

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**METALİK KALAYIN ASİDİK ÇÖZELTİLER İÇERİSİNDE ANODİK
DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Can AKYIL

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

TEMMUZ 2019

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**METALİK KALAYIN ASİDİK ÇÖZELTİLER İÇERİSİNDE ANODİK
DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

**Can AKYIL
(506102411)**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı**

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN

TEMMUZ 2019

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506102411 numaralı Doktora Öğrencisi Can AKYIL, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “METALİK KALAYIN ASİDİK ÇÖZELTİLER İÇERİSİNDE ANODİK DAVRANIŞININ İNCELENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Servet İbrahim TİMUR
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gökhan ORHAN
İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa

Prof. Dr. Muhammet Kürşat KAZMANLI
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nurhan CANSEVER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 03 Haziran 2019
Savunma Tarihi : 25 Temmuz 2019





Eşime ve Oğluma,



ÖNSÖZ

Bu çalışmanın fikir öncülüğünü yapan ve tez çalışmalarım sırasında değerli vaktini, manevi desteğini benden eksik etmeyen saygıdeğer Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca fikirlerini ve önerilerini benimle paylaşan değerli hocam Prof. Dr. Servet TİMUR'a ve engin bilgileri ile bana destek olan Prof. Dr. Gökhan ORHAN'a teşekkürü borç bilirim.

Doktora tezi çalışmam boyunca POLİTEKNİK METAL A.Ş.'de hem çalışma hem de tezimi yürütme imkânı sağlayan Doç. Dr. Atilla YAMAN'a ve Dr. Mesut AKKAYA'ya teşekkür ederim. Tez çalışmam süresince, hem deneylerin organizasyonu hem de yürütülmesinde her daim destek olan Met. Yük. Müh. Pınar AFŞİN ve Met. Müh. Güney AKDAŞ'a teşekkür ederim.

Doktora süreci başta olmak üzere, eğitim hayatım boyunca sınırsız özverileriyle her türlü olanağı sağlayan; her zaman sevgi, ilgi ve desteklerini yanımda hissettiğim sevgili eşim Suna Ayşe AKYIL, oğlum Mert AKYIL, annem Gülyüz ATKÖVAR ve babam Ahmet AKYIL başta olmak üzere tüm aileme en derin duygularla teşekkür ederim. Onların desteği ve yardımı olmadan bu çalışmayı yürütmem mümkün olmazdı.

Haziran 2019

Can AKYIL
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1 Literatür Taraması	3
1.1.1 Metalik kalay hakkında genel bilgiler	3
1.1.2 Kalayın elektrokimyasal özellikleri	5
1.2 Sulu Çözeltiler İçerisinde Kalayın Elektrokimyasal Reaksiyonları	6
1.2.1 Farklı anyonlar içeren sulu çözeltilerde kalay iyonlarının çözünürlükleri	7
1.2.2 Farklı elektrolitler içerisinde kalayın ve kalay iyonlarının davranışı	9
1.2.2.1 Perkloratlı elektrolitler	9
1.2.2.2 Klorürlü elektrolitler	9
1.2.2.3 Alkalın elektrolitler	10
1.2.2.4 Fosfatlı elektrolitler	11
1.2.3 Sülfatlı elektrolitler	11
1.2.4 Metalik kalayın korozyonu	12
1.2.5 Kalayın anodik davranışı üzerinde sıcaklık, kalay iyon ve serbest asit konsantrasyonunun etkisinin termodinamik olarak incelemesi	13
1.2.6 Kalayın anodik çözünme kinetiği	15
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	21
2.1 Deneylerin Yapılışı.....	21
2.1.1 Kalayın asit ve kalay iyon konsantrasyonuna bağlı olarak anodik davranışının incelenmesi	21
2.1.2 Kolloidal kalay hidroksitlerin oluşan filmlerin yapısı üzerindeki etkilerini incelemeye yönelik deneylerin yapılması	22
2.1.3 Tanımlama yöntemleri: SEM, EDS, XRD; mikro RAMAN	23
2.2 Deney Sonuçları	24
2.2.1 Farklı asit konsantrasyonlarında kalayın anodik çözünme davranışı	24
2.2.2 Kalay iyonları içeren asidik çözeltilerde yapılan deneylerin sonuçları ...	25
2.2.3 30 g/l Kalay iyonu içeren çözeltide sabit potansiyel altında film büyüme özelliklerinin incelenmesi	30
2.2.4 Sabit potansiyel altında oksit büyüme deneyleri	36
2.3 Kolloidal Kalayhidroksit Kullanarak Kalayın Çözünmesini Yavaşlatmasına Yönelik Deney Sonuçları	45
3. GENEL SONUÇLAR	53
KAYNAKLAR	57



KISALTMALAR

mA	: Mili Amper
mV	: Mili Volt
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Enerji Dispersif Spektrometresi
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu
Raman	: Raman Spektroskopisi
V	: Volt
A	: Amper
Me	: Metal
g/l	: Gram/litre kontrasyon birimi
H₂O₂	: Hidrojen peroksit
H₂SO₄	: Sülfürik asit
SnSO₄	: Kalay sülfat
Sn(+4)	: Dört değerlikli kalay iyonu
Sn(+2)	: İki değerlikli kalay iyonu
SnO₂	: Kalay dioksit
SnO	: Kalay oksit
Sn(OH)₂	: Kalay (+2) hidroksit
Sn(OH)₄	: Kalay (+4) hidroksit
Sn₆O₄(OH)₄	: Kalay oksi-hidroksit sülfat
vs. Hg/HgSO₄	: Cıva-cıva sülfat referans elektroda karşı



SEMBOLLER

$^{\circ}\text{C}$	: Santigrad derece
E_{cor}	: Korozyon potansiyeli
i_{cor}	: Korozyon akımı
Sn	: Kalay
O	: Oksijen
t	: Zaman
K	: Kelvin
μm	: Mikron
α	: Alfa



ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1 : Kalayın kimyasal ve fiziksel özellikleri	4
Çizelge 1.2 : Kalayın standart hidrojen elektroduna göre referans potansiyelleri	9
Çizelge 2.1 : Kalay oksit oluşumunun irdelenmesi için yapılan deneysel çalışmalar.....	23
Çizelge 2.2 : Sabit 25°C sıcaklıkta; 60 g/l, 90 g/l ve 120 g/l sülfürik asit çözeltisi içerisinde Hg / HgSO ₄ referans elektrot kullanılarak 1mV/s tarama hızında yapılan lineer tarama çalışmaları sonuçları.....	24
Çizelge 2.3 : Kalay elementine ait Raman kayma değerleri [cm ⁻¹]	35



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Kalayın allotropik dönüşümünün şematik gösterimi.....	5
Şekil 1.2 : Farklı pH ve reaktanların bulunduğu ortamlarda kalayın oluşturduğu kimyasal reaksiyonların ve ürünlerin şematik gösterimi.....	6
Şekil 1.3 : Kalaya ait denge sabiti değerleri (25°C).	8
Şekil 1.4 : 25°C sıcaklık için hazırlanmış Sn Pourbaix diyagramı	13
Şekil 1.5 : 298.15°K'de Kalay için FactSage programı ile çizdirilmiş Pourbaix Diyagramı	14
Şekil 1.6 : 358.15°K'de Kalay için FactSage programı ile çizdirilmiş Pourbaix Diyagramı	15
Şekil 1.7 : Asidik sülathlı çözeltilerde kalayın çözünmesi sırasında gerçekleşen muhtemel reaksiyon adımları.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
Şekil 1.8 : Kalay çözünmesi sırasında pH değişimine göre oluşması muhtemel ürünler ve konsantrasyonları	17
Şekil 1.9 : Kalayın nötral ortamlarda lineer voltametri incelemesine tabii tutulması sonucu oluşan ürünlerin, referans potansiyel aralığına göre değişimleri.	19
Şekil 2.1 : Elektrokimyasal deneylerin yapıldığı düzeneğin şematik gösterimi ve makro resmi.....	22
Şekil 2.2 : 60 g/l, 90 g/l ve 120 g/l sülfürik asit çözeltisi içerisinde elde edilen lineer tarama sonuçlarının karşılaştırılması (Hg / HgSO ₄ elektroda karşı)	25
Şekil 2.3 : 30 g/l Serbest sülfürik asit ve A) 30 g/l kalay iyonu C) 90 g/l kalay iyonu içeren D) 120 g/l kalay iyonu içeren elektrolitler içerisinde -1500mV +2500mV arası 1 mV/s hızında yapılmış ve 15°C'de yapılmış lineer taraması ref.. elektrot Hg / HgSO ₄	26
Şekil 2.4 : 30 gr/l Serbest sülfürik asit ve A) 30 g/l kalay iyonu B) 60 g/l kalay iyonu C) 90 g/l kalay iyonu içeren D) 120 gr/l kalay iyonu içeren elektrolitler içerisinde -1500mV +2500mV arası 1 mV/s hızında yapılmış ve 15°C'de yapılmış lineer tarama (ref. elektrot Hg / HgSO ₄) kullanılan kalay anotlara ait yüzey morfolojilerinin makro inceleme görüntüleri.	27
Şekil 2.5 : 30 g/l Serbest sülfürik asit ve A) 30 g/l kalay iyonu B) 60 g/l kalay iyonu C) 90 g/l kalay iyonu içeren D) 120 g/l kalay iyonu içeren elektrolitler içerisinde 1500mV +2500mV arası 1 mV/s hızında yapılmış ve 15°C'de yapılmış lineer tarama (ref.. elektrot Hg / HgSO ₄) kullanılan kalay anotlara ait yüzey morfolojilerinin SEM/SEI inceleme görüntüleri.	27
Şekil 2.6 : 30 g/l Serbest sülfürik asit ve A) 30 g/l kalay iyonu B) 60 g/l kalay iyonu C) 90 g/l kalay iyonu içeren D) 120 g/l kalay iyonu içeren elektrolitler içerisinde -1000mV +2500mV arası 1 mV/s hızında yapılmış ve 15°C'de yapılmış lineer tarama (ref.. elektrot Hg / HgSO ₄) kullanılan kalay anotlara ait yüzey morfolojilerinin EDS inceleme görüntüleri.	28
Şekil 2.7 : 40 dakika uygulanan polarizasyon sonucu çözelti içerisinde oluşan ve Sn(OH) ₄ yapısında olduğu tahmin edilen koloidal partiküllerin, süzülmesi ve kurutulması sonrası uygulanan Raman Spektroskopisi sonuçları.	29

- Şekil 2.8 :** 30 g/l Serbest sülfürik asit ve 30 g/l kalay iyonu içeren elektrolit içerisinde -1500mV +2500mV arası 0,2 mV/s hızında yapılmış 15°C sabit sıcaklık ve Hg/HgSO₄ referans elektrot kullanılarak yapılan lineer voltametri taraması sonuçları ve farklı zamanlarda anot yüzeyinde oluşan yapıların morfolojilerini gösteren SEM SEI görüntüleri. **30**
- Şekil 2.9 :** 30 g/l Serbest sülfürik asit ve 30 g/l kalay iyonu içeren elektrolit içerisinde -1500mV +2500mV arası 0,2 mV/s hızında yapılmış 15°C sabit sıcaklık ve Hg/HgSO₄ referans elektrot kullanılarak yapılan lineer voltametri taraması sonuçlarında anot yüzeyinde oluşan yapıların A) A bölgesinin 2000X SEM SEI B) B bölgesinin 2000X SEM SEI C) C bölgesinin 2000X SEM SEI. **31**
- Şekil 2.10 :** 30 g/l Serbest sülfürik asit ve 30 g/l kalay iyonu içeren elektrolit içerisinde -1500mV +2500mV arası 0,2 mV/s hızında yapılmış 15°C sabit sıcaklık ve Hg/HgSO₄ referans elektrot kullanılarak yapılan lineer voltametri taraması sonuçlarında anot yüzeyinde oluşan yapıların A) A bölgesinin EDS Analizi B) B bölgesinin EDS Analizi C) C bölgesinin EDS Analizi. **32**
- Şekil 2.11 :** 30 g/l Serbest sülfürik asit ve 30 g/l kalay iyonu içeren elektrolit içerisinde -1500mV +2500mV arası 0,2 mV/s hızında yapılmış 15°C sabit sıcaklık ve Hg/HgSO₄ referans elektrot kullanılarak yapılan lineer voltametri taraması sonuçlarında anot yüzeyinde oluşan yapıların A) A bölgesinin Raman Analizi B) B bölgesinin Raman Analizi C) C bölgesinin Raman Analizi (Tip 1) D) C bölgesinin Raman Analizi (Tip 2). **33**
- Şekil 2.12 :** 10g/l Sn ve 30g/l H₂SO₄ içeren çözelti içerisinde +650mV sabit polarizasyon altında meydana gelen zamana bağlı akım yoğunluğu değişimleri (a) 5dk polarize edilen numune, (b) 1 saat polarize edilen numune. **37**
- Şekil 2.13 :** 20g/l Sn ve 30g/l H₂SO₄ içeren çözelti içerisinde +650mV sabit voltaj altında polarize (vs. Hg/HgSO₄) edilen numunelerin zamana bağlı akım yoğunluğu değişimleri (a) 5dk polarize edilen numune (b) 1 saat polarize edilen numune. **37**
- Şekil 2.14 :** 30g/l Sn ve 30g/l H₂SO₄ içeren çözelti içerisinde +650mV sabit polarizasyon (vs. Hg/HgSO₄) altında polarize edilen numunelerin zamana bağlı akım yoğunluğu değişimleri (a) 5dk polarize edilen numune (b) 1 saat polarize edilen numune. **38**
- Şekil 2.15 :** 30g/l Sn ve 30g/l H₂SO₄ içeren çözelti içerisinde +650mV sabit polarizasyon (vs. Hg/HgSO₄) altında 120 dakika polarize edilen numunenin zamana bağlı akım yoğunluğu değişimleri. **39**
- Şekil 2.16 :** 30g/l Sn ve 30g/l H₂SO₄ içeren çözelti içerisinde +650mV sabit polarizasyon (vs. Hg/HgSO₄) altında A) 30 dakika B) 60 dakika C) 90 dakika D) 120 dakika anodik polarizasyon sonrası oluşan yüzey morfolojilerinin makro görüntüleri. **39**
- Şekil 2.17 :** +650 mV polarizasyon (vs. Hg/HgSO₄) altında sabit sıcaklıkta 30 g/l serbest H₂SO₄ ve 30 g/l kalay iyonu içeren elektrolit içerisinde polarize edilen metalik kalay anot numunelerinin A) 20 dakika sonrasında (1500X) SEM/SEI B) 40 dakika sonrasında (1500X) SEM/SEI C) 80 dakika sonrasında (1500X) SEM/SEI D) 120 dakika sonrasında (1500X) SEM/SEI ile elde edilen yüzey morfoloji incelemeleri. **40**

- Şekil 2.18** : +650 mV polarizasyon (vs. Hg/HgSO₄) altında sabit sıcaklıkta 30 g/l serbest H₂SO₄ ve 30 g/l kalay iyonu içeren elektrolit içerisinde polarize edilen metalik kalay anot numunelerinin A) 30 dakika sonrasında (2000X) SEM/SEI B) 60 dakika sonrasında (3500X) SEM/SEI C) 90 dakika sonrasında (1500X) SEM/SEI D) 120 dakika sonrasında (2000X) SEM/SEI kesit incelemeleri ve oksit filmi kalınlık ölçümleri. 41
- Şekil 2.19** : + 650 mV polarizasyon (vs. Hg/HgSO₄) 25°C sıcaklık altında 30 g/l SnOH₄ ve 30 gr/l serbest H₂SO₄ içeren C çözeltisinde 120 dakika süresince gerçekleştirilen polarizasyon işlemleri sonrası numune kesitinin SEM/SEI ve EDS Analizleri..... 42
- Şekil 2.20** : +650 mV polarizasyon (vs. Hg/HgSO₄) 25°C sıcaklık altında 30 g/l SnOH₄ ve 30 g/l serbest H₂SO₄ içeren C çözeltisinde 120 dakika süresince gerçekleştirilen sabit polarizasyon işlemleri sonrası numune kesitinin Elektrolit tarafına bakan yüzeyinden yapılan Raman Spektroskopisi sonuçları. 43
- Şekil 2.21** : +650 mV polarizasyon (vs. Hg/HgSO₄) 25°C sıcaklık altında 30 g/l SnOH₄ ve 30 gr/l serbest H₂SO₄ içeren C çözeltisinde 120 dakika süresince gerçekleştirilen sabit polarizasyon işlemleri sonrası numune kesitinin Metalik kalay yüzeyinde olan bölümünden yapılan Raman Spektroskopisi sonuçları. 43
- Şekil 2.22** : Çözelti A, B ve C'de, metalik kalayın (+)650 mV (Hg/Hg₂SO₄ referans elektroda göre) sabit polarizasyonda ve 25°C sabit sıcaklıkta akımın zamana bağlı ilişkisi. 46
- Şekil 2.23** : Çözelti C'de metalik kalayın +650 25°C'de (vs. Hg / Hg₂SO₄) 40 dakika polarize edilmesiyle üretilen ayrılmış kalın filmlerin SEM / SEI görüntüleri. a) Kesit görünümü 500X b) Düzlemsel görünüş (elektrolit tarafı) 500X c) Düzlemsel görünüş (kalay anot tarafına bitişik) 500X.. 47
- Şekil 2.24** : Çözelti C içerisinde 40 dakika sonunda 25°C sıcaklıkta +650 mV (Hg/HgSO₄ elektroda göre) de polarize edildikten sonra metalik kalay anot yüzeyinin Raman spektrumu. 48
- Şekil 2.25** : Çözelti C içerisinde 40 dakika boyunca 25°C sıcaklıkta (+) 650 mV (Hg/HgSO₄ elektroda göre) anodik potansiyel ile kollodal çözelti üretilen kalın filmin XRD spektrumu. 48
- Şekil 2.26** : Çözelti C'de 40 dakika boyunca 25°C sıcaklıkta +650 mV'de Hg / Hg₂SO₄' referans elektroda göre) anodik polarizasyonla elde edilen ayrılmış kalın filmin normal atmosfer altında 3 saat boyunca 800 ° C'de ısı işleminden sonra elde edilmiş Raman spektrumu..... 49
- Şekil 2.27** : Çözelti C'de 40 dakika boyunca 25°C sıcaklıkta +650 mV'de (Hg / Hg₂SO₄' referans elektroda göre) anodik polarizasyonla elde edilen ayrılmış kalın filmin normal atmosfer altında 3 saat boyunca 800 ° C'de ısı işleminden sonra elde edilmiş XRD spektrumu. 50
- Şekil 2.28** : Normal atmosfer altında 3 saat 800°C'de ısı işleme tabi tutulan ayrılmış kalın filmlerin SEM / SEI görüntüleri a) 500 X büyütme b) 1000 X büyütme. 50
- Şekil 2.29** : Sn(OH)₄ içeren asidik çözelti içerisinde SnO₂ filminin üretim aşamalarının şematik gösterimi. 51



METALİK KALAYIN ASİDİK ÇÖZELTİLER İÇERİSİNDE ANODİK DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

ÖZET

Kalay oksitler, sitokiyometrelerine bağlı olarak p ve n tipi yarı iletken davranış gösterebilen, termodinamik olarak kararlı malzemelerdir. Bu özellikler onları kimyasal sensörler, süper kapasitörler ve lityum iyon piller gibi çeşitli uygulamalar için çekici bir malzeme haline getirmektedir. Kalay oksitlerin sensör olarak performanslarının iyileştirilmesi için kullanılan yaklaşımlardan bir tanesi, malzemenin yüzey alanının artırılmasıdır. Yüksek yüzey alanına sahip kalay oksitlerin (SnO_x) üretimi, fiziksel buhar biriktirme, buhar taşıma ve hidrotermal metotlar ile yapılabilmektedir. Elektrokimyasal üretim yöntemleri ise bu yöntemlere iyi bir alternatiftir ancak, kalayın karmaşık çözülme mekanizması, kalın ve sürekli bir tabaka halinde büyümesini engelleyen önemli bir faktördür. $\text{Sn} - \text{H}_2\text{O}$ Pourbaix diyagramına göre nötr çözeltilerde kalay pasif hale gelmektedir, dolayısıyla nötral çözeltilerde anodik oksidasyon uygulaması, yoğun ama ultra ince film oluşmasına neden olur. Asidik çözeltilerdeki metalik kalayın anodik polarizasyonu sırasında, potansiyele bağlı olarak çözünmeyen Sn^{+2} ve Sn^{+4} oksitleri veya anodik hidroksitlerin üretilmesi mümkündür. Daha önceki çalışmalar göstermiştir ki, asidik çözeltilerde kalayın yüksek çözünme oranı ve oksitlerin gözenekli ve yapışmayan yapısı, malzeme yüzeyinde sürekli bir oksit tabakasının oluşmasını engellemektedir. Bu veriler ışığında, asidik çözeltilerde kalın kalay oksit tabakalarının oluşturulması, kalayın çözünme hızının düşürülmesi ve / veya oksit tabakasının yoğunluğunun ve yapışmasının artırılması ile mümkündür. Çalışmanın amacı, metalik kalayın anodik oksidasyonu yöntemi ile asidik çözelti içerisinde yüksek yüzey alanına sahip kalın kalay oksit filmlerinin üretilmesi için strateji geliştirmektir. Kalayın çözünme hızının düşürülmesi amacıyla çözeltiye kalay iyonu ve jelatinimsi kalay hidroksitler eklenmiş ve yüzeyde oluşan oksihidroksit tabakasının geçirgenliğinin azaltılması sağlanmıştır. Bu yaklaşım daha önce literatürde yer almamaktadır.

Kalayın anodik oksidasyon çalışmaları için $1-2 \text{ cm}^2$ aktif alanla yüksek saflıkta kalay folyolar (Kalay miktarı ağırlıkça % 99.9) kullanılmıştır. Katot tarafı elektrolit konsantrasyonu $30 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$ olarak sabit tutulmuş ve deneylerin tümü için 500 ml hacimli su ceketli bir membran hücre kullanılmıştır. Yapılan tüm anodik polarizasyon çalışmaları sırasında elektrolitin sıcaklığı 15°C 'de (± 1) tutulmuştur. Karşı elektrot, yüzey alanı 5 cm^2 olan paslanmaz çelik (316 L) olarak seçilmiş ve numunelerin aşırı ısınmasını önleyerek konsantrasyon gradyanı oluşumunu engellemek için, polarizasyon sırasında kuvvetli hava uygulanmıştır. Potansiyodinamik ve potansiyostatik modlarda bir potansiyostat (Votalab PGZ 301 Voltammetry) kullanılarak polarizasyon çalışmaları yapılmış ve çalışmalar sırasında cıva/cıva sülfat ($\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{SO}_4$, standart hidrojen elektroduna göre $E=0,6151 \text{ V}$) referans elektrodu (Monokrystaly RME 121) olarak kullanılmıştır.

Farklı elektrolitlerde anodik polarizasyondan sonra elde edilen oksit filmlerin ve bunların ısıtma işlemi görmüş versiyonlarının kimyası, fiziksel yapısı ve morfolojisi, 632.8 nm çizgisine sahip He-Ne lazeri kullanılarak mikro Raman spektroskopisi (Horiba Yvon HR800 UV) ile karakterize edilmiştir. Ayrıca fiziksel yapı ve morfolojileri de Taramalı Elektron Mikroskobu (Jeol JSM 5410) ile karakterize edilmiştir. Yapılan kimyasal ve yapısal karakterizasyon adımlarından sonra, numuneler kompleks oksit-hidroksit filminin SnO₂'ye dönüştürülmesi için atmosferik koşullar altında 3 saat boyunca 800 ° C'de ısıtma işlemine tabi tutulmuş ve dönüşüm Cu Kα radyasyonu (Philips PW 3040) kullanılarak XRD doğrulanmıştır.

Anodik polarizasyon deneylerinde farklı serbest sülfürik asit ve çözünmüş kalay konsantrasyonlarında 25 mV / sn tarama hızında potansiyodinamik polarizasyon kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda çözünmüş kalay iyonu miktarının çözünme miktarını belirgin şekilde düşürdüğü ve pasifleşmeyi kolaylaştırdığı belirlenmiştir. Ancak 30 g/l üzerinde çözünmüş kalay iyonu miktarının, membran olmasına rağmen katot üzerinde dendrit oluşumuna yol açarak hücrede kısa devre yaptırdığı anlaşılmıştır. Bu deneylerin sonuçları her ne kadar geçersiz olsa da, deneyler sırasında pasifleşmenin daha hızlı olduğu ve özellikle 60 g/l çözünmüş kalay konsantrasyonunun üzerindeki çözelti içerisinde, sarı koloidal partiküllerin oksidasyon sonucu oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu gözleme dayanarak kalay anodun çözünme hızını sınırlandırmak ve film oluşumunu arttırmak için 30 g / l çözünmüş kalay içeren çözeltiye H₂O₂ ilave edilerek çözelti içerisindeki kalayın jelatinimsi koloidal Sn (OH)₄ parçacıklarına oksitlenmesi sağlanmış ve nihai çözelti hazırlanmıştır. H₂O₂ ilavesi, çözelti içerisinde tespit edilen çözünmüş kalay içeriği, 0 g / l olana kadar hacimsel titrasyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Kalay anotlar, 40 dakika boyunca 650 mV yük altında (Hg / HgSO₄ referans elektroda göre) koloidal Sn(OH)₄ partikülleri içeren bu çözeltide polarize edilmiş ve zamana bağlı anodik akım sonuçları incelenmiş, çözeltideki Sn(OH)₄ koloidal partiküllerin pasivasyon davranışı üzerindeki pozitif etkisi belirlenmiştir. Bu çözeltide polarize edilen numune yüzeyinde, 10 dakikalık polarizasyondan sonra pasifleşmenin oluştuğu ve akım düşüşü hızının diğer örneklerle göre 2,5 kat daha kısa sürdüğü anlaşılmıştır. Bahsi geçen numunenin yüzeyinde 40 dakikalık polarizasyon sonucunda oluşan film fiziksel olarak yüzeyden alınmış ve desteye ihtiyaç duymayan bu filmin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. 100-150 mikron kalınlığa ulaştığı belirlenen filmin temel olarak iki yapı ihtiva ettiği, yapılan EDS ve Raman analizleri ile bulunmuştur. Elektrolit tarafına bakan yüzünde koloidal Sn(OH)₄ partiküllerinin de katılımı ile kompleks ve ince bir kalay oksihidroksit yapısı oluşturmuştur. Bu yapının yüzeyi kaplaması ve literatürde de belirtildiği gibi geçirgenliği azaltması ile metalik kalay anot yüzeyinde oluşan aşırı doygun bölgede ise visker yapıda kalay sülfat kristallerinin oluştuğu belirlenmiştir. Yapılan Raman incelemeleri elde edilen filmin genel yapısının kalay oksihidroksit-sülfat olduğunu göstermiştir.

Elde edilen karma yapılu filmin literatürde bahsedildiği üzere ısıtma işlemi ile kristalin SnO₂'ye dönüştürülmesi bir sonraki adım olarak planlanmıştır. Atmosfere açık olarak 800°C'de 3 saat boyunca uygulanan ısıtma işlemi sonucunda yapılan XRD ve Raman analizleri, elde edilen kalay oksihidroksit-sülfat yapısındaki 100-150 mikron kalınlığında viskerler içeren filmin tümüyle rutil yapıda kristalin SnO₂'ye başarı ile dönüştürülebildiğini göstermiştir.

Çalışmanın sonucunda, asidik çözelti içerisinde kalay hidroksit varlığı ile visker tipi büyüme arasındaki ilişki ortaya konmuştur. Farklı çözeltielerde elde edilen sonuçlara

dayanarak, kalay hidroksitlerin anodik oksit filmlerin bütünlüğü ve geçirgenliği üzerindeki rolüne dayalı bir mekanizma önerilmiştir. Kompleks kalay oksi-hidroksit yapılarının ve kalay sülfat kristallerinin visker halinde çökmesi, kalay yüzeyinde oluşan poröz yapılı, kararlı anodik oksit filminin sağladığı düşük geçirgenlik sayesinde sağlanmıştır. Bu filmler uygun ısı işlem ile kristallin SnO₂'ye dönüştürülebilme kabiliyetine sahiptir. Uygulanabilirliği yüksek bu yöntem, diğer visker tipi kalay oksit üretim yöntemlerine bir alternatif olabilir.





INVESTIGATION OF ANODIC BEHAVIOR OF METALLIC TIN IN ACIDIC SOLUTIONS

SUMMARY

Tin oxides do exhibit p and n type semiconductor behavior depending on their stoichiometry with high thermodynamical stability. These properties make them an attractive material for various applications such as chemical sensors, supercapacitors and lithium ion batteries. One of the approaches used to increase the performance of tin oxides as sensors, is to increase the surface area of the material. Tin oxides with high surface area (SnOx) are known to be produced by vapor transport and hydrothermal methods. Electrochemical production methods are a good alternative to these methods; however, the complex dissolution mechanism of tin is an important factor that prevents its growth as a thick continuous layer. According to the Sn - H₂O Pourbaix diagram, tin becomes passivated in neutral solutions, so the application of anodic oxidation in neutral solutions results in the formation of dense but ultra - thin film. During the anodic polarization of the metallic tin in the acidic solutions, it is possible to produce Sn⁺² and Sn⁺⁴ oxides or anodic hydroxides which are insoluble depending on the potential. Previous studies have shown that the high dissolution rate of tin in the acidic solutions and the porous and non-adherent nature of these oxides prevents the formation of a continuous and dense oxide layer on the material surface. In the light of these data, it is possible to form thick tin oxide layers in acidic solutions by reducing the rate of dissolution of the tin and / or to increase the density and adhesion of the oxide layer. The aim of this study was to develop a strategy for the production of dense and thick tin oxide layer with high surface area in an acidic solution by anodic oxidation of metallic tin. To reduce the dissolution rate of the tin, tin ions and gelatin tin hydroxides were added to the solution to lower the permeability on the surface due to the formation of the oxyhydroxide layer on the surface. This approach has not been previously reported in the literature.

For the anodic oxidation studies of tin, high purity tin foils (Sn 99.9% by weight) were used with an active area of 1 to 2 cm². Anodic polarization studies were conducted in a 500 ml volume water jacketed membrane cell where the electrolyte concentration at the cathode side was kept constant as 30 g/l H₂SO₄. In all the experiments temperature of the electrolyte was held at +15 +/- 1 °C. The counter electrode was selected as stainless steel (316 L) with the surface area of 5 cm². Vigorous air agitation was applied during polarization for avoiding excessive heating of the substrates. Polarization studies have been conducted by using a potentiostat (Voltalab PGZ 301 Voltammetry) both in potentiodynamic and potentiostatic modes. Quicksilver/quicksilversulfate (Hg/Hg₂SO₄, E=0,6151V vs. SHE) electrode (Monokrystaly RME 121) was used as reference electrode.

The chemistry, structure and morphology the oxide films obtained after anodic polarization in different electrolytes and their heat treated versions was characterized with micro Raman spectroscopy (Horiba Yvon HR800 UV) using He-Ne laser with

632.8 nm line as excitation source with a laser power of 3mW and Scanning Electron Microscope (Jeol JSM 5410). After the chemical and structural characterization steps, samples are subjected to heat treatment at 800 °C for 3 hours under atmospheric conditions to convert the complex oxide-hydroxide film to SnO₂. The structure of the tin oxyhydroxides were also determined with XRD using Cu K α radiation (Philips PW 3040) in as deposited and heat treated state.

Anodic polarization studies were conducted in various different electrolytes with several concentrations of sulfuric acid and dissolved tin, to optimize the conditions for the oxide layer growth. The samples were investigated in these solutions by using potentiodynamic and galvanodynamic polarization with a scan rate of 0,25 mV/sec. After the verification of lowering only the free acidity up to 30 g/l was not sufficient, tin sulfate was introduced to the solution to further lower the dissolution of metallic tin. Although higher dissolved tin ion concentration has helped limiting the dissolution over 30 g/l dissolved tin, dendrites started to build up on the cathode, which made these level not possible to use. Therefore, a different approach, as explained herebelow, was applied after observing the precipitation and oxidation at higher dissolved tin concentration, where colloidal particles started to form in the solution, speeding up the passivation and lowering the dissolution. Using this data, a new solution was prepared by the precipitation of tin as gelatinous colloidal Sn(OH)₄ particles by introducing H₂O₂. The addition of H₂O₂ was carried out until the detected dissolved tin content in solution was lowered to 0 g/l by using volumetric titration method.

The tin anode samples were polarized in this solution containing colloidal Sn(OH)₄ particles with at 650mV versus Hg/HgSO₄ for 40 minutes. The results from the time dependent anodic current investigations indicated the positive effect of the presence Sn(OH)₄ colloidal particles in the solution on the passivation behavior. The sample polarized in this solution passivated in 2.5 times shorter duration then as determined by the passive current decline after 10 minutes of polarization. The higher initial current density of this solution could be related to the existence of free sulfuric acid activated with the presence of excess hydrogen peroxide. However, even with a more aggressive initial solution, a more protective film generation promoted by the Sn(OH)₄ colloidal particles, soon created the sheltered environment for the oxide growth below them. After polarization of the tin electrode in this solution, a homogeneously covering, stable and thick oxide layer was formed. Surprisingly this layer was easily detached from the surface upon application of a low force at the metal-oxide interface or by pulling the oxide film with an adhesive tape.

The total thickness of this detached free standing layer was about 150 microns and consisted of two layers with different structures. Denser layer at the top (50 micron thick) was the layer facing the solution, below this a whisker grown layer (100 micron thick) was present. In the region adjacent to metallic tin, whisker growth was observed. By going deeper from this interface towards the freestanding layer, crystal growth with very well defined rectangular prism shape started to appear. The planar view of the top layer facing the solution was similar to the morphology of the film that was formed in high tin ion containing solutions. On the other hand whisker type growth was clearly observed at the planar view of the film adjacent to the metallic tin.

Raman investigations were conducted on both sides of the thick film detached from metallic tin for verifying their structure. The Raman spectra and XRD patterns of these structures coincided with complex tin hydroxides and tin oxy-hydroxy sulphate.

The formation of this multi layered structure could be explained as follows: The presence of the low permeability and denser film that occurred with the presence of colloidal tin hydroxide on the metallic tin surface did not substantially decrease the dissolution of tin as observed from the time dependent polarization results. However, lowering the permeability of this layer limited the transfer of the fresh electrolyte to the metal surface and the transport of the dissolved tin to the electrolyte. Thus metallic tin continued to dissolve leading to the formation of tin ion supersaturated zone between metallic tin and the low permeability layer. In this supersaturated zone, tin oxy-hydroxide sulfates are expected to crystallize in whisker form as already been indicated in previous studies. Consequently, the layered oxy hydroxide structure is formed consisting of a top semi permeable layer below which whisker growth has taken place.

As stated in literature, tin oxy hydroxides could easily be converted to SnO_2 by thermal dehydration process. Therefore, a subsequent heat treatment was applied to the samples at 800°C under normal atmosphere for 3 hours. Comparison of the Raman spectrum of thermal treated specimen with the reference pattern of rutile SnO_2 , revealed a perfect conversion indicated by the presence of three characteristic peaks located at 479 , 629 and 772 cm^{-1} that belong to Eg, A1g and B2g vibration modes for SnO_2 rutile structure.

Overall it was possible to demonstrated for the first time, the possibility of growing thick whisker like free standing SnO_2 film on metallic tin, by anodic polarization of tin in $\text{Sn}(\text{OH})_4$ containing acidic solutions. The results of the study revealed the possibility of growing complex tin oxy-hydroxides whisker like structures as thick films with anodic polarization of metallic tin in acidic sulfate electrolytes in the presence of gelatinous tin hydroxides. Tin hydroxides by taking part in the tin oxide film that was formed during anodic polarization, increased the film integrity and attachment ability to the metallic tin surface. Below this semipermeable layer, dissolution of tin continued, leading to the generation a tin cation supersaturated zone. As a result, crystallization of complex tin oxy-hydroxides in whisker form took place. These films were detached from the metallic tin substrate by the application of a mechanical force to the metal oxide layer interface. Upon heat treatment of this free standing detached layer at 800°C , it was converted to SnO_2 without losing its integrity.



1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde sanayinin dijitalleşmesi ile birlikte ortaya çıkan; proses kontrolü kullanılarak verimliliğin arttırılması ve daha güvenli şekilde üretimin minimum atık ile sürdürülebilirlik uygulaması, hemen her sanayi kolunda çok çeşitli kimyasal sensörler kullanımına yol açmıştır. Bu uygulamalarda kullanılan sensörlerin yapımında kullanılan p ve n tipi yarı iletkenlerin, hem geniş bant aralığına sahip olmaları, hem de kimyasal olarak stabil olmaları gerekmektedir. Ayrıca sensörün kullanım ömrünün uzun ve kabiliyetinin yüksek olabilmesi için de, yüzey alanının yüksek olması da azami öneme sahiptir. Kalay oksitler, yüksek kimyasal dayanımları ve geniş bant aralıklarından dolayı en ideal malzemeler arasında yer almaktadır. Ayrıca, yüksek yüzey alanına sahip filmleri, sadece kimyasal sensörler değil, aynı zamanda süper kapasitörler ve lityum iyon piller gibi çeşitli uygulamalar için çekici bir malzeme haline gelmektedir [1-3].

Dolayısı ile son yıllardaki çalışmalar, geniş yüzey alanına sahip kalay oksit üretim olanaklarının geliştirilmesi üzerinedir. Bu tip filmlerin üretiminde, (SnO_x) fiziksel buhar biriktirme [4], buhar taşıma [5], hidrotermal [7] gibi metotlar kullanılmaktadır.

Seri üretim yapılmaya uygun olması, göreceli olarak basit ve işletme maliyeti düşük olan elektro kimyasal üretim süreçleri, bahsi geçen komplike metotlara nazaran bir çok sektörde tercih edilmektedir. Ayrıca normal atmosfer şartlarında yürütülebilir olmaları, yine elektrokimyasal yöntemlerin en önemli avantajları arasında sayılabilir. Dolayısı ile elektrokimyasal üretim yöntemleri hâlihazırda kullanılan yöntemlere iyi bir alternatif olabilir. Ancak hâlihazırda kalayın elektrokimyasal oksidasyonuna dayalı olarak SnO_x oluşturmaya yönelik, geliştirilmiş ve uygulanan bir yöntem yoktur. Kalayın ileriki bölümlerde tanıtılacak olan karmaşık çözünme mekanizması, kalın sürekli bir tabaka halinde büyümesini engelleyen önemli bir kinetik faktördür [8].

$\text{Sn} - \text{H}_2\text{O}$ Pourbaix [9] diyagramına göre asidik bölgenin dışında geniş bir pH (nötralden asidiğe kadar uzanan) aralığındaki çözeltilerde kalayın yüzeyinde oluşan korozyon ürünleri katıdır. Sn 'ın bu tür ortamlarda anodik oksidasyonu ile oluşan filmler, koruyuculukları yüksek olduğu için altlarındaki metali pasifleştirirler ve

yüzeylerde yoğun ama çok ince film oluşurlar. Asidik çözeltilerde ise termodinamik hesaplara göre metalik kalayın anodik polarizasyonu sırasında, çözeltinin kalay iyon içeriğine ve potansiyele bağlı olarak çözünmeyen Sn^{+4} oksitleri veya hidroksitlerin üretilmesi mümkündür. Asidik çözeltilerde, kalayın yüzeyinde farklı amaçlarda kullanılmaya yönelik SnO_x yapılarını oluşturmaya yönelik çalışma sayısı oldukça sınırlıdır. Özetle termodinamik verilere göre asidik çözeltilerde, ortamın kalay iyon içeriği, pH değeri, sıcaklığı ve elektrot potansiyeline bağlı olarak katı SnO_x bileşiklerini üretmek mümkündür. Daha önce yapılan, kalayın asit çözeltilerde çözünme davranışının incelendiği çalışmaların sonuçlarına göre, metalik kalayın çözünmesinin SnO_x bileşikleri üzerinden gerçekleştiği bildirilmektedir. Anodik polarizasyon sonucu, önce iki değerli kalay çözünür oksitler (SnO) oluşmakta ve bu bileşikler çözünme sırasında yüzeyde meydana gelen yerel pH artışına bağlı olarak Sn(OH)_x yapısında sınırlı çözünürlüğe sahip bileşiklere dönüşmektedir. Kalay üzerinde asıl çözünmeyen bileşikler 4 değerlikli kalay ürünleridir. Bu filmlerin yüzeyde oluşması ile kalayın çözünmesinin yavaşladığı, ancak gözenekli yapısı sebebi ile bu pasifleşmeye benzer sürecin, çözünmeyi tamamen durduramadığı gözlenmiştir [11-12]. Sonuç olarak bu güne kadar yapılan çalışmalarda kalayın asidik ortamda yüzeyinde 4 değerlikli çözünmeyen kalay oksitlerin oluşturulabilmesine karşın, bunların yüzeyde sürekli bir film olarak tutulmasını sağlayacak ve SnO_2 esaslı katmanları oluşturabilecek bir yöntemin olmadığı belirlenmiştir.

Tez kapsamında kalay oksitlerin metalik kalayın asidik çözeltiler içerisinde anodik olarak oksitlenmesi yolu ile kalın ve geniş yüzey alanlı SnO_x yapıların üretilmesi amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik olarak strateji geliştirerek hipotez ortaya koymak için, öncelikle metalik kalayın sülfürik asit içerisindeki anodik davranışı, potansiyel çözeltinin kalay içeriği ve sıcaklık ana parametreler olmak üzere incelenmiştir. İncelemelerde doğrusal polarizasyon ölçümlerinden yararlanılmıştır. Yüzeylerde oluşan katı çözünme ürünlerinin incelenmesinde taramalı elektron mikroskobu (SEM/SEI), X-ışınları difraktometresi (XRD) ve Raman spektroskopisi kullanılmıştır. Sonuçlar termodinamik, kinetik ve oluşan kalay oksitlerin morfolojileri açılarından incelenmiştir. Elde edilen veriler kullanılarak, geniş yüzey alanlı, kendini taşıyabilen kalay oksit yapıların asidik çözeltilerde oluşturulabilmesi için farklı hipotezler ortaya konulmuştur ve buna yönelik deney planlamaları yapılmıştır. Hipotezlerden bir tanesi, çözelti içerisindeki kalay miktarını arttırarak kalayın çözünmesini yavaşlatarak,

üzerinde oluşan SnO_x filmini yüzeyde kararlı tutabilmektir. Diğer hipotez ise, bu kez yüzeyde oluşan oksidin geçirgenliğinin azaltılması yolu ile kalayın yüzeyinde kalın kalıcı oksitler oluşturabilmektir.

Bu çalışmanın sonucunda, asidik çözelti içerisinde kalay hidroksit varlığı ile visker tipi büyüme arasındaki ilişki ortaya konmuştur. Kalay hidroksitlerin anodik oksit filmlerin bütünlüğü ve geçirgenliği üzerindeki rolüne dayalı bir mekanizma, farklı çözeltilerde elde edilen sonuçlara dayanarak modelleme verileri ışığında önerilmiş ve sağlaması, çalışma bütünlüğü içerisinde gerçekleştirilmiştir. Kompleks kalay oksid-hidroksitlerin visker halinde kristalleşmesini sağlamak için, kalay yüzeyinde oluşan yarı geçirgen kararlı anodik oksit film ve bu tabaka altında oluşan aşırı doygun ortam oluşturulmuştur. Bu yapışık ve yarı geçirgen filmin altında, metal / oksit ara yüzeyinde karmaşık kalay oksid-hidroksitlerin visker tipinde büyümesini mümkün kılan aşırı doygun bir bölge oluşturulmuştur. +2 değerlikteki kalayın hidrojen peroksit kullanılarak oksitlendirilmesi yöntemiyle, koloidal +4 değerlikli kalay hidroksit çözeltisi elde edilmiştir. Yüzeyden kolayca ayrılabilen, 100-150 mikron kalınlığındaki filmler, bu yöntem kullanılarak oluşturulabilmiştir. Bu filmler uygun ısı işlem ile kristalin SnO_2 'ye dönüştürülebilme kabiliyetine sahiptir ve denemeler ile tamamen kristalin SnO_2 'ye dönüştürülmesi ile çalışma sonlandırılmıştır.

1.1 Literatür Taraması

1.1.1 Metalik kalay hakkında genel bilgiler

Kalay(Sn) metali IVA grubunda yer alan $5s^2p^2$ konfigürasyonuna sahip bir elementtir. Atom numarası 50, atom ağırlığı 118,710 g/mol olan kalay, aynı grupta yer alan diğer elementler gibi (C, Si, Ge, Pb vb.) genellikle saf olarak kullanılmaktadır [13, 14].

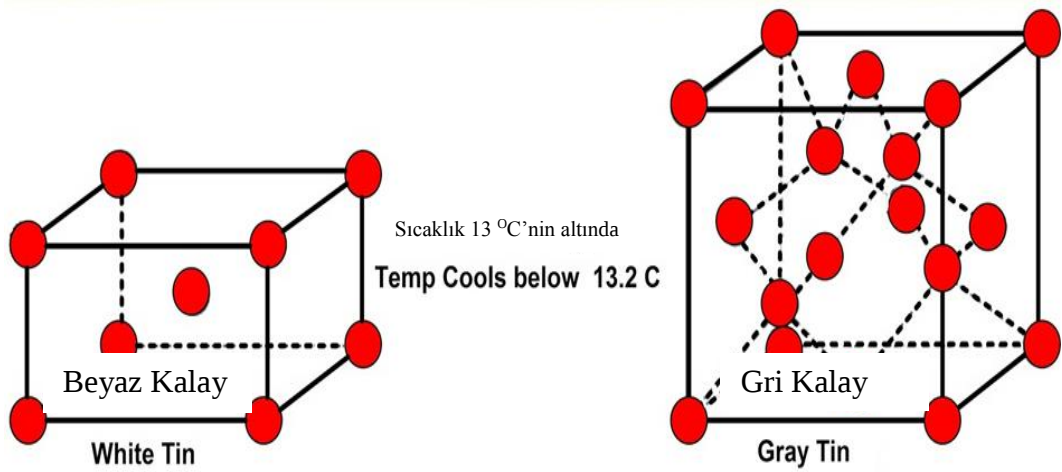
Kalay $231,85^\circ \text{C}$ gibi düşük bir ergime noktasına sahipken, kaynama noktası farklı çalışmalarda 2260°C , 2270°C ve 2687°C olarak belirtilmektedir. Ergime noktası (E.N.) ve kaynama noktası (K.N.) arasındaki büyük fark, buharlaşma kaybı olmadan kolayca alaşımlanabilmesini sağlamaktadır. Kalayın çeşitli özellikleri Tablo 1'de verilmektedir [14].

Kalay, allotropik dönüşüm gösteren bir metaldir ve üç tane allotropu vardır. $+13^\circ \text{C}$ 'nin altında kararlı olan $\alpha\text{-Sn}$ (gri kalay)'ın yoğunluğu $5,765 \text{ g/cm}^3$ 'tür [15]. Yüzey merkezli kübik kafes yapısına sahip olan gri kalay (kafes parametresi $0,6942\text{nm}$),

0,08V bant açıklığına sahip bir yarı iletkenidir. Kalayın ikinci allotropik formu ise 13-161° C sıcaklıkları arasında kararlı olan β -Sn'dir. Tetragonel kafes yapısına sahip olan β -Sn'in yoğunluğu 7,2984 g/cm³'tür. β kalayın yeniden α -kalay'a dönüşümü 13° C'ta gerçekleşen oldukça yavaş bir prosestir. 161° C'tan yüksek sıcaklıklarda ise, β kalay ile aynı yoğunlukta, ancak rhombik kristal yapıya sahip γ kalay oluşmaktadır. Kalayın allotropik dönüşümlerinin şematize edilişi Şekil 1.1'de verilmektedir [13, 15, 16].

Çizelge 1.1 : Kalayın kimyasal ve fiziksel özellikleri [14].

Kimyasal Özellikler		Değer
Termal nötron kesit alanı	0.65	barns/atom
Elektrod Potansiyeli	-0,14	V
İyonik Çap	0.710	Å
Elektro Negativite	1,96	-
X-ray Absorpsiyon Kenarı	0.42468	Å
Fiziksel Özellikler		Değer
Yoğunluk	5.765	g/cm ³
Erime Noktası	231.96	°C
Kaynama Noktası	2602	°C
Mekanik Özellikler		Değer
Çekme Mukavemeti	220	MPa
Elastisite Modülü	41,6	GPa
Kayma Modülü	15,60	GPa
Sertlik, Brinell	2,30	-
Termal Özellikler		
Termal Genleşme Kat.Sa.	5,40	µm/m°C
Isıl İletkenlik	63,2	W/mK



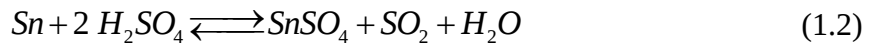
Şekil 1.1 : Kalayın allotropik dönüşümünün şematik gösterimi.

1.1.2 Kalayın elektrokimyasal özellikleri

Kalay +2 ve +4 olmak üzere iki farklı yükseltgenme basamağına sahiptir. +2 yükseltgenmiş kalay, bazıktır ve metalik özellik göstermektedir. +4 yükseltilmiş kalay ise amfoterdir ve bazik çözeltilerde asidik, asidik çözeltilerde ise bazik karakter göstermektedir [15, 17].

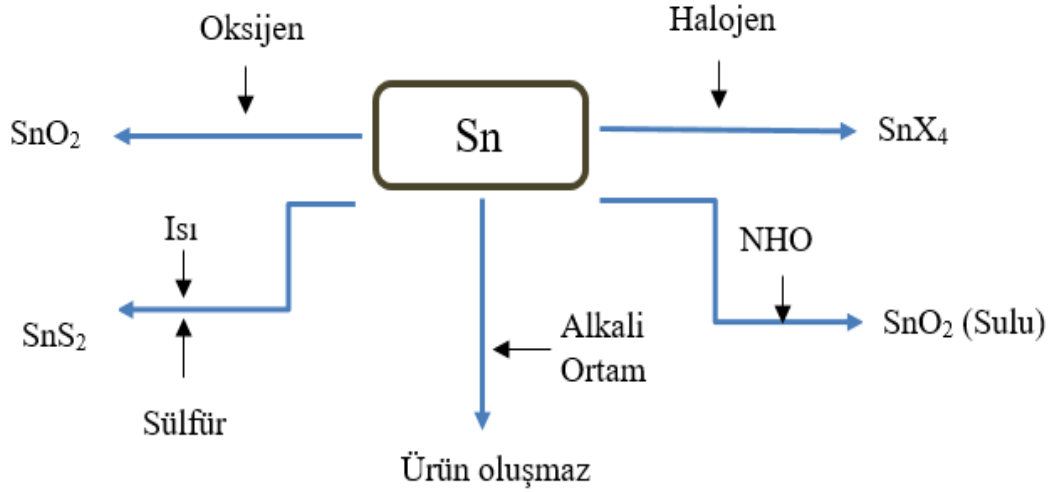
Kalay, derişik asit çözeltisi ve sıcak potasyum hidroksit içerisinde çözünmektedir. Asidik çözeltiler içerisinde kalay +2 değerlikli olarak çözünürken, bazik çözeltilerde hidroliz etkisiyle genellikle $\text{Sn}(\text{OH})_4$ yapısını oluşturmaktadır [14, 18].

Kalay, yüksek bir hidrojen fazla voltajına sahiptir, bu nedenle soğuk asitlerle reaksiyon vermeyen kalay, ısıtılma sonucu aktivitenin arttırılması ile sıcak asitlerle reaksiyon vermektedir. Denklem 1.1 ve 1.2'de kalayın sıcak asitlerle verdiği reaksiyonlara örnekler verilmektedir [14].



Kalayın halojenürlenmesi genellikle, ısıtılmış metalin üzerinden halojenin geçirilmesi ile gerçekleştirilir. Kalayın, tetraflorür, tetrabromür ve tetraiyodür bileşikler katı iken, kalay tetraklorür bileşiği sıvı haldedir [14, 15].

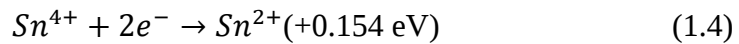
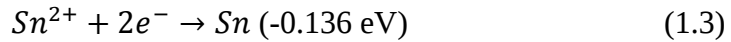
Kalayın verdiği reaksiyonların şematize edilişi Şekil 1.2'de verilmektedir [10].



Şekil 1.2 : Farklı pH ve reaktanların bulunduğu ortamlarda kalayın oluşturduğu kimyasal reaksiyonların ve ürünlerin şematik gösterimi [10].

1.2 Sulu Çözeltiler İçerisinde Kalayın Elektrokimyasal Reaksiyonları

Kalay, birden fazla değerliğe ve yüksek hidrojen fazla voltajına sahip bir metal olması nedeniyle elektrokimyasal açıdan oldukça geniş bir araştırma alanı oluşturmaktadır. Kalayın +2 ve +4 olmak üzere iki oksidasyon basamağı bulunmaktadır. +2 değerlikli kalay her ne kadar termodinamik açıdan daha kararlı olsa da, +4 değerlikli kalaya oldukça çabuk şekilde oksitlenebilmektedir [8, 19]. Kalay yüzeyinde anodik çözünme sırasında artan kalay iyon içerikleri ve pH artışı nedenleri ile yüzeyde oluşan oksit tabakaları nedeni ile kalayın anodik reaksiyon kinetiğini açıklamak oldukça güçleşmektedir. Bu özelliklere ilişkin kapsamlı değerlendirmeler tezin ilerleyen bölümlerinde verilecektir. EMF serisinde kalayın redüksiyon potansiyeli, Denklem 1.3 ve 1.4'te gösterilmektedir [14, 20].

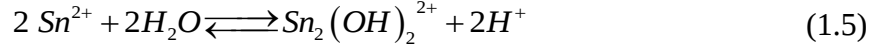


Ancak, kalayın sahip olduğu yüksek hidrojen fazla voltajı, bu metalin genel manada reaktifliğinin azalmasına neden olmaktadır.

Sulu çözeltilerde kalay (+)2 ve (+)4 iyonları halinde bulunmaktadır. Bazı çalışmalarda (+)1 ve (+)3 değerliğinde kalay iyonlarına rastlandığı da rapor edilmiştir [5, 21, 22].

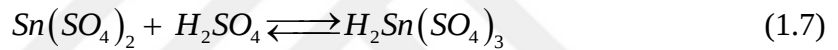
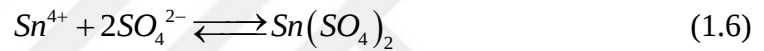
1.2.1 Farklı anyonlar içeren sulu çözeltilerde kalay iyonlarının çözünürlükleri

Sn^{2+} iyonu sulu çözeltilerde oldukça sınırlı oranda, Denklem 1.5'te sunulan şekli ile çözünmektedir [22, 23].



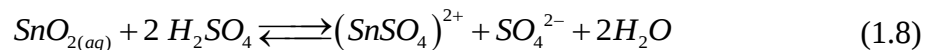
İlk reaksiyon için çeşitli çözeltiler içerisinde denge sabiti hesaplandığında araştırmacıların ulaştığı değerler, SnCl_2 tuzunun 0.5 M KCl içerisinde çözünme denge sabiti $5,8 \times 10^{-4}$, su içerisindeki $8,3 \times 10^{-3}$; SnBr tuzunun 0.5M KBr içerisindeki çözünürlüğü $5,8 \times 10^{-4}$, su içindeki çözünürlüğü ise $8,3 \times 10^{-3}$ olarak belirlenmiştir [24].

Brubaker, sülfürik asit içeren çözeltiler içerisinde kalay dengesini incelediği çalışmasında, sülfürik asit konsantrasyonuna bağlı olarak aşağıdaki reaksiyonların gerçekleştiğini tespit etmiştir [25];



Orta dereceli sülfürik asit konsantrasyonundaki çözeltilerde reaksiyon Sn^{4+} üzerinden ilerlerken, daha derişik çözeltilerde $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ varlığı önem kazanmaktadır [25, 26].

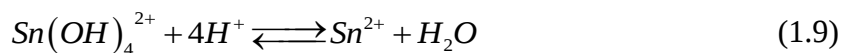
Kalayın trisülfat kompleksi sadece oldukça derişik çözeltilerde görölmektedir. Brubaker, sülfürik asit içerisinde Sn^{4+} yapılarının hidrolizini incelemiş ve denklem 1.8'de sunulan reaksiyonun gerçekleştiğini ortaya koymuştur [26].



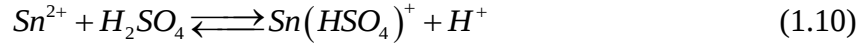
Denklem 1.9'da gerçekleşen reaksiyonun 30°C 'ta denge sabiti 5×10^{-2} , 18°C 'ta ise denge sabiti $2,8 \times 10^{-2}$ olarak belirlenmiştir [23].

Ita ve Abe [27], $\text{Sn}(\text{II})$ iyonlarının asit çözeltileri içerisinde, asit konsantrasyonuna bağlı olarak birden çok formda bulunabileceğini ortaya koymuşlardır.

0.5M'dan az asit içeren çözeltiler içerisinde,



0.5M'dan çok asit içeren çözeltiler içerisinde,



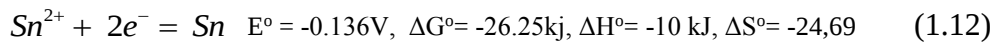
reaksiyonları gerçekleşmektedir.

Şekil 1.3’de literatürden toparlanan kalay denge sabitleri sunulmuştur [21].

Reaksiyon	K
$3Sn^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons Sn_3(OH)_4^{2+} + 4H^+$	1.69×10^{-7a}
$Sn^{2+} + H_2O \rightleftharpoons SnOH^+ + H^+$	1.26×10^{-4a}
$2Sn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Sn_2(OH)_2^{2+} + 2H^+$	3.98×10^{-5a}
$Sn^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons SnCl^+$	14^a
$Sn^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons SnCl_2$	50^a
$Sn^{2+} + 3Cl^- \rightleftharpoons SnCl_3^-$	48^a
$Sn^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons SnCl_4^{2-}$	10^a
$Sn^{2+} + Br^- \rightleftharpoons SnBr^+$	5.38^a
$Sn^{2+} + 2Br^- \rightleftharpoons SnBr_2$	13.9^a
$Sn^{2+} + 3Br^- \rightleftharpoons SnBr_3^-$	22.1^a
$Sn^{2+} + F^- \rightleftharpoons SnF^+$	1.1×10^{4b}
$Sn^{2+} + 2F^- \rightleftharpoons SnF_2$	5.9×10^6b
$Sn^{2+} + 3F^- \rightleftharpoons SnF_3^-$	2.8×10^9b
$SnCl_2 + 2Cl^- \rightleftharpoons SnCl_4^{2-}$	2.16×10^{12a}
$SnCl_4 + 2Cl^- \rightleftharpoons SnCl_6^{2-}$	6.15×10^5a
$Sn^{2+} + 2SO_4^{2-} \rightleftharpoons Sn(SO_4)_2$	1.4×10^{-2a}
$Sn_{sada} + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons (SnSO_4)^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$	5×10^{4c}

Şekil 1.3 : Kalaya ait denge sabiti değerleri (25°C).

Latimer Sn^{2+} / Sn çifti için geçerli termodinamik verileri şu şekilde vermektedir [28];



Vasilev [29] $Sn(II)$ iyonlarının sulu çözelti içindeki davranışını incelemek amacıyla bir seri potansiyostatik çalışma yapmıştır. Sn ve $Sn(Hg)$ elektrotların $HClO_4$ sulu çözeltisi içinde $15^\circ C$, $25^\circ C$ ve $35^\circ C$ sıcaklıklarındaki, oluşum enerjileri, entalpileri ve entropileri sırası ile, $27,87 \pm 0.084 kJ$, $12,84 \pm 2.93 kJ$ ve $-27,61 \pm 9.62 kJ$ olarak tespit etmiştir.

Huey ve Tartar [30] yaptıkları çalışmalarda, Sn^{+4} / Sn^{+2} çiftinin denge potansiyelini $0.154V$ olarak ölçmüşlerdir. Ancak Latimer, reaksiyon sırasında meydana gelen hidroliz ve aktivasyon katsayıları hakkında yeterli bilgiye sahip olunmamasının, bu hesabı güçleştirdiğini iddia etmektedir.

Tablo 1.2’de elektrot potansiyelleri ve diğer termodinamik değerler verilmiştir [30].

Çizelge 1.2 : Kalayın standart hidrojen elektroduna göre referans potansiyelleri [30].

<i>Elektrot</i>	E^o	$(\partial E^o / \partial T)_{th} (VK^{-1})$	$(\partial E^o / \partial T)_{isoth} (VK^{-1})$
$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	-0.136	-2.82×10^{-4}	$+5.89 \times 10^{-4}$
$Sn^{2+} + 2e^- = Sn(Hg)$	-0.1396	-	-
$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	+0.154	-	-

1.2.2 Farklı elektrolitler içerisinde kalayın ve kalay iyonlarının davranışı

1.2.2.1 Perkloratlı elektrolitler

Khalaffa ve çalışma arkadaşları, elektrolitik kalay anotların çözünme davranışını, 0.1 M HClO₄ çözeltisi içinde galvanostatik ölçüm yaparak incelemişlerdir. Çözünme hızının $2,5 \times 10^{-2}$ ve $3,6 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ aralığında değiştiği ve taşınım katsayısının 0,52 olduğu belirlenmiştir [31].

1.2.2.2 Klorürlü elektrolitler

Kalayın asidik çözeltiler içindeki anodik pasifleşmesi ilk defa Steinherz ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır [32]. Steinherz ve çalışma arkadaşları HCl, HBr, H₂SO₄ ve H₂SiF₆ gibi elektrolitler içinde kalayın anodik olarak pasifleşirken, HIO₃, HNO₃, HClO₄ vb. elektrolitler içerisinde pasifleşmediğini gözlemlemiştir. Krithrov ve Shalatana [33], Steinherz’in bulgularına paralel veriler elde etmiş ve sıcaklık artışının pasifleşmeyi engellediğini gözlemlemiştir.

Kostyukova ve çalışma arkadaşları [34] klorür elektrolitler içindeki Sn²⁺/ Sn indirgenme prosesini hem potensiyostatik, hem de galvanostatik yöntemlerle ortaya koymuştur. 2M HCl (20° C) ve 01M çözünmüş Sn(II) içeren çözelti içerisinde gerçekleşen indirgenmenin i_o ’nu 0.1485 ve 0.1445 A/cm² olarak belirlemiştir. Ayrıca bu çalışmada, elektrolit içerisinde bulunan klorür ve kalay iyonlarının reaksiyon hızı üzerinde etkili olduğu ortaya konulmuştur.

Johnson ve Lui, asidik klorür çözeltileri içerisinde kalayın anodik davranışını incelemiştir [35]. Çözünmenin, elektrolit çeşidine ve akım yoğunluğuna bağlı bir fonksiyon olduğunu, çözünmüş iyonların valans değerlerinin 0,4 ile 2,4 arasında

değişmekte olduğunu, kalayın bu tip çözeltiler içindeki oksidasyonu basamaklı olarak, önce klorür bileşiğinin oluşması, ardından da oksitlenmesi şeklinde ilerlediğini tespit etmişlerdir.

Kadish, 6M HCl içerisinde gerçekleştirdiği voltametrik ölçümleri sonucu, $\text{Sn}(+4)$ iyonlarının $\text{Sn}(+2)$ 'e indirgenmesinin geri dönüşümsüz olduğunu tespit etmiştir. İndirgenme potansiyeli, çözelti içerisinde çözünen $\text{Sn}(+2)$ ve $\text{Sn}(+4)$ iyon konsantrasyonunun her ikisine de bağlı olarak gerçekleşmektedir [36].

1.2.2.3 Alkalın elektrolitler

Goldschmidt ve Ekardt, ayrıca Foster ve Dolch [13, 14], alkali çözeltiler içinde kalayın pasifleşmesi konusunu çalışmışlardır. Aktif kalay, çözünmüş kalay konsantrasyonu belirli bir seviyeye ulaşana kadari değerlikli iyon olarak çözünmektedir. Ulaşılan bu kritik konsantrasyondan sonra elektrot potansiyelindeki ani değişim sonucu, oksijen açığa çıkmasına bağlı olarak kalay, $\text{Sn}(+4)$ yapısına oksitlenmektedir.

Sodyum hidroksit içinde, kalay yüzeyinde oluşan anodik film Gabe ve Bianchi tarafından incelenmiştir [37, 38]. Film yapısının alkali konsantrasyonuna, sıcaklığa ve akıma bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir. Kalayın, $\text{Sn}(+4)$ içeren elektrolit içerisindeki çözünmesi sırasında, Serbest NaOH miktarının limit akım değerini yükselttiği gözlenmiştir. Yüzeyde oluşan koruyucu pasif tabaka, kalay hidroksit ve kalay oksit yapılarının karışımından oluşmaktadır [39].

Davies ve Shah, kalayın sodyum borat, sodyum karbonat ve potasyum kromat içeren elektrolitler içerisindeki anodik davranışını incelemişlerdir [40]. Boraks çözeltisi içerisinde, verilen akımın yarısı kalayın çözünmesine harcanırken, yarısının da oksit oluşumuna harcandığı gözlenmiştir. Karbonatlı çözeltilerde yapılan incelemelerde boratlı sistemlere göre daha yüksek akım değerleri kaydedilmiştir.

Pugh ve çalışma arkadaşları [41], anodik pasifleşme davranışının mekanizmasını çözmek amacıyla potansiyostatik ölçümler yapmıştır. Yapılan deneyler sonucunda, pasifleşmenin iki aşamada gerçekleştiği görülmüştür. İlk aşamada oluşan film SnO-Sn(OH)_2 yapısındayken, ikinci aşamada bu film Sn(OH)_4 formuna oksitlenmektedir. NaOH içerisinde kalayın anodik çözünmesi sırasında elde edilen galvanostatik potansiyel- zaman eğrilerinin 3 ana bölgeye ayrılabilirdiği görülmüştür. Birinci bölge lineer potansiyel artışı, ikinci aşama orta bölge yükselmesi ve son bölge de potansiyelin sabitlenmesi şeklinde görülmektedir. Bu bölgelerde gerçekleşen

reaksiyonlar sırasıyla, çift tabakanın yüklenmesi, Sn(+2) ve Sn(+4) oksit ve hidroksitlerin oluşumu ve oksijenin açığa çıkması şeklinde açıklanmaktadır. Yüzeyde oluşan filmin gözenek yoğunluğu, elektrolit konsantrasyonuna bağlıdır [42].

1.2.2.4 Fosfatlı elektrolitler

Kalayın fosforik asit içerisinde anodik davranışı Raghep ve Kamel tarafından incelenmiştir [43]. Fosforik asit içerisinde anodik olarak polarize edilen kalay yüzeyinde, gözenekli bir SnO₂ filmi oluşmaktadır. Pasifleşmenin 20 ile 60° C arasında sıcaklıktan bağımsız olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir. Elektrolit içerisinde bulunan fosforik asit konsantrasyonu arttıkça pasifleşme hızlanmakta, ancak yüzeyde oluşan pasif tabakanın da gözenekliliği artmaktadır. Gözenek aşırı artışı sonucu tabaka tam bir koruyuculuk özelliği sergileyerek çözünmeyi engelleyememektedir.

1.2.3 Sülfatlı elektrolitler

Steinherz [44], Machu ve çalışma arkadaşları [45] yaptıkları çalışmalarda ayrı ayrı, kalayın sülfürik asit içerisinde, anodik oksidasyon sonucunda korozyon hızının yavaşladığını göstermişlerdir. Kalayın bu tip elektrolitler içerisindeki pasifleşmesi iki aşamada gerçekleşmektedir.

- 1) Sn(+2) oluşumu
- 2) Sn(+2)- Sn(+4) oluşumu ve kalay iyonlarının oksijen ile reaksiyona girmesi

Yüzeyde oluşan oksit tabakası daha fazla metalin çözünmesini engellemektedir.

Quintin ve Hogymas [46] yaptıkları polarizasyon deneylerinde anodik Tafel eğiminin 28mV/dec olduğunu tespit etmişlerdir. Piontelli [47] Sn⁺²/ Sn çifti arasında akım yoğunluğunu 5mA/cm² olarak ölçmüşken, Meibuhr ve çalışma arkadaşları [48] akım yoğunluğunu 100mA/ cm⁻² olarak ölçmüştür.

Tunold ve Broli, asidik sülfat çözeltisi içinde yaptıkları “kararlı durum” ölçümlerinde çözünme hızının denklem 1.13’de sunulan reaksiyon tarafından belirlendiğini belirtmişlerdir [49].



Sn(+4) değerlikteki kalayın (+2) değerliğe indirgenmesi Gordon ve Brubaker tarafından incelenmiştir [50]. Sülfürik asit içerisinde 20-50° C sıcaklıklarda

gerçekleştirilen deneyler, reaksiyon hızının hem Sn^{+4} hem de Sn^{+2} konsantrasyonlarına bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Elektrolit içerisinde bulunan H^+ konsantrasyonunun artması reaksiyonu hızını düşürürken, SO_4^{2-} iyon varlığı reaksiyonu hızlandırmaktadır.

1.2.4 Metalik kalayın korozyonu

Shatolov [51], kalayın H^+ , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ba^+ , halojenür, nitrat, sülfat ve NaOH içeren çözeltiler içerisindeki korozyonunu açıklamak amacıyla bir seri polarizasyon deneyi gerçekleştirmiştir. Ölçümler, çözelti konsantrasyonu 0.001M ve 4M arasında değişirken, çeşitli süreler için tekrarlanmıştır. Sonuçlar ölçülen potansiyeldeki değişimin, anot polarizasyonuna, oksit filmdeki anyonların absorpsiyonuna ve kompleks iyon oluşuma bağlı olduğunu göstermektedir.

Tourky ve çalışma arkadaşları [52] galvanostatik ölçümleri kullanarak, elektrot potansiyellerinden hareketle kalayın çeşitli çözeltiler içerisindeki elektrokimyasal davranışını incelemiştir. Çözelti pH'sı 2.5'dan küçükken, oksijen içermeyen çözeltilerde korozyon potansiyelinin katodik kontrollü olduğu belirlenmiştir. pH 5-11 aralığında ise $\text{Sn}/\text{Sn}(\text{OH})_2$ çifti arasındaki potansiyel farkının, reaksiyon hızını belirleyen temel parametre olduğunu ileri sürmüşlerdir. Elektrolit içerisinde Br^- , I^- gibi halojenlerin varlığı kompleks oluşumunu teşvik ettiği için, korozyonun hızlanmasına neden olmaktadır.

Straumains ve Dutta [53], HCl, H_2SO_4 , HClO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , HF çözeltileri içinde harici bir akım uygulanmadığı zaman kalayın sadece $\text{Sn}(\text{II})$ iyonları oluşturarak çözündüğünü belirtmiştir.

Kalay plakaların nitrat içeren elektrolitler içindeki korozyonu Britz ve Luft [54] tarafından araştırılmıştır. NO_2^- varlığında kalayın korozyonu hızlandığı ortaya konmuştur.

Hoar, nötral pH civarındaki çözeltilerde kalayın korozyonunu incelediği çalışmasında, Cl iyonu konsantrasyonunun artması (çözeltinin doymuşlaşmasının), kalay yüzeyinde oluşan koruyucu tabakayı bozarak korozyonun ilerlemesine neden olduğunu ortaya koymuştur.

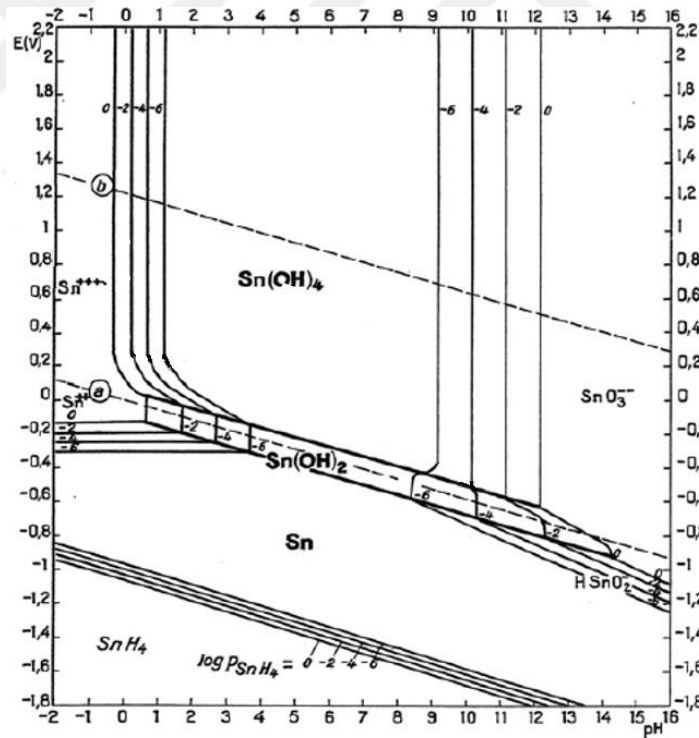
Assaf, NaCl içeren çözeltiler içerisinde kalay yüzeyinde oluşan koruyucu tabakanın SnCl_2 , Na_2SO_4 içerisinde oluşan tabakanın ise SnO_2 içerdiğini rapor etmiştir [55].

Bambara ve çalışma arkadaşları, potansiyostatik ölçümler ile, kalayın organik asitler içindeki korozyon kinetiğini ortaya koymuştur [56].

1.2.5 Kalayın anodik davranışı üzerinde sıcaklık, kalay iyon ve serbest asit konsantrasyonunun etkisinin termodinamik olarak incelemesi

Yapılan literatür incelemelerinde, kalayın anodik çözünmesi üzerinde sıcaklığın ve serbest asit konsantrasyonunun kuvvetli etkilerinin olduğu görülmektedir. Ancak bu etkilerin hangi sebeplerden oluştuğunu anlamaya katkıda bulunacak öncelikli bilgiler termodinamik hesaplamalar ile elde edilebilir.

Bu bölümde, Pourbaix diyagramı kullanılarak, bahsi geçen parametrelerin sistem üzerine, yani elektrot potansiyelleri üzerinde olan etkileri ortaya konulacaktır. Bu verileri daha sonra yapılacak kinetik çalışmalar için temel oluşturması hedeflenmiştir. Bilindiği üzere, pH değerine bağlı olarak metallerin yüzeyinde oluşan bileşik ve iyonların kararlılık alanları Pourbaix diyagramları ile gösterilmektedir [9, 22].



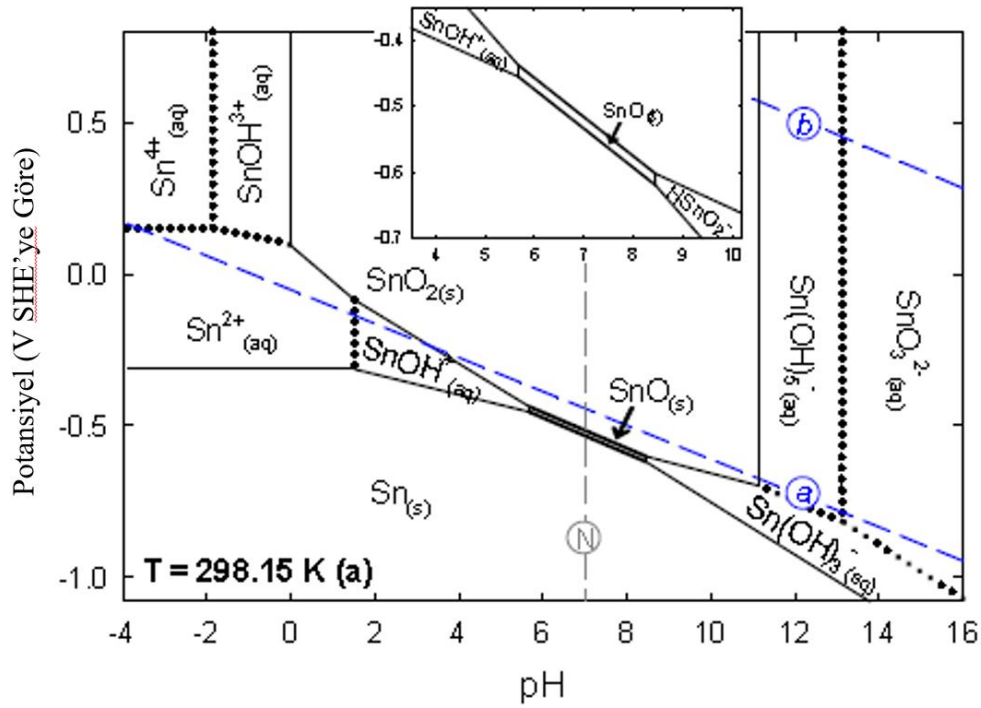
Şekil 1.4 : 25°C sıcaklık için hazırlanmış Sn-H₂O Pourbaix diyagramı [9].

Şekil 1.4'te verilen Sn-H₂O diagramı incelendiğinde düşük pH bölgelerinde artan kalay iyon konsantrasyonu ile kalayın iki değerlikli olduğu bölgenin alanı ufalmaktadır. Kalay konsantrasyonun 1 mol olduğunda ise kalayın denge potansiyelini hemen üzerinde, neredeyse hemen +4 değerlikli hale dönüştüğü gözlemlenmektedir.

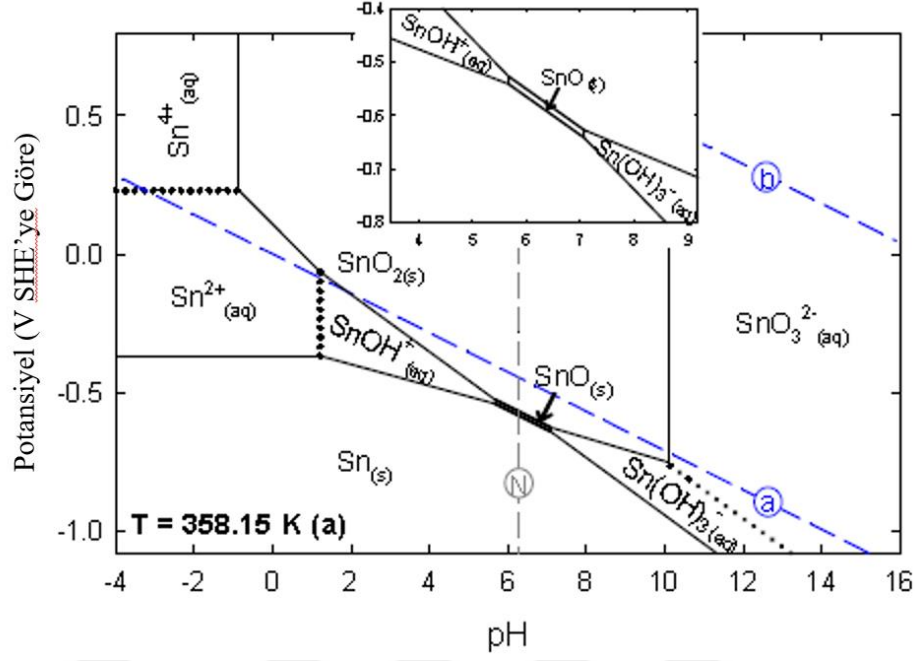
Kalay konsantrasyonunun artması ayrıca asidik ortamda çözünmeyen $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 'nin ve $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 'e dönüştüğü bölgeyi de genişletmektedir. Diyagram incelendiğinde kalay konsantrasyonun, kalay üzerinde bir film oluşmasının mümkün olacağı şartlar üzerinde son derece etkin olduğu ve ortamda yüksek konsantrasyonda kalay olması halinde çözünmeyen bileşiklerin kolaylıkla oluşabileceğini ortaya koymaktadır.

Asidik ortamlarda çözünmeyen bileşiklerin kararlılık alanlarını etkileyen bir diğer parametre sıcaklıktır. Aşağıda 3 farklı sıcaklık için FactSage programı kullanılarak elde edilen Pourbaix diyagramları verilmiştir (Şekil 1.5 ve 1.6).

Sıcaklığın kalayın çözünmesi üzerinde etkisinin termodinamik olarak incelenmesi için Olga Palazhchenko [57] tarafından hazırlanan doktora tezinde FactSage kullanılarak Pourbaix diyagramları oluşturulmuştur ve Şekil 1.5 298°K de Şekil 1.6 ise 358°K sıcaklık şartlarındadır.



Şekil 1.5 : 298.15°K'de Kalay için FactSage programı ile çizdirilmiş Pourbaix Diyagramı [57].



Şekil 1.6 : 358.15°K’de Kalay için FactSage programı ile çizdirilmiş Pourbaix Diyagramı [57].

Bu grafiklerin karşılaştırılması sonucu, sıcaklığın yükselmesi ile Sn^{+2} iyonlarının kararlı olduğu bölgenin büyüdüğü gözlemlenmektedir. 358°K ve üzeri sıcaklıklarda SnOH ve SnO bölgeleri alan olarak büyümeye başlamaktadır.

Elde edilen veriler incelendiğinde metalik kalayın çözünmesinin yavaşlaması ve yüzeyde koruyucu bir film oluşması için yüksek pH değerleri ve çözünmüş kalay iyonu varlığının etkin olduğu belirlenmiştir. Literatür incelemelerinde yüksek pH değerlerinde pasifleşmenin hızlı bir şekilde olması sebebi ile yüzeyde kalın film büyümesinin gerçekleşmediği bildirilmiştir. Bu durum asidik ortamlarda deneylerin yürütülmesi gereğini doğurmuştur. Düşük pH koşullarında ise çözelti içerisinde kalay iyonu varlığının en etkin parametre olduğu Pourbaix diyagramı incelendiğinde anlaşılmaktadır. Sıcaklığın etkisi düşük olsa da, yüksek sıcaklığın yüzeyde oluşacak oksit filmlerinin kararlılığını düşürdüğü, yine E-pH diyagramları ışığında anlaşılmaktadır.

1.2.6 Kalayın anodik çözünme kinetiği

Reidar Tunold ve Aasmund Broli tarafından hazırlanan 1973 tarihli [49] makalede ortaya konduğu üzere, kalayın anodik çözünme reaksiyonu 3 temel mekanizma üzerinden ilerlemektedir. Şekil 1.7 bu mekanizmaları A, B ve C şeklinde gruplar halinde alternatifli olarak sunmaktadır. Ortaya çıkan genel kanı, reaksiyon adımlarının

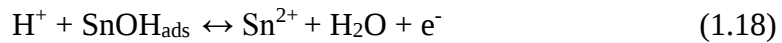
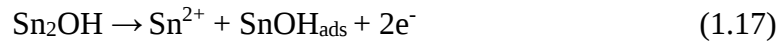
B mekanizmasına [58] uygun olduğu şeklindedir. Bu adımlar içerisinde ise en yavaş olanı, yani reaksiyon hızını kontrol eden adım ise:



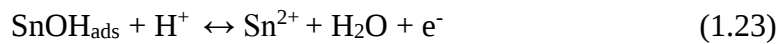
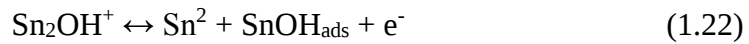
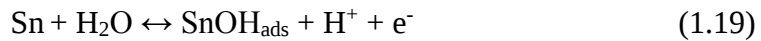
reaksiyonu ile verilen adımdır.

Kalayın sülfat iyonları içeren asidik ortamda anodik çözünmesinin incelendiği en yeni çalışma Daniel Minzari, Morten S. Jellesen, Per Møller, Rajan Ambat tarafından hazırlanan makaledir [59]. Bu makalede Medusa programı kullanılarak ve 1 V anodik potansiyel altında yapılan termodinamik hesaplamalar sonucu sistemde oluşması muhtemel ürünler ve oranları, Şekil 1.8’de grafiksel olarak görülmektedir. pH değişimi ile birlikte kararlı olan ürünlerin yapısı ve özellikleri de değişmektedir. Kalayın pH =2 değerine kadar kararlı olarak Sn^{2+} iyonu oluşturduğu ancak bu değerden sonra özellikle pH =2-4 aralığında ise Sn_xOH_y şeklinde kompleks bileşikler haline dönüştüğü görülmektedir. Gibbs serbest enerjileri baz alınarak oluşturulan bu diyagram kullanılarak mevcut literatürden [44, 49, 58] farklı bir reaksiyon sistemi oluşturulmuştur.

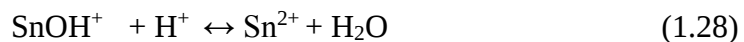
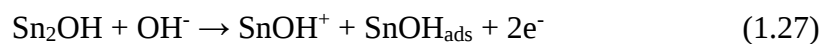
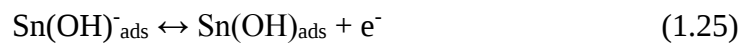
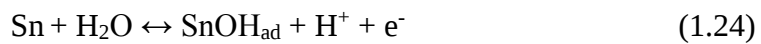
A Sistemi:

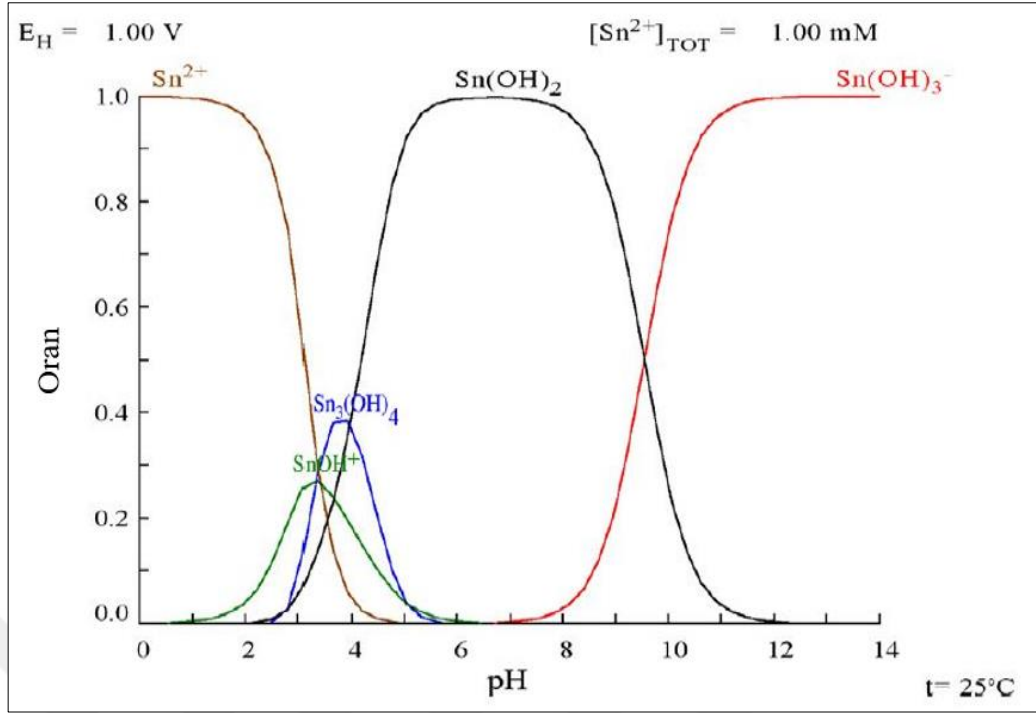


B Sistemi:



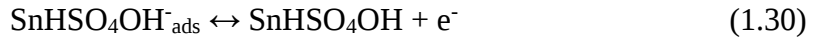
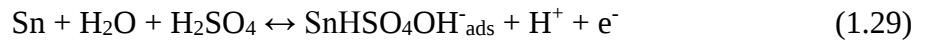
C Sistemi:





Şekil 1.7 : Kalay çözünmesi sırasında pH değişimine göre oluşması muhtemel ürünler ve konsantrasyonları [59].

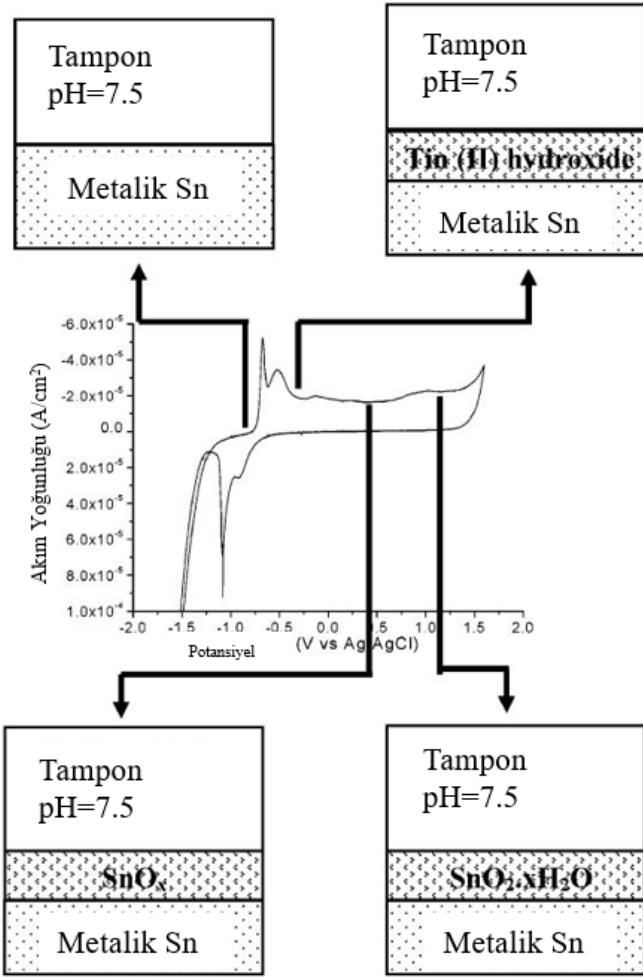
Aynı makalede termodinamik hesaplama ile elde edilen veriler kullanılarak, mümkün reaksiyonların yeniden düzenlenmesi ile oluşturulan reaksiyon sisteminin 4 kademe olarak gerçekleştiği ortaya konmuştur (Denklem 1.14-1.17). Bu sistem özellikle 0.5M asit konsantrasyonlarına kadar olan yüksek derişiklikte asit konsantrasyonları için daha olası görünmektedir. Aynı çalışma kapsamında XRD ve EDS analizi sonuçları da bu sistemin doğruluğuna dair kanıtlar sunmaktadır.



Bu çalışma sonuçları yukarıda verilen denklem sisteminde hızı belirleyen adımın 1.16'da sunulan adım olduğunu göstermektedir. SnO bileşiğinin Sn^{2+} iyonuna dönüşmesi sıvı ortamda yani, asit içerisinde de oluşmaktadır. Sistemin pasifleşmeden devam etmesinin sebebi, SnO bileşiğinin iletken ve amorf olmasının yanında 0.5M-2M sülfürik asit çözeltisi içerisinde 112,000 mg/l gibi yüksek çözünürlük değerlerine sahip olmasıdır [12, 49]. Bu durum, aktif çözünme bölgesinin dışında kalsa da reaksiyonun ilerlemesinin en büyük sebebidir. Bu çalışmada verilen denklem

sisteminin Heusler sistemine dönmesi ancak çözelti içerisindeki serbest asit konsantrasyonunun azalması ile mümkün olmaktadır. Bunun öncesinde çözünme hızı ve SnO çözünürlüğü çok yüksek olduğu için, anot yüzeyinde SnO₂ oluşamamakta ve çözelti içerisinde de OH⁻ iyonları Sn⁺² iyonlarını Sn⁺⁴ iyonlarına yükseltmemektedir. 0.5M konsantrasyonunun altında ise, serbest asit miktarının azalmasına bağlı olarak anot yüzeyinde HSO₄⁻ iyonları yardımı ile çözünen Sn miktarı azalmaktadır [58]. Bununla birlikte anot yüzeyinde parçalanmış su miktarının aynı kalması, Sn iyonları ile birleşecek OH⁻ ve/veya SnO ile birleşecek serbest O⁻ iyonu miktarını da arttırmaktadır.

Asidik ortamda yapılan anodik polarizasyon sırasında lokal pH yükselmelerinin oluşması olasıdır. Bu nedenle kalayın nötr ortamlarda anodik polarizasyon altındaki davranışının da incelenmesinde yarar vardır [9]. Reidar Tunold ve Aasmund Broli çalışmasında [49] belirtildiği gibi, kalay nötr ortamlarda anodik potansiyel altında hızlı bir şekilde pasifleşmektedir. Ancak bu pasifleşme Pourbaix diyagramında öngörüldüğü hali ile oluşmamaktadır. 2006 yılında Ki-Won Kim, Pyeong-Seok Cho, Jong-Heun Lee ve Seong-Hyeon Hong [60] tarafından önerilen aşırı doygun bölgenin oluştuğu sandviç modeli ile açıklanan bu reaksiyonlar zincirinin ilk bölümünde, yüzeyde kompleks yapıda kalay hidroksit oluştuğu saptanmıştır. Bu adımı müteakip pasifleşmeye bağlı referans potansiyelin anodik bölgeye doğru kayması ile bu kompleks yapının yavaş bir şekilde stokiometrik olmayan kalay oksit yapılarına dönüştüğü ve son olarak yüzeyde adacıklar halinde SnO₂.5H₂O oluşumu ile pasifleşmenin tamamlandığı anlaşılmaktadır. Şekil 1.8’de nötr pH ortamında oluşan ürünlerin referans potansiyeline göre oluşumu sunulmuştur [8]. Aynı çalışmada elde edilen sonuçlara, ortaya çıkan ince kalay oksit filminin yapısında su bulundurması ve adacıklar şeklinde oluşması sebebi ile pasifleşme durumunda bile akım yoğunluğu 0 değerine ulaşmamaktadır. Bu noktadan hareketle, izah edilen şekilde elde edilen filmlerin süreksiz olduğu sonucuna varılmaktadır.



Şekil 1.8 : Kalayın nötral ortamlarda lineer voltametri incelemesine tabii tutulması sonucu oluşan ürünlerin, referans potansiyel aralığına göre değişimleri [8].

Bu reaksiyon adımları, asidik ortam şartlarında da lokal pH yükselmesi sebebi ile kısmen doğru olsalar bile, sülfürik asidin reaksiyonlar ve ürünleri üzerine olan etkisi hakkında herhangi bir bilgi sunmamaktadır. Ayrıca anot yüzeyinde oluşan SnO tabakasını da açıklamak, bu reaksiyon sistemleri ile mümkün olmamaktadır. Buna göre, C sisteminde verilen reaksiyon serisi, asit konsantrasyonunun azalması ile anot yüzeyinden çözeltiye yayılan SnOH_4 moleküllerinin oluşumunu açıklamak için doğru bir temel teşkil etmektedir.



2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmanın amacı, kalay yüzeyinde endüstriyel ve teknolojik önemi olan kalay oksitlerin, anodik polarizasyon altında asidik sulu çözeltilerde kalın film olarak elde edilmesidir. Daha önce yapılan çalışmalarda elektrokimyasal yöntemlerle kalay yüzeyinde oluşan bu çözünmeyen filmlerin yüzeyde sürekli ve kalın bir film olarak biriktirilmesi başılamamıştır. Bu amaca yönelik olarak öncelikle iki temel strateji kurgulanmıştır. Bunlardan bir tanesi asidik çözelti içinde kalay iyonları ilave edilmesi ile çözünmenin kontrol altına alınarak yüzeyde kalıcı film oluşturulma koşullarının belirlenmesi, diğeri ise asidik çözelti içersine koloidal kalay hidroksit ilavesi ile yüzeyde oluşan filmin kararlılığının ve yüzeye tutunabilme kabiliyetinin artırılmasıdır. Çalışma kapsamında deneyler bu stratejiler doğrultusunda planlanmış ve aşağıdaki bölümlerde detaylandırılmıştır.

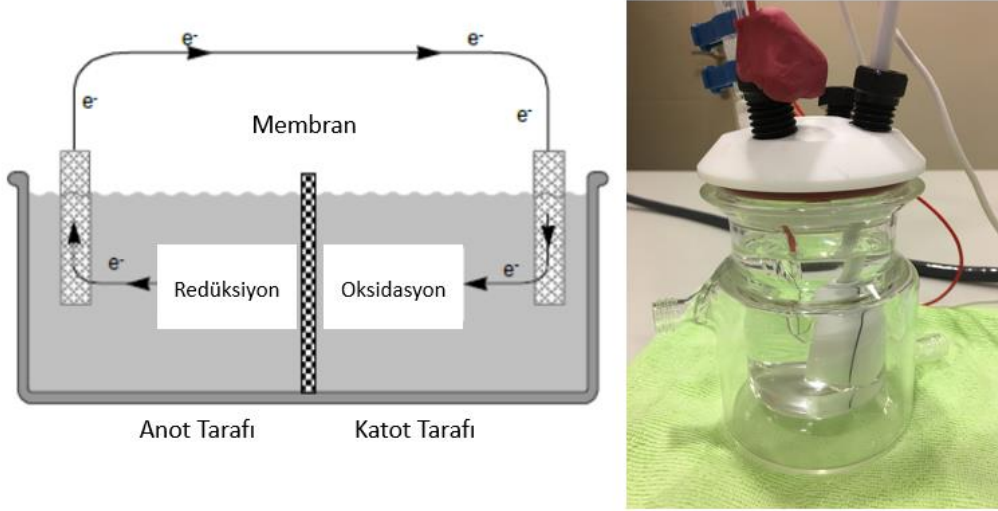
2.1 Deneylerin Yapılışı

2.1.1 Kalayn asit ve kalay iyon konsantrasyonuna bağı olarak anodik davranışının incelenmesi

Kalayn asidik çözeltilerde çeşitli serbest asit ve kalay iyon konsantrasyonlarına bağı olarak anodik davranışları, potansiyodinamik ve potansiyostatik anodik polarizasyon yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir.

Anodik oksidasyon çalışmaları için 2 cm² aktif alana sahip, yüksek saflıkta kalay levhalar (ağırlıkça % 99.95 Sn) kullanılmıştır. Anodik polarizasyon çalışmaları, katot tarafındaki elektrolit konsantrasyonunun 30g/l H₂SO₄ olarak sabit tutulduğu 500ml hacimli, su ceketli ve anolit ve katolitin membran ile birbirinden ayrıldığı beher içersinde gerçekleştirilmiştir. Tüm deneylerde elektrolit sıcaklığı +15°C'de (+/- 1°C) tutulmuştur. Karşıt elektrot 5 cm² yüzey alanına sahip paslanmaz çelik (316 L) olarak seçilmiştir. Anodik polarizasyon sırasında elektrotların aşırı ısınmasını önlemek amacıyla güçlü bir hava karıştırma uygulanmıştır. Potansiyodinamik ve potansiyostatik modlarda “Voltalab PGZ 301 Voltammetry” modeli potensiyostat kullanılarak polarizasyon çalışmaları yapılmıştır. Referans elektrot olarak Hg/Hg₂SO₄

(standart hidrojen elektroduna göre $E=+0,6151V$) elektrodu (Monokrystal RME 121) kullanılmıştır. Sistemden çözünmüş oksijenin uzaklaştırılması için öncelikle yarım saat boyunca deney hücresi içerisinde azot gazı geçirilmiştir.



Şekil 2.1 : Elektrokimyasal deneylerin yapıldığı düzeneğin şematik gösterimi ve makro resmi.

Anodik polarizasyon deneylerine ilk olarak açık devre potansiyeli ölçümleri ile başlanmış ve sonrasında tarama $1mV/s$ tarama hızı ile açık devre potansiyelinden $-1200mV$ değerinden $+2000mV$ değerine kadar devam edilmiştir. Tablo 2.1’de yapılan deneyler, amaçları ve kullanılan teknikler detaylı olarak sunulmuştur.

2.1.2 Kolloidal kalay hidroksitlerin oluşan filmlerin yapısı üzerindeki etkilerini incelemeye yönelik deneylerin yapılışı

Kolloidal yapıların kalay hidroksit esaslı kalın film oluşturma üzerindeki etkileri aşağıda verilen sistematik kullanılarak incelenmiştir.

Polarizasyon çalışmaları, Çözelti A, B ve C olarak adlandırılan 3 farklı elektrolitte gerçekleştirilmiştir. Çözelti A, $30 g / l$ sülfürik asit içeren kontrol grubudur. Çözelti B, kalay anodun çözünme hızını sınırlamak ve film oluşumunu sağlamak amacıyla A çözeltisine $30 g / l$ çözünmüş kalay ekleyerek hazırlanmıştır. Çözelti B içerisine H_2O_2 ilavesi yapılarak hazırlanmıştır. İlave edilen peroksit, kalayın jelatinimsi $Sn(OH)_4$ olarak çökmesini sağlamıştır. H_2O_2 ilavesi, çözelti içindeki çözünmüş kalay içeriği $0 g / l$ olana kadar gerçekleştirilmiştir. Çözünmüş kalay miktarı volumetrik titrasyon yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir. Anodik polarizasyon ile üretilmiş karmaşık

oksit-hidroksit filmlerini SnO₂'ye dönüştürmek amacıyla, numuneler atmosfer koşulları altında 3 saat boyunca 800° C'ta ısıtılma tabi tutulmuştur.

Çizelge 2.1 : Kalay oksit oluşumunun irdelenmesi için yapılan deneysel çalışmalar.

Deneyin Amacı	Çözelti bileşimi		Deney Yöntemi	Elde edilen çıktılar
	Kalay İyon Kon. [g/l]	Sülfürik Asit Kon. [g/l]		
Sülfürik asit konsantrasyonunun etkisi	0	30	Lineer Voltametri	V/A Grafikleri
	0	60	Lineer Voltametri	V/A Grafikleri
	0	90	Lineer Voltametri	V/A Grafikleri
	0	120	Lineer Voltametri	V/A Grafikleri
Sabit Sülfürik asit varlığında Çözünmüş Kalay İyonu Etkisi	30	30	Lineer Voltametri/ SEM-EDS	V/A Grafikleri, yüzey analiz ve morfolojisi
	60	30	Lineer Voltametri/ SEM-EDS	V/A Grafikleri, yüzey analiz ve morfolojisi
	90	30	Lineer Voltametri/ SEM-EDS	V/A Grafikleri, yüzey analiz ve morfolojisi
	120	30	Lineer Voltametri/ SEM-EDS	V/A Grafikleri, yüzey analiz ve morfolojisi
Tarama Hızının Oksit büyümesine Etkisi	30	30	Lineer Voltametri/ SEM-EDS	V/A Grafikleri, yüzey analiz ve morfolojisi
Sabit Potansiyelde Anodik Çözünme ve Oksit Büyümesinin İncelenmesi	10	30	Sabit Polarizasyon (+650mV)/SEM-EDS/Raman	V/A Grafikleri, yüzey analiz ve morfolojisi/ yüzeyde oluşan ürünlerin kimyasal yapısı
	20	30	Sabit Polarizasyon (+650mV)/SEM-EDS/Raman	V/A Grafikleri, yüzey analiz ve morfolojisi/ yüzeyde oluşan ürünlerin kimyasal yapısı
	30	30	Sabit Polarizasyon (+650mV)/SEM-EDS/XRD-Raman	V/A Grafikleri, yüzey analiz ve morfolojisi/ yüzeyde oluşan ürünlerin kimyasal yapısı
Zamana Bağlı Oksit Büyümesinin İncelenmesi	30	30	Sabit Polarizasyon (+650mV)/SEM-EDS/Raman	V/A Grafikleri, yüzey analiz ve morfolojisi/ yüzeyde oluşan ürünlerin kimyasal yapısı

2.1.3 Tanımlama yöntemleri: SEM, EDS, XRD; mikro RAMAN

Isıl işlem görmüş ve görmemiş anodik oksit filmlerin kimyasal, yapısal ve morfolojik özellikleri mikro Raman spektroskopisi (Horiba Jobin Yvon Labram 800, uyarma kaynağı: HeNe Lazer 632,8 nm, 3Mw enerji, 10x optik objektif), taramalı elektron mikroskobu + EDS (Jeol JSM 5410, Noran) ve x-ışınları difraksiyon (Philips PW3040-XRD) (X-ışını kaynağı: Cu K α , çekim modu: teta-2 teta) kullanılarak incelenmiştir.

2.2 Deney Sonuçları

2.2.1 Farklı asit konsantrasyonlarında kalayın anodik çözünme davranışı

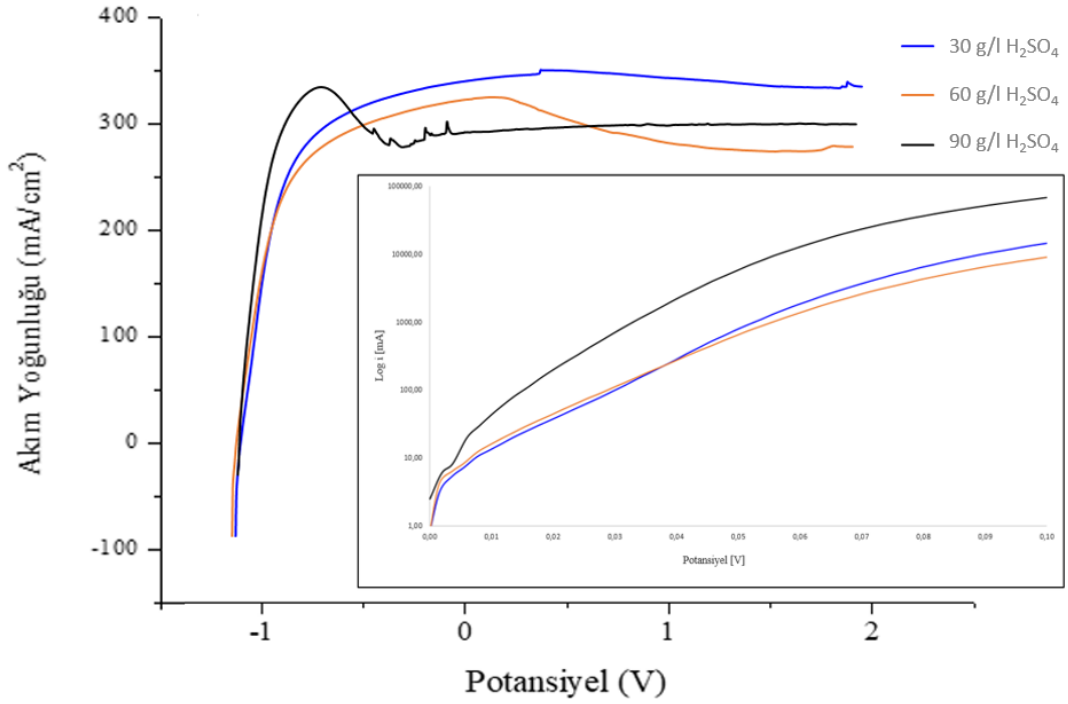
Farklı asit konsantrasyonlarında kalayın anodik davranışlarını gösteren grafik Şekil 2.2’de, bu grafiklerden elde edilen kinetik parametreler ise Tablo 2.2’de verilmiştir. Çalışmalar tekrarlanabilirliği göstermek için aynı konsantrasyonda en az 3’er kere tekrarlanmış ve sonuçlar şekiller 2.2-2.6 arasında sunulmuştur.

Çizelge 2.2 : Sabit 25°C sıcaklıkta; 60 g/l, 90 g/l ve 120 g/l sülfürik asit çözeltisi içerisinde Hg / HgSO₄ referans elektrot kullanılarak 1mV/s tarama hızında yapılan lineer tarama çalışmaları sonuçları.

Asit konsantrasyonu	E _{corr} [mV] vs Hg/HgSO ₄	i _{corr} [mA]	Anodik tafel eğimi	E-logi skalasında doğrusallıktan sapma polarizasyon ve akım yoğunlukları
60 g/l H ₂ SO ₄	-923+/-x	118	25 mV/ondalık	(-) 813 mV - 192 mA/cm ²
90 g/l H ₂ SO ₄	-965+/-y	126	25 mV/ondalık	(-) 828 mV - 201 mA/cm ²
120 g/l H ₂ SO ₄	-973+/- z	158	25 mV/ondalık	(-) 876 mV - 293 mA/cm ²

Kalayın açık devre polarizasyonu (korozyon potansiyeli) ve korozyon hızı beklenildiği üzere asit konsantrasyonunun artışı ile paralellik göstermektedir. 25 mV/ondalık Tafel eğimi ise anodik simetri faktörünü 0.5 olması koşulu ile anodik çözünmenin tek elektron transferi üzerinden yürüdüğünü göstermektedir. Hesaplamalar için bulunan Tafel eğimleri, literatür ile uyumludur [49].

Anodik eğrilerin doğrusal davranıştan saptığı, yani yüzeylerinde reaksiyon kinetiğini etkileyen katı filmlerin (yalancı pasifleşme) oluşma potansiyelleri de asit konsantrasyonunun artışı ile daha pozitif değerlere kaymaktadır. Ancak yüksek asit konsantrasyonlarında akımın maksimuma ulaşmasından sonra akımda azalma daha fazla olup (Şekil 2.2), bunun nedeninin yüzeyde hızlı çözünme sebebi ile artan kalay konsantrasyonuna bağlı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 2.2 : 60 g/l, 90 g/l ve 120 g/l sülfürik asit çözeltisi içerisinde elde edilen lineer tarama sonuçlarının karşılaştırılması (Hg / HgSO₄ elektroda karşı).

Elde edilen bütün sonuçlar incelendiğinde; anodik çözünmenin -950/- 900mV (Hg/HgSO₄ elektroda karşı) civarında pik yaptığı ve 350 mA/cm² akım yoğunluğuna kadar çıktığı görülmektedir. E-log_i skalasında doğrusallıktan sapma polarizasyonları Tablo 2.2'den de görüldüğü 120 g/l konsantrasyonunda olan çözeltide en düşük potansiyelde gerçekleşmiştir. -876 mV (vs. Hg/HgSO₄) potansiyelinde başlayan doğrusallıktan sapma ve buna bağlı pasifleşme, 90 g/l (-828 mV (vs. Hg/HgSO₄)) ve 60 g/l (-813 mV (vs. Hg/HgSO₄)) çözeltilerine göre daha erken başlamıştır. Ancak bu süreçte sistemden geçen akım ve çözünme miktarına bakıldığında, 120 g/l serbest sülfürik asit içeren çözeltinin diğer iki örneğe oranla %50 daha yüksek olduğudur.

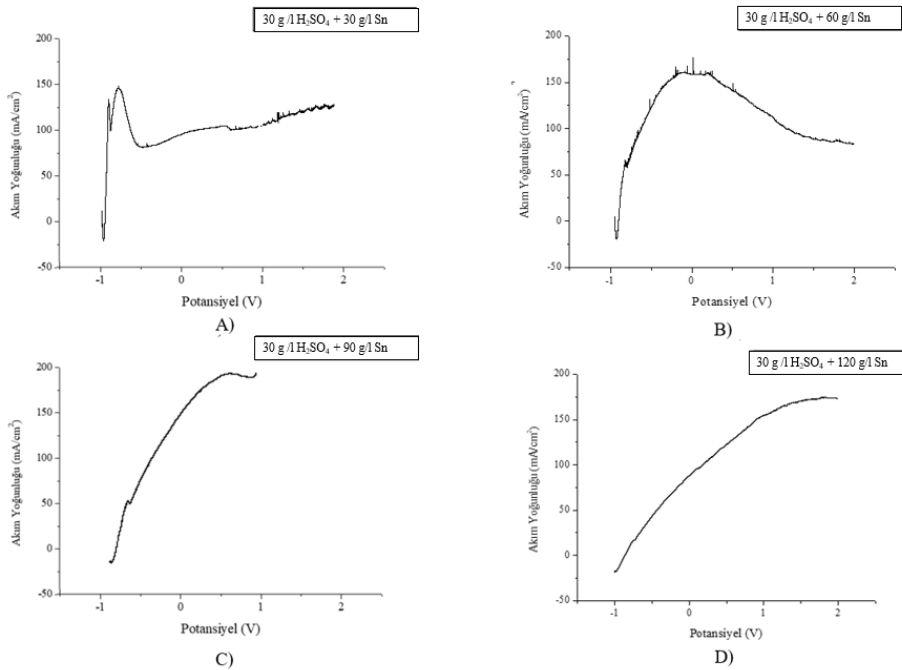
Bütün çözelti içerisinde pasifleşme benzeri davranışa rağmen akım değerlerinin düşmemesi, oluşan yüzey filmlerinin koruyucu nitelik kazanamadığını ve kalınlaşamadığını göstermektedir.

2.2.2 Kalay iyonları içeren asidik çözelti lerde yapılan deneylerin sonuçları

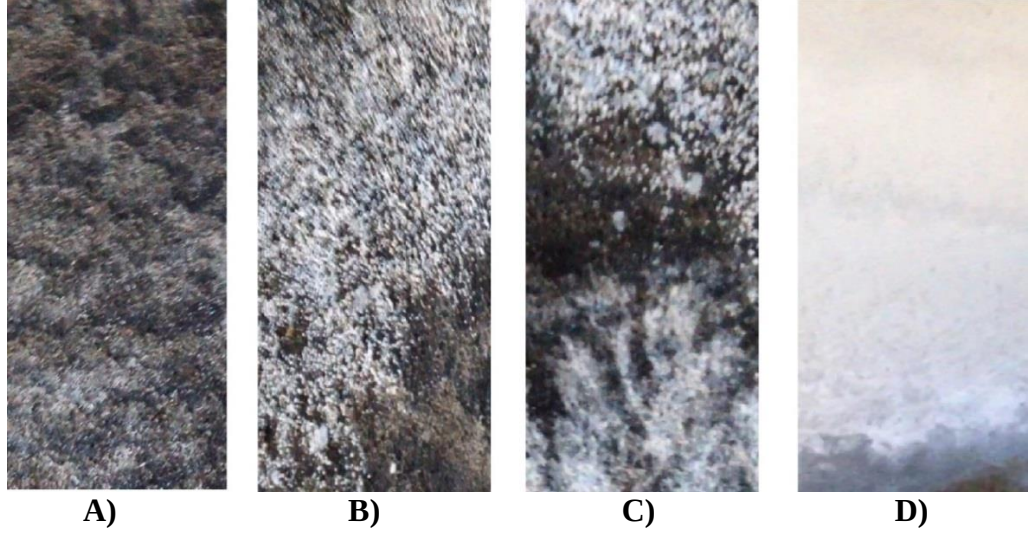
Kalayın anodik çözünmesi sonucu oluşan katı bileşiklerin kararlılık alanları üzerindeki etkileri ve buna bağlı olarak kalayın anodik çözünme hızında oluşabilecek azalmaların etkilerini incelemek amacı ile asidik çözelti lere farklı oranlarda kalay iyonu eklenerek kalayın anodik davranışları incelenmiştir (Tablo 2.1).

Şekil 2.3; 30, 60, 90 ve 120 g/l çözünmüş kalay iyonu konsantrasyonunda kalayın anodik davranışının 30g/l serbest asit konsantrasyonu için değişimini göstermektedir. Deneylerde serbest sülfürik asit miktarı sabit tutularak sadece çözünmüş kalayın sistem üzerindeki etkisi incelenmiştir. Beklendiği üzere kalay miktarının artması ile aktif çözünme yavaşlamış ve akımın artan potansiyel ile artışı azalmıştır. Ancak yapılan denemelerde 30 g/l konsantrasyonu üzerinde kalay iyonlarının membrandan katolit tarafına geçerek katot üzerinde redüklendiği ve dendritik şekilde büyüdüğü gözlemlenmiştir. Özellikle kalay iyon konsantrasyonunu 60 g/l üzerine çıkması halinde dendritik büyüme sonucu diyaframın delinerek anot katot arasında kısa devre olması sebebi ile bitirilememiştir.

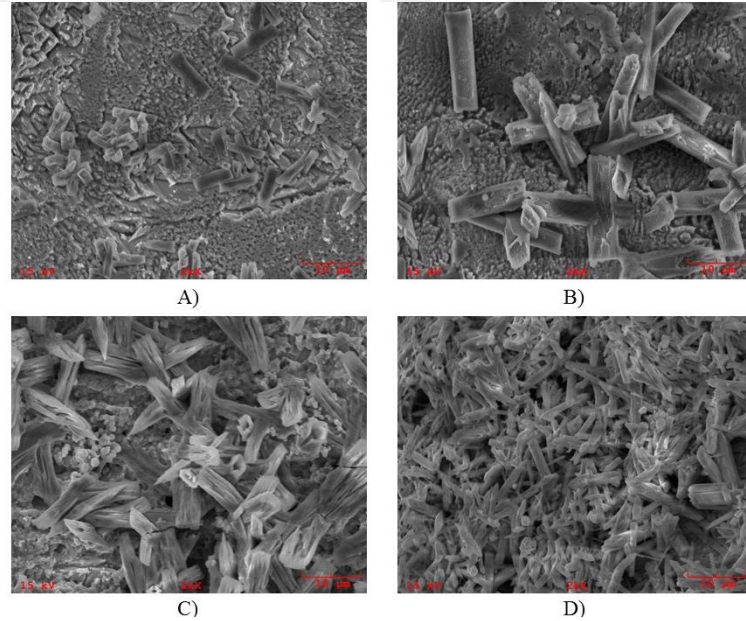
Yapılan gözlemlere ek olarak özellikle 90 ve 120 g/l kalay iyonu içeren çözeltilerde, deney sırasında çözeltide sarı renkli koloidal partiküllerin oluştuğu ve kalay anotların deneyler sonrasında sarı-beyaz bir film ile kaplandığı gözlemlenmiştir. Bu durum ayrıca pasifleşmenin de gerçekleştiğini makro ölçekte ortaya koymuştur. Çözelti içerisinde oluşan yapıların incelenmesi için elektrolit süzülüp bir sonraki adımda yapıların Raman analizleri yapılmıştır. Lineer voltametri sonucunda oluşan yüzeylerin makro görüntüleri Şekil 2.4’de sunulmuştur.



Şekil 2.3 : 30 g/l Serbest sülfürik asit ve A) 30 g/l kalay iyonu C) 90 g/l kalay iyonu içeren D) 120 g/l kalay iyonu içeren elektrolitler içerisinde -1500mV +2500mV arası 1 mV/s hızında yapılmış ve 15°C’de yapılmış lineer taraması ref.. elektrot Hg / HgSO₄.



Şekil 2.4 : 30 gr/l Serbest sülfürik asit ve A) 30 g/l kalay iyonu B) 60 g/l kalay iyonu C) 90 g/l kalay iyonu içeren D) 120 gr/l kalay iyonu içeren elektrolitler içerisinde -1500mV +2500mV arası 1 mV/s hızında yapılmış ve 15°C’de yapılmış lineer tarama (ref. elektrot Hg / HgSO₄) kullanılan kalay anotlara ait yüzey morfolojilerinin makro inceleme görüntüleri.

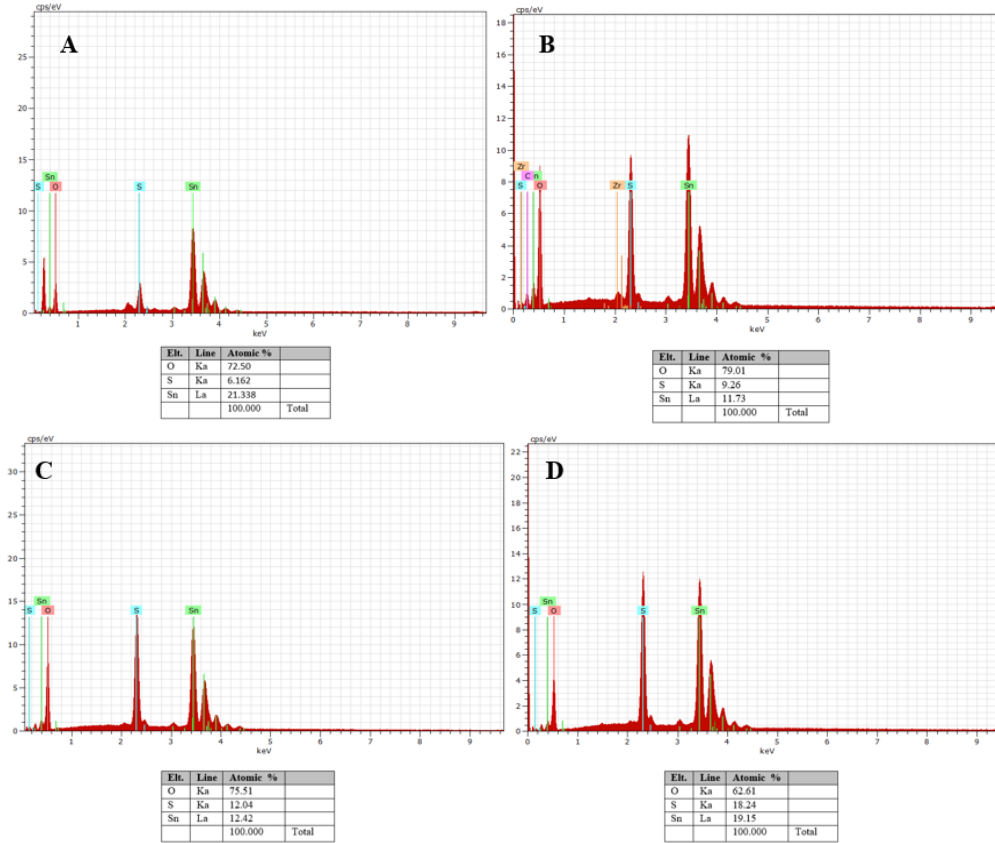


Şekil 2.5 : 30 g/l Serbest sülfürik asit ve A) 30 g/l kalay iyonu B) 60 g/l kalay iyonu C) 90 g/l kalay iyonu içeren D) 120 g/l kalay iyonu içeren elektrolitler içerisinde 1500mV +2500mV arası 1 mV/s hızında yapılmış ve 15°C’de yapılmış lineer tarama (ref.. elektrot Hg / HgSO₄) kullanılan kalay anotlara ait yüzey morfolojilerinin SEM/SEI inceleme görüntüleri.

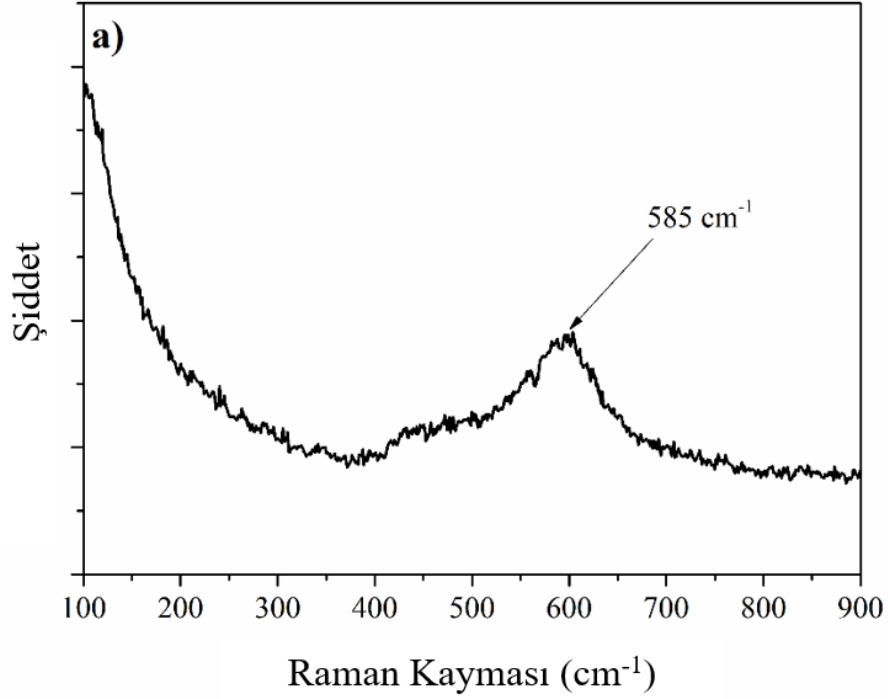
Şekil 2.5, sırasıyla 30, 60, 90 ve 120 g/l kalay içeren deneylerin sonucunda kalay anodun yüzeyinde oluşan oksit yapısının SEM görüntülerini sunmaktadır. SEM görüntüleri incelendiğinde, artan kalay konsantrasyonu ile yüzeyde iğnesel yapıda mikron altı kristallerin oluştuğu ve yüzeyi kapladığı görülmektedir. Bu veri makro resimlerde sunulan yüzey görüntüleri ile uyumlu olup yüzeydeki beyazlaşmanın mikro

halini temsil etmektedir. Yapıların özellikle 90 g/l ve 120g/l kalay içeren çözeltilerde arttığı anlaşılmaktadır. Bu durum pasifleşmenin bölgesel olarak başlayıp devam ettiğini ve artan kalay iyonu miktarı ile hızlandığını ortaya koymaktadır.

Bu yapıların kimyasal EDS analizleri ise Şekil 2.6'de sunulmuştur. Veriler incelendiğinde oluşan kristallerin yüzeyde çöken kalay sülfat ve oluşan kalay okside ait olduğu, aynı zamanda bu yapıların içerisinde ihtiva ettiği sülfat miktarının kalay iyonu konsantrasyonu ile arttığını göstermiştir. 30 g/l kalay iyonu içeren çözeltide, yüzeyde oluşan ince filmin neredeyse hiç kükürt içermediği ve genel olarak kalay oksit ve/veya hidroksit yapısında olduğu ise Raman spektroskopisi sonucu görülmüştür. Artan kalay iyonu miktarı ile iğnesel kristalin yapıların ihtiva ettiği kükürt miktarının 3 katına çıktığı EDS analizleri ile belirlenmiştir. Bu durum çözeltinin bulanması ve yapının beyazlayarak pasifleşmesine ışık tutmaktadır. Ancak EDS analizi kimyasal kompozisyonun açık bir şekilde ortaya konması için yeterli olmamaktadır.



Şekil 2.6 : 30 g/l Serbest sülfürik asit ve A) 30 g/l kalay iyonu B) 60 g/l kalay iyonu C) 90 g/l kalay iyonu içeren D) 120 g/l kalay iyonu içeren elektrolitler içerisinde -1000mV +2500mV arası 1 mV/s hızında yapılmış ve 15°C'de yapılmış lineer tarama (ref.. elektrot Hg / HgSO₄) kullanılan kalay anotlara ait yüzeyden EDS analizleri.



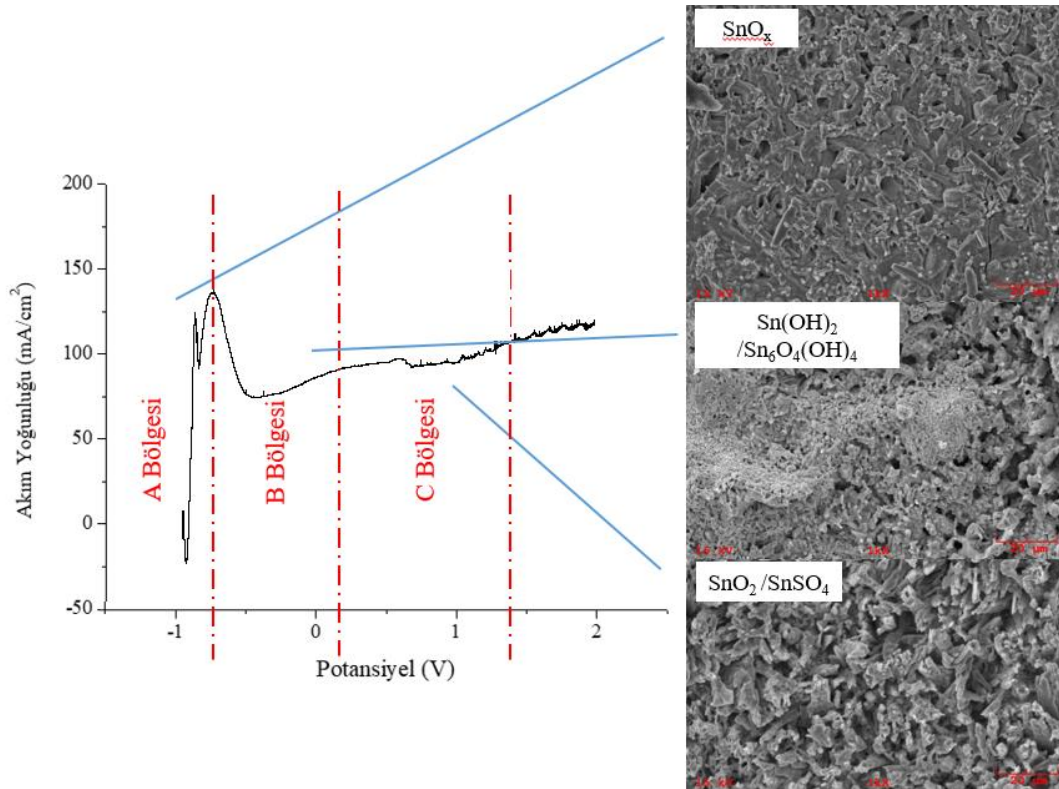
Şekil 2.7 : 40 dakika uygulanan polarizasyon sonucu çözelti içerisinde oluşan ve $\text{Sn}(\text{OH})_4$ yapısında olduğu tahmin edilen koloidal partiküllerin, süzülmesi ve kurutulması sonrası uygulanan Raman Spektroskopisi sonuçları.

Çözeltideki sarı koloidal parçacıkların kimyasal bileşimi, filtreleme işleminden sonra saf su ile yıkanıp, 30 dakika 100°C 'de kurutulup, Raman Spektroskopisi (Şekil 2.7) kullanılarak incelenmiştir. Raman spektrumunda 585 cm^{-1} 'deki geniş tepe noktası Sn (IV) hidroksit bileşiğinin oluşumunu göstermiştir [61]. Spektrumda gözlenen genişlemenin, çökeltilerin parçacık boyutuna bağlı olduğu sonucunu doğurmuştur.

Yapılan çalışmaların sonuçları, çözelti içerisindeki kalay konsantrasyonunun arttırılması ile yüzeyde kalın kalay oksit hidroksit filmleri oluşturulmasının olası olduğunu göstermiştir. Ancak kalay iyon konsantrasyonunun anolit içerisinde 30 g/l üzerine çıkarılması halinde membrandan katolit bölgesine sızmaların arttığı, katot yüzeyinde redüksiyon sonucu oluşan kalayın dendritik büyümesi sonuç membranın delindiği gözlenmiştir. Bu durumda yüksek kalay iyonu içeren çözeltilerde var olan deney düzeneği ile uzun süreli deneyler yapılamamıştır. Bundan dolayı, kalay oksit büyüme kinetiği ile ilgili deneylere, 30 g/l kalay iyonu içeren çözeltilerde devam edilmiştir.

2.2.3 30 g/l Kalay iyonu içeren çözeltide sabit potansiyel altında film büyüme özelliklerinin incelenmesi

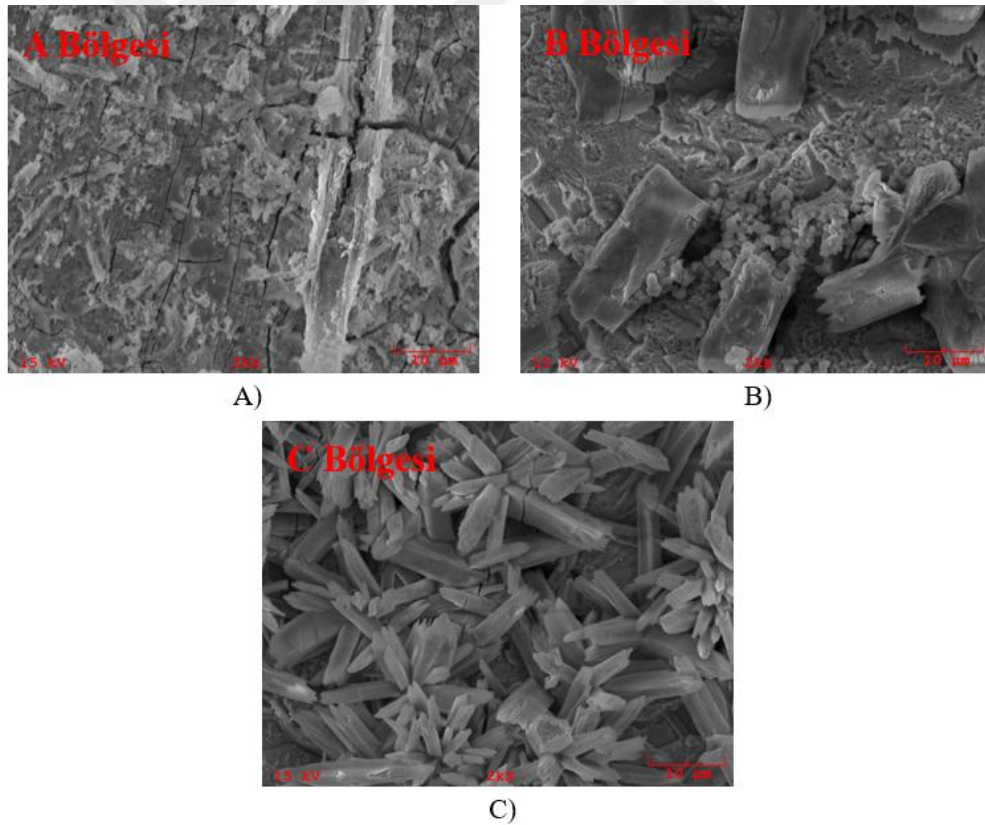
Sabit potansiyel deneylerine başlamadan önce deneylerin pasif bölgede hangi potansiyelde yapılacağına belirlenmesi amacı ile düşük tarama hızında anodik polarizasyon deneyleri yapılmış ve her bir bölgede, yüzeyde oluşan filmlerin yapısı ve bileşimi tanımlanmıştır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 : 30 g/l Serbest sülfürik asit ve 30 g/l kalay iyonu içeren elektrolit içerisinde -1500mV +2500mV arası 0,2 mV/s hızında yapılmış 15°C sabit sıcaklık ve Hg/HgSO₄ referans elektrot kullanılarak yapılan lineer voltametri taraması sonuçları ve farklı zamanlarda anot yüzeyinde oluşan yapıların morfolojilerini gösteren SEM SEI görüntüleri.

Şekil 2.8; Şekil 2.3 A)’da sunulan lineer tarama hızının 5 kat düşürülmüş haline aittir. Grafik aktif çözünme bölgesi A, pasifleşmenin başladığı bölge B ve pasif filmin büyüdüğü bölge C olarak 3 ana kısma ayrılmıştır. Deney süresince 3 farklı set kalay anot kullanılmış ve A bölgesinde oluşan yüzey morfolojisi için numune -750 mV (vs. Hg/HgSO₄) değerine kadar polarize edilmiş ve sonrasında SEM analizine tabi tutulmuştur. 2. numune ise B bölgesi bitiminde +150 mV referans voltajında (vs. Hg/HgSO₄) hücrenin içerisinde alınarak SEM incelemesi gerçekleştirilmiştir. Son

olarak kalay anot yüzey incelemesi için hücreden C bölgesi bitimi olan +1350 mV (vs. Hg/HgSO₄) referans voltaj değerinde alınmıştır. +1350 mV (vs. Hg/HgSO₄) değerinin üzerinde suyun parçalanmasının şiddetlenmesinden dolayı sınır olarak kabul edilmiş ve üstü incelemeye tabi tutulmamıştır. Zira bu bölgede kararlı ve kalın bir oksit yapısının büyümediği ve gaz çıkışının artması ile çözeltide gerçekleşen oksidasyon miktarının da arttığı, yapılan önceki denemeler ile birlikte gözlemlenmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde aktif bölge olan A bölgesinin geçilmesi ile A bölgesindeki dağlanmış ve çözünmüş yüzey morfolojisinin yerini kompleks şekilli homojen olmayan yapıların aldığı görülmektedir. Kompleks yapıların yanı sıra mikron altı kristallerin de oluşmaya başladığı yine bu görüntülerden ortaya çıkmıştır. Son bölge olan C bölgesinin yapısı ise bir önceki bölümde sunulan Şekil 2.2'ye ait görüntüler ile benzerlik gösterdiği anlaşılmaktadır. Daha ufak ve düzensiz yapıda olsalar da, yüzeyde kalay oksit ve kalay sülfat kristallerinin oluşmaya başladığı bu yapılar dikkatle incelendiğinde gözlemlenmiştir.

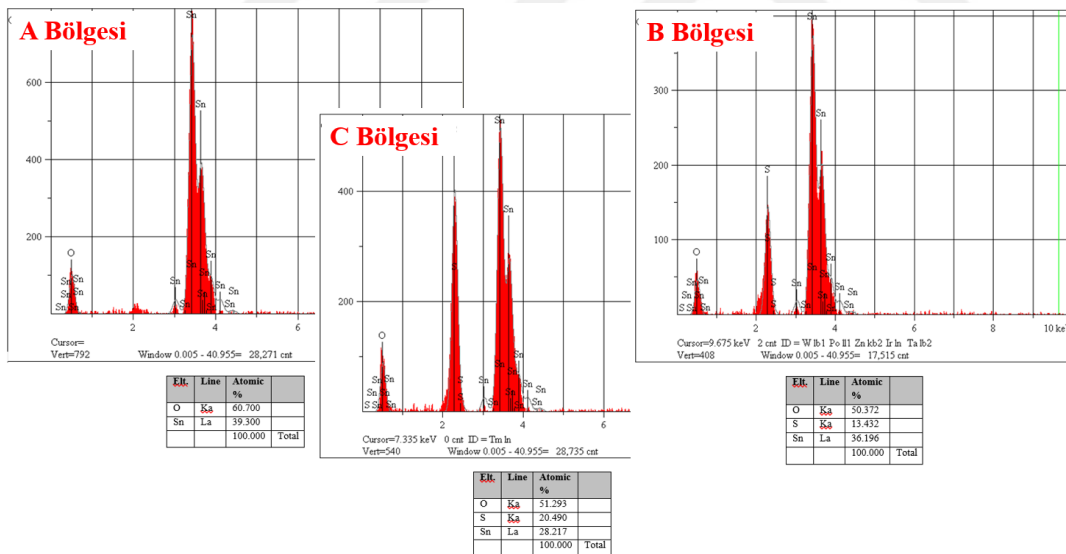


Şekil 2.9 : 30 g/l Serbest sülfürik asit ve 30 g/l kalay iyonu içeren elektrolit içerisinde -1500mV +2500mV arası 0,2 mV/s hızında yapılmış 15°C sabit sıcaklık ve Hg/HgSO₄ referans elektrot kullanılarak yapılan lineer voltametri taraması sonuçlarında anot yüzeyinde oluşan yapıların A) A bölgesinin 2000X SEM SEI B) B bölgesinin 2000X SEM SEI C) C bölgesinin 2000X SEM SEI.

Şekil 2.9’de sunulan SEM incelemeleri Şekil 2.8’de sunulan 3 bölgenin 2000 büyütme altında alınmış SEM görüntüleridir. A bölgesinde yüzeyin henüz kararlı bir filmle örtülmediği ve çözünmenin kristalografik pit (oyuk) benzeri yapılar oluşturduğu anlaşılmaktadır.

B bölgesine ait SEM görüntüleri incelendiğinde, kristalografik oyukların yanı sıra iğnesel kristallerinin yüzeyde oluşmaya başladığı görülmektedir. C bölgesinde ise yüzeyin neredeyse tamamen iğnesel kristaller ile kapladığı gözlenmektedir.

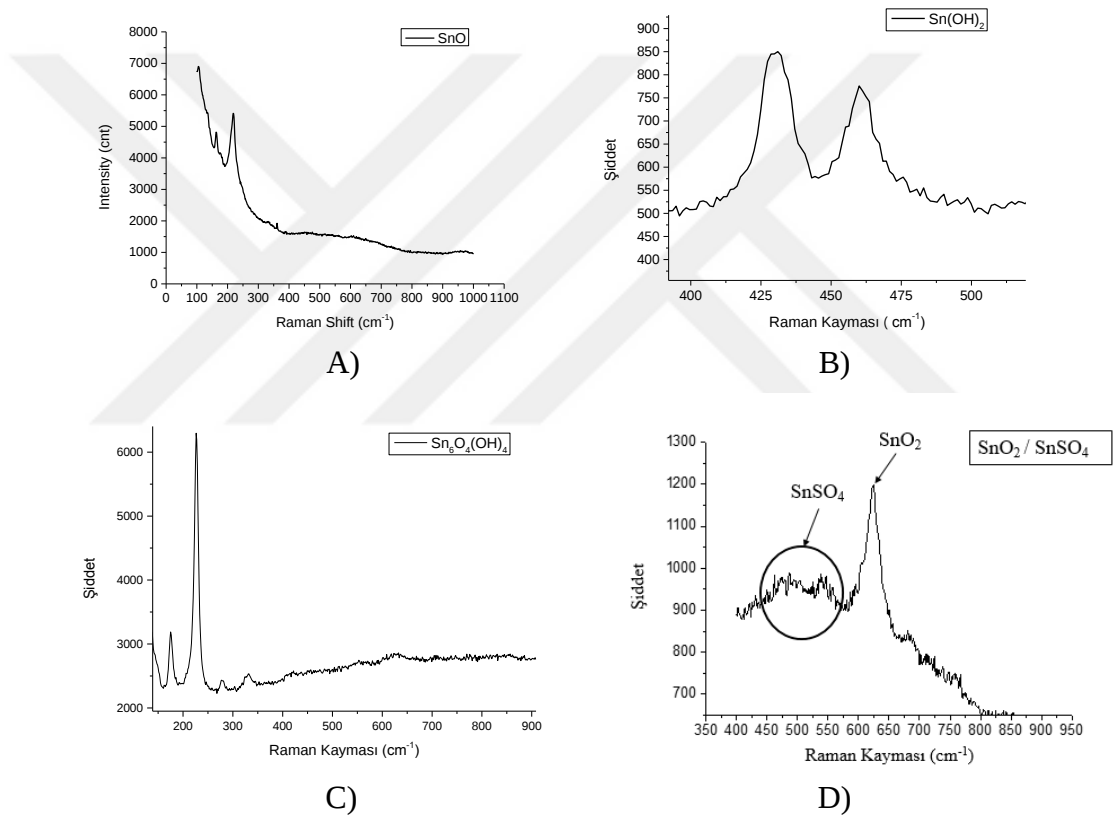
Bu bölgelerden alınan EDS analizleri ile yüzey yapılarının kimyasal kompozisyonları tanımlanmaya çalışılmıştır. Sonuçlara göre, A bölgesinde kalay oksit yapıları ürünlerin yüzeyde bulunduğu ve polarizasyonun anodik tarafa kayması ile yapıda kükürtün yer almaya başladığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar Şekil 2.10’da sunulan EDS analizleri ile uyum içindedir ve yüzeyde kristalin yapıda $\text{SnO}_2/\text{SnSO}_4$ reaksiyon ürünlerinin oluştuğunu doğrulamaktadır. Ancak bu analizler oluşan ürünlerin kimyasal yapısını tam olarak kanıtlamak için yeterli kesinliğe sahip değildir ve bir sonraki adımda bu yüzeylere Raman spektroskopisi uygulanarak kesin içerik tayini elde edilmiştir.



Şekil 2.10 : 30 g/l Serbest sülfürik asit ve 30 g/l kalay iyonu içeren elektrolit içerisinde -1500mV +2500mV arası 0,2 mV/s hızında yapılmış 15°C sabit sıcaklık ve Hg/HgSO₄ referans elektrot kullanılarak yapılan lineer voltametri taraması sonuçlarında anot yüzeyinde oluşan yapıların A) A bölgesinin EDS Analizi B) B bölgesinin EDS Analizi C) C bölgesinin EDS Analizi.

Şekil 2.11 A)’da gösterilen sonuçlar incelendiğinde Raman analizinde bulunan kaymaların SnO_x pikleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bu bulgular literatür ve oluşturulan denklem sistemi ile paralellik göstermektedir. Kalayın asidik ortamda

çözünmesinin ilk adımı olan SnO oluşumunun gerçekleştiği ve A bölgesi boyunca pasifleşmenin oluşmadığı bölümde yüzeyde sadece SnO_x bulunduğu bu sonuçlar ile kanıtlanmıştır. Ayrıca asidik ortamda çözünme kinetiğinin SnOH⁻ değil SnO üzerinden ilerlediği ve zaman içerisinde yüzeyde oluşan SnO_x bileşiklerinin Sn(OH)₂'ye dönüştüğü anlaşılmaktadır. Sn(OH)₂ bileşiklerinin asidik ortamda çözünmemesi ve gözenekli yapısı yüzeyde yarı geçirgen bir tabaka olarak pasifleşmeyi başlattığı yine bu sonuçlar ışığında belirlenmiştir. Şekil 2.11 A, B ve C incelendiğinde, pasifleşmenin ilk olarak yüzeyde Sn(OH)₂ oluşumu ile (B Bölgesi) başladığı ve zaman içerisinde Sn₆O₄(OH)₄ kompleks filmine dönüşerek ilerlediği görülmüştür.



Şekil 2.11 : 30 g/l Serbest sülfürik asit ve 30 g/l kalay iyonu içeren elektrolit içerisinde -1500mV +2500mV arası 0,2 mV/s hızında yapılmış 15°C sabit sıcaklık ve Hg/HgSO₄ referans elektrot kullanılarak yapılan lineer voltametri taraması sonuçlarında anot yüzeyinde oluşan yapıların A) A bölgesinin Raman Analizi B) B bölgesinin Raman Analizi C) C bölgesinin Raman Analizi (Tip 1) D) C bölgesinin Raman Analizi (Tip 2).

Şekil 2.11 D); aynı numunenin C bölgesinden alınan ikinci tip Raman analizlerine aittir. Yapılan incelemelerde bu bölgede temel olarak bu iki karakterde yapıların oluştuğunu göstermektedir. Elde edilen sonuçlardan alınan Raman grafiğinde 478 cm⁻¹ görülen Raman kayması, literatürde verilen SnO₂ E_g kayması ile tutarlılık

göstermektedir. Ancak 475-775 cm^{-1} aralığında [62, 63] meydana gelen yayvan bantların oluşumu üç farklı sonuca bağlanabilir,

- 1) Yapının içinde amorf partiküllerinde bulunması
- 2) Fonon-plazmon etkileşimi
- 3) Substiyokimetric SnO_x yapılarının mevcudiyeti.

Bu çıkarımların tam olarak anlaşılabilmesi için öncelikle Raman analiz yönteminin ve Kalaya ait karakteristik özelliklere kısa bir göz atmak faydalı olacaktır. Raman yöntemi ile moleküler titreşimden hareketle, kimyasal yapı ve fiziksel form hakkında bilgi elde edilebilmektedir. Yöntemin temeli; malzeme ile ışığın etkileşimi sonucu; fotonların absorplanması, yansması veya malzeme ile etkileşime girmemesine dayanmaktadır. Eğer gelen ışığın enerjisi, malzemelerin temel ve uyarımlı seviyeleri arasındaki bant açıklığına denk geliyorsa, enerjinin absorplanması sonucu atom uyarılır ve bu enerji malzeme özgüdür [64].

Raman spektroskopisinde, numune tek bir frekanstaki radyasyon ile uyarılır ve moleküllerden geri yansıyan enerji tespit edilir. Raman spektroskopisinde, uyarma enerjisinin bant açıklığına denk gelmesi gerekmez. Etkileşim sonucu uyarılan, çekirdek etrafındaki elektron bulutudur. 10^6 - 10^8 elektrondan bir tanesi Raman saçılımı yapmaktadır [65].

Normal koşullarda kalay, +2 veya +4 değerlikli oksitler halinde bulunmaktadır. SnO , tetragonal kristal yapısına sahip olup, PbO kafes yapısına benzemektedir.

+4 değerlikli kalay içeren SnO_2 , tetragonal rutil yapısındadır (d_{4H}^{14} nokta grubu, P_4 $2/mnm$ uzay grubu). Stanik oksit birim hücresi, 2 adet metal iyonu ve 4 adet oksijen atomundan oluşmaktadır. Her metal atomu, oktahedronun köşelerine yerleşmiş 6 oksijen atomu tarafından çevrilmektedir. Birim hücrede bulunan 6 atom, Brilloiun bölgesinde toplamda 18 adet titreşimsel moda sahiptir. Titreşimsel modlar aşağıdaki gibi ifade edilebilir,

$$\Gamma = \Gamma_1^+(A_{1g}) + \Gamma_2^+(A_{2g}) + \Gamma_3^+(B_{1g}) + \Gamma_4^+(B_{2g}) + \Gamma_5^-(E_g) + 2\Gamma_1^-(A_{2u}) + 2\Gamma_4^-(B_{1u}) + 5\Gamma_5^-(E_u)$$

Bu 18 moddan, 2 tanesi IR aktif ($1A_{2u}$, $3E_u$), 4 tanesi Raman aktif (A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} , E_g), 2 tanesi akustik (A_{2u} , E_u) ve iki tanesi de sessiz mod (A_{2g} , B_{1u}) olarak adlandırılmaktadır. Raman aktif titreşimlerde Sn atomları stabilken, oksijen atomları titreşmektedir [65].

SnO₂ kristal boyutu değiştiğinde, molekül- radyasyon etkileşiminin değişikliğe uğramasına bağlı olarak elde edilen Raman spektrumu da farklılık göstermektedir. Literatürden derlenmiş Raman kayma değerleri Tablo 2.3’de verilmiştir [65].

Çizelge 2.3 : Kalay elementine ait Raman kayma değerleri [cm⁻¹] [65].

A _{1g}	B _{2g}	B _{1g}	A _{2g}	E _g	A _{2u}		B _{1u}
					TO	LO	
638	782	100	398	476	477	705	140
					465	704	
634	776	123		475			

Diğer Raman aktif bölge olan B_{1g} ve B_{2g} kaymaları elde edilen spektrumda görülememektedir. Bunun sebebi bu titreşimlerin şiddetinin aşırı düşük olması şeklinde yorumlanabilir. Ancak elde edilen bilgiler ışığında 475-775 cm⁻¹ aralığında meydana gelen yayvanlaşmanın temel sebebinin S-S bağları (509 cm⁻¹) olduğu yapılan incelemeler sonucunda anlaşılmıştır. S-S bağına ait pikler; oksit filminin kalınlaşması sonrası ortaya çıkmakta ve kısa süreli yapılan polarizasyonlarda bu piklere rastlanmamaktadır (Şekil 2.11 a ve b). Bunun temel sebebi kısa süreli yapılan polarizasyonlarda; yüzeyde yarı geçirgen bir film oluşturan kalay oksit-hidroksit bileşiklerinin oluşacak zamanı bulamaması ve aşırı doymuş bölgenin oluşamayarak kalay sülfatın çökme şartlarının oluşmamasıdır [64-66]. Ayrıca kısa süre SnO₂ yapısında bir filmin oluşması içinde yeterli zamanı sisteme tanınamamaktadır. SnO₂ oluşumu; Palacios-Adrós, F. Caballero-Briones, Díez-Pérez ve F. Sanz tarafından 2013 yılında hazırlanan çalışmalarında [62] belirtildiği üzere difüzyon kontrollü bir mekanizmaya sahip olup, gerekli ortam koşulları dışında süreye de ihtiyaç duymaktadır.

Ayrıca yapıda SnO₂ kristalleri yanı sıra SnSO₄ kristallerinin bulunması, kaynak [60] makalesinde önerilen aşırı doymuş bölgenin oluştuğu sandviç modeline uygunluk göstermektedir.

Sonuç olarak, lineer voltametri verileri irdelendiğinde; +650 mV polarizasyon (vs. Hg/HgSO₄) altında, 30 gr/l serbest asit ve 30 gr/l kalay konsantrasyonuna sahip çözelti içerisinde oksitlenmenin kararlı ve homojen olarak büyümesi için en ideal şartları sağladığı anlaşılmıştır. +650 mV polarizasyon (vs. Hg/HgSO₄) değeri hem suyun parçalanmasının minimal seviyede olduğu, hem de kalayın anodik çözünmesine bağlı

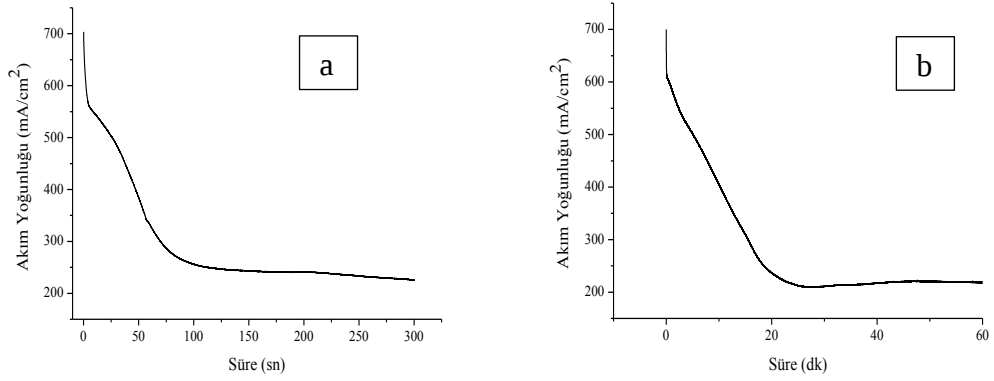
filmin büyümesini sağlayacak kadar oksitlemenin mümkün olduğu bir aralıktadır. Yüzey analizinin tamamlanması için yapılacak Raman çalışması öncesi, oksit film büyötmek için gerekli parametre aralığının seçimi böylelikle tamamlanmıştır.

2.2.4 Sabit potansiyel altında oksit büyüme deneyleri

Yapılan incelemeler sonucunda metalik kalay anotların yüzeyinde kararlı, homojen ve sürekli bir oksit filminin minimum kalay çözünmesi sonucunda elde edilebildiği şartların, düşük asit konsantrasyonları olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte elektrolit içerisinde yüksek kalay iyonu konsantrasyonunun, pasif filmin oluşumundan sonra istikrarlı bir büyüme sağlamakla birlikte, 30 g/l üzerindeki konsantrasyonların katot üzerinde toplanma yaparak kısa devreye sebep olduğu anlaşılmıştır. Bu sebeplerden ötürü, oksit filminin büyütölmesi ve incelenmesinde 30 g/l serbest sülfürik asit konsantrasyonu kullanılacaktır. Oksidin büyüme kararlılığının ve hızının daha detaylı incelenmesi için polarizasyon deneylerinde kalay konsantrasyonları parametre olarak kabul edilip 10, 20 ve 30g/l konsantrasyonlarında çözeltiler içerisinde polarizasyon denemeleri gerçekleştirilmiştir.

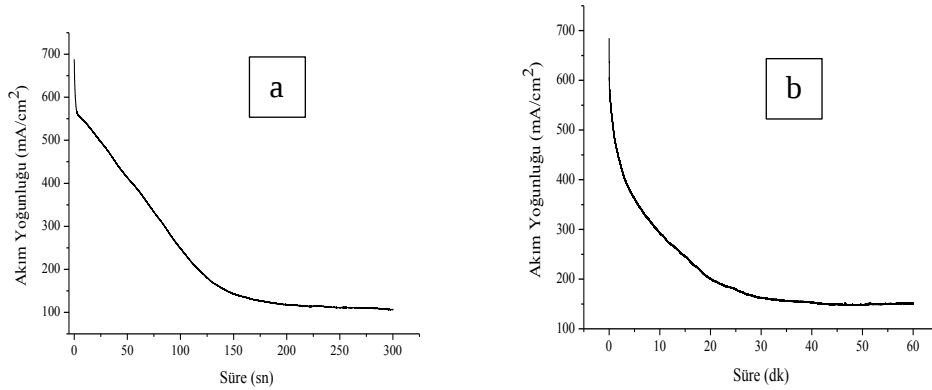
Deneyler bir önceki bölümde açıklandığı üzere +650 mV sabit polarizasyon (vs. Hg/HgSO₄) altında yapılmıştır. İncelemeler 5 dakikalık pasifleşmenin başladığı kritik bölge ve 1 saatlik pasifleşmenin yüzeye yayıldığı iki farklı zaman aralığı için yürütölmüştür. Bu çalışmanın amacı sabit potansiyelde artan süre ile yüzeyde kalın kalıcı filmler oluşturabilme olasılığının araştırılmasıdır.

30g/l asit ve 10g/l kalay içeren çözeltili içerisinde +650mV sabit polarizasyon (vs. Hg/HgSO₄) altında 5 dakika ve 1saat bekletilen numunelerin akım yoğunluğu-zaman grafikleri Şekil 2.12’de görölmektedir. 5 dakika boyunca +650 mV (vs. Hg/HgSO₄) ile polarize edilen numunenin, başlangıç akım yoğunluğu 703,6 mA/cm² olarak ölçölmüştür. Akım yoğunluğu, ani bir düşüşün ardından (10sn) üstel olarak azalmaya devam etmektedir. 2. Dakikadan itibaren ise akım yoğunluğu 225,5mA/cm² seviyesinde sabitlenmektedir. 1 saat boyunca +650mV ile polarize edilen numunenin, başlangıç akım yoğunluğu 699,5 mA/cm², polarizasyon sonrası akım yoğunluğu ise 200 mA/cm² olarak ölçölmüştür.



Şekil 2.12 : 10g/l Sn ve 30g/l H₂SO₄ içeren çözelti içerisinde +650mV sabit polarizasyon altında meydana gelen zamana bağlı akım yoğunluğu değişimleri (a) 5dk polarize edilen numune, (b) 1 saat polarize edilen numune.

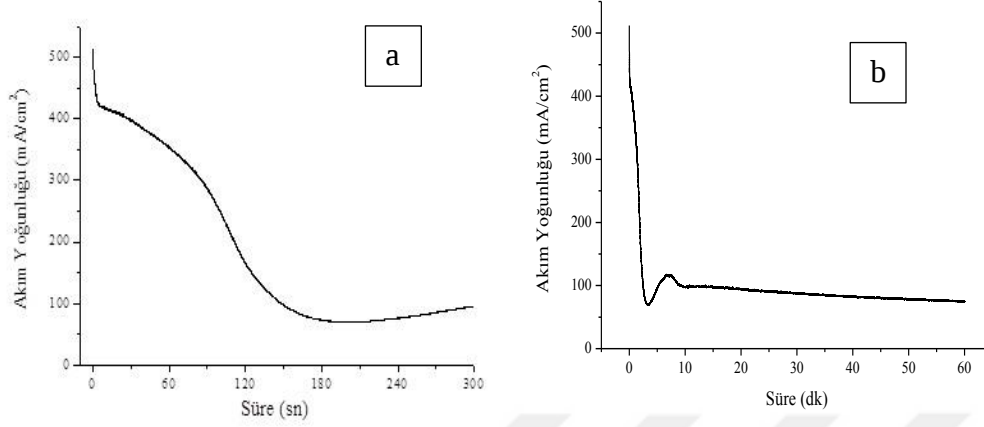
30g/l asit ve 20g/l kalay içeren çözelti içerisinde +650mV sabit polarizasyon (vs. Hg/HgSO₄) altında 5dk ve 1saat bekletilen numunelerin akım yoğunluğu- zaman grafikleri Şekil 2.13’de sunulmaktadır. Çözelti içerisinde 5 dakika ve 1 saat polarize edilen numunelerin başlangıç akım yoğunlukları sırasıyla 684,8mA/cm² ve 649mA/cm² olarak ölçülmekteyken, polarizasyon sonu ölçülen akım yoğunlukları 188mA/cm² ve 150 mA/cm² olarak belirlenmiştir.



Şekil 2.13 : 20g/l Sn ve 30g/l H₂SO₄ içeren çözelti içerisinde +650mV sabit voltaj altında polarize (vs. Hg/HgSO₄) edilen numunelerin zamana bağlı akım yoğunluğu değişimleri (a) 5dk polarize edilen numune (b) 1 saat polarize edilen numune.

30g/l asit ve 30g/l kalay içeren çözelti içerisinde +650V sabit polarizasyon (vs. Hg/HgSO₄) altında 5dk ve 1saat bekletilen numunelerin akım yoğunluğu - zaman grafikleri Şekil 2.14’de sunulmuştur. Çözelti içerisinde 5dk ve 1saat polarize edilen numunelerin başlangıç akım yoğunlukları sırasıyla 512mA/cm² ve 501 mA/cm² olarak

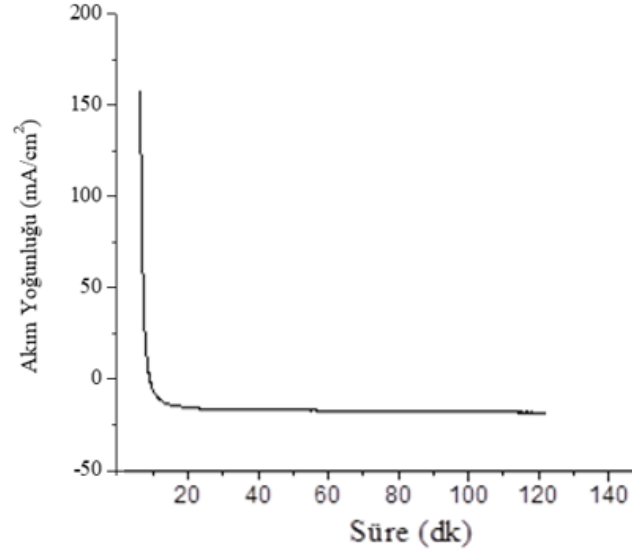
ölçülmekteyken, polarizasyon sonu ölçülen akım yoğunlukları 74mA/cm^2 ve 72mA/cm^2 olarak belirlenmiştir.



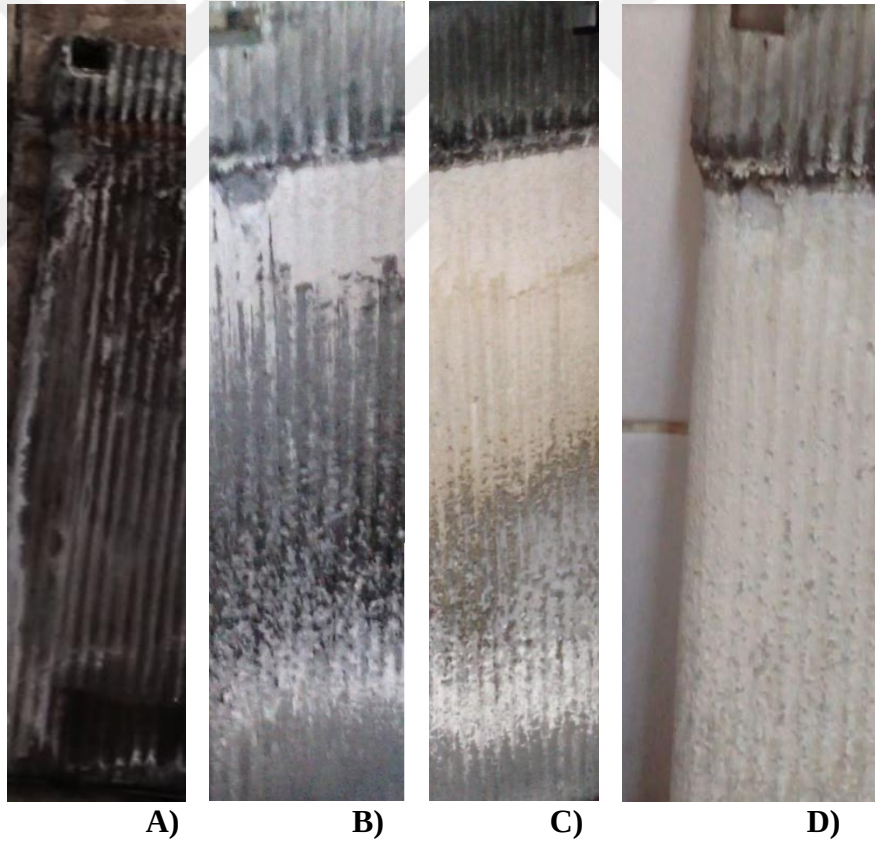
Şekil 2.14 : 30g/l Sn ve 30g/l H₂SO₄ içeren çözelti içerisinde +650mV sabit polarizasyon (vs. Hg/HgSO₄) altında polarize edilen numunelerin zamana bağlı akım yoğunluğu değişimleri (a) 5dk polarize edilen numune (b) 1 saat polarize edilen numune.

Sonuç olarak elde edilen, aynı serbest asit konsantrasyonuna sahip farklı miktarlarda kalay iyonu içeren çözeltilerin polarizasyonları sonucu oluşturulan grafikler incelendiğinde, çözelti içerisinde bulunan kalay iyonu miktarı arttıkça akım yoğunluğundaki düşüşün daha hızlı olduğu anlaşılmaktadır. Hızlı bir şekilde oksitlenme ve sabit kalan akım yoğunluğu, homojen olarak oluşan ve sürekli bir oksit filmine işaret etmektedir. Oksidin hızlı oluşması taban malzemedeki çözünme ve hasarın miktarını azalttığı için azami önem taşımaktadır. Bu sebeple oksit filmi büyümesi için ideal şartların oluşturulmasında kullanılacak deneyler için en kararlı büyümeye sahip 30 g/l serbest asit ve 30 g/l kalay iyonu konsantrasyonu seçilmiştir.

Belirlenen bileşime sahip elektrolit içerisinde numuneneler 20 dakika, 40 dakika, 80 dakika ve 2 saat boyunca +650 mV referans potansiyel (vs. Hg/HgSO₄) ve sabit sıcaklıkta polarize edilmiş ve kesit incelemesi yapılmak üzere yüzey işlemlerine tabi tutulmuştur. Sonuçlar Şekil 2.16'da sunulmuştur.



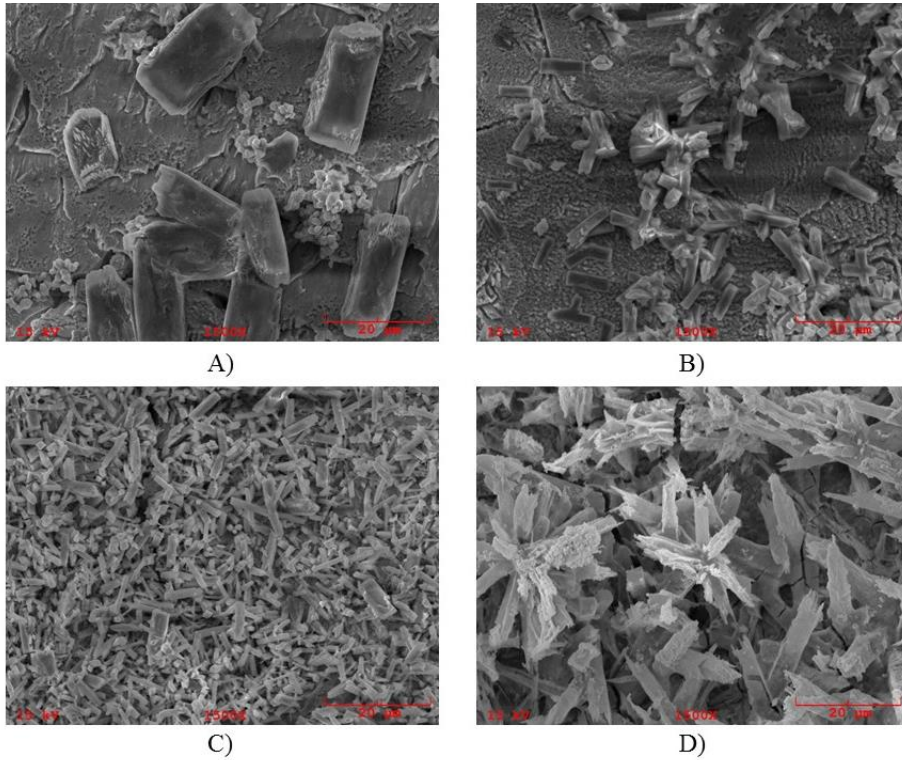
Şekil 2.15 : 30g/l Sn ve 30g/l H₂SO₄ içeren çözelti içerisinde +650mV sabit polarizasyon (vs. Hg/HgSO₄) altında 120 dakika polarize edilen numunenin zamana bağlı akım yoğunluğu değişimleri.



Şekil 2.16 : 30g/l Sn ve 30g/l H₂SO₄ içeren çözelti içerisinde +650mV sabit polarizasyon (vs. Hg/HgSO₄) altında A) 30 dakika B) 60 dakika C) 90 dakika D) 120 dakika anodik polarizasyon sonrası oluşan yüzey morfolojilerinin makro görüntüleri.

Hücre içerisinde anodize edilen kalay anotlar sırası ile 30, 60, 90 ve 120 dakika sonunda hücreden alınarak yüzeylerin görüntüleri edilmiş ve sonuçlar Şekil 2.16'te

sunulmuştur. Bu sonuçlar +650 mV potansiyel (vs. Hg/HgSO₄) altında anodik polarizasyon sonucunda anot yüzeylerinden elde edilmiş ve makro resim verilerinde görüldüğü gibi oksit filminin bölgesel büyüdüğü ve bütün yüzeyi zaman içerisinde çözünmüş oksijen ve hidroksit iyonlarının varlığında kapladığı anlaşılmaktadır. Beyazlamanın, pasifleşmenin ilerlemesi ile arttığı ancak filmin yüzeyi homojen olarak örtmesi gerçekleşene kadar anot yüzeyinin çözünerek boyut farklılıkları oluştuğu, deneylerde ortaya çıkan başka bir sorundur. Yüzeylerin detaylı morfolojik analizleri Şekil 2.17’de yapılan SEM/SEI analizleri ile incelenmiştir.

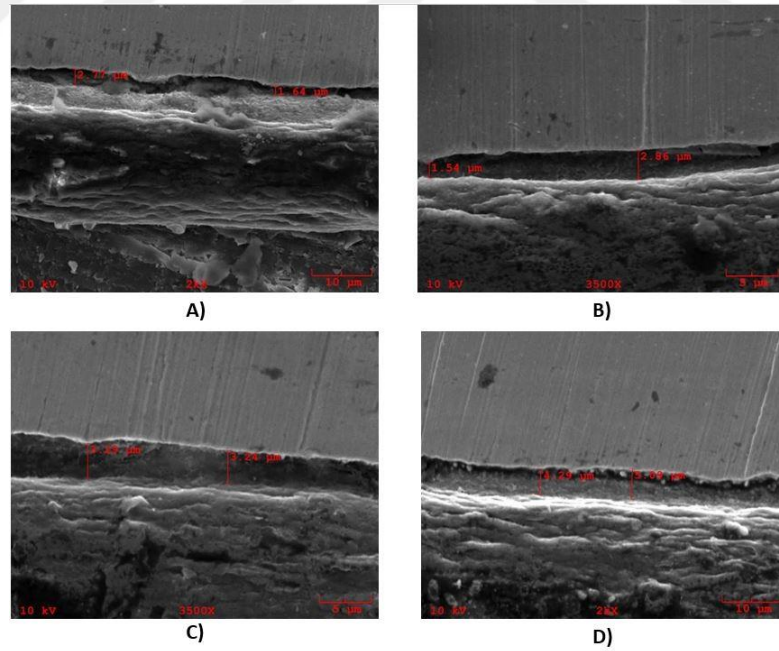


Şekil 2.17 : +650 mV polarizasyon (vs. Hg/HgSO₄) altında sabit sıcaklıkta 30 g/l serbest H₂SO₄ ve 30 g/l kalay iyonu içeren elektrolit içerisinde polarize edilen metalik kalay anot numunelerinin A) 20 dakika sonrasında (1500X) SEM/SEI B) 40 dakika sonrasında (1500X) SEM/SEI C) 80 dakika sonrasında (1500X) SEM/SEI D) 120 dakika sonrasında (1500X) SEM/SEI ile elde edilen yüzey morfoloji incelemeleri.

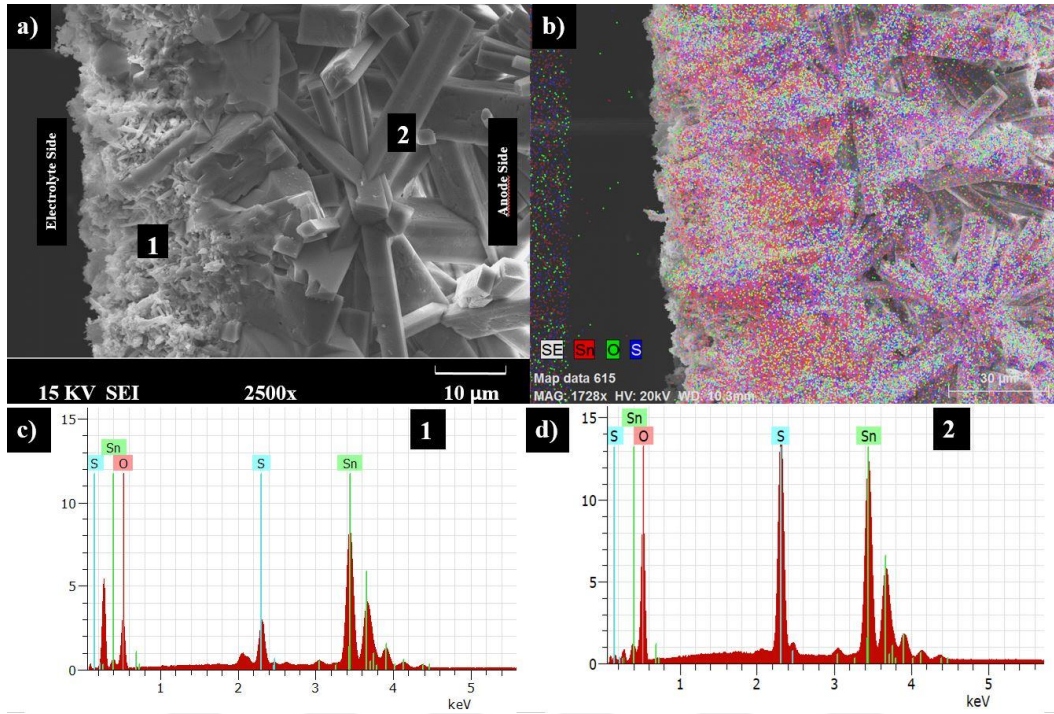
Şekil 2.17, yapılan polarizasyon sonucu elde edilen kalay anotların yüzeylerine ait SEM yüzey morfolojilerini göstermektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde kalınlık dağılımının homojen olmadığı ve büyümenin adacıklar halinde oluştuğu görülmektedir. Bu adacıkların zaman içerisinde büyüyerek birleştiği ve yüzeyi kaplayarak kalınlaştığı tetkikler sonucu anlaşılmıştır. Bu bulgular S. Chen ve çalışma arkadaşları tarafından 2013 yılında hazırlanan [68] araştırmaların sonuçları ile

tutarlıdır. Bu çalışmada ortaya atılan “aşırı doymuş bölge ve sandviç” yöntemi ile ilerleyen pasifleşme mekanizmasının bir benzeri heterojen çekirdeklenmeye bağlı olarak deneyler sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu teoride, yüzeyin öncelikle yarı geçirgen ve ortam içerisinde çözünmeyen bir katmanla kaplandığı ve bu tabakanın metal/elektrolit ara yüzeyinde aşırı doymuş bir bölge meydana getirerek lokal bir konsantrasyon gradyanı yaratmasını esas almaktadır. 1 saat sonrasında yüzeyin büyük oranda $\text{SnO}_2/\text{SnSO}_4$ iğnesel mikron altı kristalleri ile kaplandığı görülmektedir ve makro resimlerde yaşanan renk değişimine de ışık tutmaktadır.

Şekil 2.18’de, kalay üzerinde oluşan oksidin zamana bağlı olarak SEM/SEI kesit görüntüsü sunulmuştur. Hassas kesimden sonra bakalite alınan numuneler parlatmaya tabi tutulmuş ve altın kaplanarak SEM incelemelerine başlanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, kalınlığın zaman içerisinde arttığı görülmektedir. Yapılan incelemeler oksit kalınlığının 10-120 dakika süre zarfında +650 mV referans potansiyel (vs. Hg/HgSO_4) altında $1,67 \mu\text{m}$ ’dan $3,75 \mu\text{m}$ seviyesine büyüdüğü anlaşılmaktadır. Bir sonraki adımda kesin olarak alınan filmin bir parçası EDS analizine tabi tutularak filmin büyüme miktarı yanında oluşan ürünlerin kimyasal yapıları da incelenmiştir.



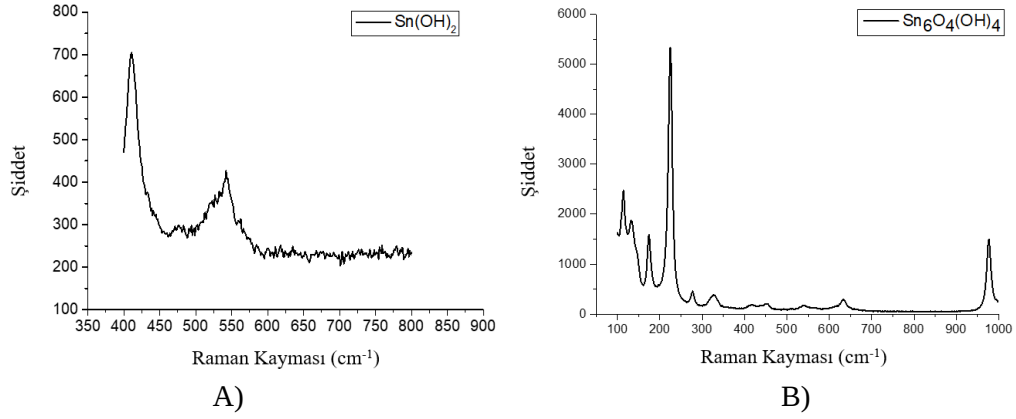
Şekil 2.18 : +650 mV polarizasyon (vs. Hg/HgSO_4) altında sabit sıcaklıkta 30 g/l serbest H_2SO_4 ve 30 g/l kalay iyonu içeren elektrolit içerisinde polarize edilen metalik kalay anot numunelerinin A) 30 dakika sonrasında (2000X) SEM/SEI B) 60 dakika sonrasında (3500X) SEM/SEI C) 90 dakika sonrasında (1500X) SEM/SEI D) 120 dakika sonrasında (2000X) SEM/SEI kesit incelemeleri ve oksit filmi kalınlık ölçümleri.



Şekil 2.19 : + 650 mV polarizasyon (vs. Hg/HgSO₄) 25°C sıcaklık altında 30 g/l Sn(OH)₄ ve 30 gr/l serbest H₂SO₄ içeren C çözeltisinde 120 dakika süresince gerçekleştirilen polarizasyon işlemleri sonrası numune kesitinin SEM/SEI ve EDS Analizleri.

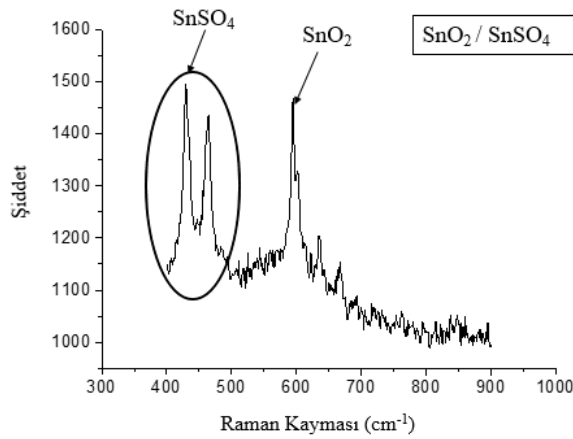
Şekil 2.19’da, Şekil 2.18 D)’de sunulan numunenin yüzeyinden fiziksel olarak kaldırılarak filmin bir bölümünün SEM ve EDS analizleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde önceki bölümlerde yüzeyde bulunan Sn(OH)₂/Sn₆O₄(OH)₄ yapılarının halen filmin elektrolit tarafında bulundukları belirlenmiştir. Filmin daha derin bölgeleri olan anoda yakın tarafta ise, iğnesel kristalin yapıda SnO₂/SnSO₄ bulunduğu görülmektedir. EDS analizlerine bakıldığında anot tarafına yaklaşıldıkça filmin yapısındaki S miktarının arttığı bu bulguları desteklemektedir.

Sandviç model teorisinde olduğu gibi, anod yüzeyinin asidik ortamda çözünmeyen poröz yapılı hidroksitlerce örtüldüğü ve geçirgenliğin düşmesi ile aşırı doymuş bir bölge oluşarak SnO₂/SnSO₄ kristallerinin çökmesi için uygun bir ortamın oluştuğu bu analizler ile ortaya çıkarılmıştır. Filmin yapısında bulunan ve EDS analizi yapılan bölgelerin Raman analizi ile karakterizasyonuna devam edilmiştir. Raman analizi ile EDS analizlerinin doğrulanması ve anodun yüzeyinde oluşan ilk kompleks hidroksit karakterli ürünlerin kritik rolünün ortaya çıkarılması amaçlanmıştır.



Şekil 2.20 : +650 mV polarizasyon (vs. Hg/HgSO_4) 25°C sıcaklık altında 30 g/lt SnOH_4 ve 30 g/l serbest H_2SO_4 içeren C çözeltisinde 120 dakika süresince gerçekleştirilen sabit polarizasyon işlemleri sonrası numune kesitinin Elektrolit tarafına bakan yüzeyinden yapılan Raman Spektroskopisi sonuçları.

Şekil 2.20’de 120 dakika boyunca uygulanan polarizasyon sonunda yüzeyde iki tip bileşiğin oluştuğu görülmektedir. Pasifleşmenin başlaması ile birlikte, yüzeyden alınan SnO piklerinin yok olduğu ve yüzeyin temel olarak iki ürün tarafından kaplandığı belirlenmiştir. Bu ürünler Sn(OH)_2 ile $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ olan kompleks bileşikler olduğu elde edilen piklerin literatür ile karşılaştırılması ile anlaşılmaktadır [62, 69]. $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ bileşiğinin $4\text{SnO} \cdot 2\text{Sn(OH)}_2$ şeklinde bir kompleks olduğu ancak içerisinde Sn(OH)_4 ihtiva ettiği literatür araştırmalarında bulunmuştur. Pasifleşmenin gerçekleşmeye başladığı aşamada yüzeyde ilk bu ürünlerin oluştuğu lineer voltametri sonuçları ile paralel Raman incelemelerinin yapılması ile ortaya çıkarılmıştır.



Şekil 2.21 : +650 mV polarizasyon (vs. Hg/HgSO_4) 25°C sıcaklık altında 30 g/lt SnOH_4 ve 30 gr/l serbest H_2SO_4 içeren C çözeltisinde 120 dakika süresince gerçekleştirilen sabit polarizasyon işlemleri sonrası numune kesitinin Metalik kalay yüzeyinde olan bölümünden yapılan Raman Spektroskopisi sonuçları.

Şekil 2.21; 120 dakika polarizasyon sonucu kalay anot yüzeyinden kaldırılan filmin anot tarafına aittir. Bu bölgede EDS analizlerinde olduğu gibi, $\text{SnO}_2/\text{SnSO}_4$ kristalleri olduğu pikler incelendiğinde ortaya çıkmıştır. Elde edilen veriler kaynak 68’da açıklanan sonuçlar ve öngörülen reaksiyon kinetiği ile karşılaştırıldığında, pasifleşmenin ön görüldüğü gibi “sandviç” model oluşumu ile adacıklar şeklinde ilerlediği ve $\text{SnO}_2/\text{SnSO}_4$ ile son bulduğunu doğrulanmıştır. Ayrıca filmin yapısının homojen olmadığı ve kristallerin oluşması için ilk aşamada yüzeyin yarı geçirgen kompleks hidroksit filmi ile kaplanmasının önemi analizler ile ortaya konmuştur.

Raman sonuçları incelendiğinde, kalayın aktif çözünmesi sırasında, yüzeyde dominant olarak SnO_x olduğu ve bu bileşiğin asidik ortamda çözünmesine bağlı olarak reaksiyonun devam ettiği anlaşılmaktadır. Ancak sürenin ilerlemesi ile pasifleşmenin başladığı ve yüzeyin kalay hidroksit $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ve kalay oksihidroksit $4\text{SnO} \cdot 2\text{Sn}(\text{OH})_2$ yapıları barındıran yarı geçirgen bir film ile örtüldüğü anlaşılmaktadır.

Pasifleşmenin tamamlanması ve yüzeyde kararlı bir film oluşarak adacıklar halinde büyümesi, ancak bahsi geçen kompleks hidroksit filminin SnO_2 ’ye dönüşümü ve bu yarı geçirgen tabaka altında kalay sülfat kristallerinin oluşması ile olduğu gözlemlenmiştir. Deneyler sonucunda oluşan filmin tamamen SnO_2 ’ye dönüşmesinin uzun süre aldığı ve bu sırada bölgesel çözünmenin devam ettiği belirlenmiştir.

Literatürde yer alan temel kanının aksine $\text{Sn}(\text{OH})_4$ bileşiklerinin yüzeyde bulunmadığı ve çözeltinin süre uzadıkça sarı yapılı bir koloidal toz ile bulandığı, deneyler sonucu yapılan bir başka gözlemdir. Literatürden farklı olarak yapılan bu gözlem sonucunda $\text{Sn}(\text{OH})_4$ bileşiklerinin yüzeye tutunamadığı ve daha çok çözelti içerisinde yüzeyden ayrılan $\text{Sn}(\text{OH})_2$ partiküllerinin yine çözelti içerisinde oksitlenmesi ile oluştuğunu düşündürmüştür.

Sonuçlar; pasifleşmenin, yüzeyin $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ve $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ ’dan daha kararlı $\text{SnO}_2/\text{SnSO}_4$ kristalleri ile kaplanması neticesi gerçekleştiğini ve SEM incelemelerinin görülen iğnesel yapıların $\text{SnO}_2/\text{SnSO}_4$ kristalleri olduğunu ortaya koymuştur. Elde edilen verilere dayanarak $\text{SnO}-\text{SnO}_2$ dönüşümünün tek kademede gerçekleşmediği ve çözünmeye bağlı lokal pH artışı ile yüzeyde $\text{Sn}(\text{OH})_x$ bileşiklerinin olduğu anlaşılmaktadır. Bu bileşiklerin, pasifleşmenin devam etmesi ve $\text{Sn}(\text{OH})_x$ filminin kalınlaşarak yüzeyin pasifleşmesi için kritik rol oynadığı bölüm 2.2.3’te olduğu gibi doğrulanmıştır. Yapılan SEM ve EDS ve Raman analizleri Daniel Minzari, Morten S.

Jellesen, Per Møller, Rajan Ambat tarafından hazırlanan çalışmada [59] sunulan B sisteminde öngörüldüğü gibi SnO'nun çözünmesi üzerinden yürüdüğü teyit edilmiştir. Ayrıca yüzeyde kompleks kalay oksit-hidroksit SnO-Sn(OH)_x yapılarının oluşmasının, pasifleşmenin başlaması için kritik rol oynadığı ve bu yapıların yüzeyde birikmesi için mevcut şartlarda 2 saatin üzerinde zaman gerektiği anlaşılmaktadır. Ancak bu yapıların üzerinden kalayın oksitlenmesi devam etmekte ve nihai filmin SnO₂'ye dönüşmediği ve kompleks yapıda üst bölümünün hidroksit yapılı alt bölümünün ise iğnesel şekilli kristalin yapıda SnO₂/SnSO₄ olduğu deneyler sonucunda belirlenmiştir. Bu filmi ısıtma işlemi ile SnO₂'ye çevirmek mümkün olsa da bu filmin yeterli kalınlığa ulaşana kadar yüzeyden çok büyük miktarda metalik kalayın çözünmesi gerektiği belirlenmiştir. Bu durum kullanıma uygun stabil bir filmin oluşturulmasını zorlaştırdığı görülmektedir.

Dolayısıyla çalışmanın bir sonraki aşamasında, pasifleşme adımını hızlandırmak ve yüzeyin hasar görmesini engellemek için, bu hidroksit yapılarının işlem öncesi oluşturulmasının yararlı olacağı görülmüştür. Çözeltide Sn(OH)₄ koloidal yapılarının elde edilmesi için çözünmüş kalay sülfat H₂O₂ ile oksitlenerek koloidal hale getirilmesi planlanmış ve bir sonraki adımda uygulanmak üzere deney planı yapılmıştır.

2.3 Kolloidal Kalayhidroksit Kullanarak Kalayın Çözünmesini Yavaşlatmasına Yönelik Deney Sonuçları

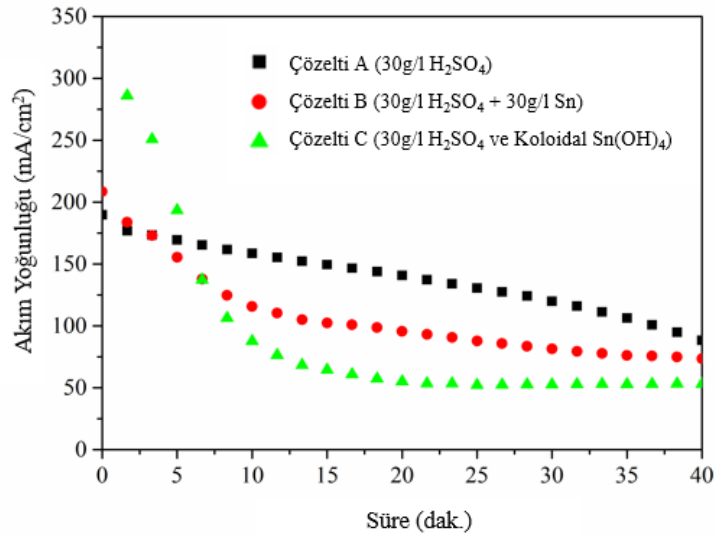
Çalışmanın önceki bölümlerinde görüldüğü üzere kalayın oksidasyonu sonucu ortaya çıkan ürünler gözenekli ve yüzeye fiziksel olarak bağlanamayan yapıdadır. Ayrıca bu ürünlerin yüzeyde birikip sürekli bir yarı geçirgen film oluşturana kadar geçen zamanda metalik kalayın yüzeyden büyük miktarda çözündüğü tam boyutlu hücre denemelerinde ortaya çıkmıştır.

Kalayın çözünme hızının düşürülmesi amacıyla, çözeltide jelatinimsin kalay hidroksitlerin oluşturulması yolu ve yüzeyde oluşan kompleks oksihidroksit tabakasının geçirgenliğinin azaltılmasına yönelik yapılan çalışmalar aşağıda sunulmuştur. Bu yaklaşım tamamen orijinaldir ve daha önce kullanılmamıştır.

Çalışmanın bu kısmında kullanılan tüm çözeltilerde metalik kalay yüzeyinin anodik oksidasyonu, 25° C'ta ve Hg/HgSO₄ referans elektroda göre +650 mV polarizasyon

gerçekleştirilmiştir. Bu potansiyelin seçilmesinin nedeni daha önceki bölümlerde (bölüm 2.2.3) anlatılmıştır.

Kalay anotlar 30 g/l Sn iyonu içeren çözeltiye hidrojen peroksit ilavesi ile oluşturulan koloidal çözelti (Çözelti C) içerisinde 40 dakika boyunca +650mV'de (Hg/Hg₂SO₄ referans elektroda göre) polarize edilmiştir. Zamana bağlı anodik akım incelemelerinden elde edilen sonuçlar Şekil 2.22'de, Çözelti A (30 g/l H₂SO₄) ve Çözelti B (30 g/l H₂SO₄ ve 30 g/l Sn) ile birlikte zamana bağlı olarak gösterilmiştir. Çözelti A ve B'de polarize edilen örneklerle kıyasla, Çözelti C'de polarize edilen numuneler, en yüksek pasivizasyon oranına sahiptir. Pasivizasyondaki artış solüsyondaki Sn(OH)₄ koloidal parçacıkların varlığının pozitif etkisini göstermektedir. Çözelti C içerisinde anodik olarak oksitlenen numunelerin pasifleşme hızı diğer çözeltilerdekilere göre 2,5 kat daha hızlıdır. Çözelti C içerisinde gerçekleştirilen polarizasyonlarda gözlenen daha yüksek başlangıç akım yoğunluğu, fazla hidrojen peroksidin varlığıyla aktive edilen serbest sülfürik asit ile ilişkilendirilebilir. Çözelti C içerisinde polarize edilen numunelerin yüzeyinde homojen olarak kaplanan, stabil ve kalın bir oksit tabakası oluşmuştur. Şaşırtıcı bir şekilde bu tabaka, metal-oksit ara yüzeyinde düşük bir kuvvetin uygulanması veya oksit tabakasının bir yapışkan bant ile çekilmesiyle yüzeyden kolaylıkla ayrılmıştır.

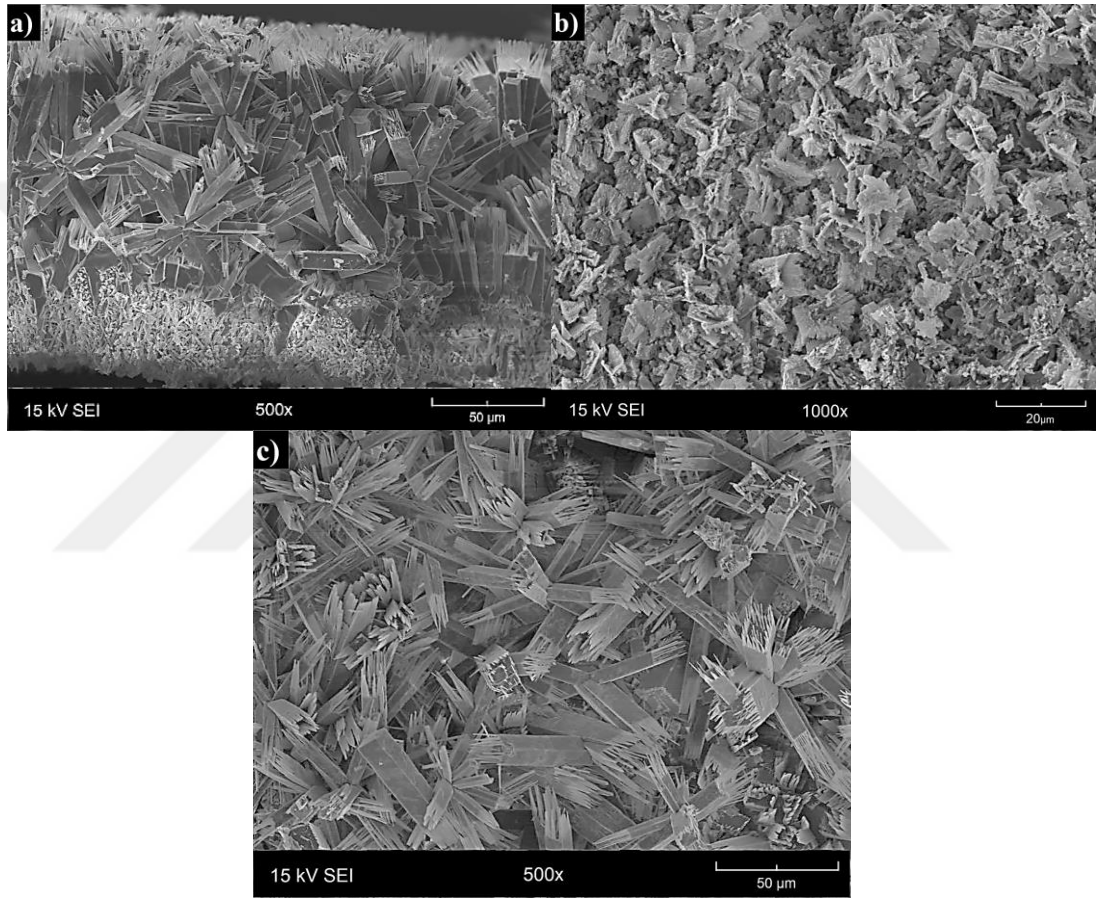


Şekil 2.22 : Çözelti A, B ve C'de, metalik kalayın (+)650 mV (Hg/Hg₂SO₄ referans elektroda göre) sabit polarizasyonda ve 25°C sabit sıcaklıkta akımın zamana bağlı ilişkisi.

Metal yüzeyinden kolayca ayrılan oksit tabakasının iki farklı yapı içerdiği gözlenmiştir. Üstte, çözelti ile temas halinde bulunan tabaka yaklaşık 50 mikron

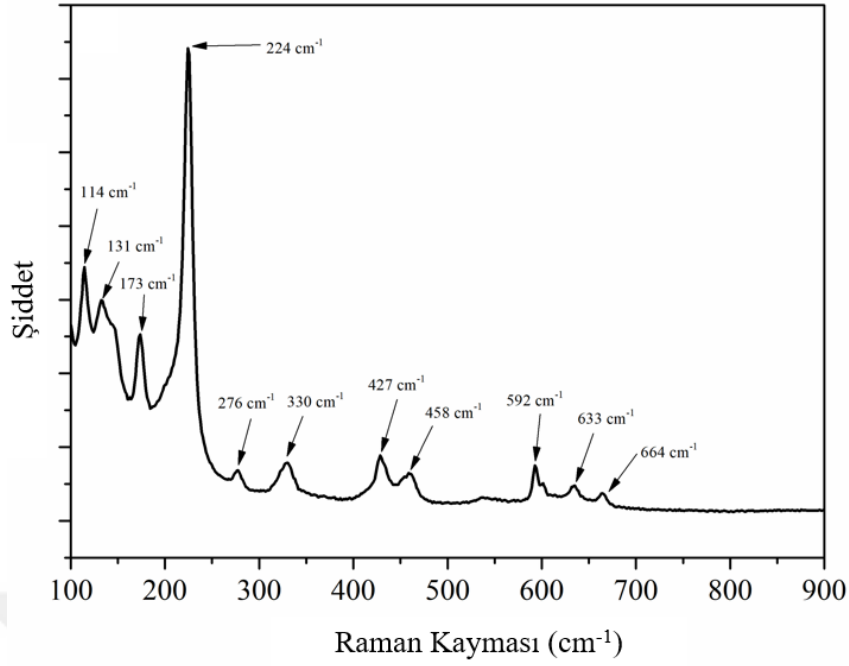
kalınlığında ve daha yoğundur. Bu göreceli olan yoğun tabakanın altında, metal ile temas halinde, yaklaşık 100 mikron kalınlığında bir visker tipi yapının bulunduğu gözlenmiştir.

Çözelti ile temasta olan üst tabakanın yüzey morfolojisi (Şekil 2.23 b), çözelti B'de oluşturulan filmin morfolojisine benzerdir (Şekil 2.19). Metal-oksit ara yüzeyinde oluşan filmin yüzey görüntüsünde (Şekil 2.23 c) visker tipi büyüme açıkça görülmektedir.

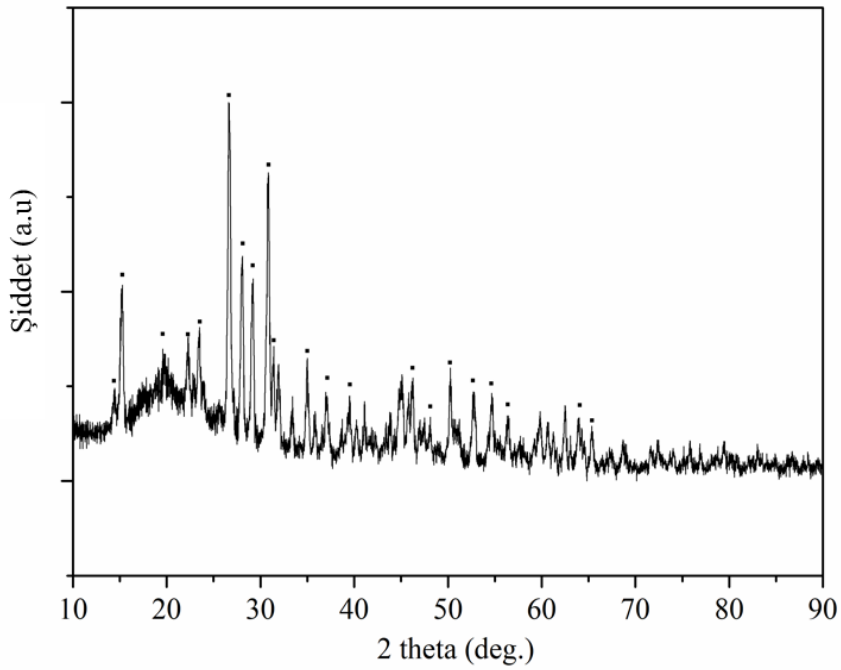


Şekil 2.23 : Çözelti C'de metalik kalayın +650 25°C'de (vs. Hg / Hg₂SO₄) 40 dakika polarize edilmesiyle üretilen ayrılmış kalın filmlerin SEM / SEI görüntüleri. a) Kesit görünümü 500X b) Düzlemsel görünüş (elektrolit tarafı) 500X c) Düzlemsel görünüş (kalay anot tarafına bitişik) 500X.

Çözelti C içerisinde polarize edilen metalik kalay anotlardan ayrılan kalın filmin her iki yüzeyinde de Raman Spektroskopisi uygulanmış ve kimyasal incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Her iki yüzeyin, Raman spektrumları ve XRD difraksiyonları benzer olup, (Şekil 2.24 ve 2.25) kompleks kalay oksit-hidroksi sülfat ile örtüşmektedir.



Şekil 2.24 : Çözelti C içerisinde 40 dakika sonunda 25°C sıcaklıkta +650 mV (Hg/HgSO₄ elektroda göre) de polarize edildikten sonra metalik kalay anot yüzeyinin Raman spektrumu.

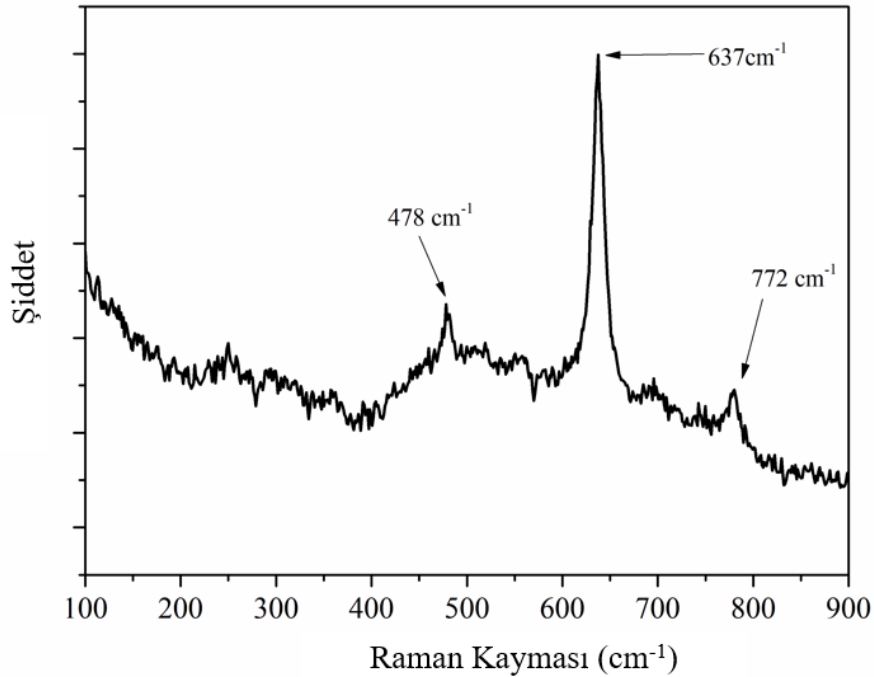


Şekil 2.25 : Çözelti C içerisinde 40 dakika boyunca 25°C sıcaklıkta (+) 650 mV (Hg/HgSO₄ elektroda göre) anodik potansiyel ile koloidal çözelti üretilen kalın filminin kalay oksihidroksit-sülfat yapısı ile uyumlu (PDF kart 01-072-0421) XRD spektrumu.

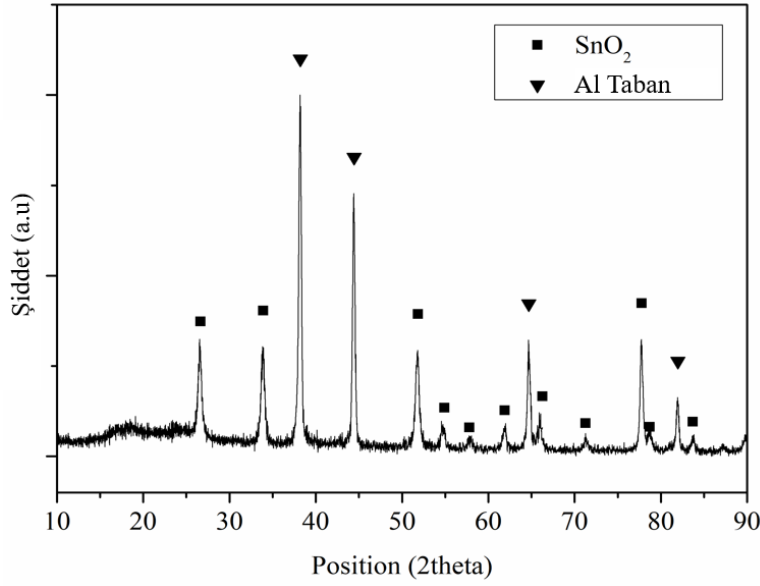
Bu çok katmanlı yapının oluşumu şu şekilde açıklanabilir: Koloidal hidroksit varlığı, düşük geçirgenlikte ve yüksek yoğunlukta olan oksit tabakasının oluşmasını teşvik

etmektedir. Çözeltiye eklenen koloidal kalay hidroksit, oksit tabakasının yoğunlaşmasına neden olurken metalik kalayın çözünme hızını düşürmemiştir. Oluşan yoğun film, metalik kalay arasına taze elektrolit taşınmasını sınırlandırmaktadır. Dolayısı ile ilk oksit filmi ve taban malzeme arasında, kalay iyon yoğunluğunun sürekli artmasına bağlı olarak aşırı doymuş bir ara bölge oluşmaktadır. Daha önceki çalışmalarda da belirtildiği gibi [59-61, 68, 69] aşırı doymuş çözeltilerden oksi-hidroksit sülfatların visker şeklinde kristalleşmesi beklenir.

Literatürde belirtildiği üzere [60] kalay oksihidroksitler, termal dehidratasyon işlemi ile kolayca SnO_2 'ye dönüştürülebilir. Bu nedenle numunelere 3 saat boyunca normal atmosferde 800°C 'ta ısıtıl işlem uygulanmıştır. Isıtıl işlem görmüş numunenin Raman spektrumunun (Şekil 2.26) rutil SnO_2 [66] referans paterni ile karşılaştırıldığında, Eg, A1g ve B2g titreşimine ait 479 , 629 ve 772 cm^{-1} 'de bulunan üç karakteristik pik ile uyduğu gözlenmiştir.

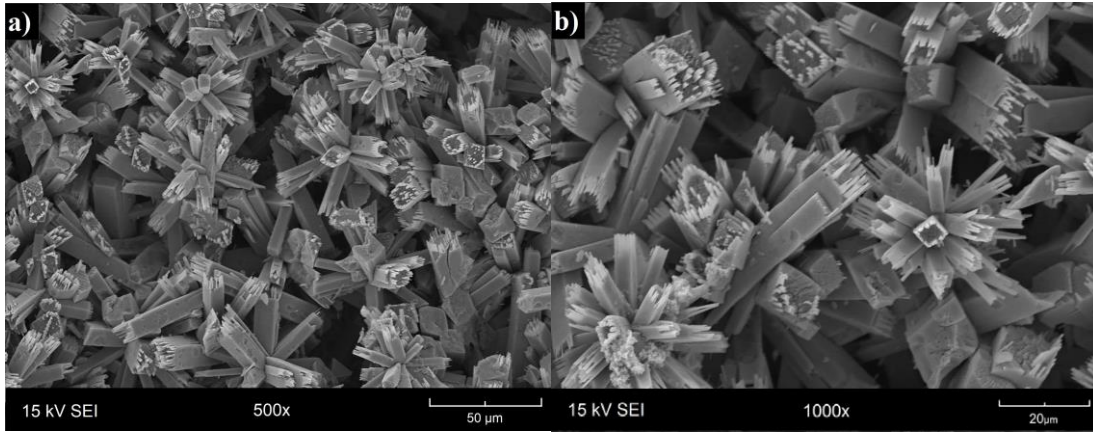


Şekil 2.26 : Çözelti C'de 40 dakika boyunca 25°C sıcaklıkta $+650\text{ mV}$ 'de $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{SO}_4$ referans elektroda göre) anodik polarizasyonla elde edilen ayrılmış kalın filmin normal atmosfer altında 3 saat boyunca 800°C 'de ısıtıl işleminden sonra elde edilmiş Raman spektrumu.



Şekil 2.27 : Çözelti C'de 40 dakika boyunca 25°C sıcaklıkta +650 mV'de (Hg / Hg₂SO₄' referans elektroda göre) anodik polarizasyonla elde edilen ayrılmış kalın filmin normal atmosfer altında 3 saat boyunca 800 ° C'de ısı işleminden sonra elde edilmiş XRD spektrumu.

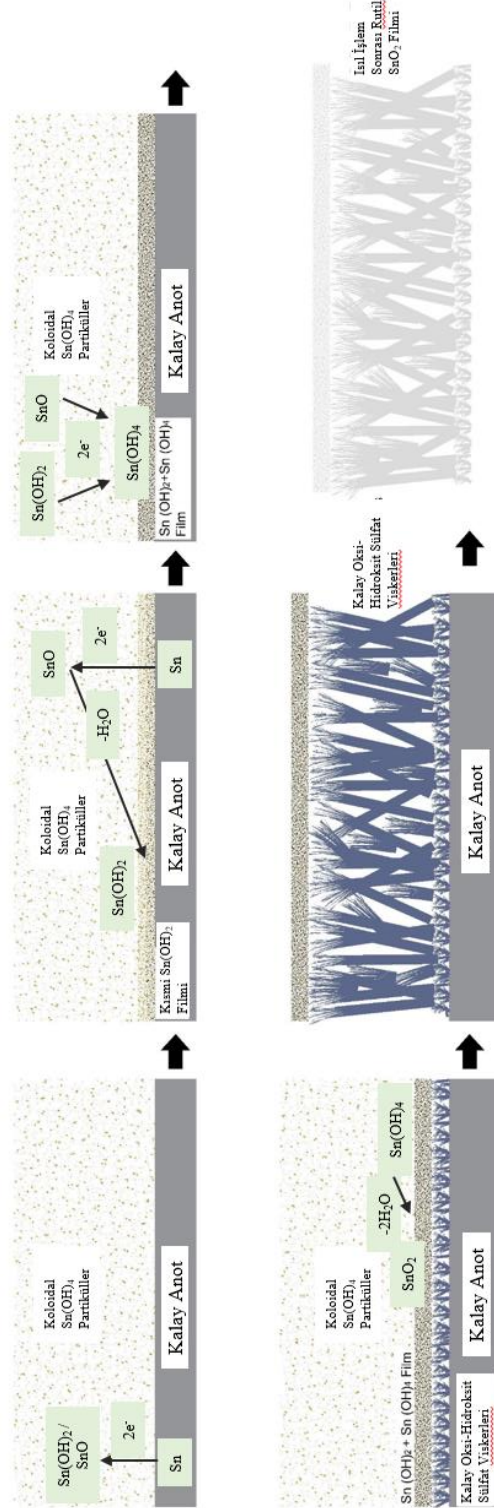
Isıl işlem görmüş numuneden elde edilen X-ışını difraksiyonu deseni şekil 2.27'da sunulmuştur. Ayrıca Raman Spektroskopisinde, bulguları destekleyen tetragonal rutil yapısı (PDF kartı 00-041-1445) ile SnO₂ kristalleri için mükemmel bir eşleşme sergilemiştir. Şekil 2.28 a ve b'de gösterilen SEM / SEI görüntüleri, filmin fiziksel yapısının ısı işlem sırasında değişmediğini göstermektedir.



Şekil 2.28 : Normal atmosfer altında 3 saat 800°C'de ısı işleme tabi tutulan ayrılmış kalın filmlerin SEM / SEI görüntüleri a) 500 X büyütme b) 1000 X büyütme.

Bu sonuçlar ile jelimsi kalay hidroksit içeren asidik sülfatlı çözeltiler içerisinde, kalayın anodik polarizasyonu ile kalın ve kompleks yapıda kalay oksit-hidroksit tabakalarının oluşturulabileceği kanıtlanmıştır. Kalay hidroksit, işlem sırasında film yapısına katılarak, kaplamanın yüzeyde stabil olarak kalmasına yardımcı olmuştur.

Sonuç olarak ilk kez, $\text{Sn}(\text{OH})_4$ içeren asidik çözeltide metalik kalayın anodik oksidasyonu yöntemi kullanılarak; kalın ve yüksek yüzey alanına sahip visker tipi SnO_2 filmi elde edilmiştir. Asidik çözeltide SnO_2 film üretim yönteminin şematik olarak gösterimi şekil 2.29’de gösterilmiştir.



Şekil 2.29 : $\text{Sn}(\text{OH})_4$ içeren asidik çözelti içerisinde SnO_2 filminin üretim aşamalarının şematik gösterimi.



3. GENEL SONUÇLAR

Kalayın anodik oksidasyonu ile yüksek yüzey alanına sahip kalın kalay oksit filmlerinin oluşturulabilmesi için sülfürik asit içerisinde anodik olarak polarize edilmiştir. Beklenildiği üzere oluşan kalay oksitleri, yüzeyde kararlı tutmak mümkün olmamıştır. Ortamın asit içeriğinin azaltılması ile de kalın bir filmin oluşturulması için yeterli şartlar sağlanamamıştır.

Bir sonraki adımda kalayın çözünmesinin yavaşlatılabilmesi amacı ile sırasıyla 60, 90 ve 120 g/l çözünmüş kalay iyonu ve 30 g/l serbest sülfürik asit içeren elektrolitler kullanılarak pasifleşme davranışı incelenmiştir. Sonuçlar, 120g/l çözünmüş kalay içeren çözeltide yapılan deneylerin en hızlı ve düzgün pasifleşme davranışını sergilediği bulunmuş, ancak bu denemeler sırasında membrandan kalay iyonu geçişi olup katot üzerinde dendritik bir yapı oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu dendritler kısa sürede büyüyüp hücrede kısa devreye yol açtığından, çözünmüş kalay miktarı ileride yapılan denemelerde 30 g/l maksimum değerinde sabit tutulmuştur. Ayrıca yüksek çözünmüş kalay içeren çözeltilerde, deney sırasında çözelti içerisinde sarı renkli koloidal partiküllerin oluştuğu ve bunların yüzeye yapışarak pasifleşmeyi hem hızlandırdığı hem de homojen hale getirdiği yapılan çalışma sonucu anlaşılmıştır. Bu veri çalışmanın ileriki aşamalarında kalayın çözünmesini kontrol edecek bir strateji oluşturulmasında kritik öneme sahip olmuştur. Bu yapıların, filtre edilip XRD ile analizinde, $\text{Sn}(\text{OH})_4$ oldukları anlaşılmış, lokal pH artışı yanında yüzeyde yüksek anodik potansiyel sebebi ile oluşan suyun parçalanmasına bağlı oluşukları anlaşılmıştır.

Yüzeyde oluşan oksit filmi büyümesinin incelenmesi için ise, sabit potansiyel altında süreye bağlı denemelerle çalışmanın bir sonraki bölümü tasarlanmıştır. Bu aşamada (+) 650mV (Hg/HgSO₄ referans elektroda göre) en uygun anodik potansiyel olarak seçilmiştir. Zira pasiflik davranış gösteren bölgenin ortasında olup, suyun parçalanma potansiyeli olan (+) 1,5 mV (Hg/HgSO₄ referans elektroda göre) değerinden de yeterince uzakta bulunmaktadır. Böylelikle çözünme hızının ideal olduğu bir şart altında kalay anot üzerinde oksit büyütme çalışmalarına başlanmıştır. Sonuçlar

incelendiğinde yüzeyde ilk olarak asit içerisinde çözünmeyen SnO_x ve Sn(OH)_2 yapılarının oluştuğu gözlemlenmiştir. Ancak bu bileşiklerin yüzeye tutunması zayıf olduğu için deneyler süresince tam bir pasifleşme elde edilememiştir. Bu süreç içerisinde yüzeyde bölgesel olarak $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ kompleks bileşiklerinin oluştuğu ancak tam anlamı ile bir pasifleşmenin, oluşan ürünlerin yüzeyden fiziksel olarak düşmesi sebebi ile oluşmadığı anlaşılmıştır. Bu sebeple hem çözünme hızını düşürecek hem de yüzeyde oluşan ürünlerin tutunması için uygun bir ortamı sağlayacak şartların oluşturulması için bir sonraki aşamada çeşitli tasarımlar yapılmıştır. Bu planların temelini, bir evvelki adımda gözlemlenen sarı koloidal partiküllerin pasifleşme üzerindeki kalayın çözünmesini yavaşlatıcı ve filmin yapısal bütünlüğünü arttırıcı pozitif etkisi oluşturmaktadır.

Çalışmanın bir sonraki bölümünde, bahsi geçen Sn(OH)_4 ürünlerinin çözeltide polarizasyon başında bulunmasını sağlamak için hidrojen peroksit ile kullanılmıştır. Hidrojenperoksit yardımı ile elektrolit içerisinde bulunan çözünmüş kalay tamamen oksitlenerek koloidal Sn(OH)_4 partikülleri oluşturulmuştur. Koloidal partiküllerin polarizasyon başında yüzeyde oluşan Sn yapıları ile yüzeyde birleşerek yarı geçirgen bir film oluşturduğu ve bu yarı geçirgen filmin metal/elektrolit ara yüzünde aşırı doygun bir bölge meydana getirdiği yapılan çalışmalar ile ortaya konmuştur. Bu aşırı doymuş bölge, hem kalayın çözünme hızını yavaşlatmış hem de kalay sülfatın önce visker olarak sonra da mikron altı kristaller şeklinde çökmesi için uygun ortamı teşkil etmiştir. Oluşan kalay sülfat kristalleri üst tarafta bulunan kompleks oksi-hidroksit film ile birleşerek yüzeyde kalın ve sürekli bir oksihidroksit sülfat filmi oluşturmuştur. Metalik kalay yüzeyinde oksi-hidroksit ve sülfat içeren 100-150 mikron kalınlığında bir film, 30-40 dakika içerisinde yüzeyden minimum kalay çözünmesi ile oluşması sağlanmış ve yüksek yüzey alanına sahip kalay oksit yapılarına dönüştürülmek üzere uygun bir yapı elde edilmiştir.

Son aşamada oksi-hidroksit sülfat mikron altı kristal ve viskerler içeren film yüzeyden fiziksel olarak ayrılıp ısıtılma işlemi ile SnO_2 kristalin haline getirilmiştir. Isıtılma işlemi 3 saat boyunca 800°C 'ta yapılmış ve filmin tamamen kristalin yapıda olması sağlanmıştır. Isıtılma işlemi uygulanmasının temel sebebi, oksi-hidroksit sülfat yapılarından kristalin SnO_2 'ye çözelti içerisinde yavaş ve difüzyon kontrollü bir geçiş olmasıdır. İnce filmlerde gerçekleşen bu dönüşüm hem uzun sürede oluştuğu, hem de bu sırada yüksek miktarda metalik kalay çözündüğü için, ısıtılma işlemi daha uygun bir seçenek olmuştur.

Isıl işlemin tamamlanması ile karakterize edilen filmin tamamen SnO₂'ye dönüştüğü ve yapının kristalin olduğu Raman Spektroskopisi ve XRD analizleri ile tespit edilmiştir. Ayrıca SEM incelemelerinde, visker yapılarının bozulmadan kaldığı ve mikron altı SnO₂ kristallerinin üzerinde yer aldığı belirlenmiştir. Sonuç itibari ile elektrokimyasal yöntem ile yüksek yüzey alanına sahip ve kalın bir SnO₂ filmi başarı ile üretilmiştir.





KAYNAKLAR

- [1] **F.M. Amanullah, M.S. Al-Mobarak, A.M. Al-Dhafiri, K.M. Al-Shibani,** (1999). Development of spray technique for the preparation of thin films and characterization of tin oxide transparent conductors, *Mater Chem Phys* 59(3) 247-253.
- [2] **C.H. Luan, K. Wang, Q.Q. Yu, G. Lian, L.M. Zhang, Q.L. Wang, D.L. Cui,** (2013). Improving the gas-sensing performance of SnO₂ porous nanosolid sensors by surface modification, *Sensor Actuat B-Chem* 176 475-481.
- [3] **M. Batzill, U. Diebold,** (2005). The surface and materials science of tin oxide, *Prog Surf Sci* 79 (2-4) 47-154.
- [4] **K. Iizuka, M. Kambara, T. Yoshida,** (2012). Highly sensitive SnO₂ porous film gas sensors fabricated by plasma spray physical vapor deposition, *Sensor Actuat B-Chem* 173 455-461.
- [5] **S. Shukla, V. Venkatachalapathy, S. Seal,** (2006). Thermal evaporation processing of nano and submicron tin oxide rods, *J Phys Chem B* 110(23) 11210-11216.
- [6] **Z. Ying, Q. Wan, H. Cao, Z.T. Song, S.L. Feng,** (2005). Characterization of SnO₂ nanowires as an anode material for Li-ion batteries, *Appl Phys Lett* 87(11).
- [7] **H.K. Wang, A.L. Rogach,** (2014). Hierarchical SnO₂ Nanostructures: Recent Advances in Design, Synthesis, and Applications, *Chem Mater* 26(1) 123-133.
- [8] **R. Diaz, S. Joiret, A. Cuesta, I. Diez-Perez, P. Allongue, C. Gutierrez, P. Gorostiza, F. Sanz,** (2004). Electrochemically grown tin oxide thin films: In situ characterization of electronic properties and growth mechanism, *J Phys Chem B* 108(24) 8173-8181.
- [9] **M. Pourbaix,** (1966). *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, Pergamon.
- [10] **L. Jiang, P. Volovitch, U. Sundermeier, M. Wolpers, K. Ogle,** (2011). Dissolution and passive film formation of Sn and Sn coated steel using atomic emission spectroelectrochemistry, *Electrochim Acta* 58 322-329.
- [11] **V. Brunetti, M.L. Teijelo,** (2008). Oxide/hydroxide films on tin. II: Characterization of the anodic growth in alkaline solutions, *J Electroanal Chem* 613(1) 16-22.
- [12] **P.E. Alvarez, S.B. Ribotta, M.E. Folquer, C.A. Gervasi, J.R. Vilche,** (2002). Potentiodynamic behaviour of tin in different buffer solutions, *Corros Sci* 44(1) 49-65.

- [13] **Goldschmidt, H. & Eckardt, M.** (2017). Über die Reduktion von Nitrokörpern durch alkalische Zinnoxidullösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 56U(1), pp. 385-452. Retrieved 7 Jun. 2019, from doi:10.1515/zpch-1906-5630
- [14] **Foerster, F. Dolch, M.**; (1909). *Anodisches Verhalten von Zinn in Natronlauge*, Z. Elektrochem. 16, 599.
- [15] **Miller, F. S.** (1953). Tin production and resopurces, *Symposium on Tin*, 1, (s.3-21). ASTM Special Technical Publications No:41,
- [16] **E.C. Ellwood**, (1960). in E.S. Hedges (ed.), *Tin and its Alloys*, Edward Arnold, London,
- [17] **Prytz M.** (1928). Hydrolysemessungen in Stannosalzlo sungen. Z. Anorg. Allg. Chem. 174, 355–375
- [18] **M. Randall and S. Murakami**, (1930). The Free Energy og Stannous Hydroxyl Chloride and The Activity Coefficient of Stannous Chloride and Staannous Ion, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52 3967.
- [19] **M. Gorman**, (1939). Hydrolysis of stannous ion in stannous perchlorate solutions, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61 3342.
- [20] **A. B. Garrett and R. E. Heiks**, (1941). Equilibria in the Stannous Oxide-Sodium Hydroxide and in the Stannous Oxide-Hydrochloric Acid Systems at 25°. Analysis of Dilute Solutions of Stannous Tin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 502.
- [21] **D. Pavlov**, (1992). The Lead- Acid Battery Lead Dioxide Active Mass: A Gel-Crystal System with Proton and Electron Conductivity, *J. Electrochem Soc*, 139 3075-3080
- [22] **Z Galus**, (1975). in A.J Bard (ed.), *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Yol. 4, Marcel Dekker, New York, pp.
- [23] **Stirrup, B. N., Hampson, N. A.** (1977). Electrochemical reactions of tin in aqueous electrolytic solutions, *Surface Technology*, 5, (429-462).
- [24] **J. O'M. Bocicrus and A. DAMJANOVIC**, (1964). *Modem Aspecis of Electrocheniistry No. 3*, p. 268. Butter-worth, London
- [25] **Brubaker, C. H.** (1954). An Examination of Tin(IV) Solutions in Sulfuric Acid, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (17), 4269–4271, DOI: 10.1021/ja01646a004
- [26] **Brubaker, C. H.** (1955). The Hydrolysis of Tin(IV) in Sulfuric Acid, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (20), 5265–5268, DOI: 10.1021/ja01625a013
- [27] **Ito and M. Abe**, (1960). Synthetic Inorganic Ion-exchange Materials. XII. Some Observation on Surface Structure and Cation-exchange Behaviour of Three Different Antimonic Acids, *Chem. Abstr.*, 63 1699
- [28] **Latimer. W.M.**, (1952). The Oxidation States of Elements and their potentials in aqueous solutions, *J. Phys. Chem.*, , 43 (3), pp 396–396, DOI: 10.1021/j150390a027
- [29] **Vasilev, V.P., Glavina, S.R.**, (1979). Shorokhova, V.I. Potentiometric determination of normal Gibbs energy formation of tin(IV) ion in an aqueous solution, *Khim. Khim, Tekhnol.*, 22, 1082-1085

- [30] **C. S. Huey and H. V. Tartar**, (1934). The Stannous—Stannic Oxidation—Reduction Potential, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56 2585.
- [31] **S. E. Khalafalla, A. M. Shams El Din and H. Kotb**, (1959). Studies on the Anodic and Cathodic Polarization of Amalgams. Part III. Passivation of Zinc Amalgam in Alkaline Solutions, Egypt. *J. Chem.*, 2 1.
- [32] **Ammar, I. A., Darwish, S., Khalil, M. W., Galal, A.** (1982)., Electrochemical Polarization and Passivation of Tin in neutral solutions of chloride, bromide and iodide ions, *Wiley Online Library*, 10.1002/mawe.19820131104
- [33] **V. A. Khitrov and V. I. Shatalova**, (1961). Electrochemical studies of the pitting corrosion of tin in citric acid solution containing Cl⁻, *Zh. Prikl. Khim.*, 34 2001
- [34] **Kostryukova, gg**, (1969). "use of relaxation methods in studying the electrodeposition of metals. pt. 1. the sn-sn 2 plus electrode." *elektrokhimiya* 5.5: 571-574.
- [35] **Johnson J.W., Liu E.C.** (1974). The anodic dissolution of tin in acidic chloride solutions, *Journal of the Less Common Metals*, 34,113-120
- [36] **K.M. Kadish, J. Stamp, M. Chemla, and N. Fatouros**, (1973). Electron Transfer Studies of Sn(IV)/Sn(II) in Acid Media, *Anal. Letters*, 6, 909.
- [37] **D. R. Gabe**, (1977). Mixed Oxide Films on Tin, *Surface Technology*, 5 463 - 478.
- [38] **G. Bianchi**, (1947). La Passivita anodica dello stagno nelle soluzioni alcaline, *La Chim. e l'Industria* 29 295–307.
- [39] **M. Prytz**, Hydrolysemessungen in Stannosalzlösungen, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1928
- [40] **Shah, S.N, Davies, D.** (1963). The anodic behaviour of tin in alkaline solutions—I. 0·1 M sodium borate solution, *Electrochimica Acta*, 8(9), 663–678
- [41] **Pugh, Warner, L. M., Gabe, D.R.** (1967)., Some passivation studies on tin electrodes in alkaline solutions, 7(12), 807–820
- [42] **A. M. Azzam, S. S. Abd El Rehim and M. H. Fawzy**, (1987). Anodic Behaviour and Passivation of Tin in Alkaline Stannate Plating Solutions, *J. Appl. Chem Biotechnol.*, 23, 563
- [43] **Ragheb, A., Kamel, L.A.** (1962). Anodic behavior and passivation of tin in solutions containing phosphoric acids, *Corrosion*, 18, 153-157
- [44] **R. Steinherz**, Über passives Zinn in sauren Lösungen, *Z. Elektrochem.*, 30 (1924) 279.
- [45] **Machu,W., Azzam, A.M., Habashi, G.M.** (1957), *Über das anodische Verhalten von Kupfer-Zinn-Legierungen in Natriumcyanidlösungen*, Metal and Corrosion, 58
- [46] **M. Quintin and G. Hagymas**, (1964). Contribution a l etude de la corrosion electrochimique de l'étain en milieu sulfurique, *J. Chem. Phys.*, 61 54
- [47] **R. Piontelli, G. Serravalle and R. Ambrosetti**, (1955). Electrokinetic behavior of tin in aqueous solutions *Met. Ital.*, 47 200.

- [48] **Meibuhr, S. Yager, E., Kozawa, A., Hovorka, E.** (1963). The electrochemistry of tin, effects of nonionic addition agents on electrodeposition from stannous sulfate solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 110(3), 190-202
- [49] **Tunold, R., Broli, A.** (1973). Anodic and cathodic behavior of tin in acidic sulphate solutions, *Corrosion Science*, 13(5), 361-373
- [50] **G. Gordon and C. H. Brubaker,** (1960). A Study of the Electron Exchange Reaction between Tin(II) and Tin(IV) in Aqueous Sulfuric Acid Solutions, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 4448
- [51] **V. A. Khitrov and V. I. Shatalova,** (1941). Effect of inorganic acid solutions on electrochemical behavior of tin electrode, *Zh. Fiz. Khim.*, 15 401
- [52] **Tourky, A.R., Khairy, E.M., Abdul Azi, A.A.** (1966). Contribution to the electrochemical behaviour of tin in various media, *U.A.R.J. Chem.* 9.(1), 1-18,
- [53] **Straumanis, M.E., Dutta, M.** (1966). The Divalency of Tin Ions Formed during Anodic Dissolution and the Behavior of the Tin Anode, *Inorg. Chem.*, 1966, 5 (6), 992–995
- [54] **Britz, D. Luft, H.** (1973). Weißblechkorrosion in nitrathaltigen Medien: Die Rolle des Nitrits. *Werkst. Korros.*, 24:296–301.
- [55] **MSA Aal, FM Assaf - MS Abdel Aal and FM Assaf,** Effect of some inorganic anions on the corrosion and passivity of tin in NaCl solution, *J. Electrochem. Soc. India*, 1981.
- [56] **Bombara, G., Azzerri N., Baudo, G.** (1970). Electrochemical evaluation of the corrosionbehaviour of tinplate. *Corrosion Science* 10:12, 847-856.
- [57] **Olga Palazhchenko,** (2012). *Pourbaix Diagrams at Elevated Temperatures: A Study of Zn and Sn.* (Doktora Tezi) The Faculty of Energy Systems and Nuclear Science Materials Science University of Ontario Institute of Technology
- [58] **K.E. Heusler,** (1990). Growth and dissolution of passivating films, *Corrosion Science, Volume 31*, 597-606.
- [59] **D. Minzari, M.S. Jellesen, P. Moller, R. Ambat,** (2011). On the electrochemical migration mechanism of tin in electronics, *Corros Sci* 53(10) 3366-3379.
- [60] **K.W. Kim, P.S. Cho, J.H. Lee, S.H. Hong,** (2006). Preparation of SnO₂ whiskers via the decomposition of tin oxalate, *J Electroceram* 17(2-4) 895-898.
- [61] **B.X. Huang, P. Tornatore, Y.S. Li,** (2000). IR and Raman spectroelectrochemical studies of corrosion films on tin, *Electrochim Acta* 46(5) 671-679.
- [62] **J.L. Gole, A.V. Iretskii, M.G. White, A. Jacob, W.B. Carter, S.M. Prokes, A.S. Erickson,** (2004). Suggested oxidation state dependence for the activity of submicron structures prepared from tin/tin oxide mixtures, *Chem Mater* 16(25) 5473-5481.
- [63] **B.N. Stirrup, N.A. Hampson,** (1976). Anodic passivation of tin in sodium hydroxide solution, *J. Electroanal. Chem.* 73 45-207.

- [64] **A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, A. Vilà, and J. R. Morante**, (2001). The complete Raman spectrum of nanometric SnO₂ particles, *Journal of Applied Physics* 90, 1550
- [65] **Venkataramana Bonu, A. Das, A. K. Sivadasan, A. K. Tyagi**, (2014). Sandip Dhara, Invoking forbidden modes in SnO₂ nanoparticles using tip enhanced Raman spectroscopy, *Progress in Materials Science*, 66, 112.
- [66] **J. Khanderi, L. Shi, A. Rothenberger**, (2015). Hydrolysis of bis(dimethylamido)tin to tin (II) oxyhydroxide and its selective transformation into tin (II) or tin (IV) oxide, *Inorg Chim Acta* 427 27-32.
- [67] **F.C. Vasquez, F. Paraguay-Delgado, J.E. Morales-Mendoza, W. Antunez-Flores, D. Lardizabal, G. Alonso-Nunez, G. Berhault**, (2016). Shape and size controlled growth of SnO₂ nano-particles by efficient approach, *Superlattice Microst* 90 274-287.
- [68] **S. Chen, M. Wang, J.F. Ye, J.G. Cai, Y.R. Ma, H.H. Zhou, L.M. Qi**, (2013). Kinetics-controlled growth of aligned mesocrystalline SnO₂ nanorod arrays for lithium-ion batteries with superior rate performance, *Nano Res* 6(4) 243-252.
- [69] **S. Khalameida, M. Samsonenko, J. Skubiszewska-Zieba, O. Zakutevskyy**, (2017). Dyes catalytic degradation using modified tin(IV) oxide and hydroxide powders, *Adsorpt Sci Technol* 35(9-10) 853-865.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Can AKYIL
Doğum Tarihi ve Yeri : İstanbul / 19.01.1984
E-posta : cakyil@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

- Lisans** : İstanbul Teknik Üniversitesi/ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- Yüksek Lisans** : İstanbul Teknik Üniversitesi/ Malzeme Bilimi

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2003-2007 yılları arasında İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde Linsan eğitimini tamamlamıştı.
- 2007-2012 yılları arasında İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde Elektrokimya üzerinde yüksek lisansını yaparken ASSAN Alüminyum Ar-Ge Departmanı bünyesinde Alüminyum Alaşımlarının Korozyon Davranışının incelenmesi üzerine çalışmalarını sürdürdü.
- 2012 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi/ Malzeme Bilimi yüksek lisans programını tamamlayarak 2013 yılında Malzeme bilimi ve Mühendisliği Programında doktora çalışmalarına başladı.
- 2010-2012 Yılları Arasında Speedmet/Welding Alloys bünyesinde Ar-Ge yöneticisi olarak görev yaptı.
- 2012-2016 yılları arasında Politeknik Metal A.S bünyesinde Ar-Ge Yöneticisi olarak çalıştı.
- 2016- Politeknik Metal A.S. firmasının Coventya Holding firmasına satılması ile Coventya Türkiye bölümünde halen Teknik Müdür olarak görev yapmakta
- 2017 yılında AAC tarafından düzenlenen organizasyonda en iyi araştırma ödülünü kazandı.

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Can Akyıl**, Güney Akdaş, Pınar Afşin, Prof. Dr. Mustafa Ürgen, 2019. Freestanding SnO₂ Films Produced with Anodic Polarization in Acidic Media Containing Colloidal Tin Hydroxides, *Materials Chemistry and Physics*, 221 (2019) 263-271

