Alüminyum Anodik Oksit Şablonlar Üzerinde Kendi Kendini Taşıyabilen Nikel Nanotel Yapıların Değişik Nikel Kaplama Elektrolitleri Kullanılarak Elektrolitik Metal Kaplama Yolu ile Üretilmesi ve Tanımlanması

Program Kodu: 2515 COST

Proje No: 115M129

Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. Mustafa K. ÜRGEN

HAZİRAN 2017
İSTANBUL

ÖNSÖZ

Bu çalışma TÜBİTAK destekli 115M129 no'lu, COST ilintili proje kapsamında yürütülmüştür. Proje çalışanları TÜBİTAK'a destekleri için teşekkür ederler. Ayrıca proje ile ilintili COST Action MP1407 kodlu ve Electrochemical Processing Methodologies And Corrosion Protection For Device And Systems Miniaturization (e-MINDS) isimli proje kapsamında proje çalışanlarından Burçak Avcı 1 ay süre ile ETH-Zürich'te çalışmalar yürütmüştür. Destekleri için COST kurumuna ve kendisine ev sahipliği yapan Dr. Salvador Pane'ye teşekkür ederiz. Yine Burçak Avcı ve Nazlı Tokmak proje kapsamında yürütülen eğitim faaliyetlerine verilen katılım destekleri için COST kurumuna teşekkür ederler.

Çalışma kapsamında yürütülen karakterizasyon çalışmaları sırasında desteklerini esirgemeyen İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünden Prof. Dr. Gültekin Göller ve Tek. Hüseyin Sezer'e, Koç Üniversitesi KUYTAM merkezinden Doç. Dr. Uğur İnan ve Dr. Barış Yağcı'ya teşekkürlerimizi sunarız.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ i

İÇİNDEKİLER ii

TABLO LİSTESİ iv

ŞEKİL LİSTESİ v

ÖZET vii

ABSTRACT viii

1. GİRİŞ 1

2. LİTERATÜR ÖZETİ 4

3. GEREÇ ve YÖNTEM 7

3.1 AAO Şablon Üretme Amacı ile Kullanılan Saf Alüminyum Tabanların Hazırlanması 7

3.2 Anodik Oksidasyon İşlemi 7

3.3 Oluşturulan Anodik Oksitlerin Tabanlarının Aktifleştirilmesi (Zinkatlama) 8

3.4 Aktifleştirilmiş AAO Şablonlara Nikel Biriktirme İşlemi 9

3.5 Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri 9

4. BULGULAR ve TARTIŞMA 10

4.1 Tabanları Aktif Hale Getirilmiş AAO Şablonların Üretimi 10

4.2 Farklı Elektrolitik Banyoların Elektrokimyasal Karakterizasyonu 11

4.3 Watt Banyosu Kullanılarak 30 V Altında 10 °C Sıcaklıkta Farklı Sürelerde Anodize Edilen Numunelerin Gözeneklerinin İçerisine Nikel Doldurma Çalışmaları 13

4.4 Parlak Nikel Banyosu Kullanılarak 30 V Altında 10 °C Sıcaklıkta Farklı Sürelerde Anodize Edilen Numunelerin Gözeneklerinin İçerisine Nikel Doldurma Çalışmaları 16

4.5 Sülfamatlı Nikel Banyosu Kullanılarak 30 V Altında 10 °C Sıcaklıkta Anodize Edilen Numunelerin Gözeneklerinin İçerisine Nikel Doldurma Çalışmaları 19

4.6 Farklı Nikel Banyolarından Elde Edilen Yapıların X-Işınları Kırınım Desenleri 21

4.7 Farklı Banyolardan Kaplama Yapılırken Elde Edilen Akım-Zaman İlişkileri 22

4.8 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Çalışmaları 28

4.9 Kendi Kendini Taşıyabilen Nikel Nanotelli Yapıların Süperkapasitör Uygulamaları için Elektrot Olarak Kullanılabilme Potansiyelinin İncelenmesi 31

5. SONUÇLAR 34

KAYNAKLAR 36

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1. İkinci basamak anodizasyon parametreleri. 8
Tablo 3.2. Farklı kaplama banyolarının çeşitli özellikleri. 9
Tablo 4.1. Zinkatlama parametreleri.....10
Tablo 4.2. Zinkatlanmış alüminyum elektrotların farklı banyolarda denge potansiyelleri. 12

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Nano gözeneklerin doldurulması sırasında akımın zamana bağlı olarak değişimi (Blanco vd., 2014'dan uyarlanmıştır.).....6
Şekil 4.1. Zinkatlama süresinin gözenek çapı üzerindeki etkisi (a) 40 sn, (b) 30 sn ve (c) zinkatlanmamış yapı.....10
Şekil 4.2. (a) Zinkatlama öncesi bariyer tabakası ve (b) zinkatlama sonrası gözenek dipleri.11
Şekil 4.3. Zinkatlama sonrası oluşan AAO yapısının (a) kesit ve (b) yüzeyden görünümü. ...11
Şekil 4.4. Farklı banyoların katodik polarizasyon davranışı. 12
Şekil 4.5. Referans elektroda göre -754 mV potansiyel altında 1 ve 3 saat anodize edilip zinkatlanarak tabanları aktive edilmiş anodik oksitler içerisine nikel doldurulması sırasında elde edilen akım-zaman ilişkisi.....13
Şekil 4.6. Numune yüzeylerinin FEG - SEM görüntüleri (a) 1 saat anodize edilen numune ve (b) 2 saat anodize edilen numune. 15
Şekil 4.7. Anodik oksidin fosforik + kromik asitte çözündürülmesi sonrası nikel tarafında kalan tellerin görüntüsü (a) 1 saat ve (b) 2 saat anodize edilmiş numuneler. 15
Şekil 4.8. 2 saat anodize edilip nikel doldurulan numunenin anodik oksit çözündükten sonra oluşan kesitten detaylı görüntüsü. 16
Şekil 4.9. Referans elektroda göre -754 mV potansiyel altında 1 ve 2 saat anodize edilip zinkatlanarak tabanları aktive edilmiş anodik oksitler içerisine nikel doldurulması sırasında elde edilen akım-zaman ilişkisi. 16
Şekil 4.10. Numune yüzeylerinin FEG - SEM görüntüleri (a) 1 saat anodize edilen numune ve (b) 2 saat anodize edilen numune. 18
Şekil 4.11. 2 saat anodize edilmiş numunenin, anodik oksidin fosforik + kromik asitte çözündürülmesi sonrası nikel tarafında kalan tellerin görüntüsü. 18
Şekil 4.12. 2 saat anodize edilip nikel doldurulan numunenin anodik oksit çözündükten sonra oluşan kesitten detaylı görüntüsü 19
Şekil 4.13. Referans elektroda göre -800 mV potansiyel altında 1 ve 3 saat anodize edilip zinkatlanarak tabanları aktive edilmiş anodik oksitler içerisine nikel doldurulması sırasında elde edilen akım-zaman ilişkisi. 19
Şekil 4.14. 1 saat anodize edilerek oluşturulan AAO içerisinde biriktirilen nikel tellerin (a) kesit ve (b) yüzey görüntüsü. 20
Şekil 4.15. 2 saat anodize edilerek oluşturulan AAO içerisinde biriktirilen nikel tellerin (a) yüzey, (b) kesit ve (c) genel görüntüsü. 21
Şekil 4.16. Farklı banyolardan elde edilen nanotelli yapıların XRD desenleri. 21

Şekil 4.17. Farklı banyolardan elde edilen nanotelli yapıların XRD desenlerinin ayrıntıları, (a) Ni (111), (b) Ni (200) ve (c) Ni (220). 22
Şekil 4.18. Watt banyosu için akım-zaman ilişkisi. 23
Şekil 4.19. Parlak Watt banyosu için akım-zaman ilişkisi. 23
Şekil 4.20. Sülfamatlı nikel banyosu için akım-zaman ilişkisi. 24
Şekil 4.21. Nano gözeneklerin doldurulması sırasında akımın zamana bağlı olarak değişimi (Blanco vd., 2014'dan uyarlanmıştır.). 25
Şekil 4.22. Gözeneklerin içerisine metal birikmesi sırasında kütle transferi hesaplamalarında kullanılan model (Bograchev vd., 2016). 26
Şekil 4.23. Farklı fazla potansiyellere karşılık AAO şablonların dolum süreleri. 26
Şekil 4.24. Watt (a, b), Parlak Watt (c, d) ve sülfamatlı (e, f) banyolarda büyüme morfolojilerinin değişimi. 27
Şekil 4.25. Farklı elektrolitik kaplama banyolarından elde edilen nikel nanotel yapıların SEM görüntüleri: (a) Watt banyosu, üstten görünüş, (b) Parlak Watt banyosu, üstten görünüş, (c) Watt banyosu, kesitten görünüş, ve (d) Parlak Watt banyosu, kesitten görünüş. 29
Şekil 4.26. Farklı banyolardan üretilen nikel nanotellerin TEM görüntüleri: (a, b) Watt banyosundan elde edilen nanoteller ve (c, d) Parlak Watt banyosundan elde edilen nanoteller 30
Şekil 4.27. Farklı banyolardan üretilen nikel nanotellerin HRTEM görüntüleri: (a) Watt banyosundan elde edilen nanotelin HRTEM görüntüsü, (b) Watt banyosundan elde edilen nanotel ve nanotelin etrafındaki ikinci fazın TEM görüntüsü, (c) (b) görüntüsünden elde edilen SAED deseni, (d) Parlak Watt banyosundan elde edilen nanotelin HRTEM görüntüsü, (e) Parlak Watt banyosundan elde edilen nanotel ve nanotelin etrafındaki ikinci fazın HRTEM görüntüsü, (f) Parlak Watt banyosundan elde edilen nanotelin SAED deseni ve (g) Parlak Watt banyosundan elde edilen nanotelin etrafındaki ikinci fazın SAED deseni. 31
Şekil 4.28. Deneylerde kullanılan nikel nanotellerin (a) kesit, (b) yüzey görüntüsü ile (c) nikel köpüğün yüzey görüntüsü. 33
Şekil 4.29. Ni köpük ve nanotel altlıklara uygulanan anodik oksidasyon sonrası elde edilen döngüsel voltametri (CV) eğrileri. 33

ÖZET

Gelişen teknoloji ile birlikte günümüzde malzemelerin olumlu özelliklerinden olası en yüksek seviyede yararlanılabilmek için nanoteknoloji alanında çalışmalar yoğunlaşmıştır. Nanomalzemeler sahip oldukları eşsiz yapısal özellikleri sayesinde gelişmiş ve farklı kullanım alanlarına sahiptir. Proje kapsamında elde edilmiş olan alüminyum anodik oksit (AAO) şablonlar kullanılarak üretilen kendi kendini taşıyabilen nikel nanoteller; çeşitli uygulama alanları için umut vaat edici bir ürün haline gelmiştir. Süperkapasitör uygulamalarında kullanılmak üzere yüksek elektroaktif özellik, sensör uygulamalarında kullanılmak üzere fotokatalitik özellik bu alanlara örnek olarak verilebilir. Bu kapsamda; kendi kendini taşıyabilen nikel nanotel üretimi prosesinde, uygun sıcaklık, potansiyel, süre koşulları altında alüminyumun anodizasyonu gerçekleştirilerek tellerin içerisinde büyümesi amacı ile bir altlık malzeme (AAO) elde edilmiştir. Elde edilen AAO şablonlar elektrolitik kaplama prosesine uygun olmadığından dolayı zinkatlanarak iletkenlik kazandırılmıştır. Nikel nanotellerin üretiminde, oluşabilecek morfolojik ve yapısal özelliklerin incelenmesi amacı ile farklı nikel kaplama elektrolitleri kullanılmıştır. Bu amaç doğrultusunda basit nikel, Watt, parlak Watt ve nikel sülfamat banyoları hazırlanarak; banyolarının kendi uygun çalışma koşulları altında nikel nanotel üretimi gerçekleştirilmiştir. Banyo karakterizasyonu için polarizasyon eğrileri; kendi kendini taşıyabilen nikel nanotellerin elektrokimyasal olarak incelenmesi için ise akım-zaman eğrileri çıkarılmıştır. Her bir banyo için farklı fazla potansiyel değerleri altında üretilen tellerin dolma süreleri, morfolojileri, yüzey düzenliliği gibi özellikleri karşılaştırılmıştır. Farklı banyolardan elde edilen nikel nanotellerin öngörülen yapısal farklılıklarının araştırılması amacı ile taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirmeli elektron mikroskobu (TEM), X-ışınları difraksiyonu (XRD) karakterizasyon yöntemleri uygulanmıştır.

Ayrıca bu yapıların süperkapasitör uygulamalarına yönelik olarak potansiyelleri de incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar söz konusu yapıların bu amaçla kullanılma potansiyelinin yüksek olduğunu göstermiştir. Yürütülen COST projesi kapsamında sağlanan işbirliği sayesinde üretilen nanotelli yapıların TEM tanımlamaları yapılmış ve bu tellerin fotokatalitik özelliklerinden de yararlanarak konuyla ilgili ön çalışmalara başlanılmıştır.

ABSTRACT

With the increase in the ability to characterize materials into smaller scales, nanomaterials have gained attention. This attention focused on their unique structural properties and led to further investigations on exploiting these properties as devices. This project focuses on self-standing nickel nanowire arrays that are produced by DC electrodeposition using aluminum anodic oxide (AAO) templates. These nickel nanowire arrays are promising materials for a number of applications. For example, they are good candidates for supercapacitors because of their high electroactivity or for sensors owing to photocatalysis.

To this end, AAO templates with desired dimensions are produced by anodizing commercially pure aluminum with optimized electrolyte, temperature, potential and time constraints. These templates are not conductive, and can't be used for electrolytic deposition. This problem has been overcome with a procedure developed in our lab, by adapting the zincating process of metal deposition on aluminum. Afterwards, different electrodeposition electrolytes are used to investigate their effects on morphological and structural properties. Nickel nanowire arrays are deposited from Watt, bright Watt and nickel sulphamate baths. Polarization curves are obtained to investigate the electrochemical properties of the baths used in the study. Furthermore, to understand the deposition behavior, change in current over time has been recorded for various deposition parameters. For each nanowire array deposited with different deposition overvoltage from different baths, template filling times, morphologies of the nanowire arrays and caps as well as continuity of arrays are compared by characterizing with scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and x-ray difractometry (XRD).

Moreover, these nickel nanowires are investigated in terms of their potential as supercapacitor electrode materials. The nanowire arrays exhibited promising results from this point of view. With the cooperation owing to the COST project, TEM investigations of the nanowire arrays are also conducted as well as the preliminary studies regarding the exploitation of these structures for photocatalysis.

1. GİRİŞ

Nanotel, çubuk vb. malzemelerin üretiminde kullanılan yöntemlerden bir tanesi bu yapıları uygun şablonlar kullanarak üretmektir. Hali hazırda bu amaca yönelik olarak değişik şablon türleri (alüminyum anodik oksitler, polimerik membranlar, zeolitler, nanogözenekli katılar ve mika gibi) kullanılmaktadır.

Aluminyum anodik oksit (AAO) şablonlar kontrollü büyütülebilen gözenekli yapıları ile nanoyapıların oluşturulmasına çok uygun bir şablon malzemesi olarak dikkati çekmiş ve üzerlerinde yoğun çalışmalar yürütülmüştür **(Fleischmann vd., 1974; Jeanmaire vd., 1977; Vo-Dihn vd., 2005; Huh vd., 2009; Hudson vd., 2009; Massuda vd., 1995; Ruan vd., 2007; Nielsen vd., 2010; Yao vd., 2000; Yin vd 2001)**. Bu yöntem diğer şablon üretme süreçlerine göre (litografi, kendi kendine düzene giren yapılar ve blok kopolimer) kolaylığı, ucuzluğu, boyutsal sınırlaması olmaması, gözenek çap ve yüksekliklerinin anodizasyon süreçleri ile kolay ayarlanabilmesi göre önemli üstünlükler içermektedir. Bu şekilde oluşturulmuş AAO şablonların içlerinde metalik yapıların büyütülebilmesi için en uygun yöntemlerden bir tanesi elektrolitik metal kaplamadır. Elektrolitik kaplama ile vakum biriktirme tekniklerinden farklı olarak gözeneklerin içini, gözenekli film kalınlığından bağımsız olarak, homojen olarak doldurmak, farklı metalik yapıları katmanlı olarak büyütmek olanaklarını tanımaktadır. Ancak AAO yapıların içlerini elektrolitik kaplama yolu ile doldurabilme önündeki en önemli engel bu yapıların tabanlarındaki, bariyer katman olarak tanımlanan yalıtkan katmandır. Bu katman iletken olmadığı için elektron ve iyon transferine olanak vermez. Dolayısı ile AAO'ların içlerini doğru akım elektrolitik kaplama yolu ile doldurmak olanaksızdır. Bu engeli ortadan kaldırmak için en yaygın olarak kullanılan yaklaşım, AAO'yu üzerinde büyütüldüğü alüminyum metali üzerinden, alüminyumu selektif olarak çözerek ayırmak, daha sonra bariyer katmanı fosforik asit içerisinde çözmek, bariyer katmanın çözülmüş AAO katmanının bir yüzeyini vakum teknikleri kullanarak metalize etmek ve bu şekilde taban metalize edilmiş yapıya elektrolitik metal kaplama yolu ile metal biriktirmektir. Görüldüğü üzere süreç, olduğu fazla adım içermekte ve çok titiz çalışmayı gerektirmektedir. Ayrıca ince AAO filmlerin (40-50 mikrondan ince) bu şekilde yüzeyden ayrılarak kullanılması da boyutsal sınırlamalar nedeni ile nerede ise imkânsızdır. Bu sorunu aşabilmek için farklı yaklaşımlar geliştirilmeye çalışılmaktadır **(Akıncı ve Ürgen, 2014)**. Söz konusu soruna teknolojik olarak uygulanabilecek bir çözüm grubumuzca bulunmuştur. Bu çözüm normal koşullarda yüzeylerinin çok hızlı olarak oksitlenmesi nedeni ile elektrolitik olarak metal kaplanamayan alüminyum metalini elektrolitik olarak metal kaplanabilir hale getiren ve uzun yıllardır kullanılan zinkatlama işleminin AAO şablonlara adaptasyonudur **(Ürgen ve Yeşil, 2006)**. Grubumuzda bu süreç optimize edilmiş ve başarı ile değişik metallerin AAO şablonlar

içerisinde DA elektrolitik metal kaplama yolu ile biriktirilmesi sağlanmıştır **(Bayata vd., 2012; Akıncı ve Ürgen, 2014)**. Yine grubumuzda geliştirilen yenilikçi bir yaklaşımla tabanları zinkatlama ile aktive edilmiş yapıların gözenekleri içerisinde nanotel yapıların birikmesinden sonra metal biriktirmeye devam edilerek kendi kendini taşıyabilen nanotelli yapıların üretimi başarılmış ve bu yapılar farklı mühendislik amaçları ile kullanılmalarına yönelik çalışmalar yapılmıştır **(Bayata vd., 2012; Akıncı ve Ürgen, 2014; Ürgen vd., 2011)**.

Çalışmanın amacı zinkatlanarak tabanları aktive edilmiş AAO şablonlar içerisine yapılacak olan elektrolitik nikel kaplamanın farklı elektrolitik nikel kaplama elektrolitleri kullanılarak elde edilen yapılar ile özellikleri arasındaki ilişkileri kurmaktır. Bilindiği gibi elektrolitik nikel kaplama elektrolitleri elektrolit bileşimlerine ve içlerine yapılan katkılara bağlı olarak farklı beklentileri karşılayacak nitelikte (mat, yarı parlak, parlak, iç gerilmesi düşük veya yüksek, korozyon direnci farklı) nikel biriktirilmesine olanak verirler **(Schlesinger ve Paunovic, 2011)**. En yaygın kullanılan elektrolitik metal kaplama elektroliti ana bileşenleri nikel sülfat, nikel klorür ve borik asit olan “Watt” banyolarıdır. Bu banyolara yapılan organik esaslı katkılar ile bunları yarı-parlak veya parlak halde üretmek mümkündür. Bir diğer önemli elektrolitik kaplama elektroliti ise sülfamatlı banyolardır. Bu banyoların en önemli özelliği iç gerilimi düşük nikel kaplama üretilmesine olanak vermeleridir. Bu nedenle bu kaplamalar metal yüzeylerine iyi yapışan kalın nikel kaplama yapmaya çok uygundur ve elektroforming işlemlerinde yaygın kullanılırlar. Çalışma kapsamında iki tür elektrolit kullanılmıştır 1. Parlak ve yarı parlak “Watt” banyosu 2. Sülfamatlı nikel banyoları.

Bu banyolar kullanılarak tabanları aktive edilmiş AAO şablonlar içerisine yapılacak kaplamaların birikme kinetikleri sınırlı hacimler içerisine biriktirildikleri için (yaklaşık 50-100 nm çapında 5-10 mikron derinliğinde) düz yüzeylere yapılan biriktirmelere göre farklılık göstermeleri beklenir. Bugüne kadar grubumuzda “Watt” tipi banyolar kullanılarak yapılan biriktirme işlemlerinin sonuçları, düz yüzeylere yapılanlara göre farklı kaplama parametreleri kullanım gerekliliğini ortaya koymuştur. Çalışma kapsamında yapılan potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri sürecin kinetik tanımlamaları yapılarak gözlenen farklılıkların bilimsel temellerinin de açıklanması hedeflenmiştir. Yine çalışma kapsamında optimize koşullar altında üretilen kendi kendini taşıyabilen nanotelli yapıların oksitlenerek geniş yüzey alanlı elektrotlar oluşturulması ve bu elektrotların süper kapasitör uygulamalarına yönelik potansiyeli de çalışma kapsamında incelenecektir.

Çalışma, COST Action MP1407 kodlu ve Electrochemical Processing Methodologies And Corrosion Protection For Device And Systems Miniaturization (E-MINDS) isimli proje ile ilgilidir. Projenin yürütücüsü COST projesinin hazırlık sürecinde yer almıştır.

Çalışma COST aksiyonunu'nun Ortak Niyet Beyanında aksiyonun 2. Maddesinde aksiyonun ana amacının, minyatür sistem ve cihazlarda elektrokimyasal işleme teknolojilerinin kullanılması ve korozyon konularında yüksek kalitede araştırmaların desteklenmesi ve özendirilmesi olarak belirtilmiştir **(The main objective of the Action is to support and promote high-quality research in electrochemical processing technologies and corrosion towards the development of miniaturized systems and devices).**

Çalışmanın konusu elektrokimyasal yöntemler kullanılarak nanoyapılı metalik malzemelerin üretimi olduğu için yukarıda verilen madde ile uyumludur.

Aynı dökümanın **D.2 Scientific work plan-methods and means** başlığı altında verilen çalışma grubu 2'nin çalışma alanı mikro ve nano desen oluşturmaya yönelik yeni ve optimize edilmiş elektrolit bulunmasına odaklanılması olarak tanımlanmıştır. Bu süreç bu amaca yönelik ideal yüzey ve elektrotların (ön yüzey işlemler dahil olmak üzere) ve elektrokimyasal işleme tabii tutulmuş yüzeyin paternlenmesinde kullanılabilecek optimum yolların da tanımlanmasını kapsamaktadır **(WG 2 This WG will be devoted to find micro- and nanopatterning solutions with developed and optimized electrolytes. This will include establishing the ideal surfaces and electrodes (and their pre-treatments) and the optimal ways to pattern electrochemically processed materials).**

Aynı başlık altına görev 2.2'de (Task 2.2. Patterned substrates). Bu görev kapsamında anodizasyonu da içeren değişik yüzey paternleme yöntemlerinin ve paternlenecek malzemelerinin incelenmesi öngörülmüştür. Bu süreçte kullanılacak elektrolit bileşimleri ile patternler arasındaki ilişkilere özel önem verileceği de belirtilmektedir (**Task 2.2: Patterned substrates: In this task, different patterning techniques (2D and 3D- photolithography, e-beam and colloidal lithography, anodization) and pattern materials will be evaluated. Special attention will be paid to the chemical compatibility of the patterns and the electrolyte formulations.)** Görev tanımında yüzeylerin paternlenmesi konusunda anodik oksidasyon yöntemine (AAO) yer verileceği açıkça belirtilmiştir. Önerilen projenin ana konularından bir tanesi AAO şablon üretimi olduğundan doğrudan proje kapsamına girmektedir. Ayrıca önerilen projede kendi kendini taşıyabilen nanotelli yapıların üretiminde kullanılacak yöntemlerin (anodik oksidayon, elektrolitik parlatma, metal biriktirme) hepsi elektrokimyasal niteliktedir ve projenin ana hedefi ile son derece uyumludur.

Çalışma kendi kendini taşıyabilen nikel nanotel yapılarının kontrollü olarak üretilmesini kapsamaktadır. Üretilmesi hedeflenen ürün özgündür ve teknolojik uygulama potansiyeli yüksektir. Dolayısı ile ilgili COST aksiyonunu oluşturan konsorsiyumda yer alan kişi ve kurumlarla bu yapıların farklı amaçlara yönelik olarak kullanılabilmesi konusunda işbirliği, yeni projeler oluşturma potansiyeli vardır. Programın temel amaçlarından biri elektrokimyasal

süreçlerin (gözenekli oksit şablonlar, metal kaplama gibi) nanoteknolojik ürün oluşturma süreçlerinde potansiyelinin ortaya konulması ve geliştirilmesidir. Çalışma konusu da bu beklentileri tam karşılayacak niteliktedir. Proje süresince gerçekleştirilecek aktivitelerde söz konusu projenin çıktılarının tanıtılması, projeye katılan ve çoğu elektrokimyasal yöntemlerin değişik boyutları konusunda uzman kişilerin konuya katkıları ile konunun hali hazırda öngörülemeyen diğer potansiyelleri de ortaya konulabilecektir. Projede yer alan genç araştırmacıların proje aktivitelerine katılımı ile elektrokimyasal yöntemlerin nano ölçekli süreçlere entegrasyonu konusunda bilgi ve tecrübe birikiminin oluşması sağlanacaktır. Ayrıca bu süreçte yer alan diğer araştırmacılar ile ilişkiler kurulacak ve daha kapsamlı farklı Avrupa Birliği projelerinde yer alma potansiyeli de gelişecektir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Düz bir yüzeye elektrolitik kaplama yapılırken, kararlı haldeki bir elektrot yüzeyinde çözeltideki metal iyonlarının redüksiyonu gerçekleşir ve kaplama akımı ile kaplama hızı arasındaki ilişki Faraday yasasına göre belirlenir. Elektrolitik kaplama yapılırken, elektrot yüzeyinde çekirdeklenme ve çekirdek büyümesi aynı anda gerçekleşir. Bunun olabilmesi için genel şart, kaplanmak istenilen metal iyonlarının çözeltide bulunması ve elektrot yüzeyine taşınabilmesidir. Olası katodik reaksiyonlardan metal redüksiyonun gerçekleşebilmesi için fazla voltaj denilen bir potansiyele ihtiyaç vardır. Bu ilişki η fazla voltaj, N çekirdeklenme hızı, a ve b ise katsayı olmak üzere Denklem 2.1'de verilmiştir ve görüldüğü gibi fazla voltaj ile çekirdeklenme hızı arasında üstel bir ilişki mevcuttur **(Li vd., 2005)**. Bu bağlamda, daha yüksek fazla voltaj uygulandıkça, çekirdeklenme daha hızlı olurken çekirdeklenme alanları da daha büyük olacaktır. Bu sayede şablonların daha hızlı doldurulması mümkün olur. Fakat uygulanan daha fazla yüksek voltaj, istenmeyen ikincil katodik reaksiyonları (örneğin, hidrojen iyonlarının redüklenmesi) beraberinde getirir. Bu bağıntı aynı zamanda daha yüksek fazla voltajlarda yapılan kaplamaların genellikle çok kristalli olduğu da açıklamaktadır.

$$\mathbf{N = a * \exp(\frac{-b}{\eta^2})} \quad \textbf{…. Denklem 2.1}$$

Ancak AAO şablonlar gibi sınırlı bir hacim içerisinde, değişen elektrolit koşulları da göz önünde bulundurulduğunda, metal redüksiyon hızının düz yüzeye sahip makro bir elektrotla aynı olması beklenilemez. Bu durumu incelemek için literatürde teorik ve deneysel çalışmalar mevcuttur. Örneğin, bir nanoelektrotlar dizisinde tüm elektrotların etkileşimi göz önünde bulundurulduğunda difüzyon kontrol mekanizmada akımın değişimi için bir bağıntı çıkarılmış, aktif yüzey alanının etkisi göz önünde bulundurularak bu bağıntı geliştirilmiş ve en sonunda kobalt nanotelleri örneğine uygulanmıştır **(Valizadeh vd., 2001)**. Başka bir çalışma, sabit potansiyel altında birikme sırasında tabanda biriken metal üzerindeki difüzyon katmanının

kaplama kalınlığı arttıkça azalmasını ve bunun da birikme akımı üzerindeki etkisini dikkate almıştır **(Bograchev vd., 2016)**. Çözeltideki konsantrasyon değişimini ve AAO şablon içerisindeki potansiyel dağılımını inceleyen bir çalışma, bu kavramların biriktirme esnasında dinamik olarak birbirlerini etkilediklerini ortaya koymaktadır **(Lopes vd., 2008)**.

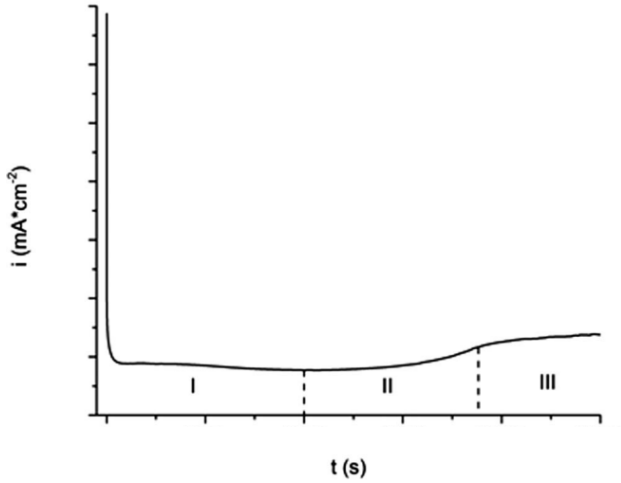
Watt banyosunda yüksek pH'ta yapılan döngüsel voltametri çalışmasında, şablon içerisinde nikel iyonlarının hareketinin kısıtlandığı (Ni iyonunun hesaplanan difüzyon katsayısı şablon içerisinde 2 x 10^{-7} cm^2s^{-1} iken ana çözeltide 0.6 x 10^{-5} cm^2s^{-1}'dir ve bu gözenek içerisindeki elektriksel çift tabakayla ilişkilendirilmiştir.), bu yüzden de difüzyonun biriktirme akımına etkisinin daha büyük olduğu görülmüştür **(Napolskii vd., 2011)**.

Farklı şablonlar kullanılarak içlerine metal biriktirme kinetiklerinin incelendiği çalışmalar incelendiğinde projede önerdiğimiz potansiyostatik kontrollü işlemlerin ana kinetik belirleme yöntemi olduğu gözlenmektedir **(Liu vd., 2006; Molares vd., 2001; Matei vd. , 2013; Martin, 1996; Zhang vd., 1999; Limmer vd., 2001; Possin, 1970).** Çalışmalarda, biriktirme fazla voltajı ve kullanılan elektrolitlere bağlı olarak nanotellerin yapılarının tek kristal veya çok kristalli olabileceği ortaya konulmuştur **(Liu vd., 2006)**. Yapısal farklılıkları sağlayan biriktirme parametreleri dışında birikme sürecinin kinetiği sabit fazla voltaj altında kaydedilen akım değişimleri yolu ile belirlenmektedir **(Molares vd., 2001; Matei vd. , 2013; Martin, 1996; Zhang vd., 1999; Possin, 1970).** Sabit potansiyel altında akım değişiklikleri kaydedilerek, kaplama süreci takip edilebildiği önerdiğimiz üzere başka çalışmalarda da ortaya konmuştur.

Metal birikme süreci akım değişimleri incelendiğinde 3 farklı değişim gözlenmektedir (Şekil 2.1). Kaplamanın başladığı ilk anda çok kısa süreli bir yüksek akım bölgesinde elektriksel çift tabakanın şarj olduğunu, hızla düşüşü ise işlemin yayınma kontrollü hale geldiğini göstermektedir. I bölgesinde gözenekler dolana kadar akım hemen hemen sabittir. Gözeneklerin tamamen dolup dışa doğru metal büyümesi ile akım artmaya başlar (II bölgesi). Tüm gözeneklerden metalin dışarı çıkması kaplama alanını ve dolayısı ile akımı sabit hale getirir (III bölgesi).

AAO şablonların içerisine Watt banyosundan yüksek pH'ta potansiyel kontrollü olarak Ni biriktiren bir çalışmada, biriktirme sonrasında alüminyum altlık çözülmüş ve 200 nm çapında çok kristalli teller elde edilmiştir **(Santos vd., 2009)**. Bu çalışmada da metal biriktirme sürecindeki 3 bölge belirgin olarak gözlemlenmiştir.

Yüksek potansiyeller ve düşük sıcaklıklar kullanılarak AAO şablonlar içerisine tek kristal Ni ve Cu nanoteller üretilmiş, düşük potansiyeller ve yüksek sıcaklıkların ise çok kristalli numunelere neden olacağı ifade edilmiştir **(Pan vd., 2005)**.



Şekil 2.1. Nano gözeneklerin doldurulması sırasında akımın zamana bağlı olarak değişimi (Blanco vd., 2014'dan uyarlanmıştır.).

AAO şablonlar gibi sınırlı bir alana elektrolitik biriktirme yaparken büyümenin difüzyon kontrollü olduğu daha önceden belirtilmişti. Burada yola çıkarak, çekirdeklenmenin ilk başladığı noktadan başlayarak sıcaklık gradyanı uygulandığında büyümenin daha iyi kontrol edilebileceğini düşünen **Shin vd. (2014)** AAO şablon içerisinde bizmut biriktirmiştir. Çalışmada elektrolitin sıcaklığı sabit tutulmuş ve taban sıcaklığı değiştirilerek aynı boydaki gözeneklere biriktirme yapıldığında elde edilen tellerin oranları karşılaştırmıştır. Artan altlık sıcaklığıyla daha uzun nanoteller üretilebilmiştir.

AAO şablonlar içerisine birden fazla metalden oluşan yapıları eş zamanlı biriktirmek mümkündür. Örneğin, Ni kabuk ve Cu çekirdekten oluşan yapılar aynı banyodan üretildiğinde, tüm biriktirme potansiyelleri için faz ayrışması görülmüş, biriktirme potansiyeli biriken bakır miktarını etkilemezken düşen biriktirme potansiyeli (daha yüksek fazla voltaj uygulanması durumunda) biriken nikel miktarı artmıştır **(Wang vd., 2005)**. Bir başka çalışmada, AAO şablonların içerisine TiF_4 ve $NiCl_2$ tuzlarından oluşan elektrolit kullanılarak oda sıcaklığında potansiyel kontrollü biriktirme yapılarak, TiO_2 tüplerin içerisinde boncuk gibi dizilmiş Ni ve Co zincirleri elde edilmiştir **(Zhu vd., 2009)**.

AAO şablonlar kullanılarak aynı anda metal nanotellerle birlikte polimerik kılıfları da üretilebilir. PEG (polietilen glikol) kaplı çok kristalli Ni, Fe ve Co nanoteller akım kontrollü olarak değişen metal/polimer konsantrasyonlarıyla üretilmiştir. Genel olarak polimer varlığında tellerin büyüme hızının azalttığı görülse de PEG kılıfa sahip olan nanotellerin kırılmadan evvel büküldüğü ve genel olarak bir araya toplanmadığı ifade edilmiştir **(Tripathy vd., 2015)**.

Üretilen nikel nanotel yapıların farklı özellikleri de çalışılmaktadır. Örneğin, basit nikel banyosu kullanılarak akım kontrollü üretilen tek kristal nikel nanotellere dik yönde manyetik

alan uygulandığında 330 Oe paralel uygulandığında ise 100 Oe'lik koersivite değerleri görülmüştür **(Jin vd., 2003)**. Koersitivite değerlerinin tavlama etkisi ile değişimi incelendiğinde, artan tavlama sıcaklığının koersivite değerlerini düşürdüğü bulunmuş, bunun sebebi olarak da sistemin küçük kristallerden oluşan bir ferromanyetik nanopartiküller sistemine benzediği ve Kneller yasasına uyduğu ifade edilmiştir **(Adeela vd., 2015)**. Bir diğer çalışma, polikarbon şablon kullanılarak Watt banyosundan üretilen 200 nm çapındaki nikel nanotelleri etanol, asetaldehit ve asetilkolin tanımlamada kimyasal sensör olarak kullanılmıştır **(Blanco vd. , 2015)**.

Literatür çalışmaları incelendiğinde çalışmada kullanılması önerilen yöntemle tabanı aktifleştirilmiş şablonların kullanılmadığı, diğer tür şablonlar kullanılarak yapılan kinetik çalışmalarda ise düz yüzeylere yapılan kaplamalardan farklı olarak bu sistemlerde kütle taşınımının en önemli parametre olduğu ortaya konulmuştur. Bunun yanında özellikle nikel gibi birikme sırasında hidrojen iyonlarının redüksiyonun da birlikte gerçekleştiği sistemlerde hidrojen iyonlarının redüksiyonla azalması nedeni ile oluşabilecek pH değişimlerinin de gözenekler içerisine birikme kinetiği üzerindeki etkilerinin olması olasılığı modelleri daha da karmaşık hale getirdiği çalışmalarda dile getirilmektedir.

3. GEREÇ ve YÖNTEM

3.1 AAO Şablon Üretme Amacı ile Kullanılan Saf Alüminyum Tabanların Hazırlanması

Yüksek saflıktaki alüminyum çubuklar haddelenip istenilen kalınlığa kadar inceltilmiş ve şekillendirilmiştir. Haddeleme işleminden sonra oluşan iç gerilmeleri azaltmak amacıyla 450 °C'de 3 saat tavlama yapılmıştır. Ardından şekillendirilmiş alüminyum numuneler, aseton ve etanol içerisinde ultrasonik banyoda temizlenmiştir.

Numunelerin üzerinde bulunan doğal oksit tabakasının (Al_2O_3) kaldırılması için 60 °C'da ağ % 10 NaOH içeren çözeltiler hazırlanmış ve numuneler bu çözeltiye 5-7 saniye boyunca daldırılmıştır. Hemen ardından yüzeyin nötralizasyonu için numuneler oda sıcaklığında % 5'lik HNO_3 çözeltisinde 10 dakika bekletilmiştir.

Oksidi kaldırılan numunelere elektrolitik parlatma işlemi uygulanmıştır. Bunun için Politoksal EB35® (fosforik asit + nitrik asit esaslı) alüminyum parlatma kimyasalı 55 °C'a ısıtılmış ve 17 V'da 3-5 dakika parlatma işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.2 Anodik Oksidasyon İşlemi

Anodik alüminyum oksit (AAO) altlık malzemesi üretmek amacıyla yaptığımız anodizasyon deneylerinde hem tek hem de iki basamaklı anodizasyon yöntemi kullanılmıştır. İki basamaklı anodizasyon işlemi yapılmasının nedeni; birinci basamak anodizasyon işlemi sonrası oluşan

gözenekli oksit tabakanın düzensiz olmasıdır. Birinci basamak anodizasyon sonrası oluşturulan düzensiz oksit tabaka yüzeyden uzaklaştırılır ve ikinci basamak anodizasyon ile düzgün oksit tabakası elde edilir.

Anodizasyon işlemlerinde 0.3 M okzalik asit kullanılmıştır. Bu çözeltinin seçilme nedeni yaklaşık 40-60 nm çaplarında gözenek oluşturmaya uygun çözelti olmasıdır. Deneylerde katot olarak paslanmaz çelik elektrotlar kullanılmıştır. Anodizasyon sırasında ısı veren reaksiyonlar meydana gelmektedir ve elektrolitin sıcaklığı artmaktadır. Elektrolitin sıcaklığını sabit tutmak için çift cidarlı cam hücreler kullanılmış ve elektrolit sıcaklığı sabit tutulmuştur.

AAO altlık malzemesi elde etmek için birinci basamak anodizasyon işlemleri; 15°C'de 1 saat 30V'luk potansiyel uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Birinci basamak anodizasyon sonrası oluşan düzensiz gözenekli oksit tabaka, % 6 H_3PO_4 ve % 1.8 $H_2Cr_2O_7$'den oluşan çözeltide 60°C'de 1 saat bekletilmiştir ve yüzeyden uzaklaştırılmıştır. Dağlama denilen bu işlem sonrasında elde edilen numunelere ikinci basamak anodizasyon işlemi aynı parametreler kullanılarak uygulanmış ve daha düzgün anodik oksit tabakalar elde edilmiştir

İkinci basamak anodizasyon işleminde kullanılan anodizasyon parametreleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. İkinci basamak anodizasyon parametreleri.

Anodizasyon Voltajı (V)	Anodizasyon Sıcaklığı (°C)	Anodizasyon Süresi (dk)
30	30	10
30	30	20
30	30	40

3.3 Oluşturulan Anodik Oksitlerin Tabanlarının Aktifleştirilmesi (Zinkatlama)

Anodizasyon işlemi sonrasında elde edilen anodik oksit tabakasının, gözenek diplerinde bariyer tabakası denilen ince bir tabaka meydana gelir. Bu tabaka elektrolitik biriktirmeyi engelleyen yalıtkan bir tabakadır ve gözenek diplerinin hemen altındaki iletken alüminyum tabakanın üzerini örtmektedir. Anodik alüminum oksit altlık malzemesine elektrolitik biriktirme gerçekleştirebilmek için bariyer tabakasının kaldırılması gerekmektedir. Hem bu tabakayı kaldırmak hem de gözeneklerin çaplarını genişletmek amacıyla zinkatlama denilen yüzey aktifleme işlemi yapılır. Anodik alüminyum oksit numuneler, ultrasonik banyo kullanılarak zinkat çözeltisine (120 g/l NaOH, 20 g/l ZnO, 50 g/l C_4H_4KNa, 2 g/l $FeCl_3$ ve 0.5 g/l $NaNO_3$) daldırılır ve bariyer tabakası kaldırılarak gözeneklerin dipleri ince Zn tabakası ile kaplanır.

Böylece anodik alüminyum oksit altlık malzemesinin gözenek dipleri aktiflenir ve elektrolitik olarak kaplamaya uygun hale getirilir.

3.4 Aktifleştirilmiş AAO Şablonlara Nikel Biriktirme İşlemi

Farklı banyoların kendi kendini taşıyabilen nikel nanotel yapılara etkisinin incelenmesi için Watt, Parlak Watt ve sülfamatlı nikel banyoları kullanılmıştır. Kullanılan banyoların kompozisyonları, çalışılan pH ve sıcaklık aralıkları Tablo 3.2'de verilmiştir.

Biriktirme işlemi için geleneksel 3 elektrotlu elektrokimyasal hücre düzenekleri kurulmuştur. Laboratuvarımızda bulunan potansiyostat/galvanostat sistemi Princeton Applied Research Model 263A ile kaplamalar potansiyostatik olarak gerçekleştirilmiştir. Buna göre, doygun Ag/AgCl (doygun KCl, +197 mV/SHE, 25°C) referans elektrot ve çözünen nikel anotlar karşıt elektrot, numuneler ise çalışan elektrot olarak bağlanılmıştır. Çözeltiler manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış, sıcaklık kontrolü termostat ile sağlanmıştır.

Tablo 3.2. Farklı kaplama banyolarının çeşitli özellikleri.

Banyo	Kompozisyon	pH (25 °C)	Çalışma Sıcaklığı (°C)
Watt	Nikel sülfat 270 g/L Nikel klorür 60 g/L Borik asit 37.5 g/L	pH 3.5	55 ± 3
Parlak Watt	Nikel sülfat 270 g/L Nikel klorür 55 g/L Borik asit 42.5 g/L Düzleştirici 10 cc/L Taşıyıcı 5 cc/L Parlatıcı 2 cc/L	pH 3.7	55 ± 3
Nikel sülfamat	Nikel sülfamat 400 g/L Nikel klorür 10 g/L Borik asit 30 g/L	pH 4.0	45 ± 3

3.5 Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri

Uygun koşullarda kaplanan numuneler, daha sonra ya kaplandıkları gibi ya da alüminyum ve AAO şablondan ayrılarak morfolojik ve yapısal özellikleri bakımından karakterize edilmiştir. Bu bağlamda, kendi kendini taşıyabilen nikel tellerin kristalografik yönlenmeleri x-ışınları difraktometresi (XRD) ve morfolojileri ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Ayrıca, farklı banyolar kullanılarak üretilen numuneler arasındaki yapısal farklılıklar COST Aksiyonu kapsamında ETH-Zürich'le ortak bir çalışmayla geçirimli elektron mikroskobunda (TEM) araştırılmıştır.

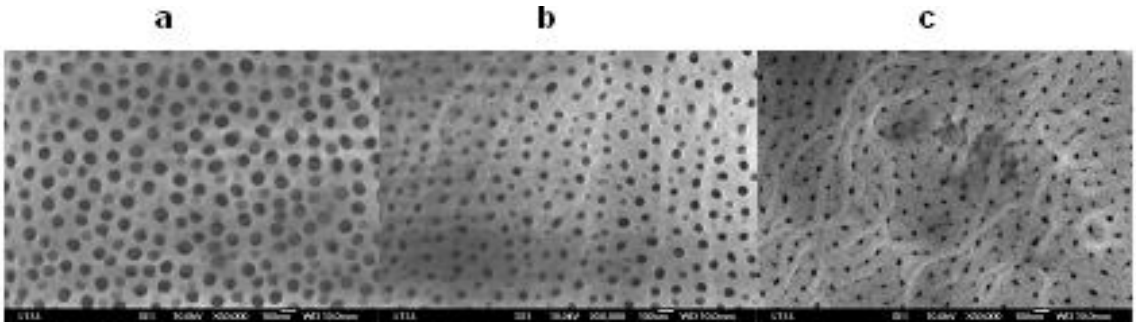
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 Tabanları Aktif Hale Getirilmiş AAO Şablonların Üretimi

Zinkatlama (taban aktifleştirme) optimizasyon çalışmaları, 30 V'da ve 30 °C sıcaklıkta anodize edilmiş numuneler kullanılarak yapılmıştır.

Zinkatlama sürecinde, sıcaklığın da zinkatlama işlemi üzerinde çözünmeyi hızlandırma etkisi olduğu belirlenmiştir. Çözeltinin durgun olduğu koşullarda yapılan zinkatlama işlemlerinde homojen bir gözenek çapı değişimi sağlanamamıştır. İşlem sırasında ultrasonik karıştırma yapıldığında ise homojen bir gözenek çapı genişlemesi sağlanabilmiştir.

Zinkatlama süresinin arttırılması durumunda gözenekler genişlemiş, daha da arttırılması durumunda ise gözenekler birbirleri ile birleşmeye başlamıştır (Şekil 4.1).

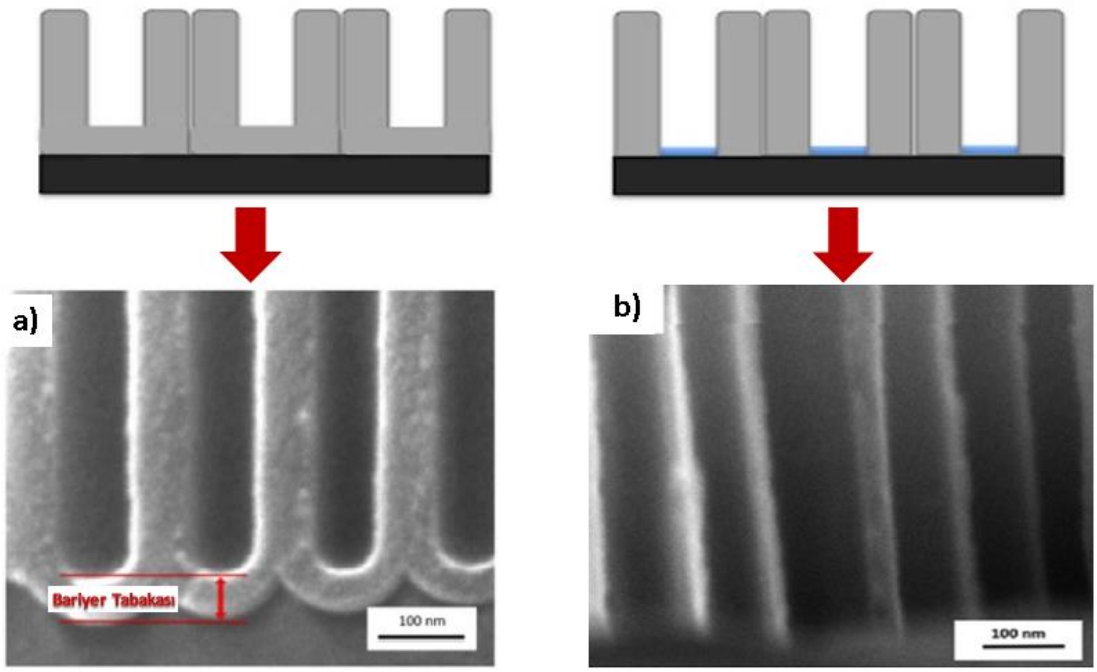


Şekil 4.1. Zinkatlama süresinin gözenek çapı üzerindeki etkisi (a) 40 sn, (b) 30 sn ve (c) zinkatlanmamış yapı.

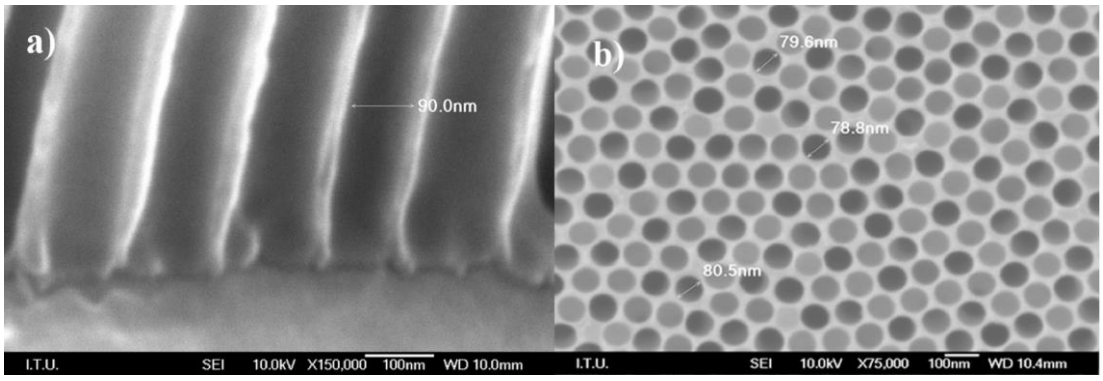
Yapılan çalışmalar sonucu elde edilen optimum zinkatlama koşulları Tablo 4.1'de, zinkatlama öncesi ve optimum koşullarda zinkatlama sonrası elde edilen AAO yapıların kesit görüntüleri ise sırasıyla Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.1. Zinkatlama parametreleri.

Sıcaklık (°C)	Süre (sn)	Karıştırma
30	40	Ultrasonik



Şekil 4.2. (a) Zinkatlama öncesi bariyer tabakası ve (b) zinkatlama sonrası gözenek dipleri.



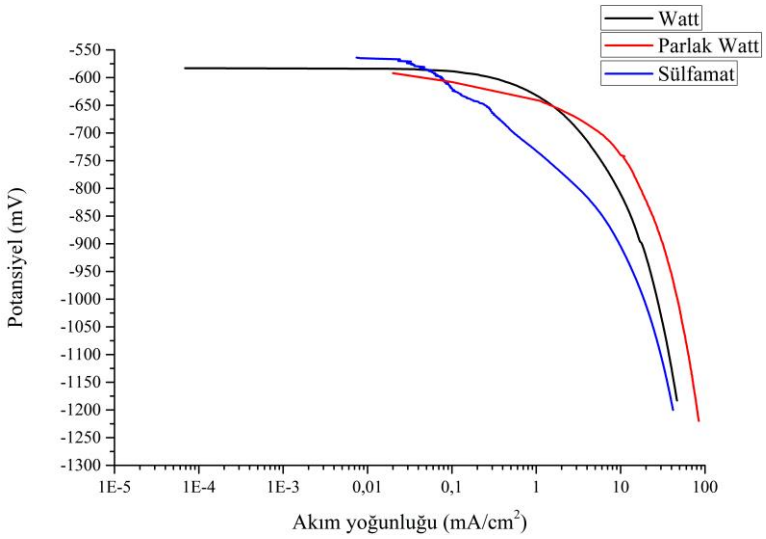
Şekil 4.3. Zinkatlama sonrası oluşan AAO yapısının (a) kesit ve (b) yüzeyden görünümü.

Özetle, grubumuzda daha önce yürütülen çalışmalardan kazanılan deneyim ile AAO tabanlarının zinkatlama işlemi ile aktifleştirilmesi başarı ile gerçekleştirilmiştir. Aktifleştirilmiş gözenek tabanları üzerinde elektrolitik nikel biriktirme işlemlerinde bu şekilde zinkatlanmış numuneler kullanılmıştır.

4.2 Farklı Elektrolitik Banyoların Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Kullanılacak banyoların özelliklerin incelenmesi için öncelikle banyoların katodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Tavlanan ve elektrolitik olarak parlatıldıktan sonra zinkatlanan alüminyum yüzeyler, çalışan elektrot olarak potansiyostata bağlanmıştır. Deneyler potansiyostatik kontrol altında bilgisayar kontrollü potansiyostat kullanılarak yapılmıştır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrodu kullanılmıştır.

Zinkatlanmış parlak alüminyum yüzeylerinin farklı elektrolitik kaplama banyolarındaki katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.4'te, denge potansiyelleri ise Tablo 4.2'te verilmiştir.



Şekil 4.4. Farklı banyoların katodik polarizasyon davranışı.

Tablo 4.2. Zinkatlanmış alüminyum elektrotların farklı banyolarda denge potansiyelleri.

Banyo	Denge potansiyeli (mV)
Watt	- 583
Parlak Watt	- 592
Sülfamatlı banyo	- 564

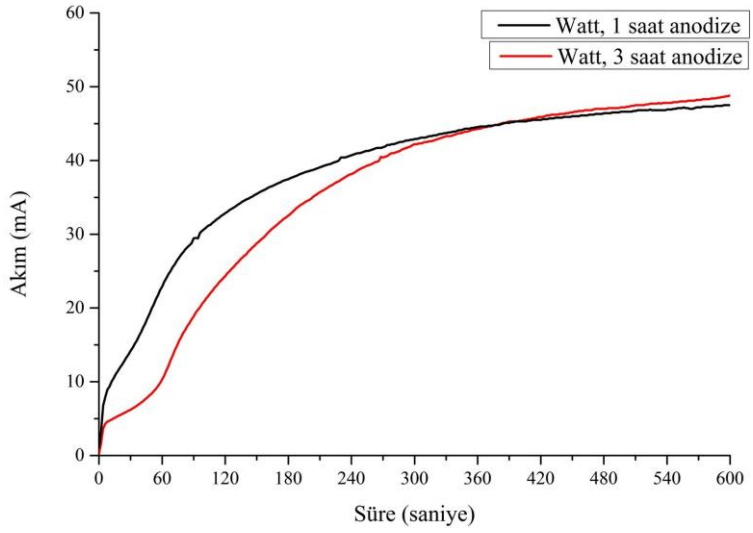
Polarizasyon eğrileri incelendiğinde, farklı kaplama çözeltilerinde katodik reaksiyonun başlangıç potansiyelinin farklı olduğu gözlenmiştir. Bu farklı değerler, banyo içerisindeki nikel iyon konsantrasyonlarının ve pH değerlerinin farklılaşmasından kaynaklanmaktadır. Bilindiği üzere, nikel iyonlarının redüksiyon potansiyeli hidrojen iyonlarının redüksiyon potansiyelinden daha negatiftir. Dolayısı ile nikel kaplama sırasından uygulanan akımın bir kısmı, ortamda bulunan hidrojen iyonlarının redüksiyonu için harcanmaktadır. Öte yandan nikel kaplama çözeltilerinde katodik akım verimi (yani nikel iyonlarının redüksiyon verimi) % 95 civarındadır **(Rose ve Whittington, 2014)**. Bu durumun sebebi, nikel üzerinde hidrojen iyonlarının redüklenebilmesi için gerekli olan fazla voltaj değerlerinin yüksek olmasıdır. Sonuç olarak farklı çözeltilerde nikel iyon redüksiyonun başlama potansiyellerindeki fark, ağırlıklı olarak çözelti içerisinde bulunan nikel iyon konsantrasyonu ile ilintilidir. Sülfamatlı banyolarda nikel iyon konsantrasyonunun daha yüksek olması nedeni ile bu banyolarda redüksiyon potansiyelleri daha pozitif değerlerdedir.

4.3 Watt Banyosu Kullanılarak 30 V Altında 10 °C Sıcaklıkta Farklı Sürelerde Anodize Edilen Numunelerin Gözeneklerinin İçerisine Nikel Doldurma Çalışmaları

Watt banyosu içerisinde elde edilen katodik polarizasyon davranışlarından hareketle yüzeyde çok fazla hidrojen çıkışına neden olmayacak büyüklükte fazla voltaj altında nikel biriktirme işlemi yapılmıştır (Şekil 4.4). Deneylerde doğru akım kaynağından verilen potansiyel, çözelti içerisine daldırılan referans elektrot aracılığı ile kontrol edilerek numuneler istenilen fazla voltajı sağlayacak şekilde potansiyeli ayarlanmıştır (-754 mV).

Watts banyosunda içlerine nikel biriktirilecek anodik oksitler 30 V potansiyel ve 10 °C sıcaklıkta farklı süreler kullanılarak dolayısı ile farklı kalınlıklarda oluşturulmuştur. 1, 2 ve 3 saat anodize edilen numunelerde oksit kalınlıkları 3, 6 ve 9 mikron olarak elde edilmiştir. Anodizasyon parametreleri, 50-70 nm çapında teller oluşturacak şekilde seçilmiştir.

Anodize edilen numuneler 30 sn ultrasonikasyon altında zinkatlandıktan sonra kaplama çözeltisine katodik polarizasyon altında daldırılmış ve akımın zamana bağlı olarak değişimi kaydedilmiştir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Referans elektroda göre -754 mV potansiyel altında 1 ve 3 saat anodize edilip zinkatlanarak tabanları aktive edilmiş anodik oksitler içerisine nikel doldurulması sırasında elde edilen akım-zaman ilişkisi.

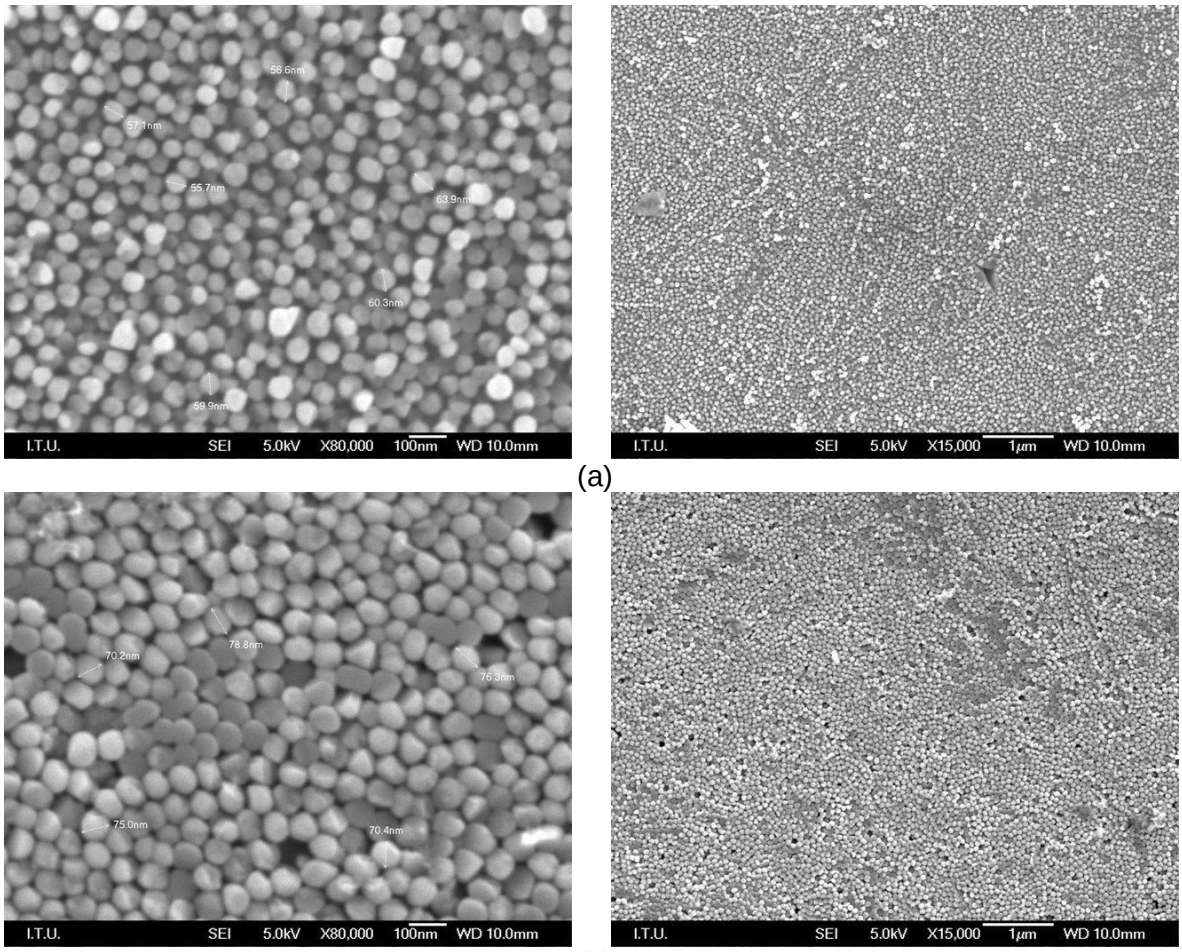
Akım zaman ilişkisi beklenildiği üzere önce düşük akımla başlamış, gözeneklerin dolması ve film üzerine taşması ile akımda artış gözlenmiştir. 1 saat anodize edilen yaklaşık 3 mikron kalınlığında anodik oksit içeren numunelerde gözenekler çok kısa sürede dolmakta (yaklaşık 10 sn) ve akımının göreceli olarak sabit kaldığı bölge net olarak gözlenememektedir. 3 saat anodize edilmiş numunelerde ise akımının göreceli olarak sabit kaldığı süre 60 saniye civarındadır. Her iki numunenin yüzeyinin tamamen kapanmasından sonra (300 sn) akım değerleri eşdeğer hale gelmekte ve düz yüzey üzerine kaplama şekline dönmektedir.

Kaplama sonrası numuneler %10'luk sıcak sodyum hidroksit çözeltisinde alüminyum ve alüminyum oksidinden arındırıldıktan sonra FE-SEM görüntülemesine tabii tutulmuştur (Şekil 4.6).

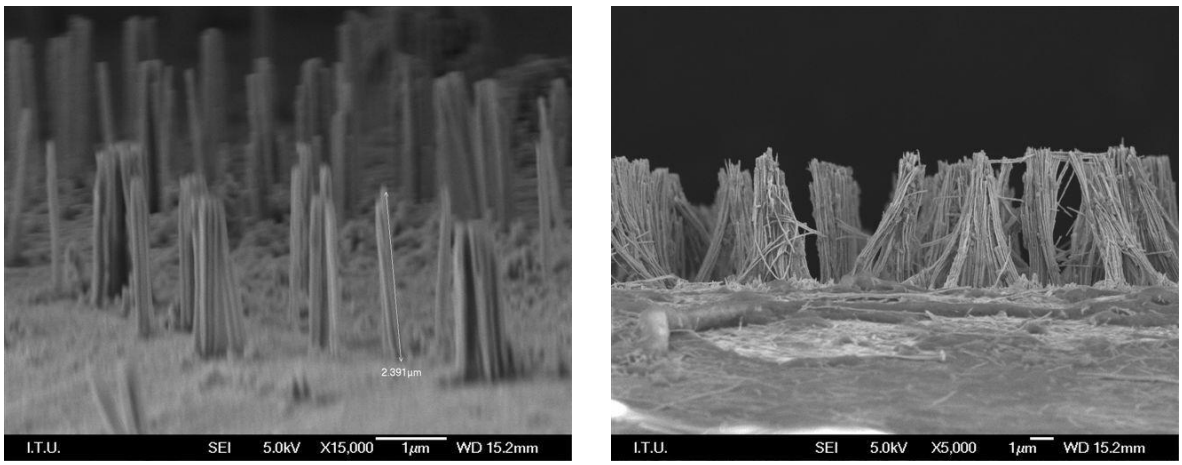
Numune yüzeylerinden alınan görüntüler tellerin homojen olarak tüm yüzeyi kapsadığını ve tel çaplarının 55-70 nm olduğunu göstermektedir. Anodizasyon süresinin artışı ile tel çaplarında bir değişiklik gözlenmemektedir.

Numune kesitleri üzerinden alınan ölçümlerde tel boylarının 1 saatlik kaplama için 2-3 mikron, 2 saatlik kaplamalar için 5-6 mikron, 3 saatlik kaplamalarda ise 8-10 mikron arasında değiştiği saptanmıştır.

Numunelerin üretim sürecinde gözenek tabanlarının zinkatlama ile açılan ve çinko kaplanan metalik bölgeleri üzerinde nikel kaplama başlamakta ve devam etmektedir. Yüzeye çıkan ve kaplanan nikel kaplama ile taban alüminyum arasında çok iyi bir iletkenlik olması (ohmetre ile alüminyum taban ve nikel kaplama arasında yapılan ölçümlerle belirlenmiştir) beklenildiği üzere taban malzeme ile nikel kaplama arasında iyi bir elektronik iletkenliğin var olduğunu göstermektedir. Bu bulgudan hareketle nikel ile doldurulan ve kapatılan yapılar ile alüminyum taban arasındaki alüminyum oksit katmanının selektif olarak çözülmesi ile üstte metalik nikel altta alüminyum taban ve bunların arasında nikel nanotellerden oluşan yapılar elde edilmeye çalışılmıştır. Bu amaca yönelik olarak nikel ile doldurulan yapılar alüminyum ve oksidinden arındırılmak yerine anodik oksidi selektif çözen fosforik asit - kromik asit karışımına daldırılarak sadece anodik oksit çözündürülmüştür. Uygulama sonrası elde edilen alüminyum metal - nikel kaplama ara yüzeyinin görüntüleri Şekil 4.7'de verilmiştir. Numune fosforik-kromik asit çözeltisinde anodik oksitin çözülmesi sırasında nikel tarafına doğru dışbükey olarak bel vermiştir. Bunun nedeninin kaplamanın içerdiği iç gerilme kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Bu süreç içerisinde tellerin bir kısmı nikel tarafında diğer bir kısmı ise alüminyum tarafında kalacak şekilde uzayarak kırılmıştır. Ara yüzey bağının daha kuvvetli olduğu nikel tarafında kalan parçaların uzunluğu daha fazladır. Kaplamanın dışbükey olarak şekil değiştirmesi çekme yönünde iç gerilmeye işaret etmektedir.



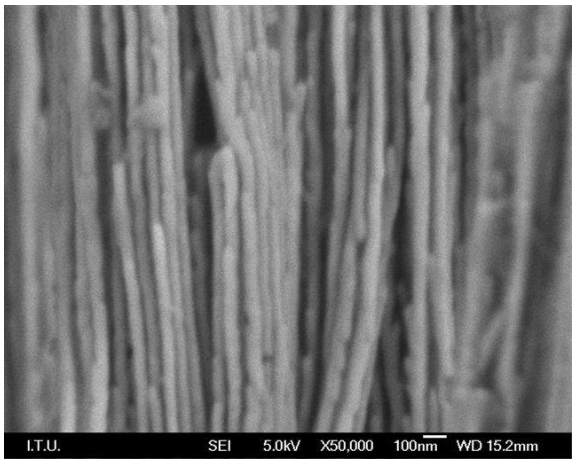
Şekil 4.6. Numune yüzeylerinin FEG - SEM görüntüleri (a) 1 saat anodize edilen numune ve (b) 2 saat anodize edilen numune.



(a) (b)

Şekil 4.7. Anodik oksidin fosforik + kromik asitte çözündürülmesi sonrası nikel tarafında kalan tellerin görüntüsü (a) 1 saat ve (b) 2 saat anodize edilmiş numuneler.

Tellerin yakında görüntüsü incelendiğinde anodik oksidasyon işleminin tek basamakta yapılması nedeni ile dallı budaklı büyüme gözlenmektedir (Şekil 4.8). Tel yapılarında hafif nodülerleşme de gözlenmektedir. Tel çapları yüzeyden ölçülen çaplarla uyum halindedir.

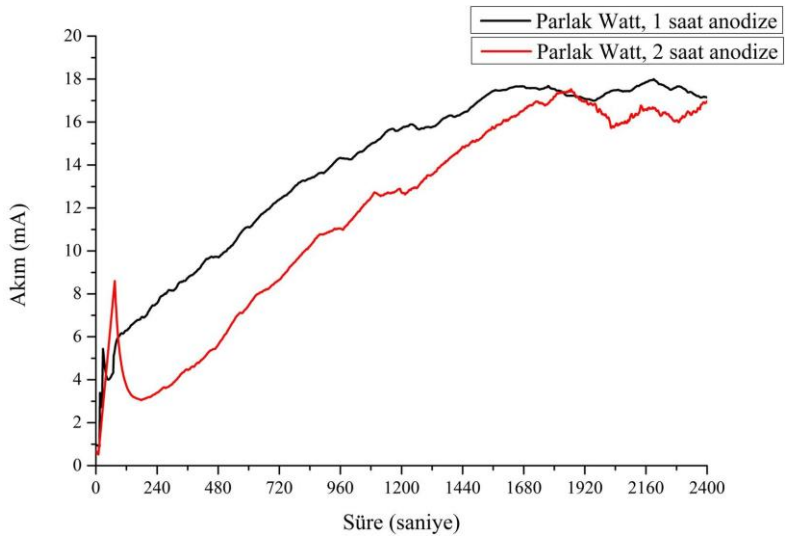


Şekil 4.8. 2 saat anodize edilip nikel doldurulan numunenin anodik oksit çözündükten sonra oluşan kesitten detaylı görüntüsü.

4.4 Parlak Nikel Banyosu Kullanılarak 30 V Altında 10 °C Sıcaklıkta Farklı Sürelerde Anodize Edilen Numunelerin Gözeneklerinin İçerisine Nikel Doldurma Çalışmaları

Parlak nikel banyosu kullanılarak yapılan gözenek doldurma işlemlerinde Watt banyosunda nikel doldurma işlemlerine benzer bir metodoloji izlenmiştir. Anodize edilip zinkatlanan numuneler doğru akım kaynağından verilen potansiyel, parlak nikel kaplama çözeltisi içerisine daldırılan referans elektrot aracılığı ile kontrol edilerek numuneler istenilen fazla voltajı sağlayacak şekilde potansiyeli ayarlanmıştır (-754 mV).

Anodize edilen numuneler yine 30 sn ultrasonikasyon altında zinkatlandıktan sonra kaplama çözeltisine katodik polarizasyon altında daldırılmış ve akımın zamana bağlı olarak değişimi kaydedilmiştir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. Referans elektroda göre -754 mV potansiyel altında 1 ve 2 saat anodize edilip zinkatlanarak tabanları aktive edilmiş anodik oksitler içerisine nikel doldurulması sırasında elde edilen akım-zaman ilişkisi.

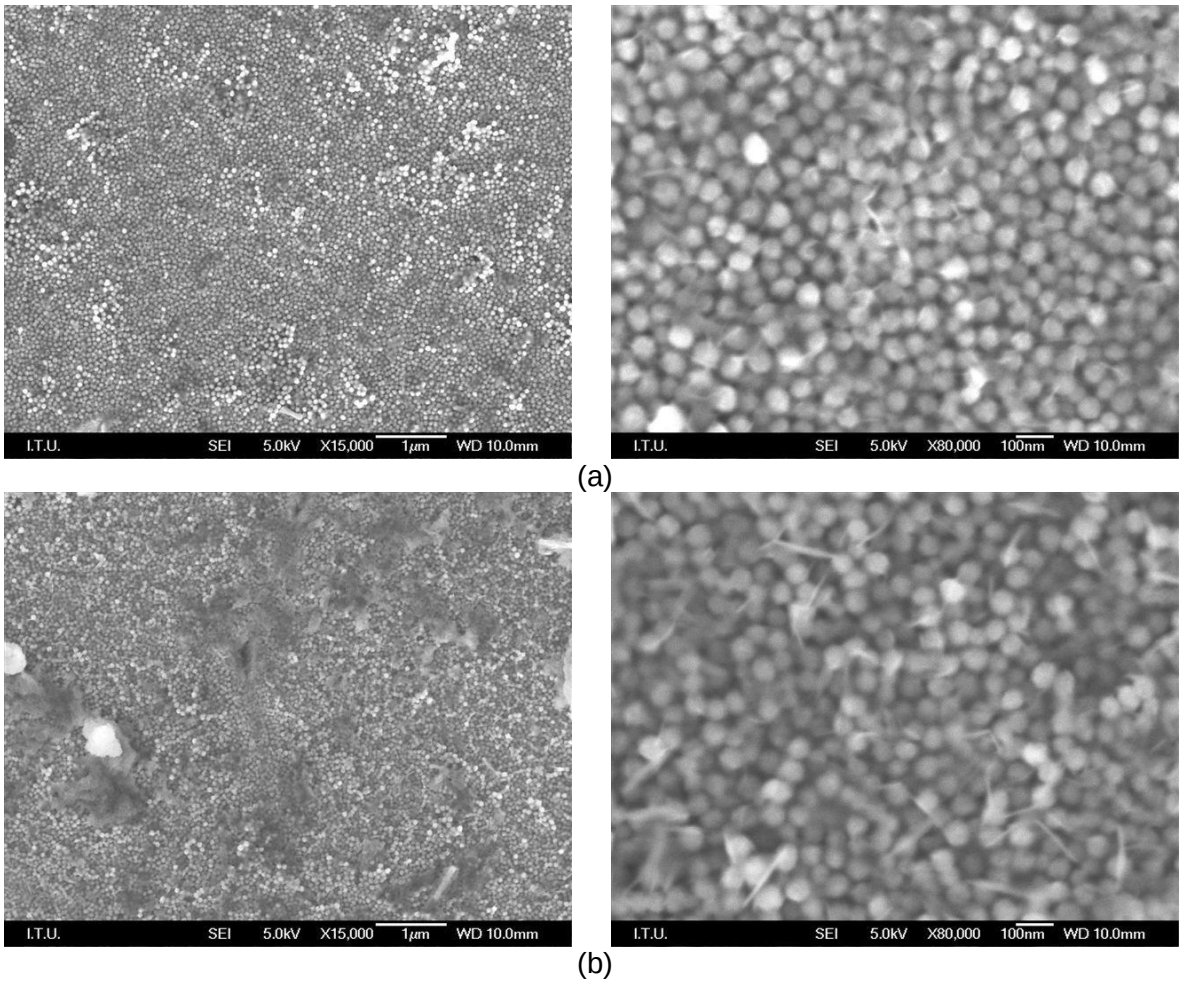
Akım zaman ilişkisi Watt banyosunda elde edilenlere göre farklık göstermektedir. Literatürde (**Molares vd., 2001**) çift tabakanın şarjı ile ilintilendirilen ve polarizasyon başladığı anda gözlenen akım pikleri bu numunelerde gözlenmiştir. Eğrinin bu bölge dışındaki akım zaman ilişkisi Watt banyosunda elde edilenlere benzerdir. Beklenildiği üzere önce düşük akımla başlamış, gözeneklerin dolması ve film üzerine taşması ile akımda artış gözlenmiştir. 1 saat anodize edilen yaklaşık 3 mikron kalınlığında anodik oksit içeren numunelerde gözenekler çok kısa sürede dolmakta (yaklaşık 10 sn) ve akımının göreceli olarak sabit kaldığı bölge net olarak gözlenememektedir. 2 saat anodize edilmiş numunelerde ise akımının göreceli olarak sabit kaldığı sure 70 saniye civarındadır. Her iki numunenin yüzeyinin tamamen kapanmasından sonra (1680 sn) akım değerleri eşdeğer hale gelmekte ve düz yüzey üzerine kaplama şekline dönmektedir. Watt banyosunda elde edilen eğrilerden farklı olarak tüm yüzeyin nikel ile kapanarak düz yüzeye benzer hale gelme süresi bu numunelerde çok daha uzun sürede gerçekleşmiştir. Ayrıca ulaşılan akım değerleri Watt nikel banyosuna göre daha düşük değerlerdedir. Bunun nedeninin kaplamanın Watt banyosundan farklı olarak nodüler büyümemesi olduğu düşünülmektedir.

Kaplama sonrası numuneler %10'luk sıcak sodyum hidroksit çözeltisinde alüminyum ve alüminyum oksidinden arındırıldıktan sonra FE-SEM görüntülemesine tabii tutulmuştur (Şekil 4.10).

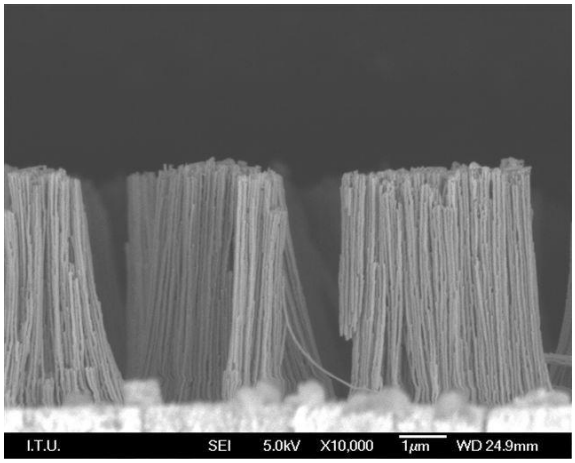
Numune yüzeylerinden alınan görüntüler tellerin homojen olarak tüm yüzeyi kapsadığını ve tel çaplarının 50-60 nm olduğunu göstermektedir. Anodizasyon süresinin artışı ile tel çaplarında bir değişiklik gözlenmemektedir.

Numune kesitleri üzerinden alınan ölçümlerde Watt banyosuna benzer şekilde tel boylarının 1 saatlik kaplama için 2-3 mikron, 2 saatlik kaplamalar için 5-6 mikron, 3 saatlik kaplamalarda ise 8-10 mikron arasında değiştiği saptanmıştır.

Tellerin AAO boyunca nasıl oluştuğunu gözlemek amacı ile Watt banyosunda üretilen yapılara uygulana işlem (anodik oksidi selektif çözen fosforik asit - kromik asit karışımına daldırma) bu numunelere de uygulanmıştır. Numune fosforik - kromik asit çözeltisinde anodik oksitin çözülmesi sırasında nikel tarafına doğru yine dışbükey olarak daha fazla bel vermiştir. Daha fazla bükülmenin parlak nikel kaplamaların daha yüksek iç gerilmeye sahip olması nedeni ile oluştuğu düşünülmektedir. Bu süreç içerisinde tellerin bir kısmı nikel tarafında diğer bir kısmı ise alüminyum tarafında kalacak şekilde uzamadan kırılmıştır. Ara yüzey bağının daha kuvvetli olduğu nikel tarafında kalan parçaların uzunluğu daha fazladır. Kaplamanın dışbükey olarak şekil değiştirmesi çekme yönünde iç gerilmeye işaret etmektedir. Parlak nikel banyosunda elde edilen teller daha direngen oldukları birbiri üzerine yıkılmamalarından ve eğilip bükülmediklerinden hareketle söylenebilir (Şekil 4.11).

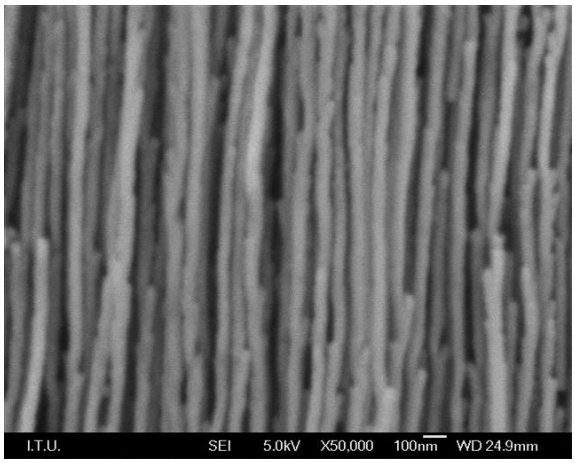


Şekil 4.10. Numune yüzeylerinin FEG - SEM görüntüleri (a) 1 saat anodize edilen numune ve (b) 2 saat anodize edilen numune.



Şekil 4.11. 2 saat anodize edilmiş numunenin, anodik oksidin fosforik + kromik asitte çözündürülmesi sonrası nikel tarafında kalan tellerin görüntüsü.

Tellerin yakında görüntüsü incelendiğinde anodik oksidasyon işleminin tek basamakta yapılması nedeni ile dallı budaklı büyüme gözlenmektedir (Şekil 4.12). Tel yapılarında nodülerleşme Watt banyosunda elde edilenlere göre daha az belirgindir. Tel çapları yüzeyden ölçülen çaplarla uyum halindedir.

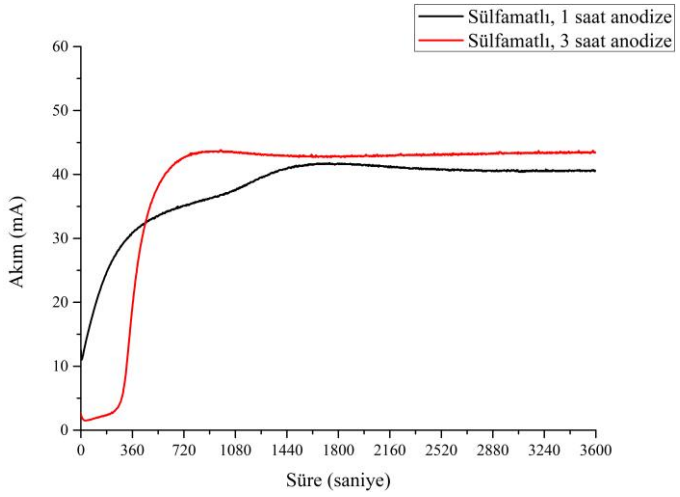


Şekil 4.12. 2 saat anodize edilip nikel doldurulan numunenin anodik oksit çözündükten sonra oluşan kesitten detaylı görüntüsü

4.5 Sülfamatlı Nikel Banyosu Kullanılarak 30 V Altında 10 °C Sıcaklıkta Anodize Edilen Numunelerin Gözeneklerinin İçerisine Nikel Doldurma Çalışmaları

Sülfamatlı banyoların Watt banyolarından temel farkı, iç gerilimi düşük kaplama üretme potansiyelleridir. Bu banyolarda üretilen kaplamalar daha yumuşaktır. Bu elektrolit kullanılarak nikel biriktirme işlemleri daha önceki iki banyoda kullanılanın aynısıdır. Anodize edilip zinkatlanan numuneler doğru akım kaynağından verilen potansiyel, sülfamat nikel kaplama çözeltisi içerisine daldırılan referans elektrot aracılığı ile kontrol edilerek numuneler istenilen fazla voltajı sağlayacak şekilde potansiyeli ayarlanmıştır (-800 mV).

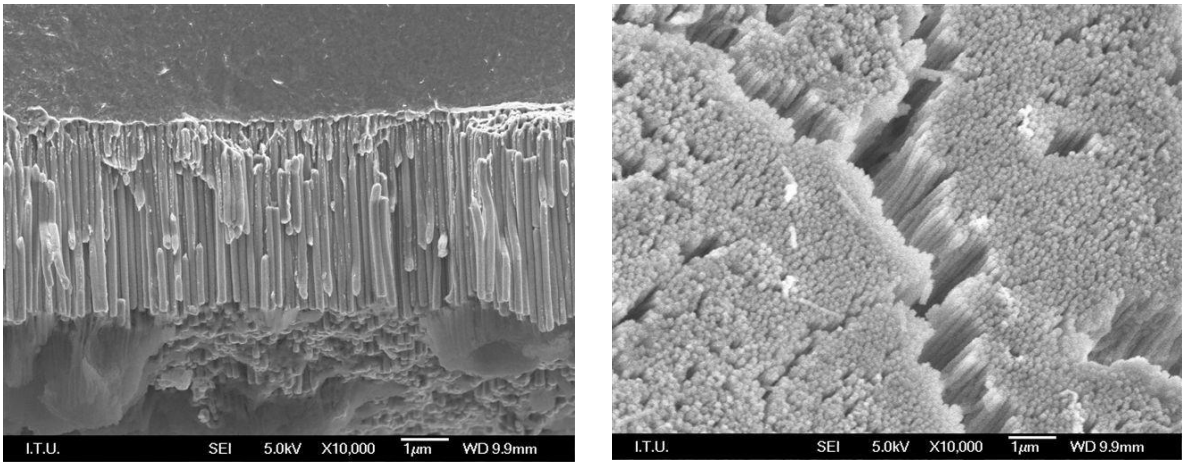
Anodize edilen numuneler yine 30 sn ultrasonikasyon altında zinkatlandıktan sonra kaplama çözeltisine katodik polarizasyon altında daldırılmış ve akımın zamana bağlı olarak değişimi kaydedilmiştir (Şekil 4.13).



Şekil 4.13. Referans elektroda göre -800 mV potansiyel altında 1 ve 3 saat anodize edilip zinkatlanarak tabanları aktive edilmiş anodik oksitler içerisine nikel doldurulması sırasında elde edilen akım-zaman ilişkisi.

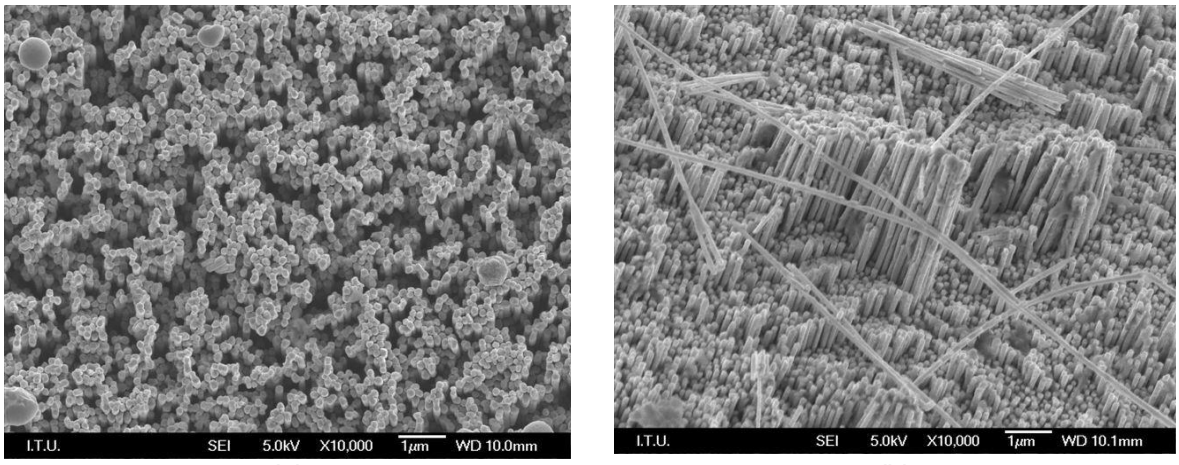
Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen ilişki diğer kaplamalara benzerdir. Gözenekler 3 mikronluk AAO oksit içerisinde hızla büyümekte, 3 saat anodize edilen numunelerde ise filmlerin dolma süreçleri daha uzun süre almaktadır. Farklı elektrolitlerde AAO oksit yapıların doldurulma süreçleri daha kapsamlı olarak Bölüm 4.7 Farklı Banyolardan Kaplama Yapılırken Elde Edilen Akım-Zaman İlişkileri'de verilecektir.

Bu kaplama çözeltisi ile 1 ve 2 saat anodize edilen filmler içerisine biriktirilen nikel tellerin sodyum hidroksit çözeltisinde anodik oksitten arındırıldıktan sonraki kesit ve yüzey görüntüleri verilmiştir (Şekil 4.14 ve Şekil 4.15). İki numune arasındaki en temel fark kalınlığı düşük olan 1 saatlik numunede daha yoğun ve sürekli bir nanotel yapısı gözlenirken, kalın AAO filmler içerisine biriktirilen filmlerin sodyum hidroksitle çözündürülme işlemi sırasında kısmen kırılması ve tellerin birbiri üzerine yığılmasıdır.

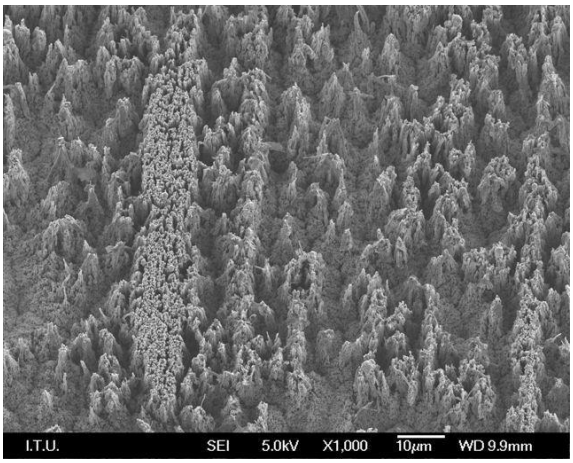


(a) (b)

Şekil 4.14. 1 saat anodize edilerek oluşturulan AAO içerisinde biriktirilen nikel tellerin (a) kesit ve (b) yüzey görüntüsü.



(a) (b)



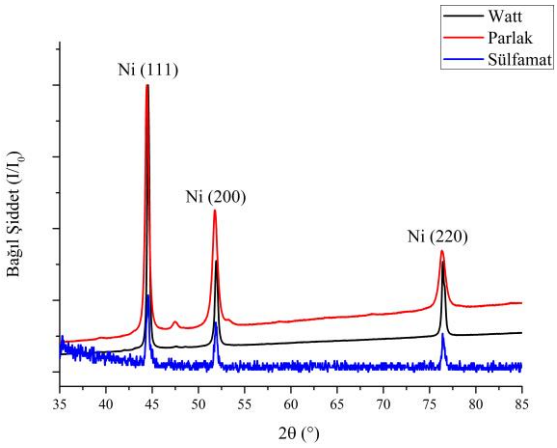
(c)

Şekil 4.15. 2 saat anodize edilerek oluşturulan AAO içerisinde biriktirilen nikel tellerin (a) yüzey, (b) kesit ve (c) genel görüntüsü.

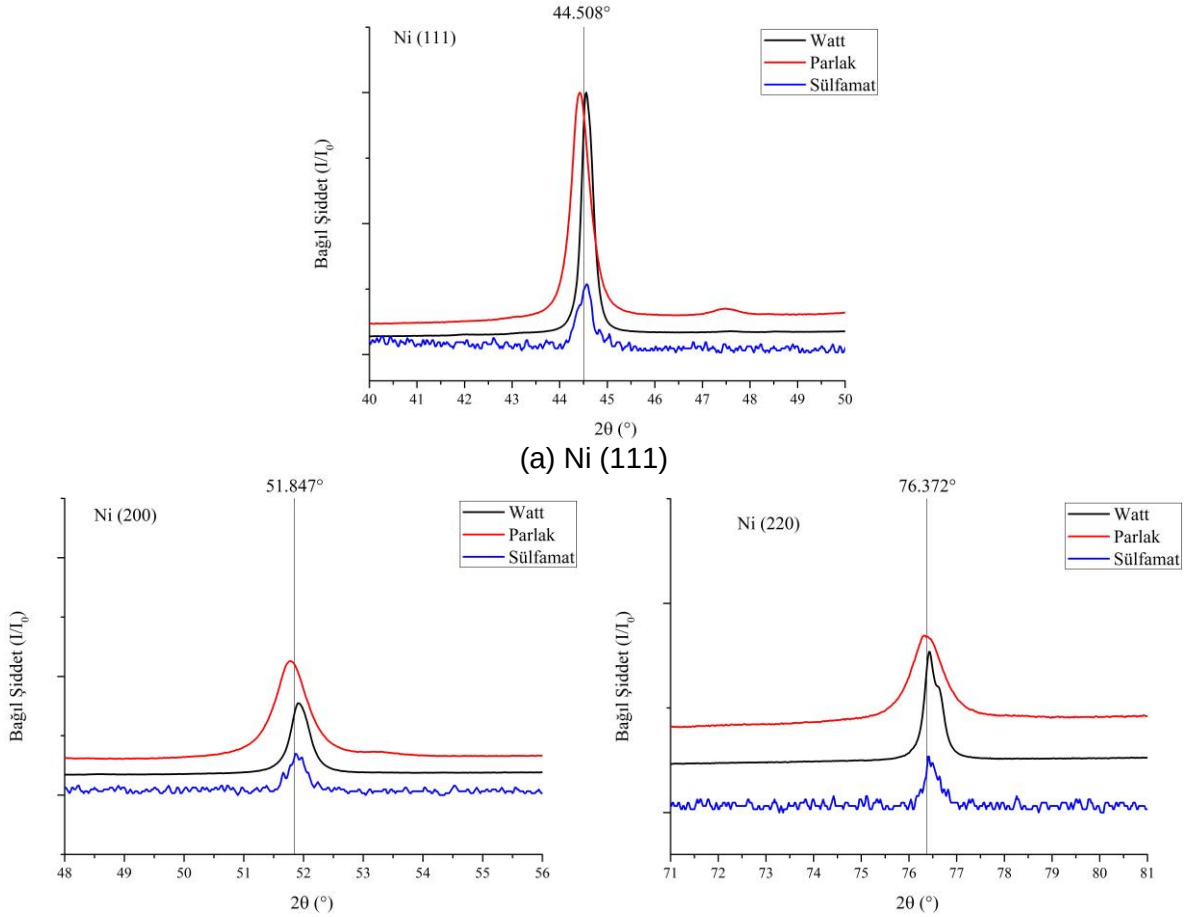
Her üç kaplama çözeltisine yapılan nikel doldurma işlemlerinin ortak yanı, AAO katmanının kalın olması durumunda sodyum hidroksitle çözme sonrası uzun tellerin birbiri üzerine yığılması ve kırılmasıdır. Bu açıdan değerlendirildiğinde parlak nikel ve sülfamatlı banyolarda daha yoğun ve düzgün nanotel yapılarının elde edilebildiği söylenebilir. Bundan sonraki bölümlerde bu gözlemleri destekleme adına yapılan çalışmalar verilecektir**.**

4.6 Farklı Nikel Banyolarından Elde Edilen Yapıların X-Işınları Kırınım Desenleri

Tellerin hangi düzlemlerde daha yoğun yönlendiğinin incelenmesi için XRD incelemesi yapılmıştır. Eş anodizasyon ve zinkatlama parametrelerine sahip AAO şablonlar kullanılarak üretilen nikel nanoteller, eş kalınlıktaki nikel sırtlıklar ile desteklenerek XRD ölçüm numuneleri üretilmiştir. Elde edilen XRD desenlerinde, tüm banyolar için nikelin (JCPDS/ICDD: 4-0850) (111), (200) ve (220) kırınım düzlemleri net olarak görülmüştür (Şekil 4.16). En şiddetli kırınım (111) düzleminde gerçekleşmekte, onu (200) ve (220) düzlemleri takip etmektedir.



Şekil 4.16. Farklı banyolardan elde edilen nanotelli yapıların XRD desenleri.



(a) Ni (111)

(b) Ni (200)

(c) Ni (220)

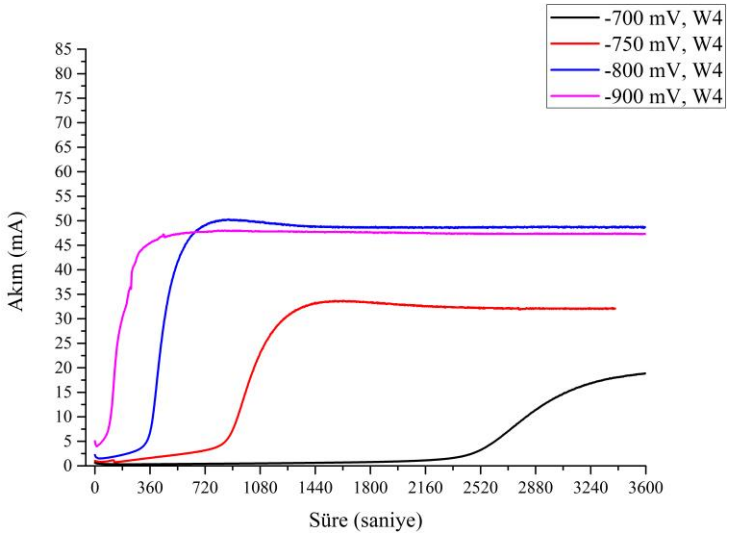
Şekil 4.17. Farklı banyolardan elde edilen nanotelli yapıların XRD desenlerinin ayrıntıları, (a) Ni (111), (b) Ni (200) ve (c) Ni (220).

Farklı banyolarda üretilen nikel nanotellerin kırınım pikleri daha yakından incelendiğinde sülfamatlı banyolardan elde edilen kırınım piklerinin daha geniş olduğu ve pozisyon olarak kayma göstermediği görülmektedir (Şekil 4.17). Bu sonuç, kaplamanın küçük taneli olduğunu ve iç gerilme içermediğini göstermektedir. Sonuçlar sülfamatlı banyolar kullanılarak yapılan nikel kaplamalar ile özdeştir. Watt ve parlak Watt banyolarından elde edilen yapılarda ise kırınımların orijinal nikel pik pozisyonlarına göre sağa ve sola kaydığı gözlenmektedir (Şekil 4.17). Bilindiği üzere pik pozisyonlarında orijinal pozisyonlara göre kaymalar iç gerilme varlığına delalet eder. Pikleri sola kayması durumunda iç gerilme basma (parlak Watt), sağa kayması durumunda ise çekme (Watt) yönündedir. Bu bulgularda literatür bilgileri ile uyumludur (**Rose ve Whittington, 2014).** Ayrıca parlak Watt banyosunda elde edilen kaplamalara ait kırınım desenlerinin de daha geniş olması beklenildiği üzere bu yapıların daha küçük taneli olduğunu göstermektedir.

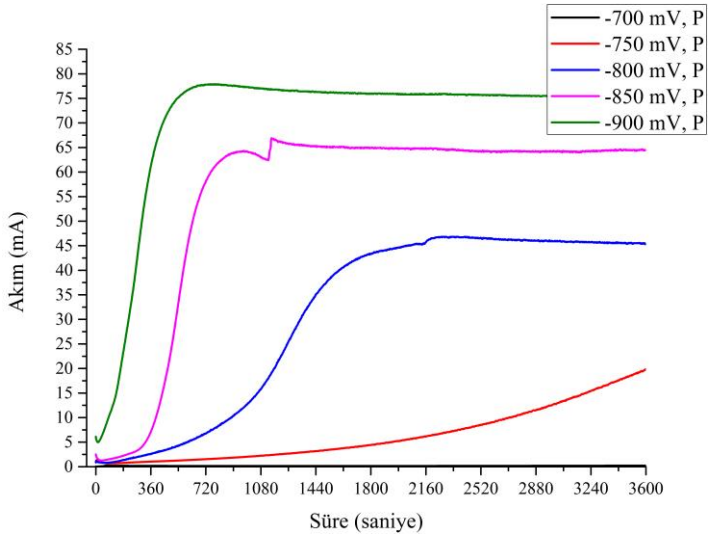
4.7 Farklı Banyolardan Kaplama Yapılırken Elde Edilen Akım-Zaman İlişkileri

Farkı banyolarda uygulanan fazla voltaja bağlı olarak gözenekli yapıların nikel ile doldurulma kinetikleri bu bölümde kapsamlı olarak incelenmiştir. Daha önceki bölümlerde verilen sabit tek bir potansiyelde elde edilen akım - zaman ilişkileri kalınlıkları ince olan AAO'lardan elde

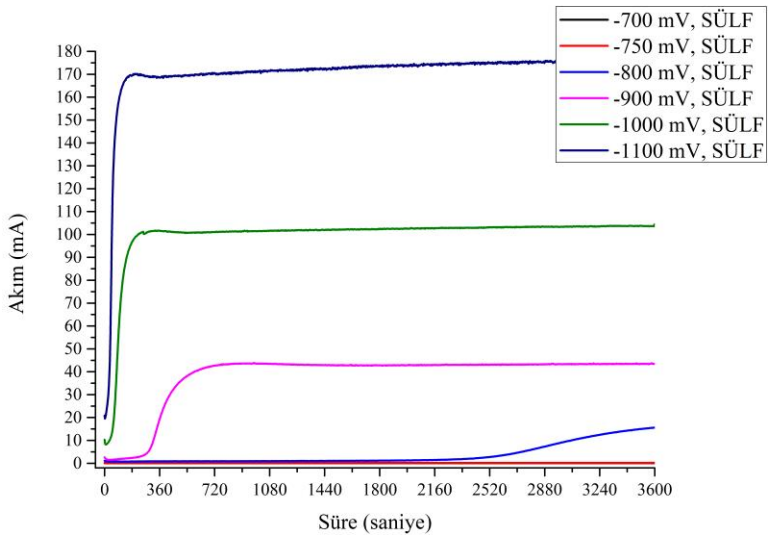
edilmiştir. Bu bölümde ise akım-zaman ilişkilerinin daha iyi takip edilebilmesi için daha kalın AAO'lar üretilmiştir. Bu amaca yönelik olarak anodizasyon voltajı 70 V'a çıkarılmış, banyo sıcaklığı ise 7 °C'ye düşürülmüştür. Bu koşullar altında kalınlığı 20-25 mikron arasında değişen, zinkatlama sonrası gözenek çapları 100-120 nm'ye erişen AAO katmanları üretilmiştir. Bu şekilde üretilmiş ve zinkatlanmış, eş yüzey alanına sahip örnekler kullanılarak fazla voltaja bağlı olarak akım - zaman ilişkileri elde edilmiştir. Şekil 4.18'da Watt, Şekil 4.19'de parlak Watt ve Şekil 4.20'de sülfamatlı nikel banyoları için elde edilen akım-zaman ilişkileri verilmiştir.



Şekil 4.18. Watt banyosu için akım-zaman ilişkisi.

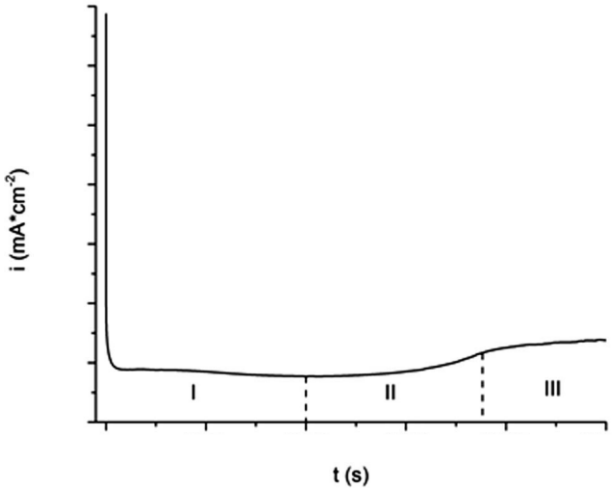


Şekil 4.19. Parlak Watt banyosu için akım-zaman ilişkisi.



Şekil 4.20. Sülfamatlı nikel banyosu için akım-zaman ilişkisi.

Literatürde gözenekli yapıların doldurulma kinetiğine ilişkin çalışmalar ve modeller incelendiğinde, gözeneklerin dolma işleminin başlangıcında sistemin aktivasyon kontrollü olarak geliştiğini, çok kısa bir sürede (saniye mertebesinde) yüksek akım yoğunluğuna erişildiğini ve birikme reaksiyonunun difüzyon kontrollü hale geldiği, gözeneklerin dolmasından sonra akımın düz yüzeylerde sabit potansiyel altında yapılan kaplamalara benzer şekilde sabit hale geldiği belirtilmektedir **(Molares vd., 2001; Blanco vd., 2014)**. Bu süreç 3 aşamada gerçekleşmektedir (Şekil 4.21). I ile tanımlanan aşamada (kaplamanın hemen başlangıcında), gözenek içerisindeki metal iyon miktarı ana çözeltiye eşdeğerdir, redüksiyon reaksiyonu çok hızlı ve aktivasyon kontrollü olarak gelişmektedir. Bu birkaç saniyelik süre sonrasında redüksiyon difüzyon kontrollü hale gelerek gözenek içerisindeki teller büyümeye devam etmektedir. II ile tanımlanan bölge, gözenekler içerisindeki büyümenin tamamlanıp büyümenin gözeneğin ağzında oluşan difüzyon katmanı kalınlığınca kontrol edilerek büyüdüğü aşamadır. III bölgesi, düz bir metal yüzeyinde kaplamanın büyüdüğü koşulları tanımlamaktadır **(Blanco vd., 2014)**. Farklı banyolarda uygulanan fazla voltaja bağlı olarak elde ettiğimiz akım-zaman ilişkileri incelendiğinde (Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20) düşük fazla voltaj uygulandığı koşullarda Şekil 4.21'de şematik olarak verilen ilişkiye benzer akım-zaman ilişkilerinin elde edilebildiği, yüksek fazla voltaj altında yapılan kaplamalarda ise I bölgesinde dahi akımın zamanla arttığı gözlenmiştir.

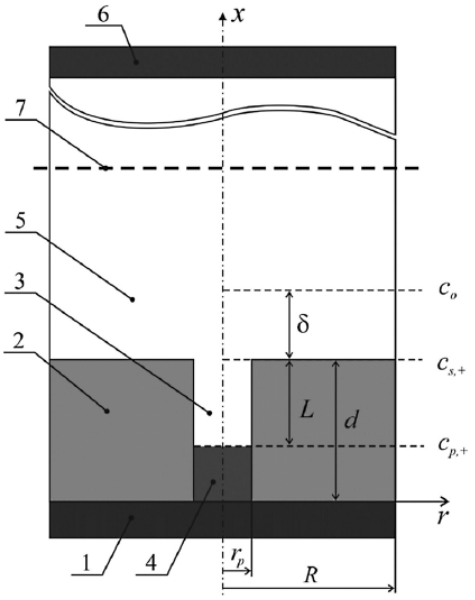


Şekil 4.21. Nano gözeneklerin doldurulması sırasında akımın zamana bağlı olarak değişimi (Blanco vd., 2014'dan uyarlanmıştır.).

Bograchev vd. (2016) yılında gerçekleştirdikleri çalışmada Şekil 4.22'de verilen modeli kullanarak gözenek içerisindeki metal birikme sırasındaki kütle transferini belirli kısıtlar altında modellemişlerdir. Bu modelin daha önceki çalışmalardan farkı, sabit potansiyel altında birikme sırasında tabanda biriken metal üzerindeki difüzyon katmanının (L) kaplama kalınlığı arttıkça azalmasını ve bunun da birikme akımı üzerindeki etkisini dikkate almasıdır. Bu modele göre birikme sırasında uygulanan fazla voltaja bağlı olarak L kalınlığının gözenek içerisindeki kaplama kalınlığının artışı ile artması limit akımda da (difüzyon kontrollü reaksiyonlarda difüzyon katmanı kalınlığı azaldıkça akım artar) artış olacağından hareketle filmin dolması sırasında akımda artış olabileceğini göstermişlerdir. Düşük fazla voltaj uygulanması halinde kaplama hızı düşük olacağından L katmanı içerisine ana çözeltiden iyonların taşınım hızı ile kaplama hızı dengeleneceğinden L katmanının kalınlığının etkisi sınırlanmaktadır. Bizim de elde ettiğimiz sonuçlar bu değerlendirmeyi doğrulamaktadır (Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20). Yüksek fazla voltaj uygulanması halinde gözeneklerin dolması sırasında akımda artış gözlenmektedir.

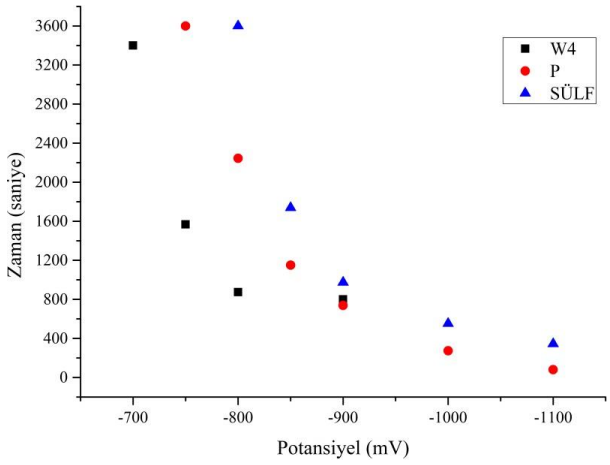
Bir önceki bölümde verilen akım-zaman eğrilerinden faydalanılarak aynı parametrelerle üretilen AAO şablonların içerisine nikel dolum süreleri hesaplanmıştır (Şekil 4.23). Buna göre AAO şablonlar en kısa sürede Watt nikel banyosu kullanıldığında en hızlı, sülfamatlı banyo kullanıdığında ise en yavaş dolmaktadır. Parlak Watt banyosunda ise her iki kaplama banyosunun arasında bir hızda dolma sağlandığı gözlenmektedir. Watt banyoları parlatıcı içermediklerinde fasetli ve büyük taneli olarak büyürler (Şekil 4.24). Bu banyolarda bazı yönlerde tercihli büyümede beklenir. Parlak Watt banyosu ise parlatıcı olarak nitelenen katkılar, sülfamatlı banyolar ise doğaları gereği daha küçük tanelidir ve tercihli büyümeye izin vermezler (Şekil 4.24). Bu banyolarda film büyümeleri daha homojen olarak gerçekleşir.

Farklı banyolarda elde edilen AAO dolma süreleri arasındaki farkların nikel filmlerin farklı banyolardaki büyüme kinetikleri ile ilintili olduğu düşünülmektedir.



1: Gözeneklerin altındaki iletken (bizim durumumuzda zinkatlama ile açılan ve çinko biriken gözenek tabanını temsil etmektedir),
2: AAO şablon duvarları,
3: Gözenek,
4: Gözeneğin içerisinde biriken metal katmanı,
5: Şablonla anot arasındaki elektrolit dolu bölge;
6: Anot;
7: Referans elektrodun bulunduğu düzlem;
d: AAO kalınlığı;
r_p: gözenek çapı;
γ: gözeneğin dışındaki koşullarla belirlen difüzyon katmanının kalınlığı;
L: gözeneğin içerisinde biriken metal katmanının üzerinden gözeneğin ağzına kadar olan mesafe ile tanımlanan gözenek içerisindeki difüzyon katmanının kalınlığı;
c_0: çözeltideki metal iyon konsantrasyonu;
c_{p+}: gözenek içerisindeki metal iyon konsantrasyonu;
c_{s+}: gözenek ağzındaki metal iyon konsantrasyonu.

Şekil 4.22. Gözeneklerin içerisine metal birikmesi sırasında kütle transferi hesaplamalarında kullanılan model (Bograchev vd., 2016).

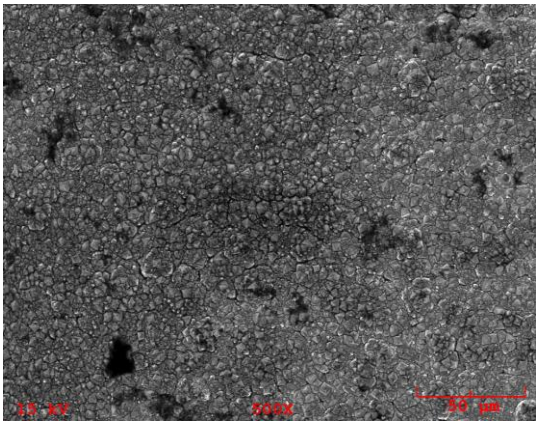


Şekil 4.23. Farklı fazla potansiyellere karşılık AAO şablonların dolum süreleri.

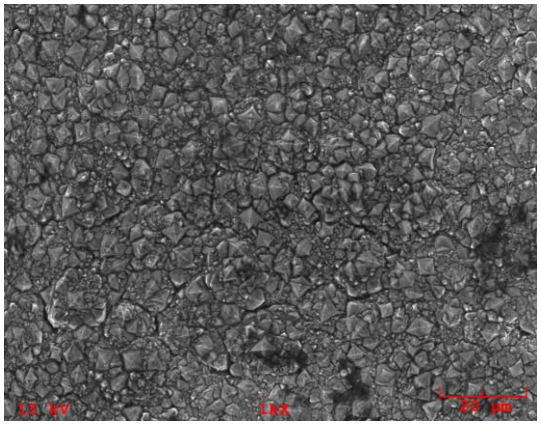
Farklı banyolarda eş potansiyel altında büyütülen filmlerin akım-zaman eğrilerinde gözlemlenen nihai akım değerleri de birbirlerinden farklılık göstermektedir. Bunun sebebi araştırıldığında AAO yüzeyinden taşan ve yüzeyde birleşen nikel morfolojisinin önemi ortaya çıkmaktadır. Polarizasyon eğrilerinde dikkat çeken diğer bir nokta ise uygulanan aynı fazla voltaj karşılığında farklı banyolarda gözlenen farklı akım yoğunluğu değerleridir. Kaplı

numunelerin yüzeyleri incelendiğinde büyüme morfolojilerinin birbirinden farklı olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebinin de büyüme esnasında değişen morfolojiyle birlikte kaplanmakta olan gerçek alanın değişmesi olduğu düşünülmektedir.

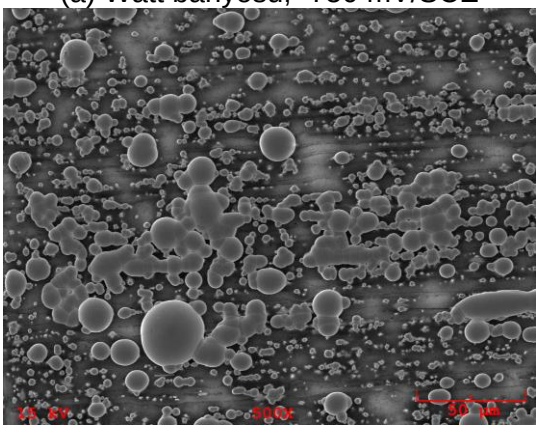
Şekil 4.24'te Watt, parlak Watt ve sülfamatlı banyolar için AAO şablon içerisinde biriktirilen Ni nanotelleri tutması için yapılan sırtlıkların görüntüleri verilmiştir.



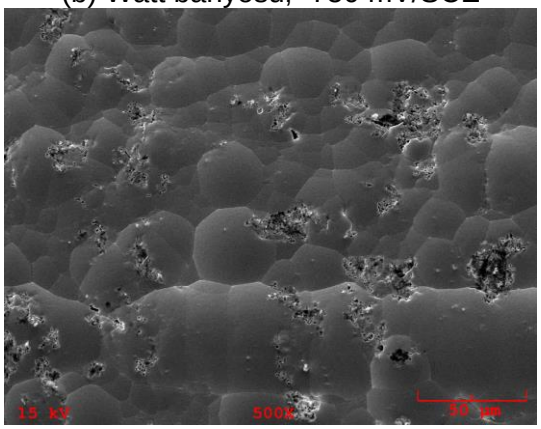
(a) Watt banyosu, -750 mV/SCE



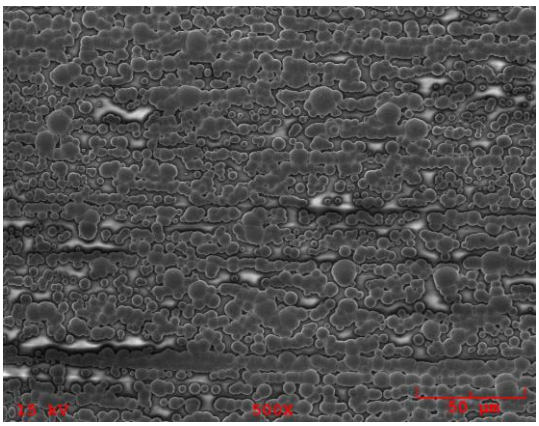
(b) Watt banyosu, -750 mV/SCE



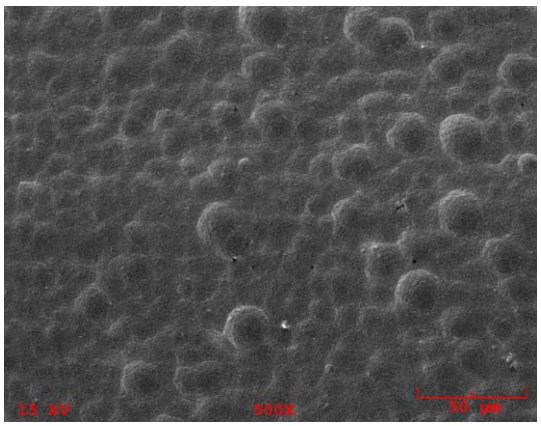
(c) Parlak Watt banyosu, -750 mV/SCE



(d) Parlak Watt banyosu, -900 mV



(e) Sülfamatlı banyo, -800 mV



(f) Sülfamatlı banyo, -900 mV

Şekil 4.24. Watt (a, b), Parlak Watt (c, d) ve sülfamatlı (e, f) banyolarda büyüme morfolojilerinin değişimi.

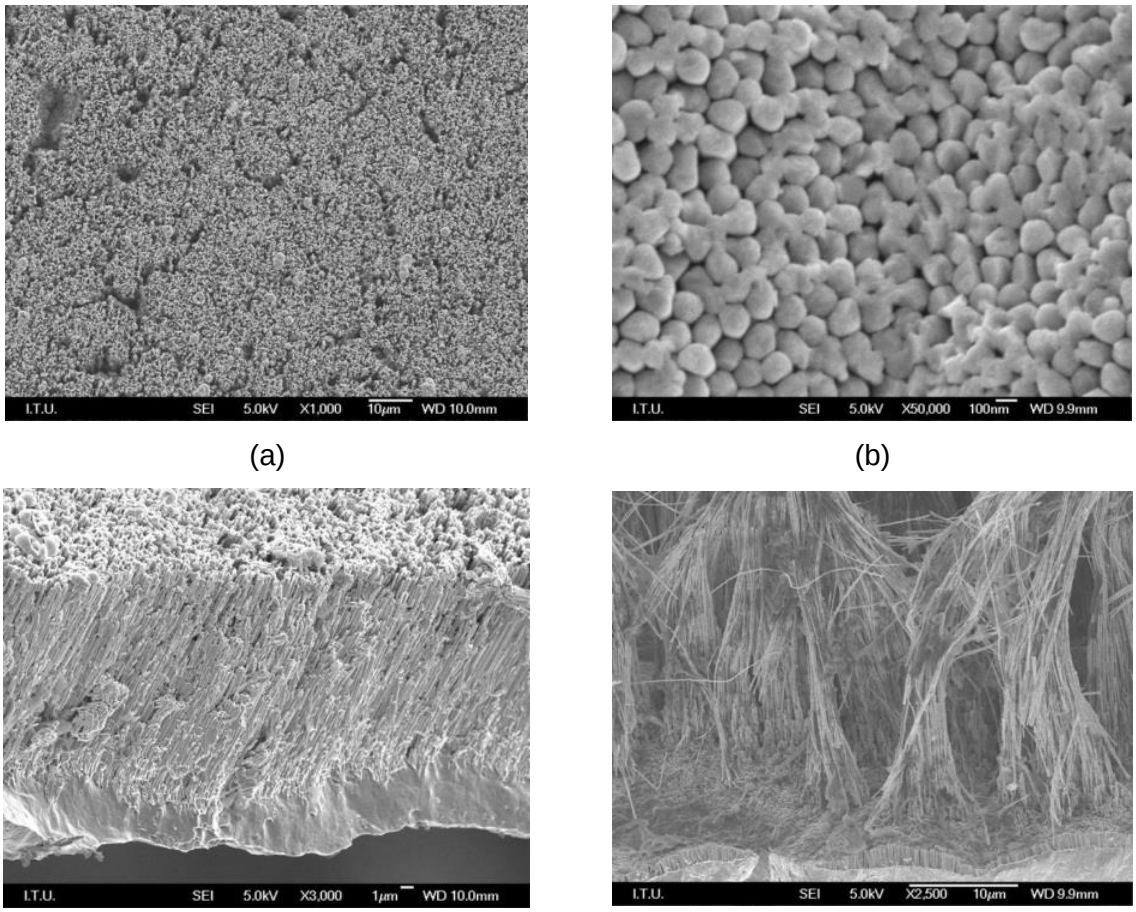
Şekil 4.24'te görüldüğü üzere, Watt banyosunda tüm yüzeyde nikel kristallenmesinin tamamlandığı görülmüştür. Fakat parlak Watt banyosunda aynı parametrelerde gözenek diplerinde başlayan nikel birikmesinin bazı bölgelerde daha hızlı büyüyerek yüzeye çıktığı ve bu yüzeydeki adacık tipi büyümenin seçici olarak nikel tellerin şapkaların üzerinden devam ettiği görülmüştür. Parlak Watt banyoları içerdikleri katkılar nedeni ile kaplamanın çekirdeklenme ve büyüme kinetiğini kontrol ederek daha küçük taneli ve örtme gücü daha yüksek kaplamalar oluştururlar. Ancak, yapılan deneylerde katkısız Watt banyolarında gözenekleri doldurma potansiyellerini daha yüksek olmasına karşın pürüzlü ve fasetli yapı elde edilirken, parlak Watt banyolarında gözenekler içerisinde büyümenin daha dengesiz olduğu buna karşın fasetli yapıların oluşmadığı gözlenmiştir. Bu farkın parlak Watt banyolarının içerdiği katkılar ile ilintili olduğu düşünülmektedir. Sülfamatlı banyolarda ise elde edilen yapılar parlak Watt banyoları ile benzerlik göstermektedir.

4.8 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Çalışmaları

Proje boyunca üretilen, kendi kendini taşıyabilen nikel nanotel yapıların yapısal karakterizasyonu için COST Aksiyonu kapsamında bir STSM (*Short Term Scientific Mission*) geröekleştirilmiştir. Bu çalışmada farklı banyolardan üretilen benzer nikel nanotel yapılar, ETH Zürih'deki *ScopeM* biriminde geçirimli elektron mikroskobuyla (FEI Tecnai F30 FEG TEM, 300 kV) incelenmiştir. Kullanılan banyolar, Watt ve parlak Watt tipi banyolardır. Banyo kompozisyonları ile çalışma sıcaklığı ve pH'ları Tablo 3.2'te verilmiştir

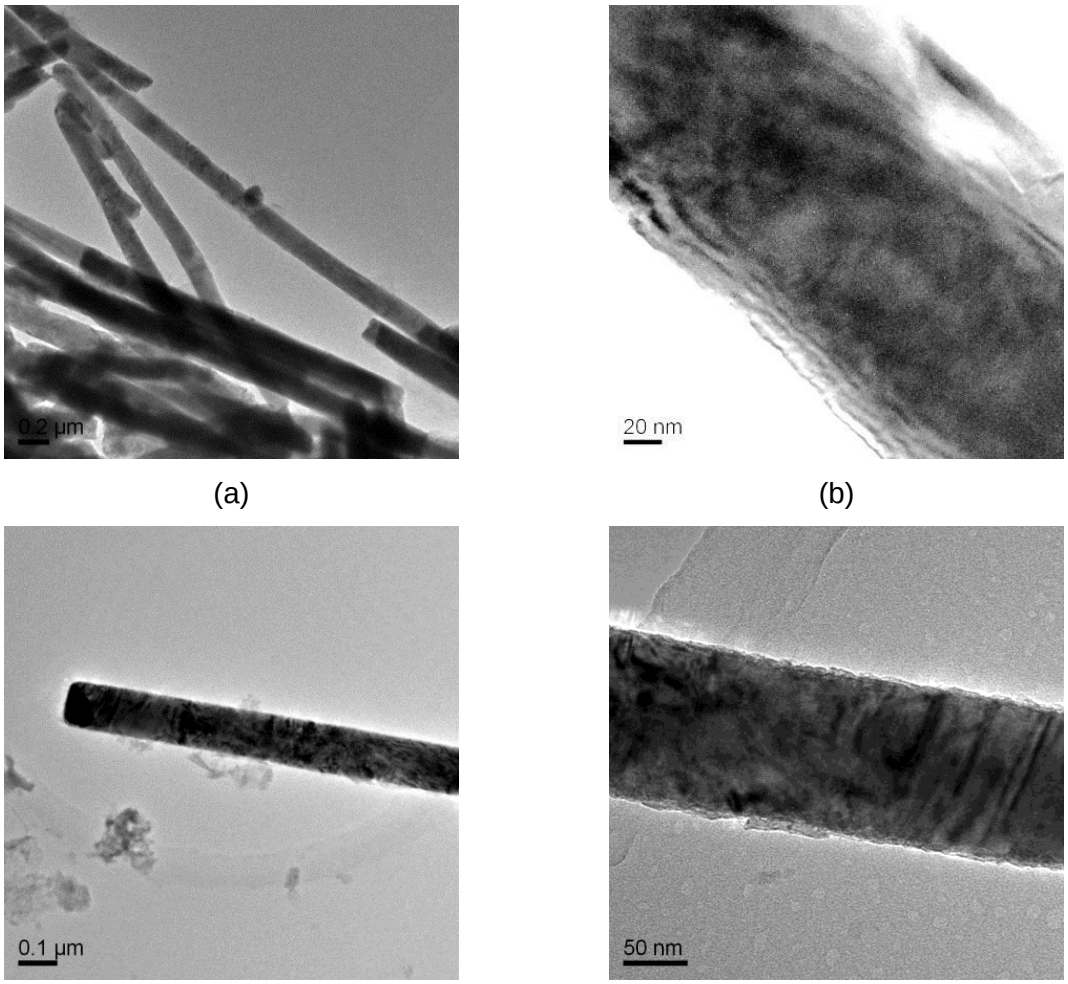
Eş anodizasyon parametrelerinde üretilen bu yapıların SEM görüntüleri Şekil 4.25'da verilmiştir. Üretilen yapılar sürekli olup kendi kendilerini taşıyabilir özelliktedirler. Tüm numuneler, 130 ± 20 nm çapında ve 17 ± 5 µm boyundadırlar.

Bölüm 4.6 Farklı Nikel Banyolarından Elde Edilen Yapıların X-Işınları Kırınım Desenleri'nde bahsedildiği üzere farklı banyolardan üretilmelerine karşılık tüm numuneler için en kuvvetli kırınım (111) düzleminden olurken, bunu (200) ve (220) takip etmektedir (Şekil 4.16). Farklı banyolardan üretilen nikel nanotel yapıların TEM görüntüleri Şekil 4.26'de verilmiştir. İki banyoda da çok kristalli bir yapı mevcuttur. Özellikle parlak Watt banyosundan elde edilen numunelerde, ikizlenmeler görünmektedir. Bunun sebebinin sınırlı bir alanda büyüme veya TEM numunesi hazırlanırken plastik deformasyon olduğu düşünülmektedir **(Molares vd., 2001)**.

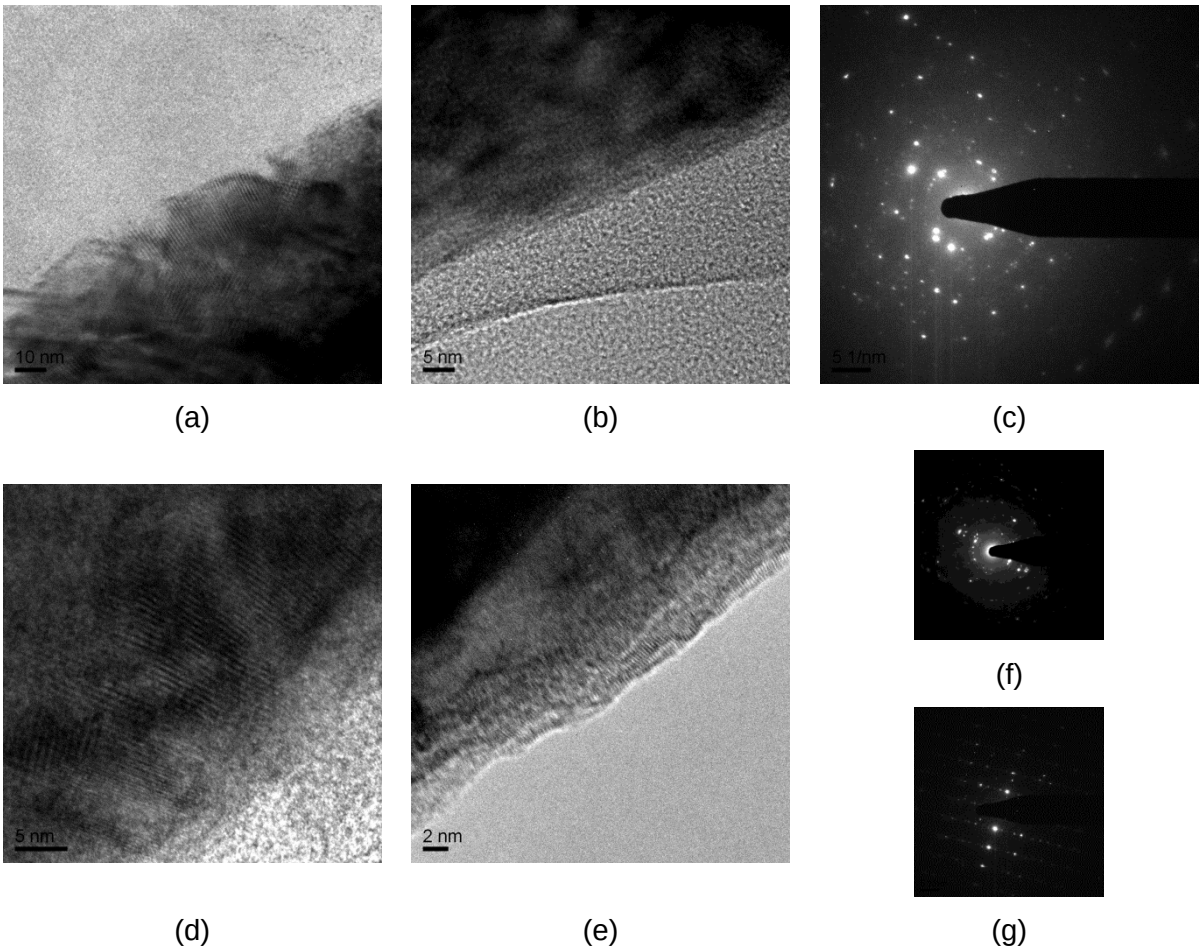


Şekil 4.25. Farklı elektrolitik kaplama banyolarından elde edilen nikel nanotel yapıların SEM görüntüleri: (a) Watt banyosu, üstten görünüş, (b) Parlak Watt banyosu, üstten görünüş, (c) Watt banyosu, kesitten görünüş, ve (d) Parlak Watt banyosu, kesitten görünüş.

Farklı banyolardan üretilen nikel nanotel yapıların yüksek çözünürlüklü TEM (HRTEM) görüntüleri Şekil 4.27'de verilmiştir. Tüm banyolarda nikelin [111], [200] ve [220] düzlemlerine uyan düzlemler arası mesafeler görülmüştür. Örneğin, Şekil 4.27.d'te parlak Watt banyosundan üretilen nanotelde eksen boyunca [111] düzlemi gözlenirken, kenarlara doğru (AAO şablon tarafına daha yakın olan kısımlar) [200] ve [220] yönlenmesindeki düzlemler vardır. Ayrıca, her nanotelin etrafında eşit kalınlıkta ikinci bir faz bulunmaktadır. Bu fazın kalınlığı basit nikel sülfat banyosunda 3-5 nm olup Watt banyosunda 10 nm, parlak Watt banyosunda 5 nm'dir. Bu ince tabakanın seçili alan elektron difraksiyonu (SAED) deseni nokta deseni şeklinde olup, bu fazın kristalin olduğu görülmektedir. Nikel nanotellerin, üretildikten sonra fazladan bir oksidasyon işlemine maruz tutulmadan elektroaktif özellik göstermesini sağlayan yapının bu ince kristalin faz olduğu düşünülmektedir. Bu kristalin faz aynı zamanda Şekil 4.27.c ve Şekil 4.27.f'de nikelin daire deseninin üzerinde de bulunmaktadır.



Şekil 4.26. Farklı banyolardan üretilen nikel nanotellerin TEM görüntüleri: (a, b) Watt banyosundan elde edilen nanoteller ve (c, d) Parlak Watt banyosundan elde edilen nanoteller.



Şekil 4.27. Farklı banyolardan üretilen nikel nanotellerin HRTEM görüntüleri: (a) Watt banyosundan elde edilen nanotelin HRTEM görüntüsü, (b) Watt banyosundan elde edilen nanotel ve nanotelin etrafındaki ikinci fazın TEM görüntüsü, (c) (b) görüntüsünden elde edilen SAED deseni, (d) Parlak Watt banyosundan elde edilen nanotelin HRTEM görüntüsü, (e) Parlak Watt banyosundan elde edilen nanotel ve nanotelin etrafındaki ikinci fazın HRTEM görüntüsü, (f) Parlak Watt banyosundan elde edilen nanotelin SAED deseni ve (g) Parlak Watt banyosundan elde edilen nanotelin etrafındaki ikinci fazın SAED deseni.

Yapılan TEM çalışmalarında tüm banyolardan üretilen nikel nanotellerin çok kristalli bir yapıda olduğu görülmüş ve bu nanoyapıların elektroaktif özellik göstermesini sağlayan oksit tabakası gözlenmiştir.

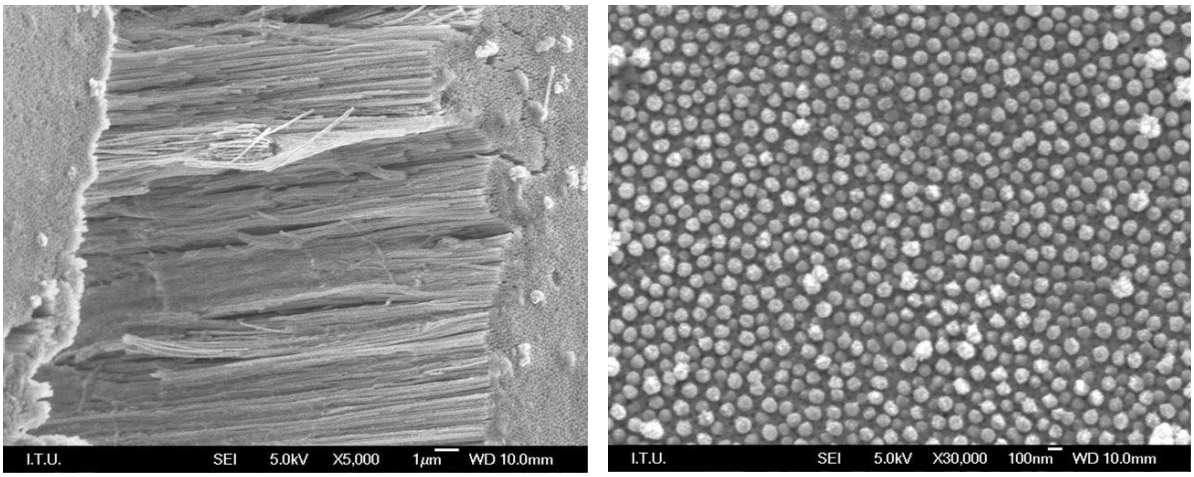
4.9 Kendi Kendini Taşıyabilen Nikel Nanotelli Yapıların Süperkapasitör Uygulamaları için Elektrot Olarak Kullanılabilme Potansiyelinin İncelenmesi

Süperkapasitörler günümüzde gelişen teknoloji ve artan enerji tüketimi dolayısı ile gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Pil ve kapasitörler gibi diğer enerji depolama cihazları ile karşılaştırıldığında yüksek çevrim ömrü, yüksek enerji ve güç yoğunluğu gibi özellikleri sayesinde süperkapasitörler; kesintisiz güç kaynakları, elektrikli ve hibrit araçlar gibi çeşitli uygulama alanlarında yoğunlukla tercih edilmektedir. Süperkapasitör çeşitlerinden olan psödokapasitörlerde iletken polimerler ve geçiş metal oksitleri / hidroksitleri kullanılmaktadır.

Nikel hidroksitler yüksek kapasitans değerleri, düşük maliyet ve çevresel açıdan uygun olması sebebi ile süperkapasitör uygulamalarında en uygun elektrot malzemelerinden biridir.
Bu çalışmada, proje kapsamında üretilen AAO şablon üzerinde kendi kendini taşıyabilen Ni nanotellerin; ergimiş KOH elektroliti ile anodik oksidasyonu yapılarak tel yüzeylerinde $Ni(OH)_2$ film üretilmiştir. Psödokapasitif mekanizma, elektrot yüzeyinde bulunan geçiş metal oksitlerininde görülen redoks reaksiyonları (Denklem 4.1) sayesinde gerçekleşmektedir. Ni nanotelli yüzeylerden yüksek elektroaktif yüzey alanı değerleri elde edilerek, daha fazla redoks reaksiyonu gerçekleştirilmesi ve bunun sonucunda kapasitans değerinin yükseltilmesi amaçlanmıştır.

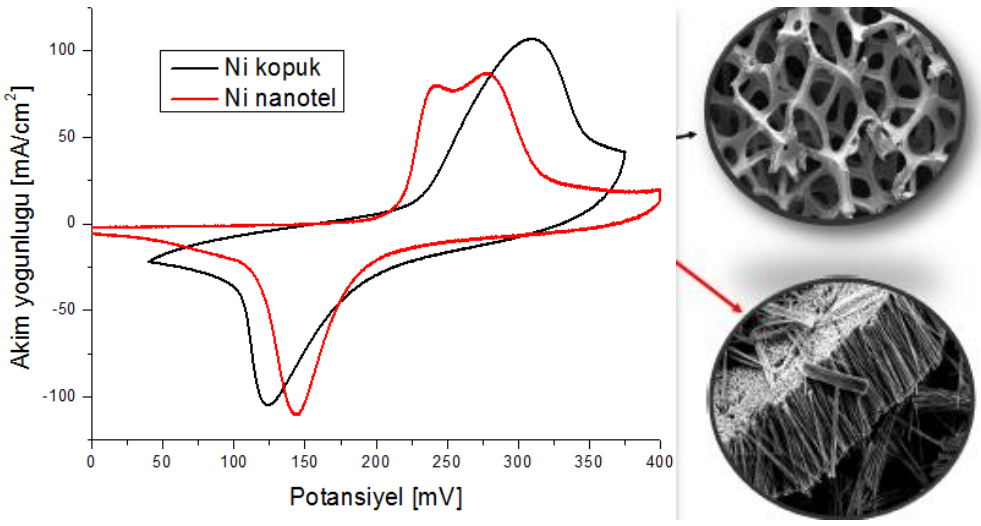
$$\mathbf{Ni(OH)_2 + OH^- \leftrightarrow NiOOH + H_2O + e^-} \quad \textbf{.... Denklem 4.1}$$

Elektroaktif nikel hidroksit üretim yöntemleri incelendiğinde, bu çalışmada kullanılmış olan ergimiş KOH içerisinde anodik oksidasyon yönteminin diğer yöntemlere göre avantajlı ve kolay olduğu gözlemlenmiştir **(Yang vd., 2014)**. Filmin direkt olarak metalik altlık üzerinden biriktirilmesi ile elektroaktif malzeme ile altlık arasında doğrudan elektronik teması sağlanarak, elektron taşınımı kolaylaştırılmış ve daha yüksek kapasitans değerleri sağlandığı görülmektedir.
Anodik oksidasyon parametreleri (sıcaklık, süre, potansiyel aralığı) optimizasyonu için öncelikle yüksek yüzey alanına sahip Ni köpük altlık malzeme kullanılmış ve elde edilen oksit filminin morfolojik, kimyasal yapı analizi ve elektrokimyasal performans testleri ayrıntılı biçimde araştırılarak en yüksek kapasite değeri veren anodik oksidasyon parametreleri 200 ˚C, 0.8 V, 30 dk. olarak belirlenmiştir **(Tokmak ve Ürgen, 2017)**. Ardından Ni nanoteller elde edilen optimum parametreler ile oksitlenerek, altlık geometrisi ve yüzey alanı faktörlerinin kapasite artışına etkisi araştırılmıştır.
Deneylerde kullanılan ve Watt banyosu kullanılarak üretilen kendi kendini taşıyabilen nikel nanotelli yapıların kesit ve yüzey görüntüleri ile nikel köpüğün görüntüsü ise Şekil 4.28'de verilmiştir.



Şekil 4.28. Deneylerde kullanılan nikel nanotellerin (a) kesit, (b) yüzey görüntüsü ile (c) nikel köpüğün yüzey görüntüsü.

Her iki altlık ile oksitlenen numunelere yapılan döngüsel voltametri (CV) performans testleri sonucunda elde edilen eğriler Şekil 4.29'da verilmiştir.



Şekil 4.29. Ni köpük ve nanotel altlıklara uygulanan anodik oksidasyon sonrası elde edilen döngüsel voltametri (CV) eğrileri.

Şarj-deşarj (CP) performans testi uygulanarak numunelerin kapasitans değerleri hesaplanmıştır. Kapasitans değeri köpük için 2.74 F/cm^2, nanotel için 1.69 F/cm^2 (Deşarj akımı 1 mA/cm^2) olarak hesaplanmıştır. Elde edilen kapasitans değerlerinden de görüldüğü gibi; AAO şablonlar üzerinden üretilmiş olan Ni nanotel numuneleri ergimiş KOH elektroliti içerisinde anodik oksidasyon ile oksitleyerek kapasitif özellikleri geliştirilebilmekte ve süperkapasitör uygulamaları için yüksek yüzey alanına sahip olan uygun bir elektrot malzemesi haline getirebilmeyi mümkün kılmaktadır.

5. SONUÇLAR

Yapılan çalışma sonuçlarının ortak değerlenmesi sonucunda:

Zinkatlama yöntemi ile AAO tabanlarının aktifleştirmesi ile DA altında farklı elektrolitler kullanılarak nikel nanotelli yapıların biriktirilebileceği ortaya konmuştur. Kullanılan yöntemin diğer şablon üretme tekniklerinden farkı gözenek çaplarını ve boylarını istenildiği gibi oluşturmaya elvermesidir.

Çalışmada kullanılan her üç elektrolitle de tabanları aktifleştirilmiş AAO içerisine nikel biriktirmek mümkün olmuştur. Nikel filmin gözeneklerin tamamen dolmasından sonra kalın bir nikel sırt oluşturması ve daha sonra AAO ve metalik alüminyumun alkali çözeltide çözündürülmesi ile kendi kendini taşıyabilen nanotel ve nikel sırttan oluşan yapılar da oluşturulmuştur. Bu çalışmalar sırasında parlak nikel ve sülfamatlı nikel banyolardan elde edilen yapıların alkali ortamda çözme işlemi sırasında daha kararlı davrandıkları, çözme sırasında oluşan gaz çıkışının yarattığı basınç altında kopmadan kalabildikleri gözlenmiştir. Telli yapılarda birbiri üzerine yığılma her üç banyodan elde edilen yapılarda da gözlenmiştir. Gözlenen farkların sülfamatlı ve parlak Watt banyolarında biriktirilen tellerin daha küçük taneli, daha sert olmaları ile ilintili olduğu düşünülmektedir. Bu konuda daha kapsamlı çalışmalar planlanmaktadır.

Farklı elektrolitler kullanılarak eş kalınlık ve eş çapta tabanları aktifleştirilmiş AAO içinde farklı katodik potansiyellerde yapılan kinetik çalışmalarda, düşük fazla voltajlarda akımın filmin dolmasına kadar sabit kaldığı, yüksek fazla voltaj uygulandığında ise AAO'nun dolma sürecinde dahi akımın arttığı gözlenmiştir. Bu gözlemler **Bograchev vd. (2016)** tarafından oluşturulan modelle ilintilendirilmiştir. Eş potansiyeller altında en hızlı dolma işleminin sırası ile Watt, parlak Watt ve sülfamatlı banyolarda gerçekleştiği gözlenmiş ve bu farkların nikelin farklı çözeltilerde büyüme kinetikleri ile ilişkili olabileceği ortaya konmuştur.

Farklı elektrolitlerde oluşturulan nikel teller TEM incelemelerine tabii tutulmuş, yapısal olarak aralarında önemli farklar olmadığı ortaya konmuştur. Çalışma sırasında nikel tellerin

serbestleştirilmesi sırasında uygulanan alkali çözme işlemi sırasında nikel tellerin yüzeylerinde çok ince bir NiOOH katmanı oluştuğu tespit edilmiştir. Bu konuda COST projesi kapsamında işbirliği yapılan ETH Zürich Üniversitesi ile çalışmalara devam edilmektedir.

Son olarak elde edilen kendi kendini taşıyabilen bu yapıların süperkapasitör uygulamaları için altlık olarak kullanılıp kullanılamayacağına yönelik çalışmalarda yapılmıştır. Bu amaca yönelik olarak yaygın olarak kullanılan nikel köpük ve kendi kendini taşıyabilen nikel nanotelli yapılar eş koşullar altında elektoaktif nikel hidroksit oluşturulacak şekilde oksitlenmiş ve kapasite özellikleri karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar nikel köpüğe eşdeğer özelliklerin bu yöntemle üretilen filmlerden de elde edilebileceğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

Adeela, N., Maaz, K., Khan, U., Karim, S., Ahmad, M., Iqbal, M., Riaz, S., Han, X.F., Maqbool, M. 2015. “Fabrication and temperature dependent magnetic properties of nickel nanowires embedded in alumina templates”, Ceramics International, 41, 12081-12086.

Akıncı, Z.B., Ürgen, M. 2014. “A simple method for the production of AAO templates for DC electrodeposition of nanostructures”, ECS Electrochemistry Letters, 3 (10), 46-49.

Bayata, F., Akıncı, Z.B., Donatan, A.S., Ürgen, M. 2012. “A novel free-standing nanowire substrate with surface enchanced Raman scattering (SERS) activity”, Materials Letters, 67, 387-389.

Blanco, S., Vargas, R., Mostany, J., Borras, C., Scharifker, B.R. 2015. “A novel nickel nanowire amperometric sensor: direct current vs alternating current strategies for ethanol, acetaldehyde and acetylcholine detection”, Journal of Electroanalytical Chemistry, 740, 61-67.

Blanco, S., Vargas, R., Mostany, J., Borras, C., Scharifker, B.R. 2014. “Modeling the growth of nanowire arrays in porous membrane templates”, Journal of ElectrochemicalSociety, 161 (8), 3341-3347.

Bograchev, D.A., Volgin, V.M., Davydov, A.D. 2016. “Mass transfer during metal deposition into the pores of anodix aluminum oxide from a binary electrolyte under the potentiostatic and galvanostatic conditions”, Electrochimica Acta, 207, 247-256.

Fleischmann M., Hendra P.J., McQuillan A.J. 1974. “Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode”, Chem Phys Lett, 26 (2), 163-166.

Hudson, S.D., Chumanov, G. 2009. “Bioanalytical applications of SERS (surface enhanced Raman spectroscopy”, Anal. Bioanal Chem., 394 (3), 679-686.

Huh, Y.S., Chung, A.J., Erickson, D. 2009. “Surface enchanced Raman spectroscopy and its application to molecular and cellular analysis”,Microfluidics and Nanofluidics, 6, 285-297.

Jeanmaire, D.L., Van Duyne, R.P. 1977. “Surface raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode”, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 84 (1), 1-20.

Jin, C.G., Liu, W.F., Jia, C., Xiamg, X.Q., Cai, W.L., Yao, L.Z., Li, X.G. 2003. “High filling, large area Ni nanowire arrays and the magnetic properties”, Journal of Crystal Growth, 258, 337-341.

Li,L., Zhang, Y., L, G., Wang X., Zhang L. 2005. “Synthetic control of large-area, ordered bismuth nanowire arrays”, Materials Letters, 59, 1223-1226.

Limmer, S.J., Seraji, S., Forbess, M.J., Wu, Y., Chou, T.P., Nguyen, C., Cao, G.Z. 2001. “Electrophoretic growth of lead zirconate titanate nanorods”, Adv. Mater., 13 (16), 1269-1272.

Liu, J., Duan, J.L., Toimil-Molares, M.E., Karim, S., Cornelius, T.W., Dobrev, D., Yao, H.J., Sun, Y.M., Hou, M.D., Mo, D. 2006. “Electrochemical fabrication of single-crystalline and polycrystalline Au nanowires: the influence of deposition parameters”, Nanotechnology, 17, 1922-1926.

Lopes, M.C., Oliveira, C.P., Pereira, E.C. 2008. “Computational modeling of the template assisted deposition of nanowires”, Electrochimica Acta, 53, 4359-4369.

Martin, C.R. 1996. “Membrane based synthesis of nanomaterials”, ACS Chemistry of Materials, 8 (8), 1739-1746.

Massuda H, Fukuda K. 1995. “Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina”, Science, 268 (5216), 1466–1468.

Matei, E., Enculescu, I., Toimil-Molares, M.E., Leca, A., Ghica, C., Kuncser, V. 2013. “Magnetic configurations of Ni-Cu alloy nanowires obtained by the template method”, J Nanoparticle Research, 15, 1863-1872.

Molares, M.E.T., Buschmann, V., Dobrev, D., Neumann, R., Scholz, R., Schuchert, I.U., Vetter, J. 2001. “Single crystalline copper nanowires produced by electrochemical deposition in polymeric ion track membranes”, Adv. Mater., 13 (1), 62-65.

Napolskii, K.S., Roslyakov, I.V., Eliseev, A.A., Petukhov, D.I., Lukashin, A.V., Chen, S.F., Liu C.P., Tsirlina, G.A. 2011. “Tuning the microstructure and functional properties of metal nanowire arrays via deposition potential”, Electrochimica Acta, 56, 2378-2384.

Nielsen P., Albrektsen O., Hassing S., Morgen P. 2010. “Controlling interparticle gaps in self-organising gold nanostructures on templates made by a modified hard anodization technique”, J Phys Chem C, 114, 3459–3465.

Pan, H., Liu, B., Yi, J., Poh, C., Lim, S., Ding, J., Feng, Y., Huan, C.H.A, Lin, J. 2005. “Growth of single crystalline Ni and Co nanowires via electrochemical deposition and their magnetic properties”, J. Phys. Chem. B., 109, 3094-3098.

Possin, G.E. 1970. “A method for forming very small diameter wires”, Review of Scientific Instruments, 41 (5), 772-774.

Rose, I. ve Whittington, C. 2014. Nickel plating handbook (2. Baskı). Nickel Institute.

Ruan C., Eres G., Wnag W., Zhang Z., Gu B. 2007. “Controlled fabrication of nanopillar arraysas active substrates for surface-enhanced raman spectroscopy”, Langmuir; 23, 5757-5760.

Santos, A., Vojkuvka, L., Pallares, J., Ferre-Borrull, J.F., Marsal, L.F. 2009. “Cobalt and nickel nanopillars on aluminium substrates by direct current electrodeposition process”, Nanoscale Res Lett, 4, 1021-1028.

Schlesinger, M., Paunovic, M. 2011. Modern electroplating (5. Baskı). New Jersey: Wiley.

Shin, S., Al-Housseiny, T.T., Kim, B.S., Cho, H.H., Stone, H.A. 2014. “The race of nanowires: morphological instabilities and a control strategy”, ACS Nano Letters, 14, 4395-4399.

Tokmak, N., Urgen M. 2017. “Production and characterization of electroactive nickel oxides grown on nickel foam by anodic oxidation in KOH melts for supercapacitor applications”, MRS Advances, 1-11.

Tripathy, J., Khanal, S., Vargas, J.M., Spinu, L., Wiley, J.B. 2015. “Electrochemically synthesized polyethylene glycol coated ferromagnetic nanowire arrays”, Materials Research Bulletin, 68, 60-65.

Ürgen M., Solak N., Kazmanlı, M.K., Bayata F. 2011. Method for Producing an Electrode Material Comprising Nanowires. (Patent). EP1178549-A1.

Ürgen, M. ve Yeşil, Y. 2006. Method for the preparation of nanostructures and nanowires. (Patent). WO2008034471 A1.

Valizadeh , S., George, J.M., Leisner, P., Hultman, L. 2001. “Electrochemical deposition of Co nanowaire arrays; quantitative consideration of concentration profiles”, Electrochimica Acta, 865-874.

Vo-Dihn T., Yan F., Wabuyele M.B. 2005. “Surface enhanced raman scattering for medicall diagnostics and biological imaging”, J Raman Spectrosc, 36, 640–647.

Wang, Q., Wang, G., Han, X., Wang, X., Hou, J.G. 2005. “Controllable template synthesis of Ni/Cu nanocable and Ni nanotube arrays: a one-step coelectrodeposition and electrochemical etching method”, J. Phys. Chem. B, 109, 23326-23329.

Yang, L., Qian, L., Tian, X., Li, J., Dai, J., Guo, Y., Xiao, D. 2014. “Hierarchically porous nickel oxide nanosheets grown on nickel foam prepared by one-step in situ anodization for high-performance”, Chemistry an Asian Journal, 9, 1579-1585.

Yao J.L., Pan G.P., Xue K.H., Wu D.Y., Ren B., Sun D.M.,Tang, J., Xu, X., Tian, Z.Q. 2000. “A complementary study of surface-enhanced raman scattering and metal nanorod arrays”, Pure Appl Chem, 72 (1), 221-228.

Yin A..J., Li J., Jian W., Bennett A.J., Xu J.M. 2001. “Fabrication of highly ordered metallic nanowire arrays by electrodeposition”, Appl Phys Lett, 79, 1039-1041.

Zhang, Z, Gekhtman, D., Dresselhaus, M.S., Ying, J.Y. 1999. “Processing and characterization of single crystalline ultrafine bismuth nanowires”, ACS Chemistry of Materials, 11 (7), 1659-1665.

Zhu, W., Wang, G., Hong, X., Shen, X., Li, D., Xie, X. 2009. “Metal nanoparticle chains embedded in TiO2 nanotubes prepared by one-step electrodeposition”, Electrochimica Acta, 55, 480-484.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. MUSTAFA KAMİL ÜRGEN
Proje No:	115M129
Proje Başlığı:	Aluminyum Anodik Oksit Şablonlar Üzerinde Kendi Kendini Taşıyabilen Nikel Nanotel Yapıların Değişik Nikel Kaplama Elektrolitleri Kullanılarak Elektrolitik Metal Kaplama Yolu Ile Üretilmesi Ve Tanımlanması
Proje Türü:	Uluslararası
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İSTANBUL TEKNİK Ü. KİMYA METALURJİ F. METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/06/2015 - 01/06/2017
Onaylanan Bütçe:	180250.0
Harcanan Bütçe:	133114.48
Öz:	Gelişen teknoloji ile birlikte günümüzde malzemelerin olumlu özelliklerinden olası en yüksek seviyede yararlanılabilmek için nanoteknoloji alanında çalışmalar yoğunlaşmıştır. Nanomalzemeler sahip oldukları eşsiz yapısal özellikleri sayesinde gelişmiş ve farklı kullanım alanlarına sahiptir. Proje kapsamında elde edilmiş olan alüminyum anodik oksit (AAO) şablonlar kullanılarak üretilen kendi kendini taşıyabilen nikel nanoteller; çeşitli uygulama alanları için umut vaat edici bir ürün haline gelmiştir. Süperkapasitör uygulamalarında kullanılmak üzere yüksek elektroaktif özellik, sensör uygulamalarında kullanılmak üzere fotokatalitik özellik bu alanlara örnek olarak verilebilir. Bu kapsamda; kendi kendini taşıyabilen nikel nanotel üretimi prosesinde, uygun sıcaklık, potansiyel, süre koşulları altında alüminyumun anodizasyonu gerçekleştirilerek tellerin içerisinde büyümesi amacı ile bir altlık malzeme (AAO) elde edilmiştir. Elde edilen AAO şablonlar elektrolitik kaplama prosesine uygun olmadığından dolayı zinkatlanarak iletkenlik kazandırılmıştır. Nikel nanotellerin üretiminde, oluşabilecek morfolojik ve yapısal özelliklerin incelenmesi amacı ile farklı nikel kaplama elektrolitleri kullanılmıştır. Bu amaç doğrultusunda basit nikel, Watt, parlak Watt ve nikel sülfamat banyoları hazırlanarak; banyolarının kendi uygun çalışma koşulları altında nikel nanotel üretimi gerçekleştirilmiştir. Banyo karakterizasyonu için polarizasyon eğrileri; kendi kendini taşıyabilen nikel nanotellerin elektrokimyasal olarak incelenmesi için ise akım-zaman eğrileri çıkarılmıştır. Her bir banyo için farklı fazla potansiyel değerleri altında üretilen tellerin dolma süreleri, morfolojileri, yüzey düzenliliği gibi özellikleri karşılaştırılmıştır. Farklı banyolardan elde edilen nikel nanotellerin öngörülen yapısal farklılıklarının araştırılması amacı ile taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirmeli elektron mikroskobu (TEM), X-ışınları difraksiyonu (XRD) karakterizasyon yöntemleri uygulanmıştır. Ayrıca bu yapıların süperkapasitör uygulamalarına yönelik olarak potansiyelleri de incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar söz konusu yapıların bu amaçla kullanılma potansiyelinin yüksek olduğunu göstermiştir. Yürütülen COST projesi kapsamında sağlanan işbirliği sayesinde üretilen nanotelli yapıların TEM tanımlamaları yapılmış ve bu tellerin fotokatalitik özelliklerinden de yararlanarak konuyla ilgili ön çalışmalara başlanılmıştır.
Anahtar Kelimeler:	nikel kaplama, aluminyum anodik oksit şablonlar, nikel banyoları, süperkapasitör
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Production and Characterization of Electroactive Nickel Oxides Grown on Nickel Foam by Anodic Oxidation in KOHMelts for Supercapacitor Applications (Makale - Diğer Hakemli Makale),

TÜBİTAK