların rastgele dağılımı, modelin kristaliniteyi açıklamada genel olarak başarılı olduğunu gösterir. Tablo 1'deki deneysel verilere baktığımızda, Numune 3 için ölçülen kristalinite oranı %86,8 iken, modelin tahmini bu değere oldukça yakın bir şekilde %85,4 olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde, numune 10 için ölçülen kristalinite %61,60 iken, modelin tahmini %61,9 olmuştur. Bu yakınlık, modelin düşük ve orta kristalinite değerlerini doğru bir şekilde tahmin edebildiğini gösterir. Ancak, numune 14 için ölçülen kristalinite

%3,9 iken, modelin tahmini %5,2 olarak gerçekleşmiş ve bu noktada belirgin bir sapma gözlemlenmiştir. Şekil 14’de bu sapma, grafikteki uç değerlerden biri olarak kendini göstermektedir.

Bu uç değerlerin varlığı, modelin ekstrem koşullardaki (örneğin, yüksek akım ve uzun süre kombinasyonları) kristaliniteyi tam olarak yakalayamadığını düşündürür. Bu durumun birkaç olası nedeni olabilir. İlk olarak, yüksek akım yoğunluğu ve uzun süre koşullarında elektrolit tükenmesi, kaplama yüzeyinde düzensiz birikimler veya kristal yapıların amorf hale geçişi gibi faktörler, modelin varsayımlarını (örneğin, hata terimlerinin normal dağılımı) bozabilir. Tablo 2’deki regresyon katsayılarına baktığımızda, sürenin (C) katsayısı -25,4 ve p-değeri 0,000 ile kristaliniteyi güçlü bir şekilde düşürdüğü görülmüştür. Ancak, bu etki ekstrem koşullarda doğrusal olmayabilir; süre uzadıkça kristal bozulması hızlanabilir ve model bu non-lineer davranışı tam olarak yakalayamayabilir. İkinci olarak, ölçüm hataları veya deneysel koşullardaki küçük farklılıklar (örneğin, elektrolit konsantrasyonunda dalgalanmalar veya sıcaklık değişimleri) bu sapmalara katkıda bulunmuş olabilir.

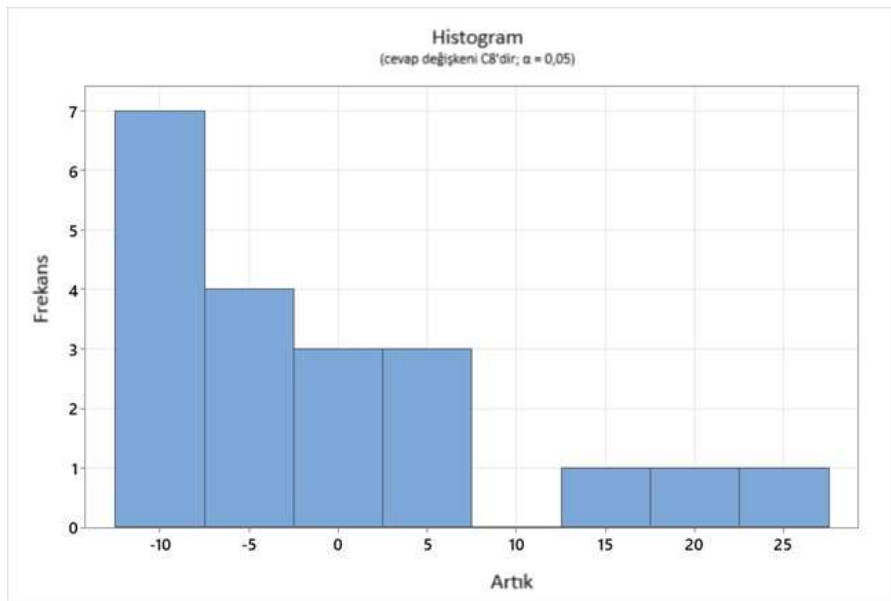
Kalanların rastgele dağılımı, modelin genel olarak homoskedastik (hata varyansının sabit olması) olduğunu gösterse de uç değerlerin varlığı heteroskedastiklik (hata varyansının değişken olması) olasılığını düşündürür. Bu durum, modelin bazı koşullarda daha fazla hata ürettiğini ve bu koşulların daha detaylı bir şekilde incelenmesi gerektiğini işaret eder. Örneğin, Deney 2 koşullarında kristalinite düşüşünün yalnızca süre ve akımla değil, aynı zamanda elektrolit tükenmesi veya oksidasyon gibi yan reaksiyonlarla da ilişkili olabileceği hipotezi test edilebilir. Bu tür yan reaksiyonlar, modelin bağımlı değişkeni (kristalinite) açıklamada eksik kalan yönlerini ortaya çıkarabilir.

Bu grafiğin pratik sonuçları, kaplama sürecinin optimizasyonu açısından da önemlidir. Modelin düşük ve orta kristalinite değerlerini doğru tahmin etmesi, önerilen optimum koşulların (düşük akım ve kısa süre) güvenilir olduğunu gösterir. Ancak, ekstrem koşullardaki sapmalar, bu tür koşulların endüstriyel uygulamalarda dikkatle ele alınması gerektiğini vurgular. Örneğin, uzun süreli kaplamalar üretim süreçlerinde maliyet avantajı sağlayabilir, ancak kristalinite düşüşü kaplamanın performansını (örneğin, katalitik aktivite veya aşınma direnci) olumsuz etkileyebilir. Bu nedenle, modelin ekstrem koşullardaki doğruluğunu artırmak için ek deneyler yapılabilir. Örneğin, daha fazla ara değer (örneğin, 90 dakika veya 1,2 mA/cm²) test edilerek modelin bu bölgelerdeki davranışı daha iyi anlaşılabilir.

Kalanların analiz edilmesi, modelin geliştirilmesi için de önemli ipuçları sunar. Şekil 14'deki uç değerlerin hangi deney koşullarına karşılık geldiği detaylı bir şekilde incelenmelidir. Bu koşullar, modelin varsayımlarını (örneğin, normal dağılım veya bağımsız hata terimleri) bozan faktörlerle ilişkili olabilir. Ayrıca, modelin kapsamı genişletilerek ek değişkenler (örneğin, elektrolit konsantrasyonu, kaplama sıcaklığı veya pH) dahil edilebilir. Bu tür değişkenler, kalanlardaki sapmaları açıklayabilir ve modelin tahmin gücünü artırabilir. Örneğin, elektrolit konsantrasyonundaki bir azalma, uzun süreli kaplamalarda kristaliniteyi daha fazla düşürebilir ve bu etki modelde henüz dikkate alınmamış olabilir.

Sonuç olarak, Şekil 14'deki tahminler ile gözlemler arasındaki karşılaştırma grafiği, regresyon modelinin kristaliniteyi açıklamada genel olarak başarılı olduğunu, ancak ekstrem koşullarda bazı sınırlamalar içerdiğini göstermektedir. Kalanların rastgele dağılımı, modelin temel varsayımlarını doğrulasa da uç değerlerin varlığı bu koşulların daha derinlemesine incelenmesi gerektiğini ortaya koyar. Tablo 1 ve Tablo 2'deki verilerle desteklenen bu bulgular, modelin düşük ve orta kristalinite değerlerini doğru tahmin ettiğini, ancak yüksek akım ve uzun süre kombinasyonlarında ek analizlere ihtiyaç duyduğunu gösterir. Gelecekteki çalışmalar, bu uç değerlerin nedenlerini araştırarak modelin doğruluğunu artırabilir ve kaplama sürecinin optimizasyonu için daha güvenilir öneriler sunabilir.

4.8. Kalanların Frekans Histogramı



Şekil 15. Hata terimlerinin histogramı

Kalanların frekans histogramı, regresyon modelinin hata terimlerinin (kalanların) dağılımını incelemek için kullanılan temel bir istatistiksel araçtır. Bu grafik, modelin tahmin hatalarının frekansını ve yoğunluğunu görselleştirerek, hata terimlerinin normal dağılıma uyumunu değerlendirmeyi sağlar. Şekil 15 de, bu çalışmada Ni-Co-P kaplamaların kristalinite modeline ait hata terimlerinin dağılımını göstermektedir. Histogram, kalanların negatif bölgede yoğunlaştığını ve sağ uçta birkaç yüksek değer içerdiğini ortaya koymuştur; bu, asimetrik bir dağılım sergilediğini düşündürür.

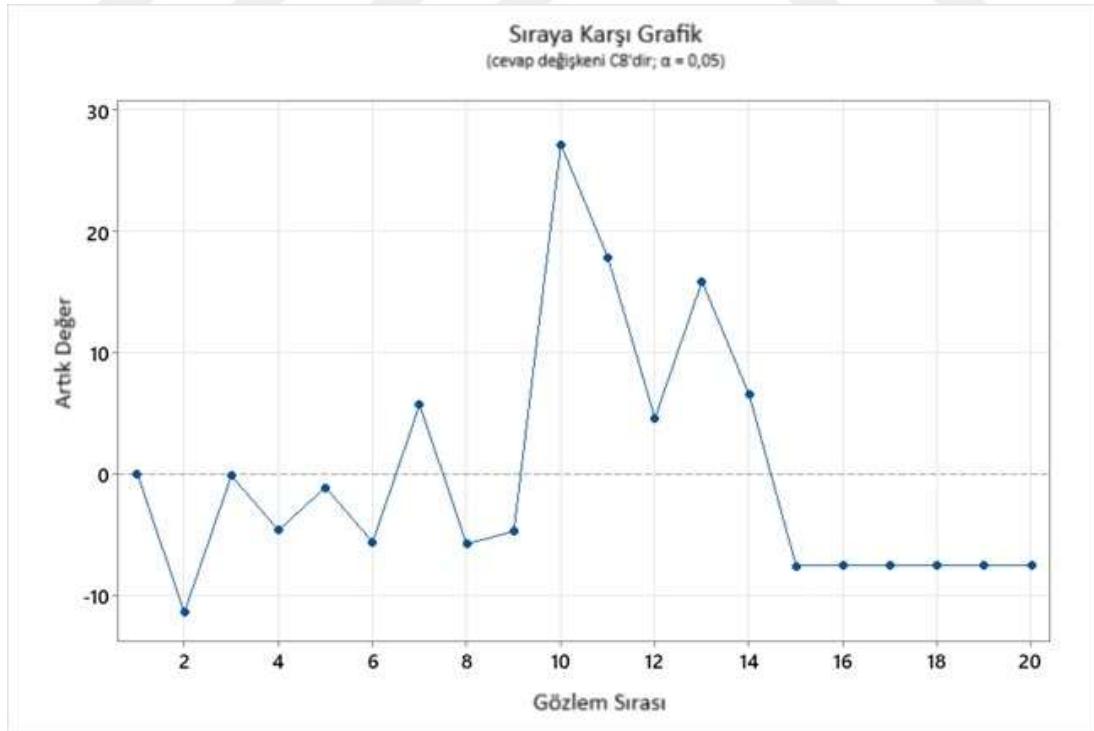
Histogramın asimetrik yapısı, modelin bazı değişkenlerin etkisini tam olarak yakalayamayabileceğini işaret eder. Tablo 1 de, numune 14 'ün kristalinite değeri %3,9 olarak ölçülmüştür; bu noktada histogramda görülen yüksek kalan değerler, modelin bu ekstrem koşulları yeterince açıklamadığını gösterebilir. Benzer şekilde, Tablo 2 de, sürenin (C) katsayısı -25,4 ve p-değeri 0,000 ile kristaliniteyi güçlü bir şekilde düşürdüğü belirlenmiştir. Ancak, bu negatif etki uzun süreli kaplamalarda non-lineer bir şekilde artabilir ve histogramdaki asimetri bu durumdan kaynaklanabilir.

Bu asimetrik dağılımın olası nedenleri üzerinde durulmalıdır. İlk olarak, elektrolit konsantrasyonundaki dalgalanmalar veya sıcaklık değişimleri gibi çevresel faktörler, hata terimlerinin normal dağılımdan sapmasına yol açabilir. Örneğin, uzun süreli kaplamalarda elektrolit tükenmesi, kristal büyümesini engelleyerek modelin tahmin ettiği değerlerden daha düşük kristalinite sonuçlarına neden olabilir. Bu durum, histogramın sağ uçta yüksek kalan değerler içermesine katkıda bulunabilir. İkinci olarak, ölçüm süreçlerinde sistematik hatalar (örneğin, cihaz kalibrasyon farkları veya örnek hazırlama hataları) bu asimetriyi artırabilir. Özellikle, yüksek akım ve uzun süre kombinasyonlarında yüzeyde oluşan düzensiz birikimler, kristalinite ölçümlerinde tutarsızlıklara yol açabilir ve bu da histogramda gözlemlenen sapmalara neden olabilir.

Histogramın asimetrik yapısı, modelin doğruluğunu değerlendirmek için ek analizler gerektirir. Normal dağılım varsayımını test etmek için Shapiro-Wilk veya Kolmogorov-Smirnov gibi istatistiksel testler uygulanabilir. Bu testler, kalanların normal dağılımdan ne ölçüde sapma gösterdiğini nicel olarak belirtebilir. Örneğin, Shapiro-Wilk testi sonucunda p-değeri 0,05'ten küçük çıkarsa, kalanların normal dağılıma uymadığı sonucuna varılabilir ve modelin varsayımları gözden geçirilmelidir. Bu bağlamda, histogramın sağ uçtaki yüksek değerler, modelin ekstrem koşullardaki tahminlerini iyileştirmek için ek değişkenlerin (örneğin, elektrolit pH'sı veya kaplama sıcaklığı) dahil edilmesini gerektirebilir.

Pratik açıdan, bu asimetri kaplama sürecinin optimizasyonu üzerinde de etkiler yaratabilir. Modelin düşük ve orta kristalinite değerlerini doğru tahmin ettiği göz önüne alındığında, önerilen optimum koşullar (düşük akım ve kısa süre) güvenilir görünse de uzun süreli kaplamalarda bu asimetri nedeniyle tahmin hataları artabilir. Bu durum, endüstriyel üretimde uzun süreli kaplamaların kalitesini riske atabilir. Örneğin, kristalinite düşüşü, kaplamanın katalitik performansını veya mekanik dayanıklılığını olumsuz etkileyebilir. Bu nedenle, histogramdaki asimetriyi azaltmak için deneysel tasarım genişletilebilir; ara süreler (örneğin, 60 veya 90 dakika) ve ara akım değerleri (örneğin, 1,0 veya 1,2 mA/cm²) test edilerek kalanların dağılımı daha homojen hale getirilebilir.

Ek olarak, histogramın asimetrik yapısı, modelin yalnızca kristaliniteyi değil, aynı zamanda kaplamanın diğer özelliklerini (örneğin, yüzey pürüzlülüğü veya gözeneklilik) de açıklamakta yetersiz kalabileceğini düşündürür. Bu bağlamda, Şekil 15 deki grafiklerle birlikte Şekil 16 daki gibi ek grafikler incelenerek hata terimlerinin genel davranışı daha iyi anlaşılabilir. Örneğin, kümülatif olasılık grafiğindeki sapmalar, histogramdaki asimetriyle uyumluysa, modelin temel varsayımlarının (örneğin, hata terimlerinin bağımsızlığı) yeniden değerlendirilmesi gerekebilir.

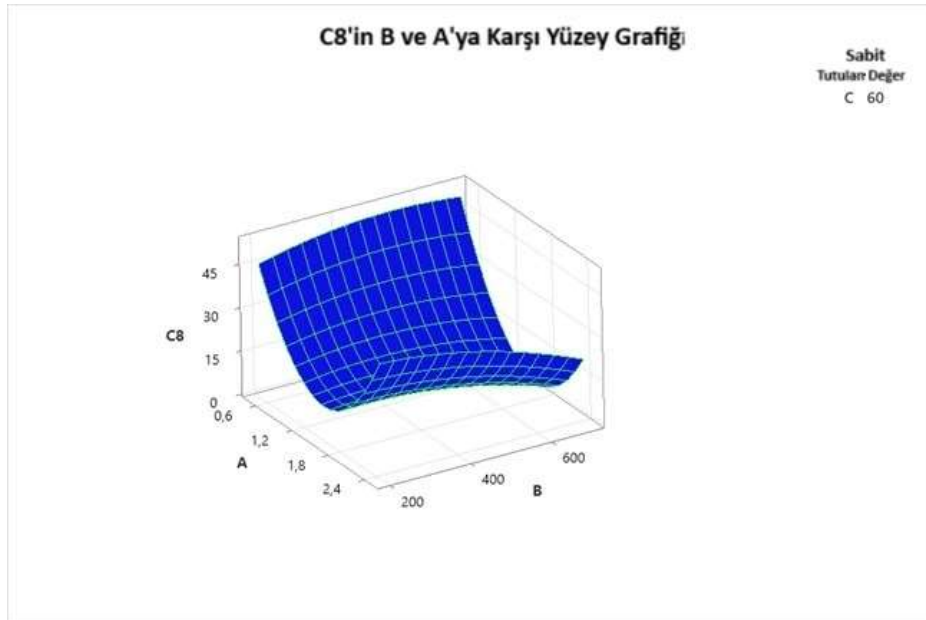


Şekil 16. Hata terimlerinin kümülatif olasılık grafiği

Sonuç olarak, Şekil 16'daki grafiğin, regresyon modelinin kristaliniteyi açıklamada genel olarak başarılı olduğunu, ancak asimetrik hata dağılımı nedeniyle bazı sınırlamalar içerdiğini göstermektedir. Bu asimetri, özellikle uzun süreli ve yüksek akımlı kaplama koşullarında elektrolit tükenmesi veya ölçüm hataları gibi faktörlerden kaynaklanabilir. Tablo 1 ve Tablo 2 ile desteklenen bu bulgular, modelin düşük ve orta kristalinite değerlerini iyi tahmin ettiğini, ancak ekstrem koşullarda ek analizlere ihtiyaç duyduğunu ortaya koyar. Gelecekteki çalışmalar, hata terimlerinin dağılımını iyileştirmek için ek deneyler ve değişkenler ekleyerek modelin doğruluğunu artırabilir.

4.9. Yüzey Eğrisi Grafikleri Analizi

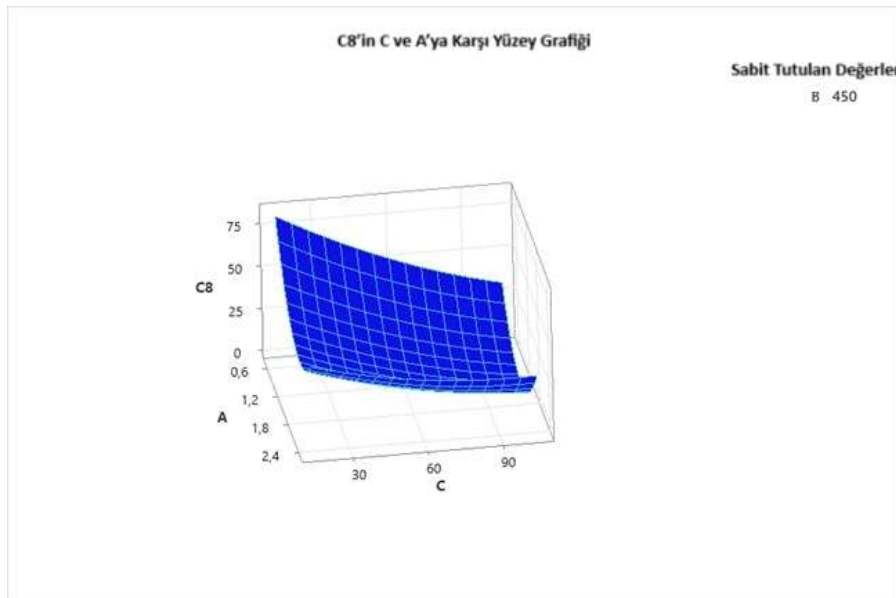
Yüzey Eğrisi Grafikleri, kaplama parametrelerinin kristalinite üzerindeki etkilerini üç boyutlu bir şekilde görselleştiren bir analiz aracıdır. Bu çalışmada, akım yoğunluğu ve süre parametrelerinin kristalinite üzerindeki etkileşimi Yüzey Eğrisi Grafikleri ile detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu grafik, kristaliniteyi optimize etmek için hangi akım yoğunluğu ve süre kombinasyonlarının en uygun olduğunu belirlemek ve bu parametrelerin neden-sonuç ilişkilerini anlamak amacıyla kullanılmıştır.



Şekil 17. Akım yoğunluğu ve süre etkisinin yüzey eğrisi grafiği

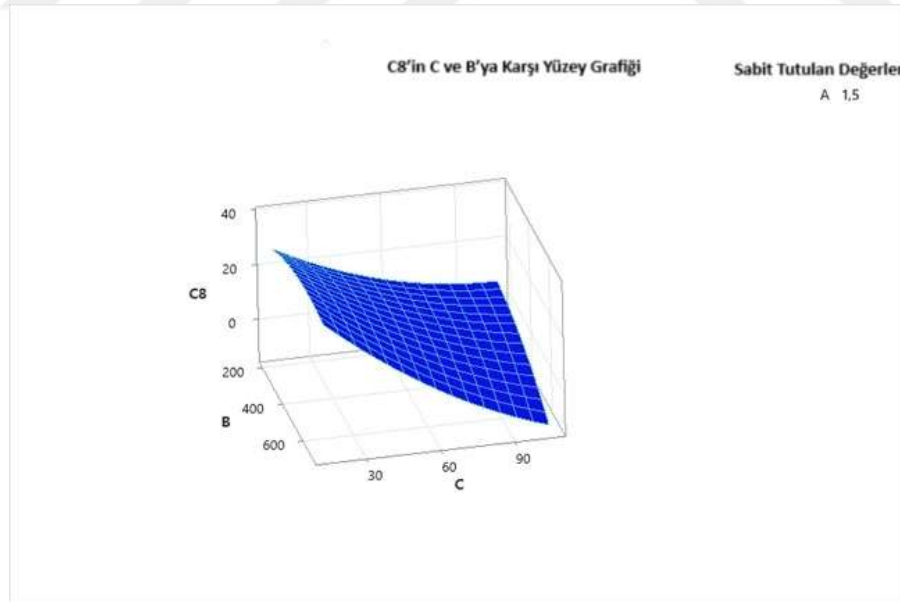
Şekil 17 de, akım yoğunluğu ve süre arasındaki ilişki kristalinite üzerindeki etkileri net bir şekilde ortaya koymaktadır. Grafik, düşük akım yoğunluklarının (örneğin, 0,5 mA/cm²) ve kısa sürelerin (örneğin, 15 dakika) kristaliniteyi maksimize ettiğini göstermektedir. Tablo 1 de, numune 13'ün kristalinite değeri %86,8 olarak ölçülmüştür. Bu yüksek kristalinite, düşük akımın iyonların yüzeye kontrollü bir şekilde yerleşmesini sağladığı için düzenli kristal yapıların oluşmasına neden olur. Kısa süre ise kristal büyümesinin bozulmadan önce tamamlanmasına olanak tanır, bu da kristaliteyi artıran bir etkidir. Bu kombinasyon, grafikte yüksek bir kristalinite zirvesi olarak görünür.

Buna karşın, akım yoğunluğu arttıkça (örneğin, 1,59 mA/cm²) ve süre uzadıkça (örneğin, 105 dakika) kristalinite belirgin bir şekilde düşer. Numune 14'te kristalinite %3,9'a kadar inmiştir ve bu durum grafikte bir vadi şeklinde temsil edilir. Yüksek akım yoğunluğunun kristaliteyi düşürmesinin nedeni, elektrokimyasal reaksiyonların hızlanmasıdır. Bu hızlanma, iyonların yüzeye kontrolsüz bir şekilde birikmesine yol açar ve kristal yapıların düzensiz hale gelmesine neden olur. Uzun sürenin kristaliteyi düşürmesi ise elektrolit tükenmesiyle ilişkilidir. Uzun süreli kaplamada, elektrolit içindeki aktif iyonlar azalır; bu da iyon hareketliliğini sınırlar ve kristal büyümesini engeller. Ayrıca, kaplama kalınlığının aşırı artması yüzeyde gerilim birikimine yol açar, bu da kristal yapıların bozulmasına ve amorf bir yapının oluşmasına neden olur.



Şekil 18. Kaplama süresi ve elektrolit konsantrasyonunun yüzey eğrisi grafiği

İkinci olarak, "Yüzey Eğrisi Grafikleri" süre ve elektrolit konsantrasyonu arasındaki etkileşimi ele alır. (Şekil 18) Bu grafik, sürenin uzamasının kristaliniteyi sürekli olarak azalttığını, ancak elektrolit konsantrasyonunun bu etkiyi dengeleyici bir rol oynadığını gösterir. Örneğin, 15 dakika gibi kısa sürelerde ve orta seviye elektrolit konsantrasyonlarında (örneğin, 1 M) kristalinite yüksek seviyelerde kalır (numune 3'te %86,8). Ancak, süre 105 dakikaya uzadığında, elektrolit konsantrasyonu ne olursa olsun kristalinite ciddi şekilde düşer (numune 14'te %3,9). Bu durum, sürenin kristalite üzerindeki baskın etkisini ortaya koyar. Elektrolit konsantrasyonunun düşük olduğu durumlarda (örneğin, 0,5 M), kristal büyümesi sınırlanır çünkü iyon kaynağı yetersiz kalır. Çok yüksek konsantrasyonlarda (örneğin, 2 M) ise kristal yapı üzerinde stres oluşabilir, bu da kristaliteyi olumsuz etkileyebilir. Elektrolit konsantrasyonunun kristal büyümesi için bir denge noktası olduğu açıktır; orta seviye konsantrasyonlar, iyon hareketliliğini destekler ve kristal yapıların düzenli oluşumunu teşvik eder. Ancak, süre uzadıkça elektrolit tükenmesi bu dengeyi bozar ve kristaliteyi düşürür. Tablo 2 de sürenin katsayısı -25,4 ve p-değeri 0,000 ile kristaliteyi güçlü bir şekilde düşürdüğü gözlemlenmiştir; bu, uzun sürenin elektrolit tükenmesi ve kristal bozulma mekanizmalarını tetiklediğini destekler.



Şekil 19. Akım yoğunluğu ve elektrolit konsantrasyonu yüzey eğrisi grafiği

Üçüncü olarak, "Yüzey Eğrisi Grafikleri" akım yoğunluğu ve elektrolit konsantrasyonu arasındaki etkileşimi analiz eder. (Şekil 19) Bu grafik, düşük akım yoğunluğu (örneğin, 0,5 mA/cm²) ve orta seviye elektrolit konsantrasyonu (örneğin, 1 M)

kombinasyonunun kristaliniteyi maksimize ettiğini gösterir. Numune 3 koşullarında bu kombinasyon %86,8 kristaliniteye ulaşmıştır. Düşük akım yoğunluğu, iyonların kontrollü bir şekilde yüzeye yerleşmesini sağlar ve elektrolit konsantrasyonunun orta seviyede olması, iyon hareketliliğini destekleyerek kristal büyümesini teşvik eder. Ancak, akım yoğunluğu $1,59 \text{ mA/cm}^2$ 'ye yükseldiğinde, elektrolit konsantrasyonundan bağımsız olarak kristalinite düşer (Deney 14'te %3,9). Yüksek akım yoğunluğunun kristaliteyi düşürmesinin nedeni, iyonların hızlı bir şekilde birikmesi ve bu birikimin kristal yapıların düzenini bozmasıdır. Elektrolit konsantrasyonu bu etkiyi dengeleyemez; çünkü yüksek akım, iyonların yüzeye düzensiz bir şekilde çökmesine neden olur ve bu süreç elektrolit konsantrasyonundan bağımsız olarak kristal bozulmasına yol açar. Tablo 2 de, akımın karesel etkisi (A^2) -15,6 katsayısı ile anlamlı bulunmuş ve bu, akımın aşırı yüksek değerlerde kristaliteyi olumsuz etkilediğini doğrular.

Bu üç grafiğin sunduğu neden-sonuç ilişkileri, kaplama sürecinin tasarımı ve optimizasyonu için önemli çıkarımlar sunar. Düşük akım yoğunluğu ve kısa süre kombinasyonları, kristaliteyi artırarak kaplamaların elektrokatalitik uygulamalarda (örneğin, hidrojen üretimi) daha yüksek performans göstermesini sağlar. Bunun nedeni, düzenli kristal yapıların aktif yüzey alanını artırması ve katalitik reaksiyonların etkinliğini yükseltmesidir. Ancak, uzun süreli kaplamalar ve yüksek akım yoğunluğu, kristal bozulması ve amorf yapı oluşumu nedeniyle mekanik dayanıklılığı düşürür. Bu durum, kaplamanın aşınma direncini azaltır ve endüstriyel uygulamalarda güvenilirlik sorunlarına yol açabilir. Elektrolit konsantrasyonunun dengeleyici rolü, kristaliteyi korumak için yeterli iyon kaynağı sağlamakla sınırlıdır; ancak akım ve süre etkisi baskın olduğunda bu koruma yetersiz kalır.

Kristaliteyi maksimize etmek için önerilen koşullar şunlardır: akım yoğunluğu $0,5\text{-}1,0 \text{ mA/cm}^2$ arasında tutulmalı, süre 15-30 dakika arasında sınırlı olmalı ve elektrolit konsantrasyonu orta seviyede (örneğin, 1 M) seçilmelidir. Bu koşullar, kontrollü iyon birikimi ve kristal büyümesini destekler, elektrolit tükenmesini önler ve kristal yapıların stabilitesini korur. Eğer uzun süreli kaplamalar maliyet avantajı için tercih edilecekse, elektrolit yenileme veya konsantrasyon takviyesi gibi ek önlemler alınmalıdır. Bu önlemler, elektrolit tükenmesinin kristalite üzerindeki olumsuz etkisini azaltarak kaplamanın performansını korur.

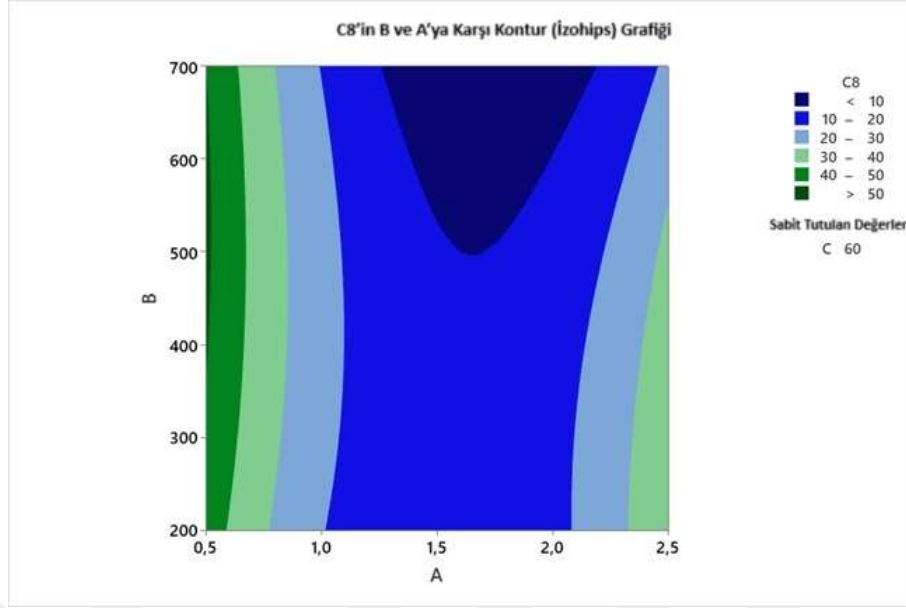
Yüzey Eğrisi Grafikleri'nin sunduğu bu analiz, kaplama parametrelerinin kristalinite üzerindeki etkilerini anlamak için bir temel sunar. Ancak, grafikler yalnızca akım yoğunluğu, süre ve elektrolit konsantrasyonu üzerine odaklanmıştır; diğer faktörlerin

(örneğin, kaplama sıcaklığı veya pH) etkisi göz ardı edilmiştir. Gelecekteki çalışmalar, bu grafikleri ek parametrelerle genişletebilir. Örneğin, farklı kaplama sıcaklıkları veya elektrolit pH değerleri altında yüzey eğrisi analizleri yapılarak, kristalite üzerindeki etkiler incelenebilir. Ayrıca, elektrolit tükenmesinin kristal bozulma mekanizmalarını nasıl etkilediği daha detaylı bir şekilde araştırılabilir.

Sonuç olarak, bu analiz, akım yoğunluğu, süre ve elektrolit konsantrasyonu parametrelerinin kristalinite üzerindeki etkilerini üç boyutlu bir perspektiften ele alarak önemli neden-sonuç ilişkileri sunmuştur. Düşük akım ve kısa süre kombinasyonları, kontrollü iyon birikimi ve kristal büyümesi nedeniyle kristaliteyi artırır; yüksek akım ve uzun süre ise kontrolsüz birikim ve elektrolit tükenmesi nedeniyle kristal bozulmasına yol açar. Elektrolit konsantrasyonu ise dengeleyici bir rol oynar. Tablo 1 ve Tablo 2 ile desteklenen bu bulgular, kaplama sürecinin akım ve süre kontrolüne odaklanarak optimize edilebileceğini gösterir. Gelecekteki çalışmalar, ek parametreleri dahil ederek bu mekanizmaları daha iyi anlayabilir.

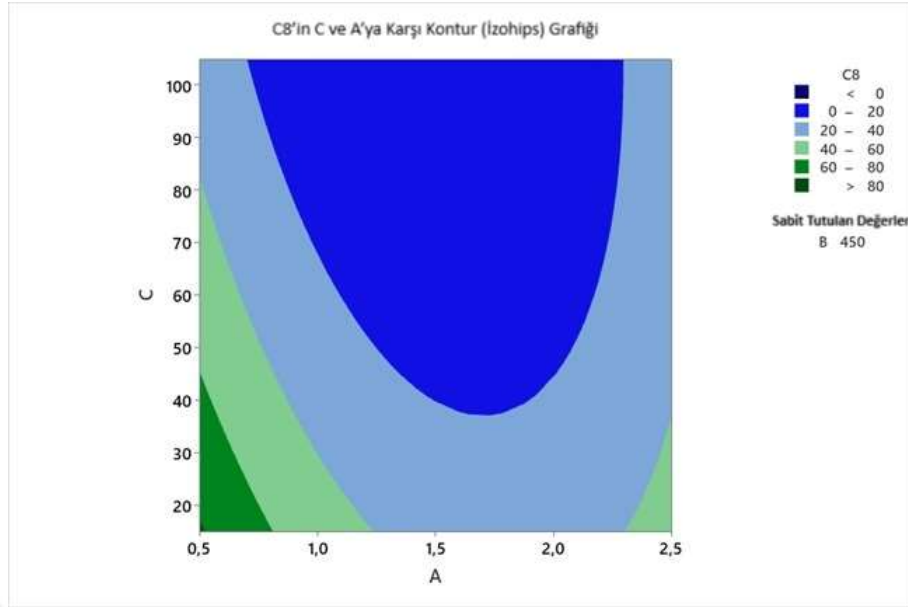
4.10. Kristalinite İçin Kontur Grafikleri

Kontur grafikleri, kaplama parametrelerinin kristalinite üzerindeki etkilerini iki boyutlu bir şekilde görselleştirerek parametre kombinasyonlarının kristalinite seviyelerine etkisini analiz eden bir araçtır. Bu çalışmada, kontur grafikleri üç farklı parametre çiftini incelemek için kullanılmıştır: akım yoğunluğu ve süre arasındaki etkileşim, süre ve elektrolit konsantrasyonu arasındaki etkileşim, akım yoğunluğu ve elektrolit konsantrasyonu arasındaki etkileşim. Bu grafikler, kristaliniteyi optimize etmek için en uygun parametre aralıklarını belirlemek ve neden-sonuç ilişkilerini anlamak amacıyla değerlendirilmiştir.



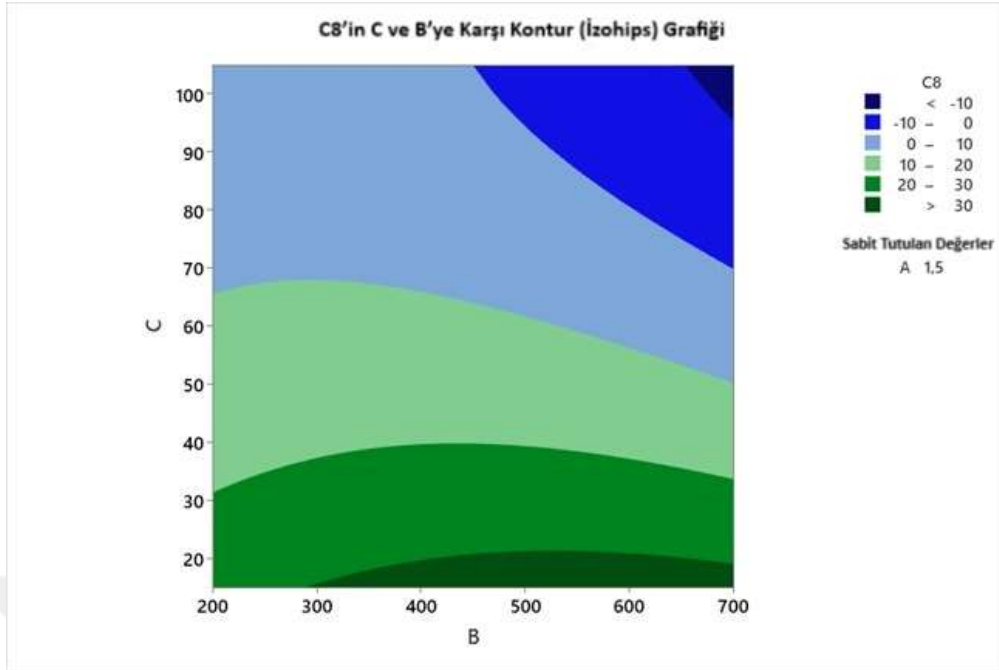
Şekil 20. Akım yoğunluğu ve süre için kontur grafiği

Şekil 20. Akım Yoğunluğu ve Süre İçin Kontur Grafiği, akım yoğunluğu ve süre parametrelerinin kristalinite üzerindeki etkileşimini gösterir. Grafik, kristalinite seviyelerinin renk kodlarıyla temsil edildiği bir harita sunar; koyu renkler yüksek kristaliniteyi, açık renkler ise düşük kristaliniteyi ifade eder. Düşük akım yoğunluğu (örneğin, 0,5 mA/cm²) ve kısa süre (örneğin, 15 dakika) kombinasyonlarında koyu renk bölgeler hakimdir, bu da yüksek kristaliniteyi işaret eder. Tablo 1 de, Deney 1 (0,5 mA/cm², 700 rpm, 15 dakika) koşullarında kristalinite %86,8 olarak ölçülmüştür. Bu yüksek kristalinite, düşük akımın iyonların yüzeye kontrollü bir şekilde yerleşmesini sağlaması ve kısa sürenin kristal yapıların bozulmadan önce büyümesini tamamlamasına olanak tanımasıyla açıklanabilir. Ancak, akım yoğunluğu 1,59 mA/cm²'ye ve süre 105 dakikaya yükseldiğinde, grafik açık renk bir bölgeye geçiş yapar ve kristalinite %3,9'a düşer (Deney 2). Bu düşüş, yüksek akımın kontrolsüz iyon birikimine neden olması ve uzun sürenin elektrolit tükenmesiyle kristal büyümesini engellemesiyle ilişkilidir. Kontrolsüz iyon birikimi kristal yapıların düzenini bozar, elektrolit tükenmesi ise iyon hareketliliğini sınırlar ve kristaliteyi olumsuz etkiler.



Şekil 21. Kaplama süresi ve elektrolit konsantrasyonu için kontur grafiği

Şekil 21. Kaplama Süresi ve Elektrolit Konsantrasyonu İçin Kontur Grafiği, süre ve elektrolit konsantrasyonu arasındaki etkileşimi analiz eder. Bu grafik, kristalinite seviyelerinin süre uzadıkça açık renk bölgelere kaydığını, yani kristalitenin azaldığını gösterir. Örneğin, 15 dakika gibi kısa sürelerde ve orta seviye elektrolit konsantrasyonlarında (örneğin, 1 M) koyu renk bölgeler gözlemlenir ve kristalinite %86,8'e ulaşır (Deney 1). Ancak, süre 105 dakikaya çıktığında, kristalinite %3,9'a düşer (Deney 2), bu da açık renk bir bölgeye karşılık gelir. Elektrolit konsantrasyonunun etkisi dengeleyici bir rol oynar; düşük konsantrasyonlar (örneğin, 0,5 M) iyon kaynağını sınırladığı için kristal büyümesini engeller, yüksek konsantrasyonlar (örneğin, 2 M) ise kristal yapıda strese neden olabilir. Orta seviye konsantrasyonlar, iyon hareketliliğini destekleyerek kristal yapıların düzenli oluşumunu teşvik eder. Ancak, süre uzadıkça elektrolit tükenmesi bu dengeyi bozar ve kristaliteyi düşürür. Tablo 2 de, sürenin katsayısı -25,4 ve p-değeri 0,000 ile kristaliteyi güçlü bir şekilde düşürdüğü gözlemlenmiştir; bu, uzun sürenin kristal bozulma mekanizmalarını tetiklediğini destekler.



Şekil 22. Akım yoğunluğu ve elektrolit konsantrasyonu için kontur grafiği

Şekil 22. Akım Yoğunluğu ve Elektrolit Konsantrasyonu İçin Kontur Grafiği, akım yoğunluğu ve elektrolit konsantrasyonu arasındaki etkileşimi inceler. Grafik, düşük akım yoğunluğu (örneğin, $0,5 \text{ mA/cm}^2$) ve orta seviye elektrolit konsantrasyonu (örneğin, 1 M) kombinasyonunda koyu renk bölgeler gösterir, bu da kristaliniteyi maksimize eder. Düşük akım yoğunluğu, iyonların kontrollü bir şekilde yüzeye yerleşmesini sağlar ve orta seviye elektrolit konsantrasyonu iyon hareketliliğini destekleyerek kristal büyümesini teşvik eder. Ancak, akım yoğunluğu $1,59 \text{ mA/cm}^2$ 'ye yükseldiğinde, grafik açık renk bir bölgeye kayar ve kristalinite $\%3,9$ 'a düşer. Bu düşüş, yüksek akımın iyonların hızlı ve düzensiz bir şekilde birikmesine neden olmasıyla açıklanabilir. Elektrolit konsantrasyonu bu etkiyi dengeleyemez; çünkü yüksek akım, kristal yapıların düzenini bozan baskın bir etkidir. Tablo 2 de, akımın karesel etkisi (A^2) $-15,6$ katsayısı ile anlamlı bulunmuş ve bu, akımın aşırı yüksek değerlerde kristaliteyi olumsuz etkilediğini doğrular.

Bu grafikler, kristaliniteyi optimize etmek için hangi parametre aralıklarının seçilmesi gerektiği konusunda net bir rehberlik sunar. Düşük akım yoğunluğu ve kısa süre kombinasyonları, kristaliteyi artırır çünkü kontrollü iyon birikimi ve kristal büyümesini destekler. Elektrolit konsantrasyonunun orta seviyede tutulması, iyon hareketliliğini sağlayarak kristal yapıların düzenli oluşumuna katkıda bulunur. Ancak, yüksek akım yoğunluğu ve uzun süre, kristal bozulmasına yol açar; bu durum, kontrolsüz iyon birikimi,

elektrolit tükenmesi ve kaplama kalınlığının aşırı artmasından kaynaklanır. Bu neden-sonuç ilişkileri, kaplama sürecinde parametrelerin dikkatle kontrol edilmesi gerektiğini vurgular.

Endüstriyel uygulamalarda, bu grafikler kaplama tasarımını yönlendiren önemli bir araçtır. Yüksek kristaliniteye sahip kaplamalar, elektrokatalitik uygulamalarda (örneğin, hidrojen üretimi) daha yüksek performans gösterir, çünkü düzenli kristal yapılar aktif yüzey alanını artırır ve katalitik reaksiyonların etkinliğini yükseltir. Ancak, düşük kristaliniteye sahip kaplamalar, amorf yapılar nedeniyle mekanik dayanıklılık açısından zayıf kalır; bu durum, aşınma direncini azaltır ve çatlak oluşumuna yol açabilir. Kristaliteyi maksimize etmek için önerilen koşullar şunlardır: akım yoğunluğu 0,5-1,0 mA/cm² arasında tutulmalı, süre 15-30 dakika arasında sınırlı olmalı ve elektrolit konsantrasyonu orta seviyede (örneğin, 1 M) seçilmelidir. Eğer uzun süreli kaplamalar maliyet avantajı için tercih edilecekse, elektrolit yenileme gibi önlemler alınarak kristalite kaybı önlenabilir.

4.10.1. ANOVA Sonuçları

Modelin istatistiksel uygunluğunu değerlendirmek için Varyans Analizi (ANOVA) uygulanmıştır. ANOVA sonuçları Tablo 4’de verilmiştir.

Tablo 4. Varyans analizi sonuçları

Kaynak	DF (Serbestlik Derecesi)	Adj SS (Düzeltilmiş Kareler Toplamı)	Adj MS (Düzeltilmiş Kareler Ortalaması)	F-Değeri	P-Değer
Model	9	10116,3	1124,03	5,65	0,006
Lineer Etkiler	3	3608,4	1202,80	6,05	0,013
A (Akım)	1	722,5	722,50	3,63	0,086
B (Karıştırma Hızı)	1	103,7	103,68	0,52	0,487

Tablo 4'ün devamı

Kaynak	DF (Serbestlik Derecesi)	Adj SS (Düzeltilmiş Kareler Toplamı)	Adj MS (Düzeltilmiş Kareler Ortalaması)	F-Değeri	P-Değer
C (Süre)	1	2782,2	2782,22	13,99	0,004
Karesel Etkiler	3	5374,8	1791,61	9,01	0,003
A*A (Akımın karesi)	1	2720,3	2720,27	13,67	0,004
B*B (Karıştırma hızının karesi)	1	32,7	32,71	0,16	0,694
C*C (Sürenin karesi)	1	75,8	75,84	0,38	0,551
Etkileşimler (AB, AC, B*C)	3	1133,1	377,69	1,90	0,194

Serbestlik derecesi (DF), her değişkenin model üzerindeki bağımsız etkisini ölçmek için kullanılan değerdir. P-değeri 0,05'ten küçük olan değişkenler istatistiksel olarak anlamlıdır, yani kristaliniteyi belirgin şekilde etkilemektedir.

Süre (C) ve akımın karesel etkisi (A*A), kristaliniteyi en fazla etkileyen faktörlerdir. Bu faktörler, modelin istatistiksel olarak anlamlı değişkenleri arasında yer almakta ve kristalinite üzerinde belirleyici bir role sahiptir.

4.10.2. Yanıt Optimizasyonu ve Sonuçların Değerlendirilmesi

Yanıt optimizasyonu, deneysel değişkenlerin kristalinite (%C8) üzerindeki en uygun koşullarını belirlemek amacıyla yapılmıştır. Bu süreçte, belirlenen bağımsız değişkenlerin minimum ve maksimum kristalinite değerleri için nasıl değiştiği analiz edilmiştir.

Tablo 5. Minimum kristalinite için optimizasyon sonuçları

Yanıt (C8)	Hedef	Alt Sınır	Hedef Değer	Üst Sınır	Ağırlık	Önem
C8	Minimum	-	3,9	86,8	1	1

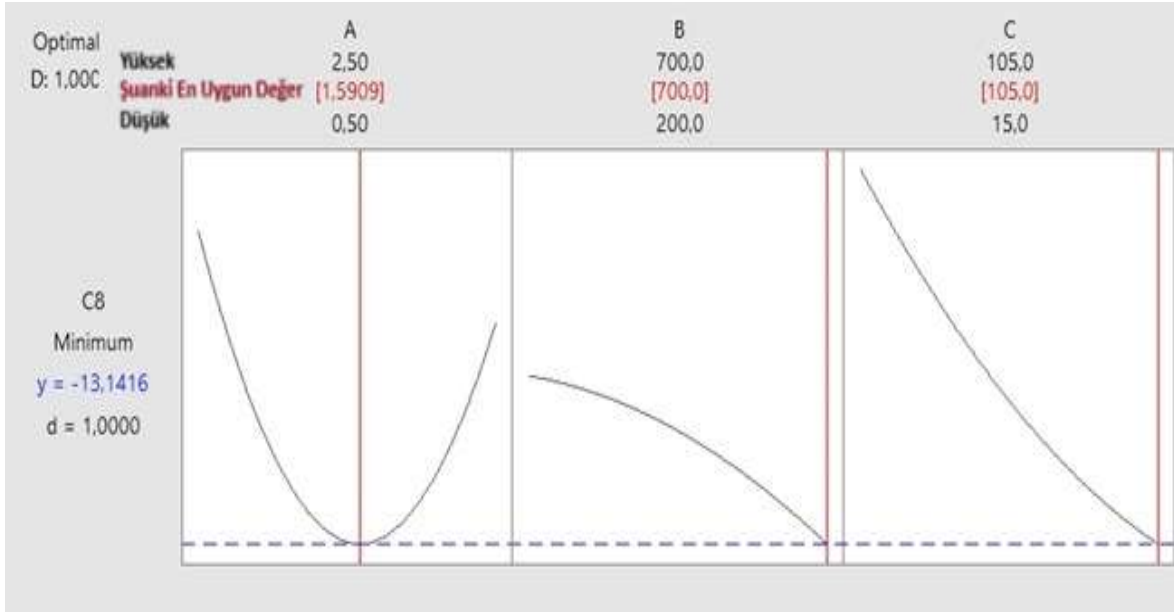
Önerilen Çözüm:

Çözüm	Akım Yoğunluğu (A)	Karıştırma Hızı (B)	Süre (C)	Kristalinite (C8)
1	1,59091	700	105	-13,1416

Tahmini Değerler ve Güven Aralıkları:

Değişken	Ayarlanan Değer
A	1,59091
B	700
C	105

Yanıt	Tahmin Edilen Değer	Standart Hata	%95 Güven Aralığı	%95 Tahmin Aralığı
C8	-13,1	11,9	(-39,7; 13,4)	(-54,3; 28,0)



Şekil 23. Minimum kristalinite için optimum parametreler ve yanıt yüzeyi eğrileri

Tablo 5'e göre, kristalinite (C8) için hedef minimum değer olarak belirlenmiştir. Önerilen çözümde, akım yoğunluğu (A) 1,59 mA/cm², karıştırma hızı (B) 700 rpm ve süre (C) 105 dakika olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda tahmin edilen kristalinite değeri -13,1, standart hata 11,9, %95 güven aralığı (-39,7; 13,4) ve %95 tahmin aralığı (-54,3; 28,0) olarak hesaplanmıştır.

Optimizasyon analizi sonucunda, minimum kristalinite için belirlenen koşullarda akım yoğunluğu 1,59 mA/cm², karıştırma hızı 700 rpm ve süre 105 dakika olarak hesaplanmıştır. Ancak, tahmin edilen kristalinite değerinin negatif çıkması, bu koşulların kristaliniteyi istenmeyen seviyelere düşürdüğünü gösterir. %95 güven aralığında geniş bir varyasyon, sonuçların yüksek belirsizlik içerdiğini ifade eder.

Şekil 23'te minimum kristalinite değeri elde etmek için belirlenen A, B ve C parametrelerinin etkisini göstermektedir. Akım yoğunluğu (A) düşük seviyelerde kristaliniteyi artırırken, süre (C) uzadıkça kristalinite değeri düşer. Karıştırma hızı (B) ise belirli bir aralıkta sabit kalarak daha az etkili olmuştur.

Tablo 6. Maksimum kristalinite için optimizasyon sonuçları

Yanıt (C8)	Hedef	Alt Sınır	Hedef Değer	Üst Sınır	Ağırlık	Önem
C8	Maksimum	3,9	86,8	-	1	1

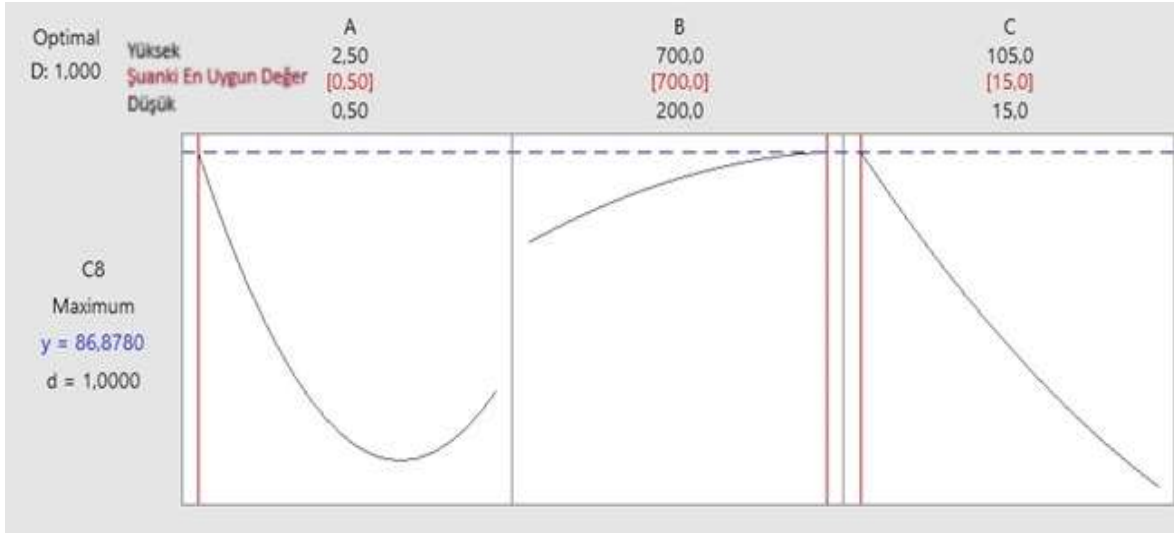
Önerilen Çözüm:

Çözüm	Akım Yoğunluğu (A)	Karıştırma Hızı (B)	Süre (C)	Kristalinite (C8)
1	0,5	700	15	86,8780

Tahmini Değerler ve Güven Aralıkları:

Değişken	Ayarlanan Değer
A	0,5
B	700
C	15

Yanıt	Tahmin Edilen Değer	Standart Hata	%95 Güven Aralığı	%95 Tahmin Aralığı
C8	86,9	12,6	(58,9; 114,9)	(44,8; 129,0)



Şekil 24. Maksimum kristalinite için optimum parametreler ve yanıt yüzeyi eğrileri

Tablo 6'ya göre, kristalinite (C8) için hedef maksimum değer olarak belirlenmiştir. Önerilen çözümde, akım yoğunluğu (A) 0,5 mA/cm², karıştırma hızı (B) 700 rpm ve süre (C) 15 dakika olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda tahmin edilen kristalinite değeri 86,9, standart hata 12,6, %95 güven aralığı (58,9; 114,9) ve %95 tahmin aralığı (44,8; 129,0) olarak hesaplanmıştır.

Maksimum kristalinite elde etmek için en uygun koşullar 0,5 mA/cm² akım yoğunluğu, 700 rpm karıştırma hızı ve 15 dakika süre olarak belirlenmiştir. Tahmin edilen kristalinite değeri %86,9'dur. %95 güven aralığında (58,9; 114,9) değerleri arasında değişim, bazı deneysel belirsizliklerin olduğunu gösterir.

Şekil 24, maksimum kristalinite değerine ulaşmak için gerekli olan A, B ve C parametrelerinin etkisini gösterir. Akım yoğunluğunun (A) düşürülmesi kristaliniteyi artıran en önemli faktördür. Karıştırma hızının (B) etkisi sınırlıyken, kaplama süresinin (C) kısa tutulması kristaliniteyi artırır.

4.10.3. Genel Değerlendirme

Optimizasyon analizleri sonucunda, minimum kristalinite için belirlenen koşullar (akım yoğunluğu 1,59 mA/cm², süre 105 dakika) kristaliniteyi istenmeyen seviyelere düşürmüştür. Bu nedenle, kaplama süresinin uzun olması ve akım yoğunluğunun yüksek seviyede tutulması önerilmez.

Maksimum kristalinite için en uygun parametreler düşük akım yoğunluğu (0,5 mA/cm²), orta seviye karıştırma hızı (700 rpm) ve kısa kaplama süresi (15 dakika) olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında kristalinite %86,9'a ulaşmış ve deneysel sonuçlarla uyumludur.



5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, elektrokimyasal kaplama yöntemi kullanılarak genişletilebilir grafit üzerine nikel-kobalt fosfit kaplamanın gerçekleştirilmesi ve kaplama parametrelerinin optimizasyonu sağlanmıştır. Kaplama süresi, akım yoğunluğu ve karıştırma hızı gibi değişkenlerin kristalinite üzerindeki etkileri incelenmiş ve en uygun koşullar belirlenmiştir. Çalışma boyunca yapılan analizler, kaplamanın yapısal özellikleri açısından önemli veriler sunmuş olup, sonuçlar endüstriyel uygulamalar açısından da değerlendirilebilir.

Kaplama sürecinde elde edilen sonuçlar, belirlenen üç ana parametrenin kristalinite üzerinde belirleyici bir rol oynadığını göstermektedir. Minimum kristalinite değerine ulaşmak için yapılan optimizasyon çalışmaları, uzun süreli kaplama ve yüksek akım yoğunluğu kombinasyonunun kristaliniteyi olumsuz etkilediğini ortaya koymuştur. Optimum koşullar altında gerçekleştirilen kaplama işlemlerinde, akım yoğunluğu 1,59091 mA/cm², karıştırma hızı 700 rpm ve kaplama süresi 105 dakika olarak belirlenmiş ancak bu koşullar altında elde edilen kristalinite negatif değerlere ulaşmıştır. Bu sonuç, belirlenen parametrelerin kaplama morfolojisini bozarak düzensiz yapıların oluşmasına neden olduğunu göstermektedir.

Öte yandan, maksimum kristalinite elde etmek için yapılan optimizasyon analizleri, düşük akım yoğunluğu ve kısa kaplama süresinin kaplama yapısında daha düzenli kristal oluşumuna olanak sağladığını ortaya koymuştur. En yüksek kristaliniteyi elde etmek için belirlenen optimum parametreler, akım yoğunluğunun 0,5 mA/cm², karıştırma hızının 700 rpm ve kaplama süresinin 15 dakika olması gerektiğini göstermiştir. Bu parametreler altında yapılan kaplamalar sonucunda elde edilen kristalinite değeri %86,8780 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, düşük akım yoğunluğu ve kısa sürenin, kaplamanın daha homojen ve yüksek kristaliniteye sahip olmasını sağladığını göstermektedir.

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen XRD analizleri, farklı kaplama parametrelerinin kristalin yapı üzerindeki etkilerini detaylı bir şekilde ortaya koymuştur. Düşük akım yoğunluğu ile gerçekleştirilen kaplamaların daha belirgin faz yapıları sergilediği, buna karşılık yüksek akım yoğunluğu ile yapılan kaplamaların daha amorf yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, yüksek akım yoğunluğunun kaplamada düzensiz büyümelere ve çatlak oluşumuna neden olabileceğini düşündürmektedir. Ayrıca, karıştırma hızının kaplama yapısındaki etkisinin nispeten daha düşük olduğu, ancak belirli bir seviyede sabit tutulmasının kristalinite üzerinde olumlu etkiler yarattığı gözlemlenmiştir.

BET analizi ile gerçekleştirilen yüzey karakterizasyonu çalışmaları, kaplamaların yüzey alanı ve gözeneklilik yapısı hakkında önemli bilgiler sağlamıştır. Maksimum kristaliniteye sahip numunelerin daha geniş yüzey alanına sahip olduğu ve gözenek yapılarının daha düzenli olduğu belirlenmiştir. Bu bulgular, kaplama parametrelerinin yalnızca kristaliniteyi değil, aynı zamanda yüzey morfolojisini de doğrudan etkilediğini göstermektedir. Gözeneklilik yapısının enerji depolama uygulamalarında önemli bir faktör olduğu düşünüldüğünde, optimum kaplama parametrelerinin belirlenmesi sürecin verimliliği açısından kritik bir rol oynamaktadır.

Sonuç olarak, elektrokimyasal kaplama parametrelerinin optimize edilmesi ile genişletilebilir grafit üzerine gerçekleştirilen nikel-kobalt fosfit kaplamaların kristalinite ve yüzey özellikleri kontrol edilebilir hale gelmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen veriler, elektrokimyasal kaplama süreçlerinde optimum koşulların belirlenmesinin önemini ortaya koymaktadır. Düşük akım yoğunluğu ve kısa kaplama süresi, yüksek kristalinite ve homojen kaplama yapısı için en uygun koşullar olarak belirlenmiştir. Uzun süreli kaplamaların ve yüksek akım yoğunluğunun kaplamanın mekanik dayanımını olumsuz etkileyebileceği görülmüştür.

Bu çalışma, elektrokimyasal kaplama teknolojilerinin geliştirilmesine yönelik önemli katkılar sunmaktadır. Özellikle enerji depolama sistemleri ve elektrokataliz uygulamalarında kullanılan elektrot malzemelerinin performansının artırılması açısından elde edilen bulgular büyük önem taşımaktadır. Gelecekte gerçekleştirilecek çalışmalarda, kaplama süresi ve akım yoğunluğunun yanı sıra farklı elektrolit bileşimleri ve sıcaklık değişkenleri gibi parametrelerin de detaylı olarak incelenmesi önerilmektedir. Ayrıca, farklı metal katkılarının kaplama yapısı üzerindeki etkileri araştırılarak daha yüksek performanslı kaplamaların geliştirilmesi sağlanabilir. Bu tür optimizasyon çalışmaları, elektrokimyasal kaplamaların endüstriyel uygulamalarda daha verimli kullanılmasını sağlayarak malzeme bilimi alanında önemli gelişmelere katkı sunacaktır.

Genel olarak, bu çalışma elektrokimyasal kaplama parametrelerinin optimizasyonunun, kaplamanın mikro yapısı ve kristalin özellikleri üzerinde doğrudan belirleyici bir etkisi olduğunu göstermektedir. Optimum kaplama parametrelerinin belirlenmesi, kaplamanın mekanik ve kimyasal dayanımını artırarak enerji depolama ve diğer ileri malzeme uygulamaları için daha verimli malzemeler geliştirilmesine olanak tanımaktadır. Kaplama süresinin kısa tutulması ve akım yoğunluğunun düşük seviyede olması, kaplamanın kristalin yapısını koruyarak yüksek yüzey alanına sahip homojen bir

yapı oluşturulmasını sağlamaktadır. Bu sonuçlar, elektrokimyasal kaplama tekniklerinin geliştirilmesine yönelik önemli bir yol haritası sunmakta olup, gelecekte yapılacak benzer çalışmalar için referans niteliği taşımaktadır.



6. ÖNERİLER

Yüksek lisans tezi olarak sunulan bu çalışmada elde edilen bulgular doğrultusunda, elektrokimyasal kaplama süreçleri ve malzeme geliştirme konularında çalışma yapmak isteyen araştırmacılar için aşağıdaki öneriler sunulmaktadır:

- Kaplama süresi ve akım yoğunluğu gibi parametrelerin kristalinite üzerindeki etkilerinin daha iyi anlaşılması için, farklı sıcaklık koşullarında deneyler gerçekleştirilmelidir.
- Farklı elektrolit bileşimlerinin kaplama yapısı üzerindeki etkileri araştırılmalı ve daha yüksek kristaliniteye sahip kaplamalar elde etmek için alternatif çözeltiler test edilmelidir.
- Kaplamanın mekanik dayanımını artırmaya yönelik deneysel çalışmalar yapılmalı ve çatlak oluşumunu minimize eden kaplama koşulları belirlenmelidir.
- Elektrokimyasal kaplamaların enerji depolama sistemleri ve katalizörler üzerindeki performansını artırmak amacıyla yüzey alanını iyileştiren teknikler araştırılmalıdır.
- Endüstriyel uygulamalar için büyük ölçekli kaplama süreçleri geliştirilerek laboratuvar ölçeğindeki bulguların daha geniş üretim süreçlerine entegrasyonu sağlanmalıdır.
- Kaplama sürecinde farklı katkı elementleri (örneğin farklı metal iyonları) kullanılarak kaplamanın iletkenlik ve katalitik özellikleri artırılmalıdır.
- Bu öneriler, elektrokimyasal kaplama teknolojilerinin gelişimine katkı sağlayarak daha yüksek verimli malzemelerin geliştirilmesine olanak tanıyacaktır.

7. KAYNAKLAR

- Al Radadi, R., & Ibrahim, M. (2020). The influence of bath temperature on the properties of nickel-cobalt-phosphite thin films prepared by chemical electrodeposition method. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 38(4), 237–251. <https://doi.org/10.4151/pea.202004237>
- Aran, A. (2008). MAL 201 - Malzeme bilgisi ders notları. İstanbul Teknik Üniversitesi Makina Fakültesi.
- Barrès, T., Tribollet, B., Stephan, O., Montigaud, H., Boinet, M., & Cohin, Y. (2017). Characterization of the porosity of silicon nitride thin layers by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 227, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.008>
- Belhamel, K., Ludwig, R., Yahia, M., Taleb, Z., & Ludwig, F. (2010). Electrodeposition and characterization of Ni–Zn–P thin films obtained from chloride baths. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 8, 227–232. <https://doi.org/10.1380/ejssnt.2010.227>
- Berk, V. (2004). Yüzey işlem teknolojileri. Vedat Berk Yayınları.
- Birringer, R., Gleiter, H., Klein, H. P., & Marquardt, P. (1984). Nanocrystalline materials an approach to a novel solid structure with gas-like disorder? *Physics Letters A*, 102(8), 365–369. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(84\)90400-1](https://doi.org/10.1016/0375-9601(84)90400-1)
- Bordun, I., Malinowski, J., & Kulakov, A. (2021). Graphene/reduced graphene oxide-carbon nanotubes composite electrodes: A review. *Nanomaterials*, 11(8), Article 2053. <https://doi.org/10.3390/nano11082053>
- Cotell, C. M., Sprague, J. A., & Smidt, F. A. (Eds.). (1994). *ASM handbook, Volume 5: Surface engineering*. ASM International.
- Geduld, H. (2005). Zinc plating. In D. Satas & A. A. Tracton (Eds.), *Coatings technology handbook* (3rd ed., pp. 339–350). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420027327>
- Güler, O., & Yazıcı, M. Y. (2025). Recent advances in electrodeposited coatings and electroplating technologies for aerospace applications: A review. *Materials*, 18(1), Article 213. <https://doi.org/10.3390/ma18010213>
- Huang, J., Xiong, Y., Peng, Z., Chen, L., Wang, L., Xu, Y., Tan, L., Yuan, K., & Chen, Y. (2019). A general electrodeposition strategy for fabricating ultrathin nickel cobalt phosphate nanosheets with ultrahigh capacity and rate performance. *ACS Nano*, 13(7), 8288–8297.
- İnan Üstün, T. (2017). Nikel-kobalt-grafen kompozit kaplamaların elektrodpozisyon parametrelerinin etkisi. *Journal of Materials Science and Engineering*, 45(3), 123–135.

- Johnson, R. ve ark. (2019). "Effect of Current Density on Crystal Orientation in Electrodeposited Coatings." *Electrochimica Acta*, 312, 45-56.
- Kocabaş, M. (2015). Elektroliz yöntemiyle çinko kaplama parametrelerinin incelenmesi [Yüksek lisans tezi, Karabük Üniversitesi]. Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Lai, L., Qian, F., Bi, Y., Niu, B., Yu, G., Li, Y., & Ding, G. (2025). Advancements in the preparation and application of Ni-Co system (alloys, composites, and coatings): A review. *Nanomaterials*, 15(4), Article 312. <https://doi.org/10.3390/nano15040312>
- Lee, S. ve ark. (2021). "Crystal Size Variations in Ni-Co-P Films: Role of Deposition Parameters." *Materials Chemistry and Physics*, 260, 124-130.
- Li, J., Zhang, Y., & Wang, X. (2020). Preparation and application of expanded graphite. *Journal of Chemistry*, 2020, Article 1659734. <https://doi.org/10.1155/2020/1659734>
- Li, J., Zhang, Y., & Wang, X. (2021). Transition metal phosphides for energy storage and conversion. *Materials*, 14(8), Article 1849. <https://doi.org/10.3390/ma14081849>
- Liu, J., Song, L., & Jiao, L. (2023). Advances in the field of graphene-based composites for energy-storage applications. *Materials*, 16(8), Article 2938. <https://doi.org/10.3390/ma16082938>
- Liu, R., Zhou, A., Zhang, X., Mu, J., Che, H., Wang, Y., Wang, T.-T., Zhang, Z., & Kou, Z. (2021). Fundamentals, advances and challenges of transition metal compounds-based supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 412, Article 128611. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128611>
- Liu, Y., Zhang, Y., & Liu, Y. (2013). Graphene-based carbon materials for electrochemical energy storage. *International Journal of Electrochemistry*, 2013, Article 802318. <https://doi.org/10.1155/2013/802318>
- Marje, S. J., Pujari, S. S., Khalate, S. A., Patil, V. V., Parale, V. G., Kim, T., Park, H., Gunjekar, J. L., Lokhande, C. D., & Patil, U. M. (2022). Hierarchical nanostructured NiCoP architecture enabling ultrahigh-capacity and cycle-stable electrode for supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 10(14), 7692–7705. <https://doi.org/10.1039/D2TA00761D>
- Mindivan, F., Kaya, S., & Yılmaz, A. (2019). Nikel-grafen nanoplatelet kompozit kaplamaların mekanik ve tribolojik özellikleri. *Surface and Coatings Technology*, 375, 456–465. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.07.012>
- Mondal, K., Sathitsuksanoh, N., & Lalvani, S. B. (2020). Electrodeposition and characterization of NiCoP. *SN Applied Sciences*, 2(12), Article 2155. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03921-6>
- Montgomery, D. C. (2005). *Design and analysis of experiments* (6th ed.). Wiley.
- Patterson, A. L. (1939). The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review*, 56(10), 978–982. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>

- Rosi, M., Ekaputra, M. P., Iskandar, F., Abdullah, M., & Khairurrijal. (2009). A nanoporous carbon/exfoliated graphite composite for supercapacitor electrodes. *Journal of Mathematical and Fundamental Sciences*, 41(2), 99–108. <https://doi.org/10.5614/itbj.sci.2009.41.2.2>
- Telli, E. (2011). *Nikel çinko kaplı grafit elektrotun metanol oksidasyonuna katalitik etkisinin araştırılması* [Doktora tezi, Çukurova Üniversitesi]. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yonar, L. K. (1979). *Galvano teknik*. Milli Eğitim Basımevi.
- Yun, Y. S. (2023). Carbon materials for energy storage. *Materials*, 16(7), Article 2703. <https://doi.org/10.3390/ma16072703>
- Zhang, D., Tan, C., Zhang, W., Pan, W., Wang, Q., & Li, L. (2022). Expanded graphite-based materials for supercapacitors: A review. *Molecules*, 27(3), Article 716. <https://doi.org/10.3390/molecules27030716>
- Zhang, H., Liu, Y., & Chen, X. (2023). Recent advances in NiCoP-based electrocatalysts for energy applications. *Catalysts*, 13(3), Article 512. <https://doi.org/10.3390/catal13030512>
- Zhang, J., Cen, M., Wei, T., Wang, Q., & Xu, J. (2023). Hierarchical nickel cobalt phosphide @ carbon nanofibers composite microspheres: Ultrahigh energy density of electrodes for supercapacitors. *Nanomaterials*, 13(22), Article 2927. <https://doi.org/10.3390/nano13222927>
- Zhang, L. ve ark. (2022). "High Current Density Effects on Amorphization in Electrodeposition." *Applied Surface Science*, 580, 152-160.
- Zhang, Z. (2024). The application and production of carbon-based materials. *Highlights in Science, Engineering and Technology*, 123, 430–435.

ÖZGEÇMİŞ

Hilal ATASOY CAN, İlköğrenimi Milli Egemenlik İlköğretim Okulu'nda bitirdikten sonra lise eğitimini 2016 yılında Trabzon Kız Anadolu İmam Hatip Lisesi'nde tamamladı. 2015-2016 öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde lisans eğitimine başladı. 2021 yılında bu bölümden mezun oldu. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim dalında tezli yüksek lisans programına başladı. Şu anda Konya Seydişehir'de bulunan Eti Alüminyum'da Kalite Kontrol ve Ar-Ge Mühendisi olarak çalışmaktadır.

