



**PALLADYUM ALAŞIM MEMBRANLARIN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Sinem KILIÇ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2019

Sinem KILIÇ tarafından hazırlanan “PALLADYUM ALAŞIM MEMBRANLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Meltem DOĞAN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Prof. Dr. Ayla ALTINTEN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Doç. Dr. Çetin ÇAKANYILDIRIM

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Hitit Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 11/06/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Sinem KILIÇ

11/06/2019

PALLADYUM ALAŞIM MEMBRANLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)

Sinem KILIÇ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2019

ÖZET

Son zamanlarda temiz enerjiye artan ihtiyaç, hidrojeni önemli bir alternatif haline getirmiştir. Buna bağlı olarak, hidrojen ayırma ve saflaştırma teknolojilerinin önemi de artmaktadır. Palladyum membranlar hidrojen ayırma ve saflaştırma işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda Pd membranların kırılma ve membran zehirlenmesi gibi problemlerinden dolayı Pd alaşımlı membran kullanımı yaygınlaşmaktadır. Yürütülen bu çalışmada, gözenekli cam tüpler destek malzemesi olarak kullanılarak ELP (Elecroless Plating) yöntemiyle PdCu alaşım membranlar sentezlenmiştir. Kaplamadan önce, destek alümina ile iki kez modifiye edilmiş, ardından da temizlenmiştir. Modifikasyon işleminden sonra destek yüzeyindeki Al/Si oranı (kütlece) yaklaşık dört kat artmıştır. Destek yüzeyi asidik SnCl_2 ve asidik PdCl_2 çözeltisi ile aktifleştirilmiştir. Bu işlem ile otokatalitik reaksiyonların başlatıcısı olan Pd tanecikleri yüzeye yüklenmiştir. Aktifleştirme işleminden sonra destek üzerine önce üç kez Pd, ardından da bir kez Cu kaplanmıştır. Isıl işlemin alaşım oluşumu üzerine etkisini araştırmak üzere kaplanmış destekler 550°C 'de ve 650°C 'de hidrojen ortamında ısıl işleme tabi tutulmuştur. XRD (X ışını kırınımı) analizleri sonucunda, 550°C 'de ısıl işlem sonrası yapıda alaşım fazı olarak fcc (yüzey merkezli kübik yapı) ve bcc (hacim merkezli kübik yapı) fazlar birlikte bulunurken, 650°C 'de ısıl işlem sonrası alaşım fazı olarak sadece fcc fazlarının bulunduğu tespit edilmiştir. SEM (Tarayıcı elektron mikroskopisi) görüntüleri ile 650°C 'deki ısıl işlem sonrası kaplamadaki boşlukların büyük ölçüde kapandığı, daha sıkı bir yapı elde edildiği belirlenmiştir. Bu nedenle ısıl işlem sıcaklığı 650°C olarak belirlenmiştir. Kaplama yapısı üzerine osmotik akının etkisinin belirlenebilmesi için ELP ile kaplama işlemi, 3M'lık sakkaroz çözeltisi ile oluşturulmuş osmotik akı etkisi altında gerçekleştirilmiştir. Kaplamada osmotik akı kullanılması ile daha sıkı bir membran tabakası elde edilmiştir. EDS (Enerji dağılım spektroskopisi) analizleri ile osmotik akısız ve osmotik akılı kaplamalarda yaklaşık Pd:Cu oranı sırasıyla 86:14 ve 75:25 olarak belirlenmiştir. SEM görüntüleri ile kaplama kalınlığı yaklaşık 13,47 μm olarak belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 91202
Anahtar Kelimeler : PdCu alaşım, ELP (elektroless plating), membran
Sayfa Adedi : 83
Danışman : Prof. Dr. Meltem DOĞAN

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PALLADIUM ALLOY MEMBRANES

(M. Sc. Thesis)

Sinem KILIÇ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2019

ABSTRACT

Recently, the increasing need for clean energy has made hydrogen an important alternative. Correspondingly, the importance of hydrogen separation and purification technologies has also increased. Palladium membranes are widely used in hydrogen separation and purification processes. In recent years, the use of alloy membranes has gained importance due to problems such as embrittlement and membrane poisoning of pure Pd membranes. In this study, PdCu alloy membranes were synthesized by ELP (Electroless Plating) method using porous glass tubes as support material. Prior to coating, the support was modified two times with alumina and then cleaned. Al/Si ratio (by mass) increased about four times on the support surface after the modification process. The support surface was activated with acidic SnCl_2 solution and acidic PdCl_2 solution. By this process, Pd particles which are the initiator of autocatalytic reactions were loaded on the surface. After activation, the support was coated three times with Pd followed by one time with Cu. To investigate the effect of heat treatment on alloy formation, the coated supports were subjected to heat treatment at 550°C and 650°C under hydrogen. From XRD (X-ray diffraction) analysis, the fcc (face centered cubic) and bcc (body centered cubic) phases were found together in the alloy phase after the heat treatment at 550°C , whereas only fcc phases were found in the alloy phase after the heat treatment at 650°C . SEM (Scanning electron microscopy) images showed that, pores in the structure were almost completely closed after the heat treatment at 650°C and a tighter structure was obtained. Therefore, heat treatment temperature is determined as 650°C . In order to determine the effect of osmotic flux on the coating structure, coating with ELP was carried out under the influence of osmotic flux formed with 3M sucrose solution. It was shown that tighter membrane layer was obtained by using of osmotic flux in the coating process. EDS (Energy dispersive spectroscopy) analysis showed that the Pd: Cu ratio in the absence of osmotic flux and in osmotic flux coatings was 86:14 and 75:25, respectively. The coating thickness was determined as approximately $13,47\ \mu\text{m}$ from SEM images.

Science Code : 91202
Key Words : PdCu alloy, ELP (electroless plating), membrane
Page Number : 83
Supervisor : Prof. Dr. Meltem DOĞAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, kıymetli tecrübelerinden faydalandığım danışmanım Prof. Dr. Meltem DOĞAN’a, çalışmamızı 06/2017-16 nolu ve “Palladyum Alaşım Membranların Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı proje ile destekleyen Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine, manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan çok değerli aileme ve eşime teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. ÇALIŞMANIN KONUSU VE KAPSAMI	3
2.1. Membranlar	3
2.2. Membranların Sınıflandırılması	4
2.3. Membranların Kullanım Alanları.....	7
2.4. Membran Modülleri	10
2.5. Kompozit Membran Sentezinde Kullanılan Yöntemler	13
3. LİTERATÜR ÇALIŞMASI.....	21
4. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	41
4.1. Kompozit Membran Sentezi	41
4.2. Hazırlanan Kompozit Membranların Karakterizasyon Çalışmaları.....	50
5. SONUÇ VE DEĞERLENDİRMELER.....	53
5.1. Desteğe Uygulanan Ön İşlemlerin Yapıya Etkisi	53
5.2. Isıl İşlem Sıcaklığının Belirlenmesi	57
5.3. Osmotik Akının Kaplama Yapısı Üzerine Etkisi	64
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	77

Sayfa

KAYNAKLAR	79
ÖZGEÇMİŞ	83



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Hidrazin bazlı ve hipofosfit bazlı banyo bileşimleri.....	21
Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan çözelti bileşimleri.....	22
Çizelge 3.3. Membranların mikroyapısal özellikleri	23
Çizelge 3.4. Çalışmada kullanılan banyo bileşimleri ve koşullar	24
Çizelge 3.5. Çalışmada kullanılan banyo bileşimleri.....	25
Çizelge 3.6. Çalışmada kullanılan banyo özellikleri	26
Çizelge 3.7. Sentezlenen membranların özellikleri	27
Çizelge 3.8. Membranların sentez şartları ve elementel bileşimleri.....	29
Çizelge 3.9. Banyo özellikleri.....	34
Çizelge 3.10. Numunelerin temel özellikleri	35
Çizelge 3.11. Banyo özellikleri.....	36
Çizelge 3.12. Banyo özellikleri.....	37
Çizelge 3.13. Banyo özellikleri.....	39
Çizelge 4.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan Pd temelli kaplama banyosu bileşimi ...	45
Çizelge 4.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan Cu temelli kaplama banyosu bileşimi...	45
Çizelge 5.1. Destek, modifiye edilmiş destek ve aktifleştirilmiş desteğin yüzey bileşimi (EDS Analizleri)	53
Çizelge 5.2. Isıl işlem öncesi ve farklı sıcaklıklardaki ısıl işlem sonrası kaplamalara ait yüzey bileşimi (EDS analizi)	63
Çizelge 5.3. Osmotik akısız ve osmotik akılı kaplanmış numunelerin ısıl işlem öncesi yüzey bileşimi (EDS analizi).....	65
Çizelge 5.4. Osmotik akı ile kaplanmış numunenin ısıl işlem öncesi ve sonrası yüzey bileşimi (EDS analizi).....	69
Çizelge 5.5. Osmotik akısız ve osmotik akılı kaplanıp 6500C’de ısıl işlem görmüş kaplamaların yüzey bileşimi (EDS analizi)	74

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Bir membrandan akış	3
Şekil 2.2. Membranların sınıflandırılması	4
Şekil 2.3. Bir kompozit membranın kesit görüntüsü	5
Şekil 2.4. Metal membranlarda gaz taşınımı	7
Şekil 2.5. Tipik bir içi boş lif modülü	11
Şekil 2.6. Tipik bir levha-çerçeve modülünün şematik gösterimi	11
Şekil 2.7. Tipik bir spiral sargı modülünün şematik gösterimi	12
Şekil 2.8. Farklı tiplerde borusal modüller	13
Şekil 2.9. Püskürtmeli piroliz düzeneğine ait şematik gösterim	14
Şekil 2.10. Sol-jel kaplama işlem aşamaları	15
Şekil 2.11. Elektrolitik kaplama düzeneğine ait şematik gösterim	16
Şekil 2.12. Geleneksel ELP deney düzeneği	17
Şekil 2.13. ELP’de osmotik akı etkisi	18
Şekil 2.14. Pd-H faz diyagramı	19
Şekil 2.15. PdCu faz diyagramı	20
Şekil 3.1. Sakkaroz derişimine bağlı tanecik boyutu	23
Şekil 3.2. Pd ₆₃ Cu ₃₇ membranının 723 K’de alaşımlama işlemi sırasındaki XRD verileri	31
Şekil 3.3. Makimum hidrojen çözünürlüğü değerleri	32
Şekil 5.1. Isıl işlem görmemiş ve görmüş kaplamaların XRD spektrumları (*:Al ₂ O ₃)	64
Şekil 5.2. Osmotik akısız ve osmotik akılı kaplanmış numunelerin ısıl işlem öncesi XRD spektrumları (*:Al ₂ O ₃)	65
Şekil 5.3. Osmotik akı ile kaplanmış numunenin ısıl işlem öncesi ve sonrası XRD spektrumları (*:Al ₂ O ₃)	69
Şekil 5.4. Osmotik akısız ve osmotik akılı kaplanıp 650 ⁰ C’de ısıl işlem görmüş kaplamalara ait XRD spektrumları (*:Al ₂ O ₃)	74

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Destek malzemesi olarak kullanılan borosilikat cam tüp	41
Resim 4.2. Modifikasyon işlemi başlangıcı (a) ve işlem bitimi (b).....	42
Resim 4.3. Temizleme basamağında kullanılan düzenek	43
Resim 4.4. Desteğin aktifleştirilme işlemi	44
Resim 4.5. Aktifleştirme sonrası destek	45
Resim 4.6. Osmotik akısız kaplama işleminin gerçekleştirildiği düzenek	46
Resim 4.7. Osmotik akısız gerçekleştirilen kaplama işlemi sonrası destek.....	47
Resim 4.8. Osmotik akılı kaplama işlemine ait deney düzeneği	48
Resim 4.9. Pd (a) ve Pd üzerine Cu (b) kaplanmış destekler.....	50
Resim 5.1. Destek (a) ve modifiye edilmiş desteğin (b) yüzey SEM fotoğrafları.....	55
Resim 5.2. Modifiye edilmiş (a) ve aktifleştirilmiş desteğin (b) yüzey SEM fotoğrafları	56
Resim 5.3. Aktifleştirilmiş desteğin yüzey SEM fotoğrafı.....	57
Resim 5.4. Isıl işlem öncesi (a) ve 550 ⁰ C’de ısıl işlem sonrası (b) kaplamaların yüzey SEM fotoğrafları.....	59
Resim 5.5. Isıl işlem öncesi (a) ve 650 ⁰ C’de ısıl işlem sonrası (b) kaplamaların yüzey SEM fotoğrafları.....	60
Resim 5.6. Isıl işlem sonrası yüzey SEM fotoğrafları 550 ⁰ C (a) 650 ⁰ C (b)	62
Resim 5.7. Modifiye edilmiş desteğin (a) ve ısıl işlem öncesi kaplamaların yüzey SEM fotoğrafları osmotik akısız kaplama (b) osmotik akılı kaplama (c)....	67
Resim 5.8. Osmotik akı ile kaplanmış numunenin ısıl işlem sonrası kesit SEM görüntüsü.....	70
Resim 5.9. Osmotik akı ile kaplanmış numunenin ısıl işlem öncesi (a) ve ısıl işlem sonrası (650 ⁰ C) (b) yüzey SEM görüntüleri	71
Resim 5.10. Modifiye edilmiş destek (a) ve 650 ⁰ C’de ısıl işlem sonrası SEM fotoğrafları osmotik akısız kaplama (b) osmotik akılı kaplama (c).....	72

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Kısaltmalar	Açıklamalar
AFM	Atomic force microscopy (Atomik kuvvet mikroskopisi)
bcc	Body centered cubic (Hacim merkezli kübik yapı)
CVD	Chemical vapor deposition (Kimyasal buhar depolama)
CVI	Chemical vapor infiltration (Kimyasal buhar sızdırma)
EDS	Energy dispersive spectroscopy (Enerji dağılım spektroskopisi)
ELP	Electroless plating (Elektriksiz Kaplama)
EP	Electroplating (Elektrokaplama)
fcc	Face centered cubic (Yüzey merkezli kübik yapı)
SEM	Scanning electron microscopy (Tarayıcı elektron mikroskopisi)
SIEP	Surfactant induced electroless plating (Yüzey aktif maddeli elektriksiz kaplama)
XRD	X-ray diffraction (X ışını kırınımı)

1. GİRİŞ

Günümüzde temiz enerjiye yönelmeyi kaçınılmaz kılan koşulların artması nedeniyle hidrojen ve buna bağlı olarak da hidrojen ayırma ve saflaştırma teknolojileri oldukça etkili bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. Hidrojen ayırma ve saflaştırma işlemlerinde, hidrojene gösterdiği yüksek seçicilikten dolayı Pd membranlar yoğun olarak tercih edilmektedir. Ancak saf Pd membranlarda, α ve β kristal yapıları arasındaki faz geçişi esnasında membranın yapısal bütünlüğünün bozulması (kırılma) ve sülfür içeren bir akıma maruz kaldığında meydana gelen sülfid yapısından dolayı membran geçirgenliğinin kaybolması (membran zehirlenmesi) önemli sorunlardır. Bu sorunları aşabilmek için iki ya da daha fazla metalden oluşmuş Pd alaşım membranların kullanımı önerilmektedir. Cu, Au, Pt, Ag, Ni gibi metaller alaşım oluşturmada kullanılmakla birlikte, hem düşük maliyetli olması hem de kükürtlü ve karbonlu bileşiklere karşı dayanımının yüksek olması sebebiyle PdCu alaşım membranları tercih edilmektedir. PdCu alaşım membranların ısı dirençleri saf Pd membranlarla kıyaslandığında daha yüksektir. Ancak PdCu alaşım membranlarda hidrojen geçirgenliği, saf Pd membranlardan daha düşüktür. Bu olumsuzluğu ortadan kaldırmak için ise vakum, osmotik akı gibi etkilere yararlanarak daha ince yapıda membranlar elde edilmektedir.

Kompozit membran sentezinde anodik oksidasyon, püskürtmeli piroliz, CVD (chemical vapour deposition), elektrolitik kaplama, sol-jel ve ELP (electroless plating) gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında; herhangi bir şekil veya yapıdaki malzemeye uygulanabilmesi, kullanılan ekipmanların basit olması, sağlam film tabakaları elde edilmesi ve ucuz bir yöntem olması gibi avantajlarından dolayı ELP yöntemi öne çıkmaktadır. Metal iyonlarının, bir indirgen yardımıyla destek yüzeyinde otokatalitik olarak indirgenmesi sonucu destek yüzeyinin metalle kaplanması prensibini esas alan ELP tekniği; yüzey temizleme, aktivasyon ve kaplama olmak üzere 3 basamaktan oluşur. ELP banyoları temelde pH düzenleyici, indirgen, metal tuzları ve kompleksleştiriciden oluşur. ELP tekniğinde en önemli parametreler sıcaklık, pH, banyo bileşimi ve kaplama süresidir.

Yürütülen bu çalışmada gözenekli cam tüp destekler üzerinde PdCu film tabakası oluşturularak, hidrojen için seçici-geçirgen yapıda ve sülfürlü bileşiklere karşı direnci yüksek bir membran hazırlanması amaçlanmıştır. Desteğin gözenek yapısı alümina ile modifiye edildikten sonra, desteğe temizleme ve aktifleştirme ön işlemleri uygulanmıştır.

Ön işlem basamaklarından sonra, ELP yöntemi kullanılarak destek üzerine önce Pd, ardından da Cu tabakası kaplanmıştır. Kaplama işlemi tamamlanan destekler farklı sıcaklıklarda ısıtılarak tabi tutularak alaşım oluşumunda sıcaklık etkisi incelenmiştir. Aynı deney prosedürü osmotik akısız ve sakkaroz çözeltisi ile oluşturulmuş osmotik akılı kaplama koşullarında tekrar edilerek kaplama işlemi üzerinde osmotik akı etkisi araştırılmıştır. Sentezlenen membranların yüzey morfolojisi SEM analizleri ile, yüzeydeki bileşim EDS analizleri ile ve alaşım yapısı da XRD analizleri ile incelenmiştir.

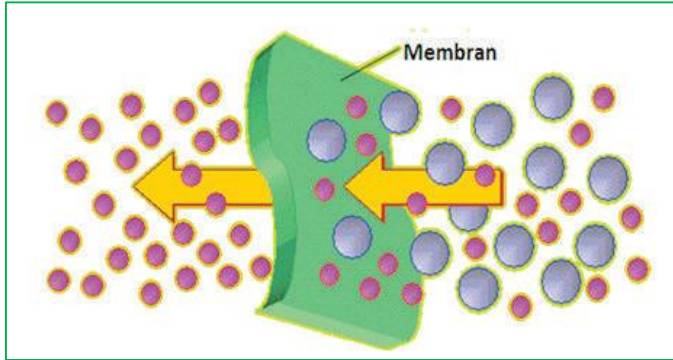
Hidrojen; gıda sektörü, kimya sektörü, yakıt hücreleri, ham petrolün işlenmesi, roket yakıtı üretimi gibi birçok alanda girdi maddesi olarak kullanılmaktadır. Yürütülen çalışma neticesinde sentezlenen membran, hidrojenin kullanımı öncesi gerçekleştirilecek olan ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılabilecek alternatif bir malzeme olması sebebiyle, söz konusu sektörlerde uygulama alanı bulabilmektedir.

2. ÇALIŞMANIN KONUSU VE KAPSAMI

Bu bölümde membranlar ve membranların sınıflandırılması, membranların kullanım alanları, membran modülleri ve kompozit membran sentezinde kullanılan yöntemler hakkında bilgi verilmiştir.

2.1. Membranlar

Membranlar; bazı molekül ve iyonların geçişine olanak tanıyan, ayırma ve taşınımın seçici olarak gerçekleştirildiği bariyerler şeklinde tanımlanabilir. Ayırma ve saflaştırma işlemleri için oldukça sık başvurulan yöntemlerden biri olan membranlarda ayırma işlemi, membranın hem fiziksel hem de kimyasal yapısı ile ilişkilidir. Ayırma işlemi, membran yüzeyleri arasındaki basınç, derişim, sıcaklık ve elektriksel potansiyel farkı gibi itici kuvvetlerin etkisinde gerçekleşmektedir. Membran teknolojisinde seçicilik ve geçirgenlik önemli terimler olarak karşımıza çıkmaktadır. Membran seçiciliği, membranın farklı moleküllere karşı gösterdiği geçirgenliklerin oranıdır. Geçirgenlik ise birim zamanda birim membran alanından geçen akışkan miktarı olarak tanımlanabilir. Bir membrandan akışın şematik hali Şekil 2.1’de verilmektedir.



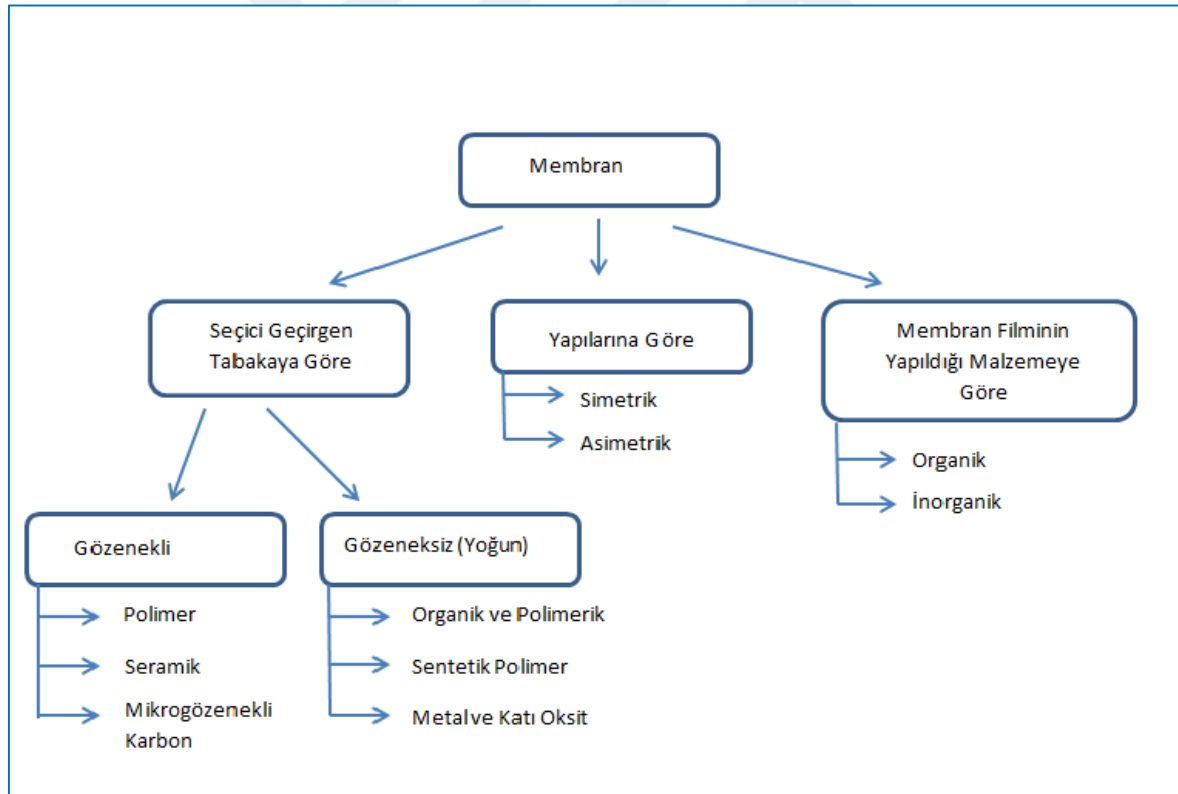
Şekil 2.1. Bir membrandan akış (Arslan, 2016)

Diğer klasik analitik metotlarla (adsorpsiyon, kimyasal çöktürme vb.) kıyaslandığında uygulamadaki kolaylığı ve ekonomik olması bakımından, membran teknolojisi ayırma işlemlerinde oldukça fazla tercih edilmektedir. Kimya sanayi, petrol endüstrisi, hidrometalurji, eczacılık, sulardan istenmeyen iyonların ayrılması ve suların saflaştırılması, gıda teknolojisi, pervaporasyon, elektrodializ, ekstraksiyon, çevre, ultrafiltrasyon, diyaliz, tekstil endüstrisi ve genetik gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Coşkun, 2009).

Ayırma işlemlerinde membran kullanımının istenilen konfigürasyonda ve boyutta elde edilebilmesi, ayırma işlemi koşullarının isteğe göre ayarlanabilmesi, sürekli bir ayırma sağlaması, aynı anda reaksiyon ve ayırma işleminin yürütülebilmesi, herhangi bir ek maddeye ihtiyaç olmaması ve enerji gereksiniminin oldukça düşük olması gibi avantajlarının yanı sıra yüksek seçicilik ve yüksek geçirgenlik özelliklerinin bir arada bulundurulmasının zorluğu, bazı durumlarda düşük kullanım ömürlerinin olması ve kolay kirlenmeleri gibi dezavantajları da vardır (Afyon, 2008).

2.2. Membranların Sınıflandırılması

Membranlar; seçici geçirgen tabakaya göre, yapılarına göre ve membran filminin yapıldığı malzemeye göre olmak üzere 3 ana başlıkta gruplandırılabilir. Membranların sınıflandırılması Şekil 2.2’de sunulmaktadır.

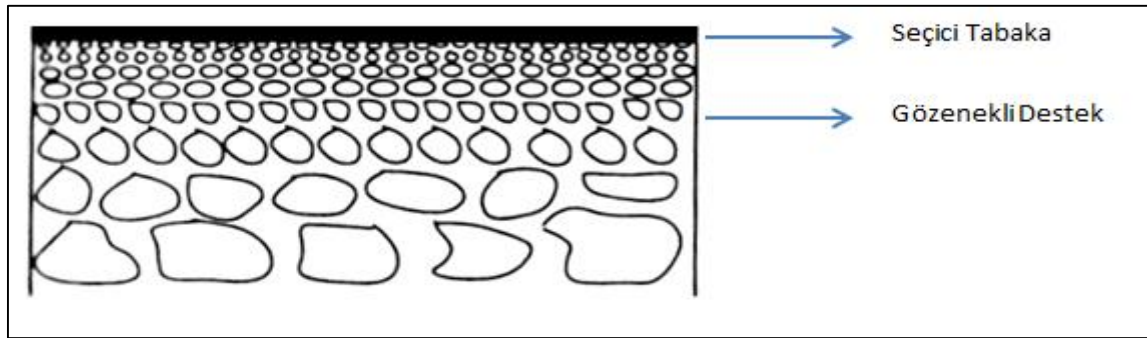


Şekil 2.2. Membranların sınıflandırılması (Marcano ve Tsostsis, 2002)

Seçici geçirgen tabakaya göre membranlar gözenekli ve gözeneksiz (yoğun) membranlar olarak iki gruba ayrılır. Gözenekli membranlar kendi içinde seramik, polimer ve mikro gözenekli karbon alt gruplarına ayrılırken; gözeneksiz membranlar organik ve polimerik,

metal ve katı oksit ve sentetik polimer alt gruplarına ayrılır. Membran filminin yapıldığı malzemeye göre ise membranlar inorganik ve organik olarak gruplandırılır.

Membranları sınıflandırmada kullanılan başka bir yöntem ise yapılarına göre sınıflandırmadır. Membranlar yapılarına göre simetrik ve asimetrik olarak iki gruba ayrılır. Simetrik membranlar gözenek çapı açısından incelendiğinde homojenlik gösteren membranlardır. Asimetrik membranlar; ince seçici-geçirgen tabakanın mekanik dayanım açısından tek başına yetersiz kaldığı durumlarda, gözenekli bir destek üzerinde membran tabakasının oluşturulmasıyla elde edilir (Marcano ve Tsostsis, 2002). Kompozit asimetrik ve integral asimetrik olarak iki farklı şekilde asimetrik membran elde edilebilir. İntegral asimetrik membranlar faz değişim yöntemi ile hazırlanırken, kompozit membranlar birden fazla yapının bir araya gelmesi ile oluşur. Bu membranlar, gaz akışına olan toplam direnci azaltmak amacıyla üretilmiştir. Bu membranlarda, en üstte yer alan tabaka gaz karışımı ile temasta olan seçici tabakadır. Altta ise gaz akışına direnç oluşturmeyen ve üst tabakadan daha büyük gözenek çapına sahip tabaka/tabakalar yer alır. Böylelikle olabildiğince ince tabakalı ve hem daha ekonomik hem de taşınım hızı daha yüksek membranlar elde edilebilmektedir (Nam ve Lee, 2001). Bir kompozit membranın kesit görüntüsü Şekil 2.3’de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.3. Bir kompozit membranın kesit görüntüsü

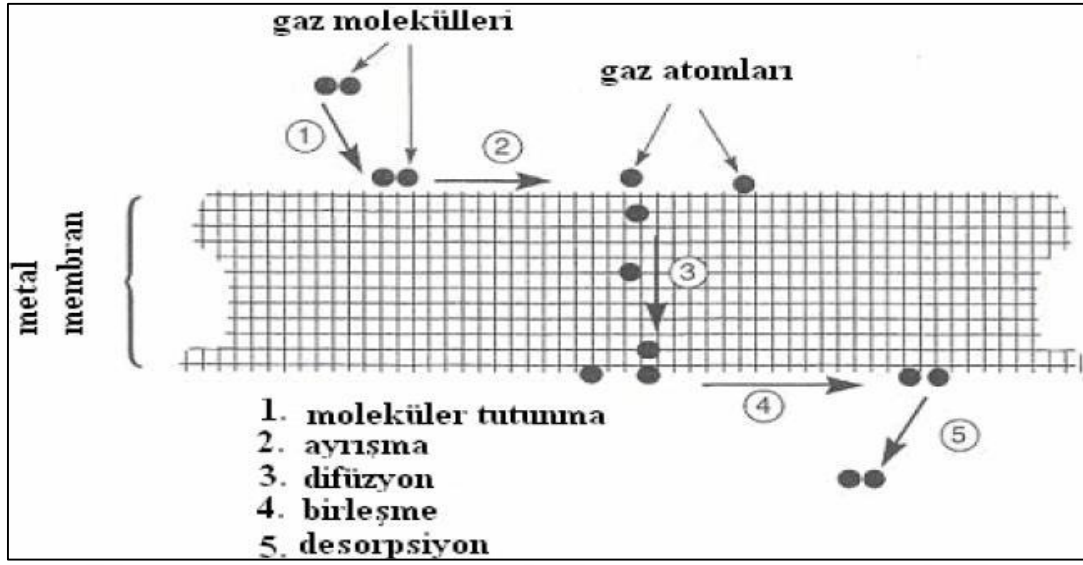
Polimerik membranlar, oldukça ince seçici membran tabakasına ihtiyaç duymaktadır. Genel olarak 0,5 μm ’den az membran kalınlıklarına sahiptir. Suda çöktürme yöntemi ile üretilen bu membranların bünyesinde bulundurduğu suyun, gaz ayırma işleminden önce membrandan uzaklaştırılması gerekmektedir (Baker, 2004).

Organik ve polimerik membranların kullanım alanı, gaz ve buhar karışımını içeren ve moleküler ölçekli ayırma işlemleridir (Marcano ve Tsostsis, 2002). Organik membranlara örnek olarak selülozik polimerler, poliesterler, polikarbonatlar, polivinilklorid (PVC), politetrafloraetilen (PTFE) gibi örnekler verilebilir. İnorganik membranlar olarak ise seramik ve metal membranlar sayılabilir.

Seramik ve zeolit membranlar, ince seçici zeolit ya da seramik tabakanın mikrogözenekli seramik destek üzerinde birikmesi sonucu oluşur. Seramik membranlar sol-jel, zeolit membranlar ise doğrudan kristalizasyon teknikleri ile hazırlanabilir. Seramik membranlar, kimyasal açıdan inert olma, yüksek sıcaklıklara dayanıklı olma gibi özellikleri sebebiyle biyoteknoloji, yiyecek ve ilaç uygulamalarında yoğun olarak tercih edilmektedir (Baker, 2004).

Hidrojen ve oksijen ayırma proseslerinde kullanılan katı oksit membranlar, iyonik iletken malzemelerden ve modifiye zirkonyumdan oluşmaktadır (Kılıçarslan, 2008). Mikrogözenekli karbon membranlarda üretimin büyük ölçekli olarak gerçekleştirilmesi oldukça zordur. Bu membranların dezavantajlı bir diğer yanı ise çok kırılgan bir yapıya sahip olmalarıdır.

Metal membranlar hidrojen saflaştırma işlemlerinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Bu membranlar tek bir metalden oluşabileceği gibi birden fazla metalin tabakalar halinde birleşmesiyle de kullanılabilir. Metal membranlarda, yalnızca istenilen gazın membrandan transfer olduğu, diğer gazların ise dışarıda kaldığı gaz taşınım prosesi beş basamaktan meydana gelmektedir. Birinci basamakta gaz karışımı içinde bulunan moleküller membranın yüzeyine tutunurlar. İkinci basamakta yüzeydeki yüksek basınç, moleküllerin çözünmesine ve atomlarına ayrışmasına neden olur. Üçüncü basamakta atomlar, metal kafesinde elektron kaybederek iyon halinde difüzlenir. Dördüncü basamakta düşük basınçlı bölgeye geçen atomlar tekrar birleşerek gaz molekülü oluşturur. Son basamakta ise desorplanma işlemi gerçekleşir. Prosesin hız sınırlayıcı basamağı, metal kafesten atomların difüzyonu ya da yüzey reaksiyonudur (Baker, 2004). Şekil 2.4’de metal membranlarda gaz taşınımına ait basamaklar gösterilmiştir



Şekil 2.4. Metal membranlarda gaz taşınımı (Baker, 2004)

Hidrojen saflaştırma işlemlerinde en çok tercih edilen metal membranlar arasında Pd ve Pd alaşımlı membranlar yer almaktadır. Pd ve Pd alaşımlı membranlar oldukça seçicidir; hidrojen için yüksek geçirgenlik gösterirken, diğer gazlar için bu durum söz konusu değildir. Ancak saf Pd membranlarda karşılaşılan en önemli sorunlar, kırılma (gevrekleşme) ve membran zehirlenmesidir. Kırılma, α ve β kristal yapıları arasındaki faz geçişi esnasında membranın yapısal bütünlüğünün bozulmasıdır. Membran zehirlenmesi ise membranın sülfür içeren bir akıma maruz kaldığında meydana gelen sülfid yapısından dolayı geçirgenliğinin kaybolmasıdır. Bu sorunları aşmaya yönelik yapılan çalışmalarda saf paladyum metali yerine alaşımlarının tercih edilmesi etkin bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Alaşım membran hazırlanmasında Cu, Au, Pt, Ag gibi metaller kullanılabilir. Cu kullanılması, hem hazırlama maliyetlerini önemli ölçüde düşürmekte hem de kükürtlü ve karbonlu bileşiklere karşı dayanımı artırmaktadır.

2.3. Membranların Kullanım Alanları

Kullanıldıkları alanlar bakımından membranlar; tıp alanında kullanılan membranlar, sıvı fazdaki iyonik olmayan membranlar, elektrolitik ayırma membranları ve gaz ayırma-saflaştırma membranları olmak üzere 4 grupta incelenir.

Tıp alanında kullanılan membranlar

Hemodiyaliz yani yapay böbrek cihazlarında; ürik asit, kreatinin gibi maddeleri kandan süzme ve böbreğin yerine getiremediği bazı diğer fonksiyonları sağlamak için kullanılan membranlar, dolaşan kan ile destilat çözeltisinin arasına yerleştirilir. Kontak lensler, optik bozuklukları gidermek için kullanılan membranlardır. Yapay akciğer cihazlarında oksijen, bir membrandan geçirilerek, kanın içinde çözüldükten sonra kan vücuda pompalanmaktadır.

Sıvı fazdaki iyonik olmayan membranlar

Nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon, ters osmoz, diyaliz membranları ve sıvı membranlar bu grupta yer almaktadır. Elektrik akımının olmadığı proseslerde kullanılırlar.

Mikrofiltrasyonda boyutu 0,1'den 20 μm 'ye kadar olan moleküller membran tarafından tutulurlar. Ayırma mekanizması boyut farklılığına dayanır. Mikrofiltrasyonda ayırma işlemi için kullanılan itici güç basınç farkıdır (Salt ve Dinçer, 2006).

Ultrafiltrasyon membranlarında, boyutu 0,001-0,1 μm arasında olan moleküller tutulurlar. Ultrafiltrasyonda ayırma işlemi için kullanılan itici güç basınç farkıdır. Genellikle kapiler, borsal ve spiral-sargı modüller kullanılır. Ultrafiltrasyonun ilaç ve gıda endüstrisi, süt ve meyve suyu üretiminde, atık suların arıtılması ve yeniden kazanımında uygulamaları mevcuttur (Salt ve Dinçer, 2006).

Nanofiltrasyon membranlar, genellikle molekül ağırlığı 200'den büyük organik maddelerin (glikoz, laktoz, sukroz vb.) karışımdan uzaklaştırılması işlemleri için uygundur. Nanofiltrasyon membranlar atık sulardaki TOC (toplam organik bileşenlerin) seviyesinin düşürülmesi, kalsiyum ve magnezyum gibi iyonların tutularak suyun yumuşatılması, suyun demineralizasyonu, ağır metallerin uzaklaştırılması ve odun hamuru akımlarından safsızlıkların uzaklaştırılması gibi işlemlerde kullanılır (Salt ve Dinçer, 2006).

Ters osmoz membranlar $<0,001 \mu\text{m}$ gözenek çapına sahiptir. Su içinde mevcut çözünmüş katı, virüs, bakteri ve diğer mikroplar bu membranlar ile giderilebilir. Proses esnasında herhangi bir faz değişimi meydana gelmemektedir ve diğer proseslerle karşılaştırıldığında düşük enerji gerektiren bir prosestir. Deniz suyundan içme suyu eldesi, ilaç sektöründe

kullanılabilecek kalitede su eldesi, kağıt hamuru ve kağıt endüstrisi için su eldesi, gıda işleme ve elektronik endüstrileri için ultra saf su üretimi ve atık su muamelesi gibi işlemlerde bu membranlar kullanılabilir (Salt ve Dinçer, 2006).

Sıvı membranlar, tek başına kullanılabildiği gibi katı membranlarla birlikte de kullanılabilirler. Tek başına kullanıldığı durumlarda, iyon değiştirici bileşikler, su ile karışmayan bir organik çözücü içinde çözülmekte ve organik çözelti ile teması sağlanarak iyon değişimi gerçekleştirilmektedir. Sıvı membranlar, destekli sıvı membranlar ve emülsiyonlar olarak iki gruba ayrılabilir (Coşkun, 2009).

Elektrolitik ayırma membranları

Elektrik potansiyel farkının uygulanmasını esas alan bu membranlar, metallerin çözeltilerden geri kazanılmasında ve deniz suyu tuzunun giderilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Coşkun, 2009). Elektrodializ, meyve sularının asitliğinin giderilmesi, tuzlu ve acı sudan içilebilir su elde edilmesi, klor-alkali tesislerinde kostik soda üretimi, pH kontrolü ve ağır metal geri kazanımı gibi alanlarda tercih edilmektedir (Salt ve Dinçer, 2006).

Gaz ayırma ve saflaştırma membranları

Genel olarak bir gazın çözünürlüğü yükseldiğinde ve boyutu küçüldüğünde polimerdeki geçirgenliği artar. Gözenekli membranlarda gaz ayırımı düşük seçicilikte ve yüksek akıda gerçekleşir. Gözeneksiz membranlarda ise yüksek seçicilik ve düşük akı ile gaz ayırımı elde edilir. Gözeneksiz membranlarda, ayırımı istenen bileşenlerin çözünürlüklerinin farklı olması halinde, boyutlarının aynı olması ayırım işlemini etkilemez. Bu durum gözeneksiz membranlara büyük avantaj sağlamaktadır (Salt ve Dinçer, 2006). Membrandan gazın taşınımında iki farklı tip mekanizma vardır. Bunlar Knudsen difüzyonu ve çözünerek difüzlenmedir. Gözenekli membranlarda taşınım Knudsen difüzyonuyla gerçekleşir. Bu mekanizmada, membran gözenek yarıçapının gaz molekülünün serbest yoluna oranı 0,1'den küçük ise ayırma işlemi gerçekleşir. Gözeneksiz membranlarda ise taşınım çözünerek difüzlenme ile gerçekleşir. Burada esas, basınç farkı nedeniyle gazın bir yüzeyden diğer yüzeye önce çözünüp daha sonra ise membrandan difüzlenerek geçmesidir.

Gözenekli membranlar yüksek gaz akış hızı sağlarken, gözeneksiz membranlar yüksek seçicilik sağlar (Küçüktepe, 2016).

Hidrojenin saflaştırma işlemlerinde yoğun olarak metal membranlar tercih edilmektedir. Metal membranlar arasında ise saf Pd membranlar, hidrojene karşı yüksek seçicilik göstermesi sebebiyle öne çıkmaktadır. 573 K'in altındaki sıcaklık değerlerinde ve düşük basınçlarda hidrojen saflaştırma işlemi gerçekleştirilecek ise, bu koşullarda saf Pd'den farklı Pd hidrid fazı meydana gelmektedir. Membrandan hidrojen geçirimi esnasında, membranın kırılmasına sebebiyet verebilecek fazlar arası dönüşüm meydana gelebilir. Ayrıca bu fazda, gaz karışımında bulunan karbonlu ve kükürtlü bileşiklerin membran gözeneklerini tıkamasıyla membran yüzeyinin bloke olması neticesinde hidrojen geçirimi sıfırlanabilir (Sommer ve Melin, 2004).

Saf Pd membranların sebep olabileceği bu sorunları aşabilmek için Pd alaşımlı membranlar sentezleme yoluna gidilmiştir. Cu, Ag, Pt, Ni, Au gibi metaller yardımıyla birden çok tabakalı Pd alaşım membranlar elde edilmektedir. PdCu alaşım membranların kükürte karşı gösterdikleri direncin oldukça yüksek olması avantaj sağlamaktadır.

2.4. Membran Modülleri

Membranlar üretildikten sonra tek başına kullanılabilmeleri mümkün değildir. Bu nedenle 'modül' adı verilen cihazlara yerleştirilerek kullanılmaları gereklidir. Membran modülleri kapiler, içi boş lif, levha-çerçeve, spiral sargı ve borsal olarak sınıflandırılmaktadır.

İçi boş lif modülü

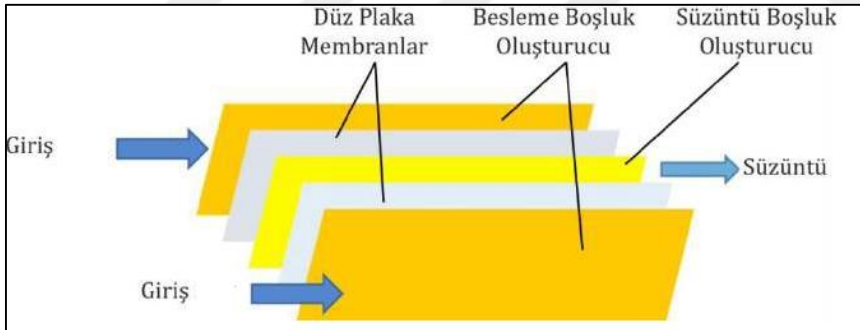
İçi boş lif modülü, birden fazla sayıda ince, dar ve uzun lif membranının demet haline getirilmesiyle elde edilir. Ticari ters osmoz uygulamalarında, yüksek basınçlı gaz ayırmalarında ve deniz suyundan saf su eldesinde tercih edilen bu modüllerde besleme akımı; büyük iç çaplı liflerde liflerin içinden, küçük iç çaplı liflerde liflerin dışından gönderilmektedir (Salt ve Dinçer, 2006). Şekil 2.5'de tipik bir içi boş lif modülü gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Tipik bir içi boş lif modülü (Koyuncu, 2018)

Levha-çerçeve modülü

Düz levha şeklindeki her bir membranın arasına boşluk oluşturuç plastik malzeme yerleştirilmesiyle levha-çerçeve modüller elde edilir. Üç ana bileşenden oluşur: düz levha membran, membran destekleyici materyal ve besleme dağıtımı için boşluk oluşturuç materyal. Levha-çerçeve modülleri genel olarak pervaporasyon ve elektrodiyaliz uygulamalarında, az miktarda da olsa ultrafiltrasyon ve ters osmoz sistemlerinde ve membran biyoreaktör (MBR) proseslerinde kullanılmaktadır. İşlemler sırasında sızıntı meydana gelebilmesi, modülün en büyük dezavantajlarından biridir (Koyuncu, 2018). Şekil 2.6'da tipik bir levha-çerçeve modülünün şematik gösterimi sunulmuştur.

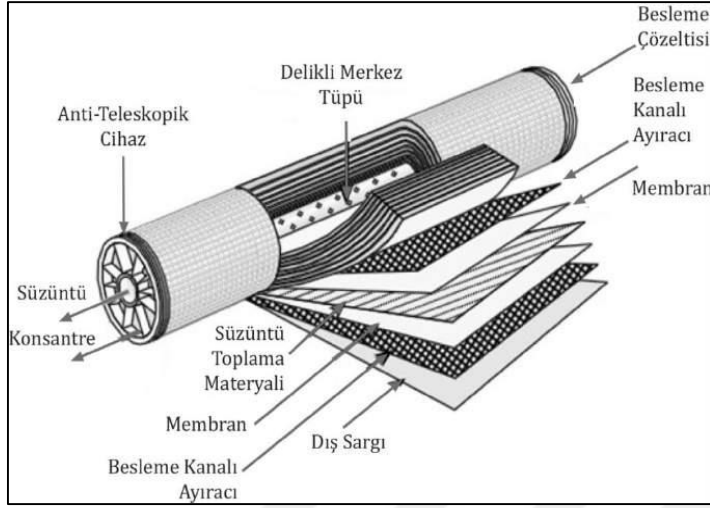


Şekil 2.6. Tipik bir levha-çerçeve modülünün şematik gösterimi (Koyuncu, 2018)

Spiral sargı modülü

Spiral sargılı membran modülleri başlangıçta ters osmoz uygulamaları için geliştirilmiş olsa da günümüzde nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve gaz ayrımı gibi çeşitli uygulamalarda kullanılarak membran uygulamalarında önemli bir yere sahip olmuştur. Bunun yanı sıra kağıt endüstrisinde ve protein ayırma işlemlerinde de sıklıkla kullanılmaktadır. Çok yaygın olarak kullanılan bu modüller, levha-çerçeve modüllerin geliştirilmiş bir halidir. Polivinil klorür (PVC), paslanmaz çelik veya fiberglastan üretilen bu modüllerin en büyük avantajı paketlenme yoğunluğunun oldukça yüksek olmasıdır. Spiral sargılı membran

modülleri, yüksek sıcaklık ve pH değerlerine karşı dayanıklıdır ve düşük maliyetlidir. İçi boş lif modüllerle kıyaslandığında, spiral sargı modüllerin membran alanı başına düşen hacim oranı daha düşük olsa bile tıkanma sorunlarıyla daha az karşılaşılması ve işletiminin kolay olması nedeniyle endüstride daha fazla tercih edilmektedir (Koyuncu, 2018). Şekil 2.7’de tipik bir spiral sargı modülünün şematik gösterimi sunulmuştur.



Şekil 2.7. Tipik bir spiral sargı modülünün şematik gösterimi (Koyuncu, 2018)

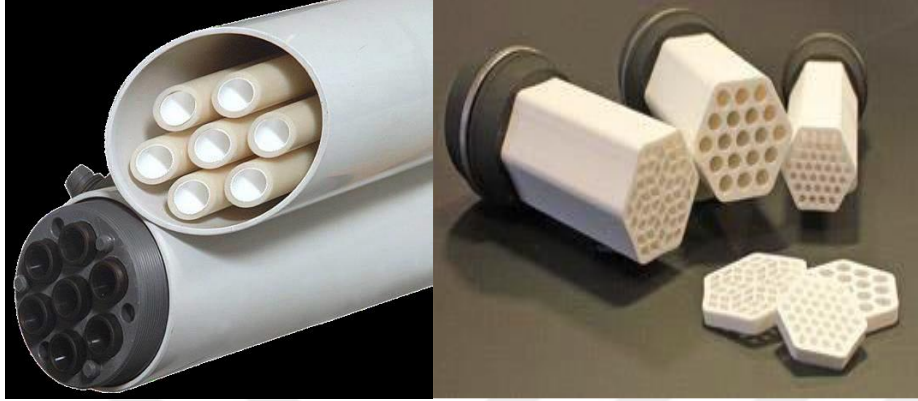
Kapiler modül

İçi boş lif modüllere benzer yapıda olmasına rağmen kullanılan lif çapları farklıdır ve besleme akımı sadece liflerin içinden gönderilmektedir. Pervaporasyon ve ultrafiltrasyon uygulamalarında tercih edilmektedir. Bütün işlemlerde proses akımlarının ön işleme tabi tutulması gerekmektedir. Bunun sebebi ise polimerik lifleri bozan veya çözen kimyasalları ve gözenekleri tıkayan büyük parçacıkları uzaklaştırmaktır (Salt ve Dinçer, 2006).

Borusal modül

Seramik, gözenekli paslanmaz çelik ya da polimerik malzemelerden üretilebilen bu modül tipinin kullanım alanı genellikle nanofiltrasyon ve ultrafiltrasyon uygulamaları ile sınırlıdır. İçi boş lif ve kapiler modüllerle aynı geometriye sahiptir ancak onlarla kıyaslandığında boyutları daha büyüktür. Bu membran modülünün en büyük avantajı, oldukça yüksek bir miktarda askıda katı maddeyi tolere edebilme kapasitesidir. Tıkanma eğilimlerinin az olması, katı içeriğinin yüksek olduğu (>% 0,5) endüstriyel atıksularda kullanılmasına olanak sağlar. Ancak enerji gereksinimlerinin kıyasla yüksek olması, çok

fazla yer kaplaması ve oldukça geniş iç yüzeye sahip olmalarından dolayı yıkanmaları maliyetli olması gibi dezavantajları da mevcuttur (Koyuncu, 2018). Şekil 2.8’de farklı tiplerde borusal modüller gösterilmektedir.



Şekil 2.8. Farklı tiplerde borusal modüller (Koyuncu, 2018)

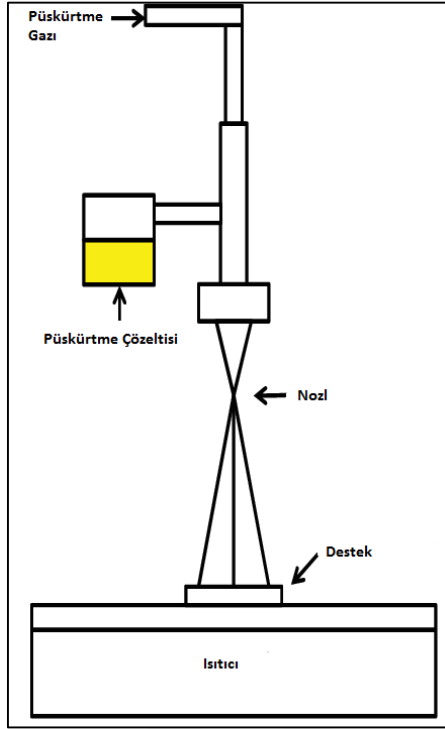
2.5. Kompozit Mebran Sentezinde Kullanılan Yöntemler

Birden fazla tabakanın bir araya gelmesi ile elde edilen kompozit membranların sentezlenmesindeki temel amaç, membranın ayırma ve saflaştırma işlemlerinde gaz akışına karşı gösterdiği direnci düşürmektir. Kompozit membranlarda alt katmanda daha büyük gözenek çapına sahip tabaka yer alırken, en üst katmanda gaz karışımı ile temasta olan seçici tabaka bulunur. Böylelikle üst katmanda oldukça ince yapıda seçici-geçirgen bir tabaka, alt katmanda da gaz akışına direnç oluşturmeyen daha büyük gözenek çapına sahip bir tabaka oluşturularak hem taşınım hızı daha yüksek, hem seçicilik ve geçirgenlik oranı yüksek hem de daha ekonomik ve mekanik dayanımı yüksek membranlar elde edilebilir. Kompozit membran sentezinde kullanılan temel yöntemler püskürtmeli piroliz, anodik oksidasyon, sol-jel, CVD (chemical vapour deposition), elektrolitik kaplama ve ELP (electroless plating)’ dir.

Püskürtmeli piroliz

Püskürtmeli piroliz; ısıtılmış bir yüzey üzerine, sentezlenmek istenen filme uygun özellikte hazırlanmış bir çözeltinin hava ya da azot gazı ile püskürtülerek ince bir filmin biriktirildiği sentez işlemidir. Bu yöntemin ucuz ve basit ekipmanlar kullanılması, vakum ortamına ihtiyaç duyulmaması ve işlem esnasında müdahaleye uygun olması gibi avantajları vardır (Sönmezoğlu, Koç ve Akın, 2012). Bu sentez yönteminde en önemli

parametreler destek sıcaklığı, taşıyıcı gaz akış hızı, nozlı-destek mesafesi, püskürtme süresi, çözelti içeriği ve çözelti derişimidir. Şekil 2.9’da püskürtmeli piroliz düzeneğine ait şematik gösterim sunulmuştur.



Şekil 2.9. Püskürtmeli piroliz düzeneğine ait şematik gösterim

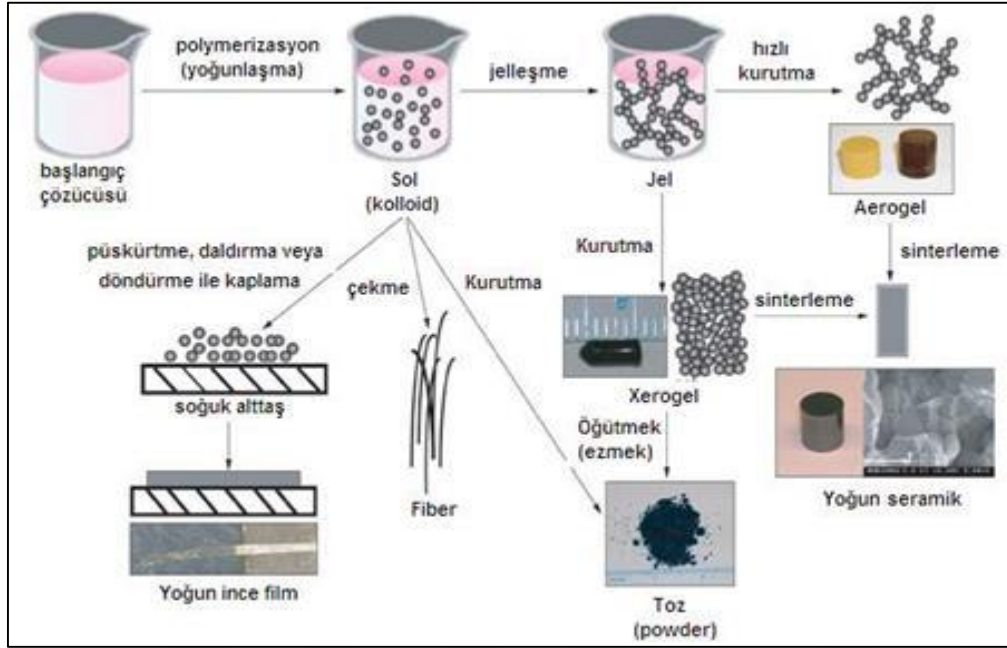
Anodik oksidasyon

Anodik oksidasyon, desteğin asidik bir çözelti içerisine daldırılarak destek üzerinde metal oksit bir tabaka oluşturulması esasına dayalı bir sentez yöntemidir. Bu yöntemde genel olarak metal destekler tercih edilir. Anodik oksidasyon yöntemiyle sentezlenmiş kompozit membranların suya ve sıcaklığa dayanımı oldukça yüksektir (Küçüktepe, 2016).

Sol-jel

Sol-jel yöntemi, organik ya da inorganik tuz çözeltilerinin peş peşe gerçekleşen hidroliz ve polimerizasyon basamaklarını esas alan bir sentez yöntemidir. Bu yöntemle üretilen filmlerin kalınlığı bütün yüzey boyunca aynıdır. Her tür geometrik şekil üzerine kaplama yapılabilmesi, düşük ısılarda çalışılabilmesinin enerji tasarrufu sağlaması ve sentezlenen filmlerin kırılma indislerinin düşük olması gibi avantajları vardır. Ancak, kaplama

sırasında fazla malzeme kaybı yaşanması ve malzeme maliyetlerinin fazla olması gibi dezavantajları da vardır. Yoğun olarak seramik ve cam malzemelerin üretimi için kullanılır (Sönmezoğlu ve diğerleri, 2012). Şekil 2.10'da sol-jel kaplama işlem aşamaları sunulmuştur.



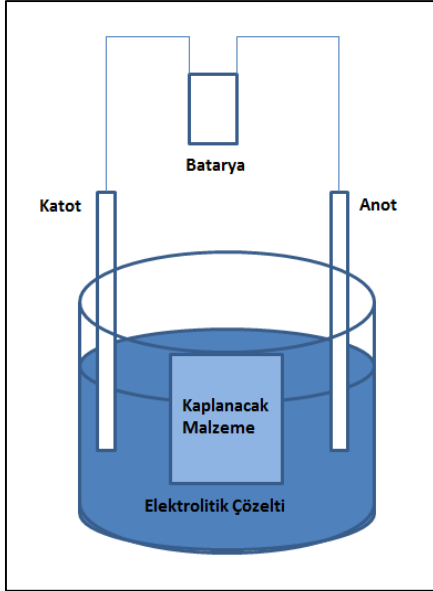
Şekil 2.10. Sol-jel kaplama işlem aşamaları (Sönmezoğlu ve diğerleri, 2012)

CVD (Chemical vapour deposition)

CVD yöntemi temel olarak; destek yüzeyinin, buhar halindeki zıt yönlü reaktant gazların reaksiyonu sonucu katı bir malzeme ile kaplanmasını esas alır. Bu yöntemde, reaktant gaz olarak YR, ZrR, SiR, oksijen, su buharı kullanılmakta iken, reaksiyon ürünleri ZrO_2 , SiO_2 gibi oksitler olmaktadır. Bu yöntem ile oldukça sağlam kompozit membranlar üretilabilmektedir, ancak yüksek sıcaklık ve basınç koşullarına dayanıklı malzemeler ile çalışılması gerekmektedir. Homojen gözenek çapı dağılımına sahip olmayan desteklerde, katı ürün oluşum hızı gözenek çapına göre farklılık göstereceğinden dezavantaj oluşturmaktadır. Eğer gözenekli malzeme üzerine gönderilen reaktant akımları zıt değil de paralel yönlü ise yöntem CVI (chemical vapor infiltration) olarak adlandırılmaktadır (Kılıçarslan, 2008).

Elektrolitik kaplama

Elektrolitik kaplama; çözülmüş halde bulunan metal katyonlarının elektrik akımı etkisi kullanılarak indirgenmesi sonucu yüzeyde metal birikimi sağlayan bir yöntemdir. Elektrolit çözelti, anot, katot ve doğru akım kaynağından oluşan bu sistemde, elektrolitik çözelti içerisindeki pozitif yüklü metal tuz iyonları, negatif yüklü katota taşınır. Katotta bulunan elektronlar sayesinde pozitif yüklü iyonlar indirgenerek metalik forma dönüşür. Elektrolitik kaplama yönteminin kontrol parametreleri elektrolitik çözelti derişimi ve pH, çözeltide kullanılan maddelerin cinsi ve miktarları, doğru akım kaynağı şiddeti, kaplama süresi ve sıcaklıktır (Küçüktepe, 2016). Şekil 2.11’de elektrolitik kaplama düzeneğine ait şematik gösterim sunulmuştur.



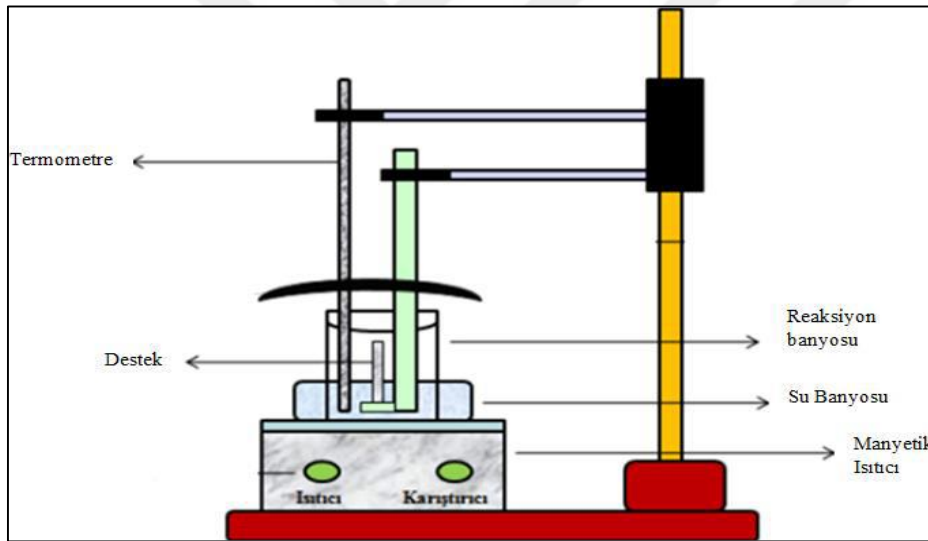
Şekil 2.11. Elektrolitik kaplama düzeneğine ait şematik gösterim

ELP (Electroless plating)

ELP, bir indirgeme ajanı kullanarak metal iyonlarının otokatalitik indirgenmesi yoluyla bir yüzeyin metalle kaplanması prosesidir. Elektrolitik kaplamadan temel farkı, elektron akışının dış bir kaynaktan değil de sulu çözeltideki türlerden sağlanmasıdır (Keuler, Lorenzen, Sanderson ve Linkov, 1997). ELP çözeltileri temel olarak; pH düzenleyici, indirgen, metal tuzları ve kompleksleştiriciden oluşmaktadır. İndirgen olarak karbon, fosfor, azot ve bor gibi bileşikler kullanılır ki bunların ortak noktası hidrojen ile bağ yapmalarıdır. pH düzenleyici olarak genellikle amonyak ve sodyum hidroksit tercih

edilirken, kompleksleştirici ve stabilizör olarak ise EDTA tercih edilir. Banyo bileşimi, sıcaklık, pH ve kaplama süresi ELP tekniği için oldukça önemli parametrelerdir.

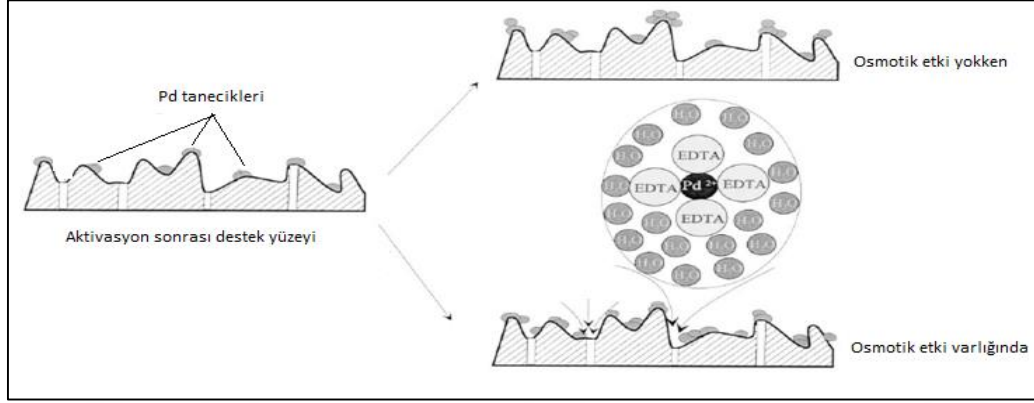
ELP tekniği; yüzey temizleme, aktivasyon ve kaplama olmak üzere 3 basamak halinde gerçekleştirilir. Destek üzerinde bulunabilecek safsızlıkların ve kirliliklerin giderilmesi amacıyla yapılan temizleme işlemi, desteğin sırasıyla bazik çözelti, asidik çözelti ve saf suda yıkanmasıyla gerçekleştirilir. Aktivasyon basamağı, otokatalitik reaksiyon zincirini başlatmak için gereklidir ve aktivasyon işlemi ile yüzeye yüklenen metal tanecikleri sonraki reaksiyonlarda katalizör olarak görev yapar. Aktivasyon basamağı, ardışık olarak yürütülen yüzeyin hassaslaştırılması ve aktifleştirilmesi işlemleri ile gerçekleştirilir. ELP tekniğinin son basamağı ise destek üzerine istenen malzemenin kaplanması işlemidir. Geleneksel bir ELP düzeneği Şekil 2.12’de verilmiştir.



Şekil 2.12. Geleneksel ELP deney düzeneği (Canci, 2009)

ELP yöntemi ile kaplama işlemine osmotik akı etkisi ile katkı sağlanabilmektedir. Şekil 2.13’de de görüldüğü gibi destek yüzeyinde bulunan, ‘hill’ ve ‘valey’ olarak adlandırılan girinti ve çıkıntılar, yüzey boyunca farklı bölgelerde metal taneciklerinin büyümelerinde homojenlik göstermemesine sebebiyet verir. Geleneksel ELP yönteminde metal iyonları, desteğin tepe (hill) noktalarına daha iyi yerleşir ve bu da kaplamanın ilk aşamalarında uniform olmayan bir yapı oluşmasına neden olur. Bu uniform olmayan yapıyı düzeltmek ve yoğun bir film elde etmek için ise uzun kaplama süreleri gerekir. Ancak osmotik akı sayesinde, kaplama çözeltisinden desteğe geçen su, aynı anda metal türlerini de destek yüzeyine sürükler ve bu durum da normalde pasif olan bölgelere metal yerleşme olasılığını

artırır. Böylece daha kısa kaplama sürelerinde daha yoğun filmler elde edilir (Souleimanova, Mukasyan ve Varma, 2001).

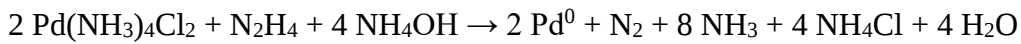


Şekil 2.13. ELP’de osmotik akı etkisi (Souleimanova ve diğerleri, 2001)

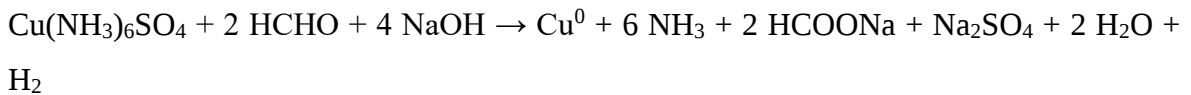
ELP yöntemi herhangi bir şekil veya yapıdaki malzemeye kaplama kolaylığı, kullanılan ekipmanların basit olması, sağlam film tabakaları elde edilmesi ve ucuz bir yöntem olması gibi avantajlara sahipken; yöntemin safsızlıklardan kaynaklı kaplama hataları, düşük kaplama hızı ve metal kayıpları gibi dezavantajları da vardır.

Hidrojen ayırma işleminde en çok tercih edilen metallerden biri de Pd’dir. Ancak tek başına kullanılmasının bazı olumsuzluklarını aşmak için Pd ile alaşım oluşturma yoluna gidilmiştir. ELP yönteminde Pd ve Cu kaplama çözeltilerinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

Pd-ELP banyo reaksiyonu

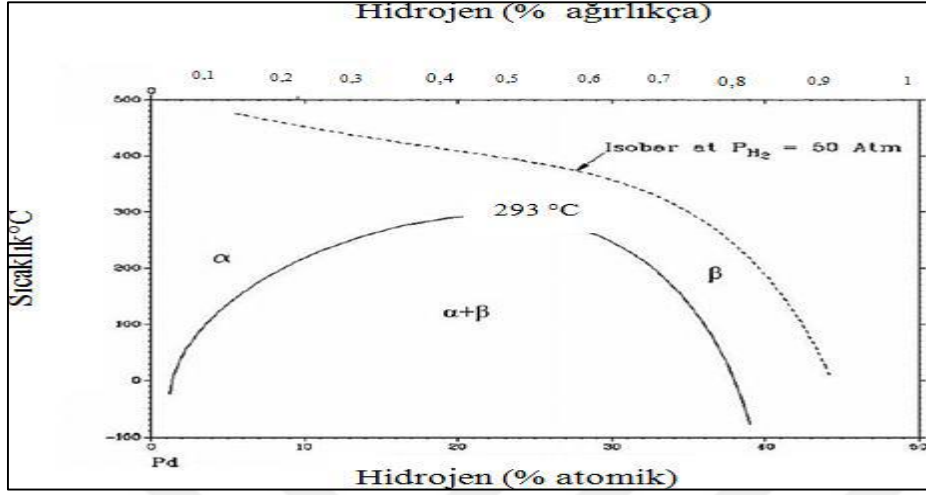


Cu-ELP banyo reaksiyonu



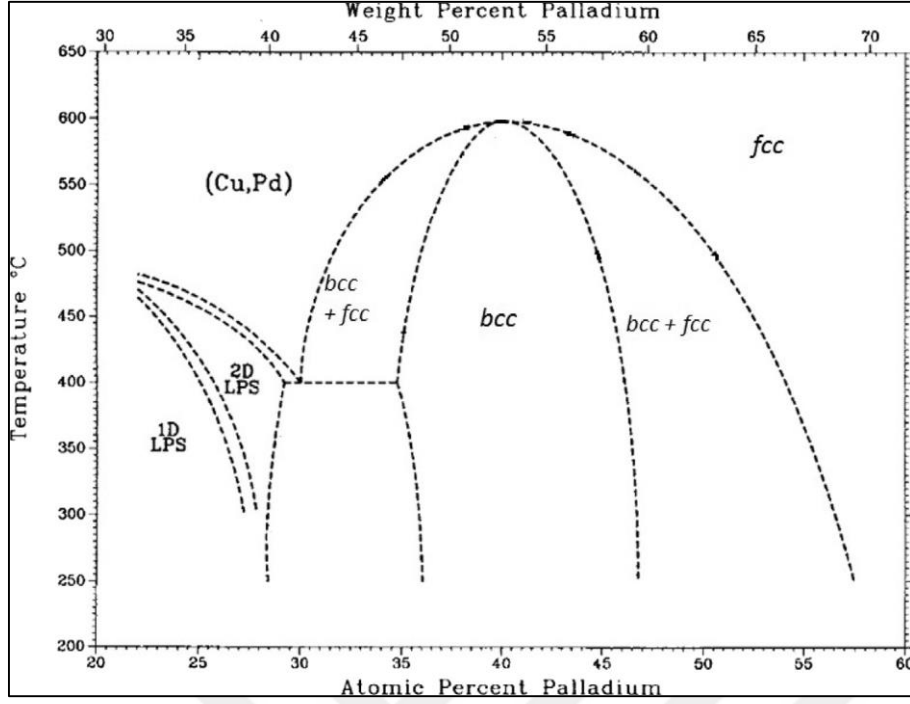
Pd-H sistemleriyle ilgili çalışmalara ilk olarak 1866 yılında Graham tarafından başlanmıştır. Gillespie ve Galstaun tarafından 1936 yılında oluşturulan ve Şekil 2.14’de sunulan Pd-H faz diyagramı incelendiğinde; 293°C’nin altındaki sıcaklıklarda düşük

hidrojen çözünürlüğünün olduğu α fazı, yüksek hidrojen çözünürlüğünün olduğu β fazı ve α ve β fazlarının birlikte bulunduğu ortak bölge olmak üzere üç farklı bölge görülmektedir.



Şekil 2.14. Pd-H faz diyagramı (Gillespie ve Galstaun, 1936)

Basınç sabit tutulup sıcaklık azaltıldığında α fazdan $\alpha+\beta$ faz bölgesine bir geçiş olmaktadır ve bu durumda membran hacmi yaklaşık olarak %10'u kadar genişler. Bu genişleme, membran kırılmalarına sebebiyet vererek membranın dayanıklılığını ve stabilitesini yitirmesine neden olmaktadır. Faz geçişlerinin sebep olduğu bu olumsuzluğu bertaraf edebilmek için ya proses boyunca sıcaklık ve basınç sabit tutularak tek fazda kalınmalı ya da farklı metaller kullanarak Pd alaşımları elde edilmelidir. Genel olarak Pd-Ag alaşım membranlar tercih edilse de bu membranların pahalı olma ve membran zehirlenmelerine karşı düşük dirençli olma gibi olumsuz yönleri vardır (Küçüktepe, 2016). Pd alaşım membranlara bir başka alternatif ise PdCu membranlardır. Bu membranlar hem daha ekonomiktir hem de membran zehirlenmelerine karşı oldukça dirençlidir. PdCu alaşım membranlarda da alaşım yapısı oldukça önemlidir. PdCu membranlara ait faz diyagramı Şekil 2.15'de sunulmuştur.



Şekil 2.15. PdCu faz diyagramı (Zhang ve Way, 2017)

Şekil 2.15’de görüldüğü gibi diyagram fcc, bcc ve fcc+bcc faz bölgesi olmak üzere 3 bölümden oluşmaktadır. fcc fazda (yüzey merkezli kübik yapı) PdCu membranların hidrojen geçirgenliği düşüktür ancak sülfür direnci oldukça yüksektir. bcc fazda (hacim merkezli kübik yapı) ise hidrojen geçirgenlik değeri daha yüksektir.

3. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Pd alaşım membranların ELP (Electroless Plating) yöntemiyle hazırlanmasıyla ilgili literatür araştırılmış ve incelenen makalelere ait özetler bu bölümde sunulmuştur.

Cheng ve Yeung (2001) kaplama banyosunda kullanılan kimyasalların Pd birikimi, kaplama verimliliği ve membran mikro yapısı üzerindeki etkilerini incelemiştir. Etkiyi incelemek için hidrazin bazlı ve hipofosfit bazlı 2 ayrı kaplama banyosu hazırlanmıştır. Çalışmada kullanılan banyo bileşimleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Hidrazin bazlı ve hipofosfit bazlı banyo bileşimleri (Cheng ve Yeung, 2001)

	Hidrazin Bazlı Banyo	Hipofosfit Bazlı Banyo
Paladyum Tuzu	3,60 g PdCl ₂	2,0 g PdCl ₂
Kompleksleştirici	76,0 g Na ₂ EDTA 650 mL NH ₄ OH (16 M)	30,0 g NH ₄ Cl 150 mL NH ₄ OH (16 M)
İndirgen	10 mL N ₂ H ₄ (1 M)	12,0 g Na ₂ H ₂ PO ₂
Sıcaklık (K)	318	318

Gözenekli cam ve paslanmaz çelik destekler temizlenip, asidik SnCl₂ ve asidik PdCl₂ ile aktifleştirildikten sonra ELP yöntemiyle Pd kaplanmıştır. Membranların analizi sonucunda; hipofosfit bazlı banyoda daha yavaş ancak daha yüksek verimde kaplama sağlandığı görülmüştür. Bununla birlikte, hipofosfitin oksidasyonu sonucu açığa çıkan hidrojen gazı, membranda kompoziti oluşturan tabakaların birbirinden ayrılmasına sebebiyet vermiştir. Hidrazin temelli banyoda ise çok iyi destek adezyonuna sahip yoğun membranlar elde edilmiştir. Bu çalışma sonucunda, hidrojen üreten indirgenlerin ELP yöntemiyle Pd kaplama işlemleri için uygun olmadığı belirlenmiştir (Cheng ve Yeung, 2001).

Souleimanova, Mukasyan ve Varma (2000) osmotik akının membran yapısı üzerine etkisini incelemiştir. Destek malzemesi olarak kullanılan gözenekli cam disk öncelikle %30’luk hidrojenperoksit çözeltisiyle temizlenip deiyonize suyla durulanmış, ardından da trikloretilen ile temizlenip etanol ve suyla durulanmıştır. Temizleme işleminden sonra asidik SnCl₂ ve asidik Pd tuzu çözeltisiyle aktifleştirme basamağı gerçekleştirilmiştir. Bazı desteklerin aktifleştirme işleminde osmotik akı etkisinden faydalanılmıştır. Osmotik akı farklı derişimlerdeki sakkaroz çözeltileri ile sağlanmıştır. Son olarak desteğe ELP

yöntemiyle Pd kaplanmıştır. Çalışmada kullanılan bileşimler Çizelge 3.2’de verilmiştir. Kaplama işlemi sonrası membranların analizi SEM, AFM ve EDS ile gerçekleştirilmiştir.

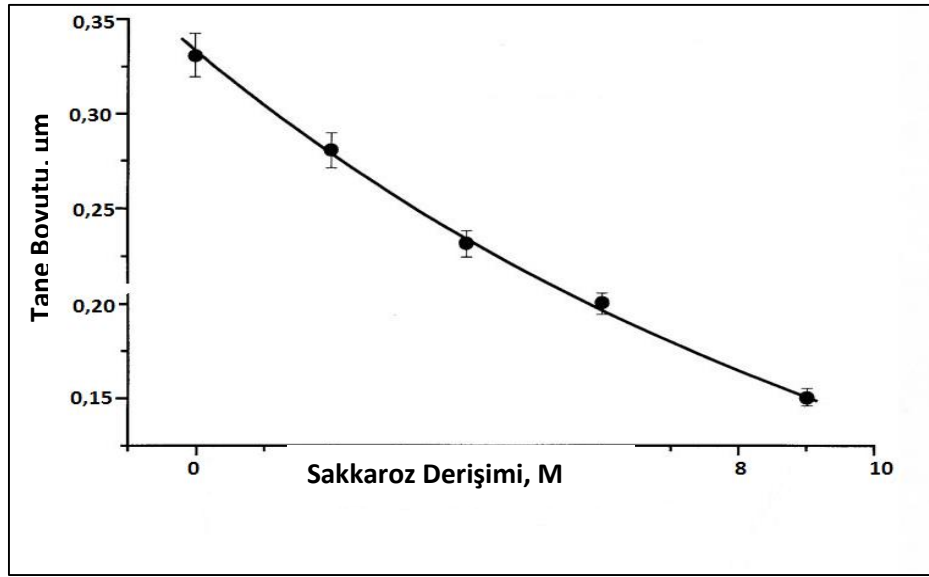
Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan çözelti bileşimleri (Souleimanova ve diğerleri, 2000)

Aktivasyon Çözeltileri	
SnCl ₂ Çözeltisi	1,0 g/L SnCl ₂ 2,5 mL/L HCl (%37) Oda Sıcaklığı
Pd(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂ Çözeltisi	2,5 mL/L Pd(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂ (10%) 2,5 mL/L HCl (%37) Oda Sıcaklığı
Kaplama Çözeltisi	3,6 g/L PdCl ₂ 1,0 mL/L HCl (%37) 67,0 g/L Na ₂ EDTA 650,0 mL/L NH ₄ OH (16 M) 4,0 mL/L N ₂ H ₄ (1 M) 323K
Osmotik Akı Yaratmada Kullanılan Çözelti	2M Sakkaroz 4M Sakkaroz 6M Sakkaroz 9M Sakkaroz

Analiz sonuçları incelendiğinde; osmotik akının tane boyutu ve penetrasyon üzerinde önemli ölçüde olumlu etkileri olduğu görülmüştür. Pd tanecik boyutu osmotik akı kullanmadan gerçekleştirilen kaplamada 350 nm iken, 9M’lik sakkaroz çözeltisiyle osmotik akı yaratılarak gerçekleştirilen kaplamada 150 nm olarak belirlenmiştir. Ayrıca osmotik çözeltinin derişimi arttıkça parçacık dağılımının da buna paralel olarak daraldığı analiz sonuçları arasında yer almaktadır. EDS ile gerçekleştirilen analizlere göre; osmotik akı varlığında Pd tanecikleri, gözenekli desteğin daha dip kısımlarına kadar nüfuz etmiştir. Bu durum destek ile film arasındaki adezyonu kuvvetlendirerek membrana daha iyi termal dayanım ve mekanik özellikler sağlamaktadır. Buna ilaveten, aktivasyon basamağında osmotik akıdan yararlanan membranlarda daha düzenli ve sıkı bir mikro yapı görülmektedir. Sonuç olarak, aktivasyon basamağında kullanılan osmotik akı daha uniform bir mikro yapı sağlarken, kaplama basamağında kullanılan osmotik akı daha iyi tane boyutu özelliği sağlamaktadır. Sentezlenen membranlara ait mikro yapı özellikleri Çizelge 3.3’de, sakkaroz derişimine bağlı tanecik boyutu değişimi ise Şekil 3.1’de verilmiştir (Souleimanova ve diğerleri, 2000).

Çizelge 3.3. Membranların mikroyapısal özellikleri (Souleimanova ve diğerleri, 2000)

Yöntem	Ortalama Tane Boyutu (nm)	Tane Dağılım Genişliği (nm)
Osmotik akısız aktifleştirme ve kaplama	760	25
Osmotik akı ile aktifleştirme, osmotik akısız kaplama	720	18
Osmotik akı ile aktifleştirme ve kaplama	480	13



Şekil 3.1. Sakkaroz derişimine bağı taneçik boyutu (Souleimanova ve diğerleri, 2000)

Gharibi, Saadatinasab ve Zolfaghari (2013) gözenekli paslanmaz çelik üzerine ardışık ELP yöntemi kullanarak ikili PdAg/PdCu filmleri kaplamış ve bu membranın hidrojen geçirgenliği ve sülfür direncini incelemişlerdir. Destekler öncelikle alkali bir çözelti ile temizlenip deiyonize su ve izopropanol ile durulanmıştır. Ardından geleneksel $\text{SnCl}_2/\text{PdCl}_2$ metoduyla aktifleştirilmiştir. Kaplama işleminde destek ilk olarak Pd, daha sonra da Ag kaplanmıştır. Bu kaplama işlemi sonucunda %77 Pd, %23 Ag içeren bir membran elde edilmiştir. İkinci katman kaplamaya geçilmeden önce tekrar bir aktifleştirme basamağı uygulanmıştır. Bu aktifleştirme basamağından sonra membran 823K'de 12 saat boyunca ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra membran üzerine ikinci bir Pd katmanı, onun üzerine de ince bir Cu katmanı kaplanmıştır. Cu katmanının sülfür direnci üzerindeki etkisini inceleyebilmek için bir numuneye Cu kaplama işlemi gerçekleştirilmemiştir. Üst PdCu katmanında Pd oranı %91, Cu oranı ise %9 olarak belirlenmiştir (fcc faz). Çalışmada kullanılan banyo bileşimleri Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Çalışmada kullanılan banyo bileşimleri ve koşullar (Gharibi ve diğerleri, 2013)

Bileşen	Pd Banyosu	Ag Banyosu	Cu Banyosu
PdCl ₂ (g/L)	5,00	-	-
AgNO ₃ (g/L)	-	4,90	-
CuSO ₄ (g/L)	-	-	6,20
Na ₂ EDTA.2H ₂ O (g/L)	70,00	33,60	20,10
NH ₄ OH (%28)(g/L)	287,00	583,00	-
NaOH (g/L)	-	-	20,00
N ₂ H ₅ OH (%80)(g/L)	2,50	1,25	-
Formaldehit(%37)(g/L)	-	-	13,00
pH	~11,00	~11,00	~12,50
Sıcaklık	318K	Oda Sıcaklığı	Oda Sıcaklığı

Sentezlenen membranın 502-553K sıcaklık değerleri arasında ve 90 kPa'a kadar olan basınç farklarında hidrojen geçirgenlik testleri yapılmış ve membranın hidrojen geçirgenliğinin (en iyi hidrojen geçirgenlik değeri 553K'de ve $1.77 \cdot 10^{-8}$ mol m/m²sPa^{0.5} olarak belirlenmiştir), başka çalışmalarda raporlanan PdAgCu membranların hidrojen geçirgenlik değerlerinden birkaç kat daha fazla olduğu belirlenmiştir. Numuneler 90 kPa basınç farkında ve 553K sıcaklıkta önce saf H₂ akışına maruz bırakılarak hidrojen geçirgenlikleri ölçülmüş, ardından da H₂/H₂S gaz karışımına maruz bırakılarak hidrojen geçirgenlikleri ölçülmüştür. H₂/H₂S gaz karışımına maruziyetten sonra PdAg/PdCu membranında hidrojen geçirgenliği %1,2 düşerken PdAg membranında %16 düşmüştür. Bu durum membrandaki Cu katmanının sülfür direncini artırdığını kanıtlamaktadır. Bu çalışmada üstteki fcc fazlı PdCu katmanıyla sülfür direnci artırılırken, alttaki PdAg katmanıyla yüksek hidrojen geçirgenliği sağlanmıştır (Gharibi ve diğerleri, 2013).

Lim ve Oyama (2011) destek ile PdCu film tabakası arasında bir ara katman oluşturarak, ara katmanın membran özellikleri üzerindeki etkisini incelemiştir. Ara katman oluşturmak için kullanılan çözelti; deiyonize su, HNO₃(1M), polivinilalkol (%37) ve bohmit çözeltisi içermektedir. Gözenek çapları 5 nm ile 100 nm arasında değişen alümina destekler, çözelti içine daldırılıp, ardından da 923K sıcaklıkta 2 saat kalsinasyon işlemine tabi tutularak ara katman oluşturulmuştur. Kaplama işlemine geçilmeden önce destekler, paladyum asetat çözeltisi kullanılarak aktifleştirilmiştir. ELP tekniği ile gerçekleştirilen kaplama işleminde Çizelge 3.5'de verilen banyo bileşimleri kullanılmıştır.

Çizelge 3.5. Çalışmada kullanılan banyo bileşimleri (Lim ve Oyama, 2011)

Bileşen	Pd Banyosu	Cu Banyosu
Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ (g/L)	4,0	-
NH ₄ OH (mL/L)	198,0	-
Na ₂ EDTA (g/L)	40,1	-
N ₂ H ₄ (1 M) (mL/L)	6,0	-
CuSO ₄ (g/L)	-	6,2
Na ₂ EDTA (g/L)	-	20,1
NaOH (g/L)	-	20,0
Triton X-100(mg/L)	-	25,0
Formaldehit(%37)(mL/L)	-	14,0
2,2-Bipyridyl (mg/L)	-	5,0

Gerçekleştirilen çalışmada en iyi membran için 623K sıcaklıkta hidrojen geçirgenliği $6,2 \cdot 10^{-6}$ mol/m²sPa ve H₂/CO₂ seçiciliği 1020 değerinde belirlenmiştir. Membranın hidrojen geçirgenlik mekanizmasını belirleyebilmek için farklı kısmi basınç değerlerinde hidrojen akısı incelenmiş ve n değeri 0,98 olarak belirlenmiştir. Bu sonuç göz önünde bulundurularak, hız sınırlayıcı basamağın yüzey prosesi veya dış kütle transferi olduğu ve PdCu tabakaları boyunca yığın difüzyonunun hızlı olduğu değerlendirilmiştir. SEM analizi sonucunda hatasız, uniform ve sıkı bir membran elde edildiği görülmüştür. Bu da oluşturulan ara katmanın membran üzerindeki pozitif etkisinin göstermektedir (Lim ve Oyama, 2011).

Tarditi, Braun ve Cornaglia (2011) disk ve tüp şeklinde gözenekli paslanmaz çelik desteklerin üzerine ELP yöntemi ile PdCu ve PdAgCu filmleri kaplayarak elde edilen membranların hidrojen geçirgenliklerini incelemiştir. Kaplama işlemine geçilmeden önce destekler 0,12 M Na₃PO₄.12H₂O; 0,6 M Na₂CO₃ ve 1,12 M NaOH içeren bir çözelti ile yıkanmıştır. Yıkama işleminin ardından 500°C'de 12 saat ısıtma işlemi uygulanmıştır. Daha sonra, destek ile film arasındaki metal difüzyonunun önüne geçebilmek için destek yüzeyi alümina ile modifiye edilmiştir. Modifikasyon basamağından sonra, 1 g/L SnCl₂ (pH=2) ve 0,1 g/L PdCl₂ (pH=2) çözeltileri kullanılarak destekler aktifleştirilmiştir. Bütün bu ön işlemler tamamlandıktan sonra Çizelge 3.6'da özellikleri verilen banyolar kullanılarak kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.6. Çalışmada kullanılan banyo özellikleri (Tarditi ve diğerleri, 2011)

Bileşen	Pd Banyosu	Ag Banyosu	Cu Banyosu
PdCl ₂ (g/L)	3,6	-	-
AgNO ₃ (g/L)	-	4,9	-
CuSO ₄ .5H ₂ O(g/L)	-	-	20,0
Na ₂ EDTA.2H ₂ O (g/L)	67,0	67,0	30,0
NH ₄ OH (%28)(g/L)	650,0	650,0	-
NaOH (g/L)	-	-	20,0
N ₂ H ₄ (1M) (mL/L)	10,0	10,0	-
HCHO(%37)(mL/L)	-	-	14,0
EDA (ppm)	-	-	100,0
K ₄ Fe (CN) ₆ .3H ₂ O (ppm)	-	-	35,0
(C ₂ H ₅) ₂ NCS ₂ Na.3H ₂ O (ppm)	-	-	5,0
pH	11	11	12
Sıcaklık (°C)	50	50	25

PdAgCu membranının kaplama işleminde öncelikle 60'ar dakikalık iki tur halinde Pd, ardından da 8 dakika Ag kaplandıktan sonra membranlar su ile durulanıp 120⁰C'de 1 gece kurutulmuştur. Daha sonra membran üzerine 50 dakikalık bir periyot boyunca Cu kaplanmış ve banyo çözeltisinden kaynaklanabilecek herhangi bir kalıntıyı nötralize etmek için membran 0,01 M'lık HCl çözeltisine daldırılıp, deiyonize su ve etanol ile durulanarak, kurumaya bırakılmıştır. Son olarak da membran 500⁰C'de H₂ ortamında ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Daha kalın bir tabaka elde edebilmek adına bir kez daha kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplama sırasının Pd-Ag-Cu olarak seçilmesinin sebebi, Cu elementinin üzerine başka bir kaplama yapıldığı takdirde banyo içerisinde büyük ölçüde çözünmesidir. Oda sıcaklığında ve 10 kPa basınç farkında, membranın N₂ geçirimi sıfır olana kadar sentez işlemine devam edilmiştir. PdAgCu üçlü membranının seçiciliğini kıyaslayabilmek için 1 adet de PdCu tüp membran ELP yöntemi ile sentezlenmiştir.

Membranlar üzerinde yapılan testler neticesinde; PdAgCu üçlü membranının hidrojen ortamındaki ısıtma ve soğutma işlemlerinde en az 300 saat süre ile kararlı kalabildiği belirlenmiştir. Ayrıca hem tüp hem de disk destekler kullanılarak sentezlenmiş PdAgCu üçlü membranlarının hidrojen geçirgenliğinin fcc fazdaki PdCu membranından çok daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada kullanılan üç farklı membrana ait özellikler Çizelge 3.7'de verilmiştir (Tarditi ve diğerleri, 2011) .

Çizelge 3.7. Sentezlenen membranların özellikleri (Tarditi ve diğerleri, 2011)

Membran	Kalınlık (μm)	Geçirgenlik($\text{mols}^{-1}\text{mm}^{-2}\text{Pa}^{-0.5}$)	H ₂ /N ₂ Seçicilik	Pd Oranı (kütlece %)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
PdAgCu _{fcc} /PSSD	24	$5,4 \times 10^{-9}$	>10.000	69	450
PdAgCu _{fcc} /PSST	27	$4,5 \times 10^{-9}$	~300	69	450
PdCu _{fcc} /PSST	26	$1,3 \times 10^{-9}$	-	67	450

Hawa, Lundin, Paglieri, Harale ve Way (2015) yüksek sıcaklıklarda ($>640^{\circ}\text{C}$) gerçekleştirilen ısıtıl işlemin, Pd kompozit membranların termal dayanımı üzerindeki etkisini incelemiştir. Destek malzemesi olarak seramik ve paslanmaz çelik olmak üzere iki farklı malzeme kullanılmıştır. Destek malzemeleri üzerine itriya ile kararlı duruma getirilmiş zirkonyum (3YSZ) ara katmanı kaplanmıştır. Bu ara katman hem desteğin gözeneklerini doldurarak daha ince bir film kaplanmasını sağlamak hem de yüksek sıcaklıklarda çalışılırken destek ve film arasında difüzyon bariyeri sağlamak için oluşturulmuştur. Destekler etanol ve/veya aseton ile temizlenip, deiyonize su ile durulandıktan sonra 130°C 'de kurutulmuştur. Daha sonra kloroform ve Pd-asetattan oluşan bir çözelti kullanılarak aktifleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem tamamlandıktan sonra ELP yöntemi kullanılarak destek üzerine Pd kaplanmıştır. Isıl işlemin termal dayanım üzerindeki etkisini incelemek için ilk olarak 650°C 'de 144 saat ısıtıl işlem görmüş bir numune 600°C 'de 165 saat boyunca hidrojen ve azot gazlarına maruz bırakılarak hidrojen geçirgenliği ve azot sızdırmazlığı test edilmiştir. Daha sonra, hiç ısıtıl işlem görmemiş 2 adet numune ($4,9 \mu\text{m}$ ve $1,6 \mu\text{m}$ kalınlığında) için de aynı koşullarda hidrojen geçirgenliği ve azot sızdırmazlığı testi yapılmıştır. Test sonuçları incelendiğinde ısıtıl işlem görmüş membranın hidrojen seçiciliği %0,07/saat azalırken, ısıtıl işlem görmemiş membranlarda %0,15/saat ve %0,27/saat azalma gözlenmiştir. 550°C 'de 1 hafta boyunca hidrojen ortamında ısıtıl işlem görmüş bir numune ve 700°C 'de 3 gün hidrojen ortamında ısıtıl işlem görmüş aynı özelliklerdeki başka bir numunenin SEM görüntüleri kıyaslandığında 700°C 'de ısıtıl işlem görmüş numunede daha sıkı, boşluksuz bir mikro yapı gözlenmiştir (Hawa ve diğerleri, 2015).

Zhao, Goldbach ve Xu (2016) bakırca zengin, gümüşçe zengin ve yaklaşık olarak eşit stokiometride bakır ve gümüş içeren 3 adet PdCuAg membran sentezleyerek, bu membranların sülfür direncini incelemiştir. Seramik tüp destekler üzerine, temizleme ve

aktifleştirme basamaklarından sonra ELP yöntemi kullanılarak sırasıyla Pd, Cu ve Ag kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemi sonrası $\text{Pd}_{76}\text{Cu}_{5}\text{Ag}_{19}$, $\text{Pd}_{84}\text{Cu}_{11}\text{Ag}_{5}$ ve $\text{Pd}_{79}\text{Cu}_{11}\text{Ag}_{10}$ bileşimlerinde 3 adet membran elde edilmiştir. Sentezlenen membranlar hidrojen ortamında 773–823K’de ısıtılma işlemi tabi tutulmuştur. Membranlar, kükürt yokluğunda gerçekleştirilen geçirgenlik deneylerini takiben, ortam atmosferinde yaklaşık 18 ay saklanmış ve bu bekleme sırasında deaktive edilmiştir. Yeniden aktivasyondan sonra hidrojen geçirgenlik ve sülfür direnci testlerini gerçekleştirmek için membranlar paslanmaz çelik bir ayırma hücresine yerleştirilmiştir. Test için membranlar öncelikle saf H_2 ve saf N_2 gazlarına ardından da 9:1 oranındaki H_2 / N_2 gaz karışımına maruz bırakılmıştır. Sülfür direncini test edebilmek amacıyla 24 saatlik bir test döngüsü uygulanmıştır. Döngü, membranların 1 saat boyunca 9:1 oranındaki H_2 / N_2 gaz karışımına maruz bırakılmasıyla başlamıştır. Ardından sisteme 5 saat boyunca H_2S verilmiştir. Daha sonra H_2S kesilip, sıcaklık 773K değerine yükseltilerek membran H_2 ortamında 1 gece bekletilmiştir. Ertesi sabah, farklı bir sıcaklık ve H_2S değerindeki yeni bir test döngüsüne başlanmadan önce 773K’de saf H_2 ve saf N_2 gazları ile tekrar test gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde 773K, 723K ve 673K sıcaklıklarında 7 ppm H_2S ve aynı sıcaklıklarda 35 ppm H_2S ile testler yürütülmüştür. Son olarak membranlardan küçük birer parça kesilerek 1073K’de ve N_2 ortamında 60 saat boyunca ısıtılma işlemi tabi tutulduktan sonra alaşım katmanını seramik destekten ayrılarak 200 kPa, 773K koşullarında 24 saat boyunca 100 ppm H_2S ’e maruz bırakılmış ve alaşımdaki sülfür oluşum eğilimi incelenmiştir. Yapılan testler ve analizler sonucunda her üç membranın da referans olarak kullanılan bir $\text{Pd}_{81}\text{Cu}_{19}$ membranından daha kuvvetli bir şekilde H_2S tarafından inhibe edilmesi, PdCu membranlara Ag eklenmesinin kükürde karşı direnci zayıflattığını göstermiştir. Özellikle $\text{Pd}_{76}\text{Cu}_{5}\text{Ag}_{19}$ membranında H_2S maruziyetinden sonra büyük ölçüde hidrojen geçirgenliği düşüşü ve neredeyse tamamen sülfür oluşumu gözlenmiştir. Bu da PdAg membranlara çok düşük oranlarda Cu eklenmesiyle sülfüre karşı yüksek direnç oluşturulamayacağını göstermiştir. Diğer taraftan $\text{Pd}_{79}\text{Cu}_{11}\text{Ag}_{10}$ membranında hidrojen geçirgenliği H_2S ’den $\text{Pd}_{84}\text{Cu}_{11}\text{Ag}_{5}$ membranından daha az etkilenmiş ve bütün test koşullarında $\text{Pd}_{81}\text{Cu}_{19}$ membranının hidrojen geçirgenliğinden en az %50 daha fazla olmuştur. Diğer literatür çalışmaları ile kıyaslandığında $\text{Pd}_{79}\text{Cu}_{11}\text{Ag}_{10}$ membranı sülfür toleransı en iyi membranlar arasında yer almaktadır. Bu yüzden bu membran düşük H_2S kirliliğine sahip gaz karışımlarından H_2 ayırmak için, düşük hidrojen geçirgenliğine sahip PdCu membranlara ve çok daha pahalı PdAu bazlı membranlara iyi bir alternatif olabilmektedir (Zhao ve diğerleri, 2016).

Sumrunronnasak, Tantayanon ve Kiatgamolchai (2017) kaplama koşullarının PdAgCu üçlü membranının özellikleri üzerindeki etkisini incelemiştir. Destek olarak kullanılan gözeneksiz paslanmaz çelik diskler 1cm×1cm boyutlarında kesilerek; 0,12 M $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; 0,61 M Na_2CO_3 ; 1,13 M NaOH ve 5 g/L temizleme maddesi içeren bir çözelti ile 60°C’de 1 saat temizlenmiştir. Ardından durulama suyu pH 7 değerine ulaşana kadar 3 kez deiyonize su ile yıkandıktan sonra izopropanole daldırılıp 120°C’de 3 saat kurutulmuştur. Son olarak da 600°C’de 6 saat ortam basıncında oksidasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Temizleme işlemi tamamlanan destekler 1 g/L SnCl_2 (pH=1) ve 0,1 g/L PdCl_2 (pH=1) çözeltileri kullanılarak aktifleştirilmiştir. Kaplama basamağında öncelikle ELP yöntemi kullanılarak Pd tabakası kaplaması yapılmıştır. Bunun için 0,015 M $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 1,428 M NH_4OH ; 0,108 M Na_2EDTA ve $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözeltisi kullanılmıştır. Kaplama işlemi 60°C’de, farklı sürelerde ve pH=11 değerinde gerçekleştirilmiştir. Ardından EP (Electroplating) yöntemiyle Ag tabakası 1,2 V değerinde, oda sıcaklığında ve 3-15 saniye aralığında kaplanmıştır. Bunun için gümüş bir anot ve %10 AgNO_3 kaplama çözeltisi kullanılmıştır. Son olarak da EP yöntemiyle Cu tabakası 2,0 V değerinde ve 30-180 saniye aralığında kaplanmıştır. Bunun için bakır çubuk bir anot ve %25 CuSO_4 kaplama çözeltisi kullanılmıştır. Kaplama işlemi tamamlandıktan sonra membran farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde argon ortamında ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Çalışmada sentezlenen membranların sentez şartları ve elementel bileşimleri Çizelge 3.8’de verilmiştir.

Çizelge 3.8. Membranların sentez şartları ve elementel bileşimleri (Sumrunronnasak ve diğerleri, 2017)

Örnek No	Isıl İşlem Koşulları		Kaplama Süresi			Bileşim (kütlece %)			Alaşım Oluşumu
	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Pd (dakika)	Ag (saniye)	Cu (saniye)	Pd	Ag	Cu	
1	500	40	180	3	90	43	20	37	Kısmi
2	500	40	180	5	90	57	22	21	Kısmi
3	500	40	180	10	90	56	23	21	Kısmi
4	500	40	180	15	90	53	25	20	Kısmi
5	500	40	180	5	30	73	25	2	Tamamen
6	500	40	180	5	60	60	27	13	Tamamen
7	500	40	180	5	90	57	22	21	Kısmi
8	500	40	180	5	120	55	23	22	Kısmi
9	500	60	180	3	90	60	31	9	Tamamen
10	500	60	180	5	90	65	25	10	Tamamen
11	500	60	180	10	90	64	22	14	Tamamen
12	500	60	180	15	90	47	24	29	Kısmi
13	500	60	180	5	30	61	35	3	Tamamen
14	500	60	180	5	60	63	30	7	Tamamen
15	500	60	180	5	90	64	22	14	Tamamen
16	550	40	180	5	30	64	30	6	Tamamen

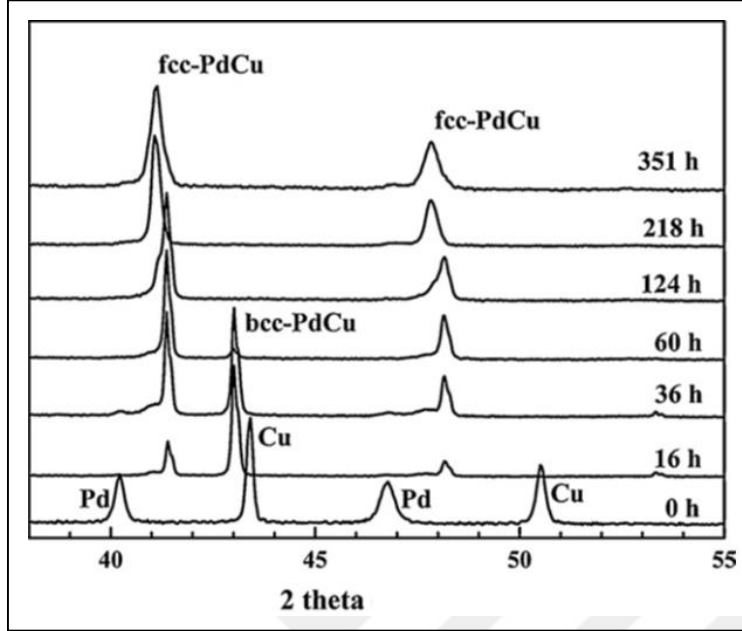
Çizelge 3.8. (devam) Membranların sentez şartları ve elementel bileşimleri (Sumrunronnasak ve diğerleri, 2017)

17	550	40	180	5	60	60	32	8	Tamamen
18	550	40	180	5	90	62	27	11	Tamamen
19	550	40	180	5	120	67	26	7	Tamamen
20	550	40	90	10	60	38	37	25	Kısmi
21	550	40	180	10	60	62	27	11	Tamamen
22	550	40	270	10	60	67	20	13	Tamamen
23	550	40	360	10	60	76	19	5	Tamamen
24	600	20	180	5	90	54	31	15	Kısmi
25	600	40	180	5	90	62	29	9	Tamamen
26	600	60	180	5	90	65	30	5	Tamamen

Analiz sonuçları incelendiğinde tamamen alaşım oluşumu için kritik Pd oranı kütlece yaklaşık %60 olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada alaşım bölgesinin Pd, Ag ve Cu miktarının sırasıyla ağırlıkça % 60-77, % 18-30 ve % 2-13 olduğu bölgede bulunduğu tespit edilmiştir. Bakırın erime noktasının gümüşten daha yüksek olması ve deneyde uygulanan tavlama sürelerinin yetersiz kalmasından dolayı bakırın fazla miktarı membran zarının derinlerine hareket edememiştir ve bu yüzden de bakır oranı yüksek olan membranlarda alaşım oluşumu kısmi olarak kalmıştır. Alaşımın tamamlanması için gerekli alt sıcaklık değerinin 500⁰C olduğu görülmüştür. Bu değer Cu ve Ag için Tamman Sıcaklığının hemen üzerindedir (Cu için Tamman Sıcaklığı yaklaşık 406⁰C, Ag için ise yaklaşık 344⁰C'dir). Sonuç olarak, alaşım oluşumunun tamamlanmasının genellikle biriken Cu ve Ag miktarlarına bağlı olduğu, bunun da metaller arası difüzyonu sağlamak için uygun tavlama sıcaklığı ve zaman ile ilintili olduğu belirlenmiştir (Sumrunronnasak ve diğerleri, 2017).

Goldbach, Yuan ve Xu (2010) fcc / bcc faz geçişinin PdCu membranlarının homojenliği ve davranışı üzerindeki etkisini incelemiştir. Gözenekli seramik tüpler destek olarak kullanılmış ve klasik ELP kaplama yöntemi ile destek üzerine önce Pd, ardından da Cu kaplanmıştır. Gaz geçirgenlik ölçümleri için membranlar ayırıcıya yerleştirilmiş ve 100 kPa basınç farkında, 373K-953K sıcaklık aralığında saf H₂ ve saf N₂ akışları ölçülmüştür. Ölçüm bitiminde membranlardan numune alınarak kalınlık, bileşim ve faz yapısı belirlenmiştir. Çalışmada fcc faz yapısındaki bir Pd₆₃Cu₃₇ membranı incelenmiştir. 723K ve 773K sıcaklıklarındaki alaşımlama işlemlerinin başlangıcında Pd₆₃Cu₃₇ membranında bcc faz yapısı gözlenmiş ve bu faz yapısının etkisi en az 60 saat boyunca sürmüştür. Alaşımlama işlemi sırasında gözlenen geçici fcc ve bcc fazlarının, membranın fcc fazlı son

halinden çok daha homojen olduğu belirlenmiştir. Membranın faz yapısının alaşımlama işlemi boyunca değişimi Şekil 3.2’de verilmiştir.



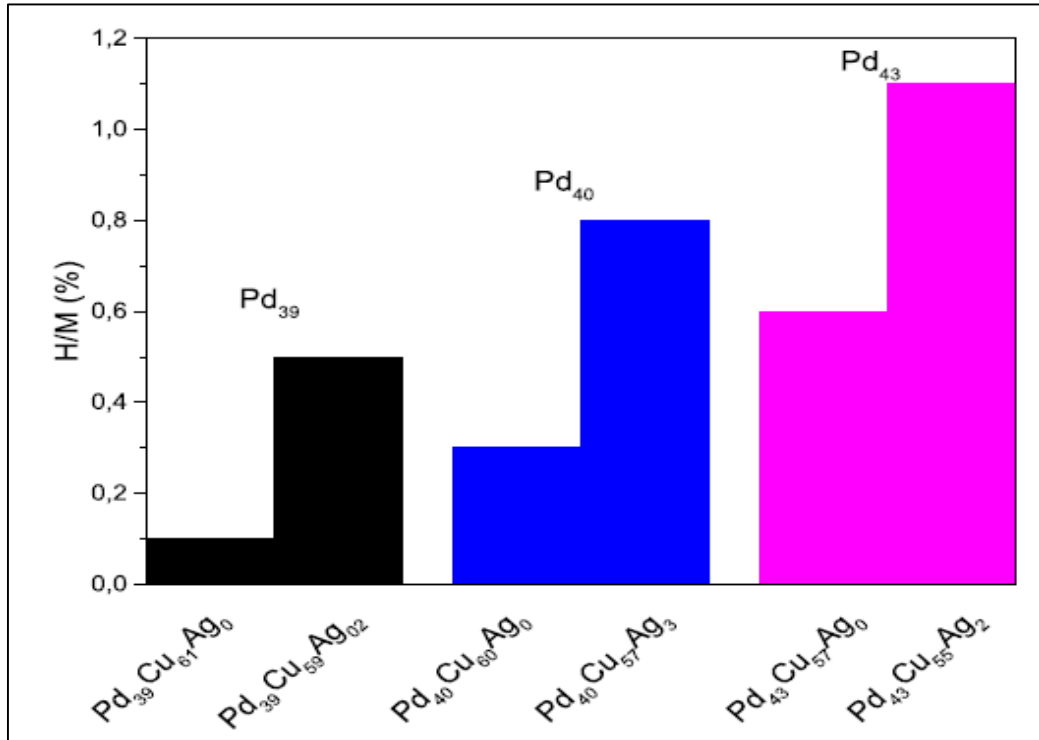
Şekil 3.2. Pd₆₃Cu₃₇ membranının 723 K’de alaşımlama işlemi sırasındaki XRD verileri (Goldbach ve diğerleri, 2010)

Çalışmadan çıkarılan başka bir sonuç ise fcc fazlı PdCu kafeslerindeki hidrojen çözünürlüğü, bcc fazlı PdCu kafeslerinininkinden daha fazla olduğundan özellikle sıcaklık değişimleri sırasında mikroskobik çatlakların oluşma ihtimalinin yüksek olmasıdır (Goldbach ve diğerleri, 2010).

Tosques, Guerreiro, Martin, Roué ve Guay (2017) mekanik alaşım yöntemi ile Pd_{100-x-y}Cu_xAg_y (x, 0-65 değerleri arasında; y, 0-20 değerleri arasında değişmektedir) alaşımları elde etmiştir. Sentez işlemi için, elementel Pd, Cu ve Ag tozları bir öğütme ekipmanına yerleştirilmiş ve proses kontrol maddesi olarak kütlece %2’lik NaCl kullanılmıştır. 3 adet çelik bilyenin kullanıldığı sistemde her sentez için toplam 2 g katı malzeme kullanılmıştır. Öğütme süresi toplamda 18 saat sürmüştür ve bazı toz parçacıkları termodinamik olarak kararlı fazı elde etmek için Ar ortamında 5 saat boyunca 400°C’de ısıtılmıştır. Sentez işlemi tamamlanan alaşımlardaki hidrojen çözünürlüğü bir elektrokimyasal yöntem kullanılarak belirlenmiştir. Bu yöntem için PdCuAg alaşımları %99,5 saflıktaki titanyum tozları üzerine 10 dk boyunca preslenmiştir. Elde edilen peletler, elektrik bağlantısını sağlamak için peletin titanyum bulunan tarafından gümüş iletken

epoksi yapıştırıcı kullanılarak bir bakır tele bağlanmıştır. Peletin PdAgCu alaşımı bulunan tarafı elektrot olarak kullanılmış ve sadece bu tarafı sulu çözelti ile temas halinde olmuştur. Peletin titanyum tarafı ve bakır tel epoksi yapıştırıcı ile bir cam tüpe yapıştırılmıştır. PdCuAg çalışma elektrotu ise ultra-saf deiyonize su içinde çözülmüş NaOH tuzundan hazırlanan 50 mL 0,1 M NaOH çözeltisi içeren 250 mL'lik bir beher içine yerleştirilmiştir. Karşı elektrot olarak bir platin teline bağlı platin folyo ve referans elektrot olarak da civa / civa oksit (Hg / HgO) elektrotu kullanılmıştır. Hidrojen çözünürlüğü kronoamperometri ile belirlenmiştir. Çözünürlük ölçümleri oda sıcaklığında ve 0,1 M NaOH çözeltisinde gerçekleştirilmiştir.

Çalışma sonucunda, fcc fazda sentezlenen alaşımın 400°C'deki tavlama işlemi ile bcc yapısı gösterdiği belirlenmiştir. Hem fcc hem de bcc yapılarında paladyum içeriğine bağlı olarak hidrojen çözünürlüğünde artış elde edilmiştir. Buna ek olarak bakırın gümüş ile değiştirilmesi, bcc fazlı PdCuAg üçlü alaşımları için maksimum hidrojen çözünürlüğünde bir artışa neden olmuştur. Çeşitli bileşimdeki bcc fazlı PdCuAg üçlü alaşımları için maksimum hidrojen çözünürlüğüne ait veriler Şekil 3.3'de verilmiştir (Tosques ve diğerleri, 2017).



Şekil 3.3. Maksimum hidrojen çözünürlüğü değerleri (Tosques ve diğerleri, 2017)

Peters, Stange, Veenstra, Nijmeijer ve Bredesen (2016) 10 μm kalınlığındaki $\text{Pd}_{77}\text{Ag}_{23}$ membranların 350 $^{\circ}\text{C}$ ve 450 $^{\circ}\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda ve 5 ppb ile 20 ppm arasında değişen H_2S derişimlerine maruziyet durumundaki performanslarını incelemiştir. PdAg filmler, bir CVC 601 magnetron püskürtme aparatı kullanılarak hazırlanmıştır. Destek olarak silikon kristaller, püskürtme gazı olarak da argon kullanılmıştır. Püskürtme sonrası, palladyum alaşım filmi silikon destekten ayrılmış ve hidrojen geçirgenlik ölçümleri için bir mikrokanal konfigürasyonuna entegre edilmiştir. Bu konfigürasyon, gözenekli bir desteğin herhangi bir etkisinin yokluğunda Pd alaşımlı filmlerin H_2 geçirgenliğini araştırmak ve akı veri yorumlanmasını zorlaştıran önemli konsantrasyon polarizasyon etkileri olmaksızın yüzey etkilerini değerlendirmek için çok uygundur. Sistem 300 $^{\circ}\text{C}$ 'ye ulaşana kadar filmler N_2/Ar varlığında tutulmuş, ardından sisteme H_2 verilmiştir. Hazırlanan filmlerin H_2 geçirgenliği, N_2 içinde % 90 H_2 içeren bir besleme gazı karışımı uygulanarak belirlenmiştir. H_2 geçirgenlik testlerinden sonra H_2S 'in akı engelleme etkisi, N_2 'nin (veya H_2 'nin) bir kısmının H_2S ile değiştirilmesiyle ayrı ayrı incelenmiştir. Bu şekilde, besleme hidrojen derişimi % 90 oranında tutulmuştur. İlk olarak H_2S inhibisyon seviyeleri 450 $^{\circ}\text{C}$ ve 350 $^{\circ}\text{C}$ 'de deneysel olarak 1 saat süreyle sırasıyla 2, 20 ve 100 ppm H_2S varlığında tespit edilmiş, ardından da H_2 seviyesi eski haline getirilmiştir. Her yeni PdAg örneği 450 $^{\circ}\text{C}$ 'de, 10 dakika boyunca orta seviyede (2-20 ppm arası) H_2S 'e maruz bırakıldıktan sonra yaklaşık 20 saat geri kazanım yapılmıştır.

Elde edilen sonuçlar H_2 akısı inhibisyonunun H_2S seviyesi ve sıcaklıktan büyük ölçüde etkilendiğini göstermiştir. 450 $^{\circ}\text{C}$ 'de ve 2 ppm H_2S 'e (ki bu sülfür oluşumu için termodinamik seviyenin altında bir seviyedir) uzun süreli maruziyette H_2 akısında H_2S adsorpsiyonundan dolayı %30'a varan bir azalma gözlenmiştir. 5 ppm üzerindeki H_2S derişimlerinde (ki bu termodinamik olarak Pd_4S oluşumu beklenen seviyedir) membran yüzeyinde ekstra bir sülfür tabakası oluşmuştur. 450 $^{\circ}\text{C}$ 'de 20 ppm H_2S 'e 10 dakikalık bir maruz kalma bile H_2 akısını %80'den fazla azalmıştır. 10 dakika, 1 saat, 72 saat ve 265 saat boyunca 20 ppm H_2S 'e maruz kaldıktan sonra elde edilen H_2 akış değerlerinin bir karşılaştırmasında, elde edilen H_2 akışı üzerinde uzun süreli H_2S maruziyetinin ve dolayısıyla sülfür oluşumunun nispeten az bir etkisi olduğunu göstermiştir. H_2 akışı üzerindeki esas kısıtlayıcı etkinin sülfür oluşumu değil H_2S 'in membran yüzeyine adsorpsiyonudur. Ancak uzun süreli sülfür oluşumunun da membran yetmezliği ile sonuçlanabileceği belirlenmiştir (Peters ve diğerleri, 2016).

Contardi, Cornaglia ve Tarditi (2017) desteğin ZrO_2 ile modifikasyonunda destek olarak kullanılan malzeme şeklinin etkisini incelemiştir. PdAu alaşım kompozit membranların sentezi için ZrO_2 ile modifiye edilmiş desteklerin elde edilmesinde disk ve boru şeklindeki gözenekli paslanmaz çelik yüzeyler kullanılmıştır. Modifikasyon için öncelikle tüp destekler yıkanmış ardından da oksidasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Metaller arası difüzyondan kaçınmak ve gözenek boyutunu küçültmek için tüpler daldırma yöntemi kullanılarak ticari bir ZrO_2 süspansiyonu ile modifiye edilmiştir. Destekler ardışık kaplama-kalsinasyon döngülerine tabi tutulmuştur; her döngü üç kez ZrO_2 kaplama, ardından oda sıcaklığında 1 saat kurutma ve bir sonraki kaplama şeklinde ilerlemiştir. Son olarak da $400^{\circ}C$ 'de 3 saat kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Vakum destekli kaplama ise son kaplama döngülerinde kullanılmıştır. Kıyaslama yapabilmek adına 1 adet de disk şeklindeki destek aynı koşullar altında modifiye edilmiştir. Modifikasyon işleminden sonra destekler 1 g/L $SnCl_2$ (pH=2) ve 0,1 g/L $PdCl_2$ (pH=2) çözeltileri kullanılarak aktifleştirilmiştir. Ardından Çizelge 3.9'da verilen özelliklerdeki banyolar kullanılarak ELP yöntemi ile kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.9. Banyo özellikleri (Contardi ve diğerleri, 2017)

Bileşen	Pd Banyosu	Au Banyosu
$PdCl_2$ (g/L)	3,6	-
NH_4OH (mL/L)	650	-
$Na_2EDTA.2H_2O$ (g/L)	67	-
N_2H_4 (1 M)(mL/L)	10	-
$AuCl_3.HCl.4H_2O$ (g/L)	-	4,15
$NaOH$ (g/L)	-	0,18
Na_2SO_3 (mol/L)	-	0,17
$Na_2S_2O_3.5H_2O$ (mol/L)	-	0,15
$L-C_6H_8O_6$ (mol/L)	-	0,34
pH	11	11
Sıcaklık ($^{\circ}C$)	50	60

İlk olarak $50^{\circ}C$ 'de 60'ar dakikalık iki set halinde Pd, ardından da $60^{\circ}C$ 'de 20 dakika Au kaplanmıştır. Pd ve Au kaplandıktan sonra, örnekler su ile durulanmış ve $120^{\circ}C$ 'de 1 gece boyunca kurutulmuştur. Sentez çalışması, kompozit membran oda sıcaklığında ve 10 kPa'lık bir basınç farkında N_2 'ye karşı geçirimsiz olana kadar tekrarlanmıştır. Daha sonra, numuneler hidrojen ortamında $450^{\circ}C$ 'de veya $550^{\circ}C$ 'de ısıtılma tabi tutulmuştur. Sentez

işlemi tamamlanan membranlarda H₂ ve N₂ geçirgenlik testleri yapılmıştır. Sentezlenen numunelere ait veriler Çizelge 3.10'da sunulmuştur.

Çizelge 3.10. Numunelerin temel özellikleri (Contardi ve diğerleri, 2017)

Örnek	Şekil	Döngü Sayısı	PdAu Kalınlığı (µm)
ZrO ₂ -5D	Disk	5	-
ZrO ₂ -5T	Tüp	5	-
ZrO ₂ -10T	Tüp	10	-
ZrO ₂ -13T	Tüp	13	-
PdAu-ZrO ₂ -5D	Disk	5	12
PdAu-ZrO ₂ -5T	Tüp	5	33
PdAu-ZrO ₂ -10T	Tüp	10	27
PdAu-ZrO ₂ -13T	Tüp	13	13

Çalışmanın sonucunda elde edilen verilere göre; 5 gün boyunca hidrojen ortamında 450⁰C'de tavlama sonrasında tam bir alaşım oluşumu elde edilmiştir. 4000'den daha yüksek H₂/N₂ ideal seçicilik değerleri, 13 kez tekrarlanan ZrO₂ kaplama-kalsinasyon döngüsünden sonra desteğin dış yüzeyinde yoğun ve sürekli bir paladyum-altın tabakasının biriktiğini göstermiştir. Disk ve tüp şeklindeki iki destekte 5 kez tekrarlanan ZrO₂ kaplama-kalsinasyon döngüsünden elde edilen verilere göre disk destekte gözeneklerin ZrO₂ ile daha etkin bir şekilde dolduğu belirlenmiştir. Disk ve tüp şeklindeki desteklerin aynı gözeneklilik derecesine sahip olmasına rağmen ZrO₂ tabakasının destek yüzeyleri üzerinde birikimi farklılık göstermiştir. Bunun sebebi ise yüzeydeki özellikle gözenek boyutu ve kusur dağılımı gibi farklı destek özellikleridir (Contardi ve diğerleri, 2017).

Pomerantz ve Ma (2011) yüksek geçirgenliğe sahip, fcc fazında PdCu ve PdCuPd alaşım membranlar sentezlemek için yeni bir yöntem üzerinde çalışmıştır. Destek malzemesi olarak kullanılan gözenekli paslanmaz çelik tüpler alkali çözelti ile temizlenip, 700⁰C'de 12 saat oksidasyon işlemine tabi tutulmuştur. Ardından destekler Al₂O₃ ile modifiye edilmiştir. Daha sonra aktifleştirme basamağı ve kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplama banyolarına ait özellikler Çizelge 3.11'de verilmiştir.

Çizelge 3.11. Banyo özellikleri (Pomerantz ve Ma, 2011)

Bileşen	Pd Banyosu	Cu Banyosu	Seyreltik Cu Banyosu	Pd Galvanik Yer Değiştirmeli Banyo
$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (g/L)	4,00	-	-	-
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (g/L)	-	25,00	2,50	-
PdCl_2 (g/L)	-	-	-	1,00
$\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g/L)	40,10	47,50	4,75	-
NH_4OH (28%) (mL/L)	198,00	-	-	-
H_2NNH_2 (98%) (mL/L)	0,19	-	-	-
H_2CO (37%) (mL/L)	-	25,00	2,50	-
EDA (ppm)	-	112,00	11,20	-
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ppm)	-	35,00	3,50	-
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ppm)	-	5,00	0,50	-
pH	10,0-11,0	12,0	12,7	2,0
Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	60	20-25	20-25	20-25

Çalışmada seyreltik bakır banyosu ultra ince Cu tabakalar elde etmek için kullanılmıştır. Banyo bileşimlerindeki diğer bir farklılık ise stabilizör ve tanecik arttırıcı olarak $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; EDA ve $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kullanılmasıdır. Çalışmayı, diğer çalışmalardan farklı kılan Cu ve Pd galvanik yer değiştirmeli kaplama banyosunda farklı karıştırma hızları kullanılarak çok ince tabakalar elde edilmesidir. Hem Cu kaplama banyosu hem de Pd galvanik yer değiştirme banyosu için 400 rpm'lik optimum bir karıştırma oranı kullanılmış; böylelikle çözeltiler içindeki difüzyon kütle transfer direncini en aza indirmiş ve daha yüksek bir kaplama oranı elde edilmiştir. 400 rpm'de Pd yer değiştirme banyosunda $0,15\mu\text{m}$ kalınlığında Pd tabakası ve $0,4\mu\text{m}$ kalınlığında Cu tabakası elde edilmiştir. Yüzey yapısında, 400 rpm'nin yukarıdaki karıştırma hızlarında gelişme görülmüştür. Ancak 30 s boyunca 200 rpm ile karıştırma yapıldıktan sonra istenilen hıza geçilmesinin daha uygun olacağı belirlenmiştir. Elde edilen veriler bu kaplamalarda, aynı koşullarda karıştırılmadan gerçekleştirilen kaplamalara kıyasla oldukça düzgün bir tanecik dağılımına ve boyutuna sahip yapılar oluştuğunu göstermiştir. Daha kalın bir Pd tabakası üzerine kaplanmış Cu ve Pd katmanlarından oluşan üçlü membranın 36 saat 450°C 'de H_2 ortamında tavlama işlemi sonucunda sülfür toleranslı fcc fazının tam oluşumu gerçekleşmiştir. İkili PdCu membranlarda, 450°C 'de hidrojen geçirgenliği $22,9 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{bar}^{0,5}\text{h}$ olarak belirlenmiştir ki bu değer aynı kalınlığa sahip saf Pd'nin geçirgenlik değerinin %93'üne karşılık gelmektedir. Bütün bu veriler ışığında üçlü PdCuPd membranlarının dayanıklı ve sülfür direnci yüksek olmasına rağmen hidrojen geçirgenlik

değerlerinin ikili PdCu membranlar kadar yüksek olmadığı sonucuna varılmıştır (Pomerantz ve Ma, 2011).

Tarditi, Gerboni ve Cornaglia (2013) hatasız PdAu kompozitlerin oluşumunu sağlamak için gözenekli paslanmaz çelik disk desteklerin ZrO_2 ile vakum destekli modifikasyon metodunu optimize etmiştir. İlk olarak destekler; 0,12 M $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$; 0,6 M Na_2CO_3 ve 1,12 M NaOH içeren çözelti ile yıkanmış, ardından $500^\circ C$ 'de 12 saat oksidasyon işlemine tabi tutulmuştur. ZrO_2 ile modifikasyon işlemi için 0,025 M ZrO_2 ve kütlece % 2 PVA (polivinil alkol) içeren bir daldırma çözeltisi hazırlanmıştır. İlk birkaç ZrO_2 yüklemesinde destek vakumsuz olarak çözeltiye daldırılmış, son yüklemelerde ise vakum kullanılmıştır. Her yüklemeden sonra destekler oda sıcaklığında 1 saat kurutulmuştur. Her bir kaplama döngüsünden sonra (1 kaplama döngüsü 3 kez tekrarlanmış ZrO_2 yükleme işleminden oluşmaktadır) destekler $500^\circ C$ 'de 3 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Her bir destek için 5 kaplama döngüsü uygulanmıştır. Ara kalsinasyon işleminin etkisini incelemek için bazı destekler, kaplama döngüleri arasında kalsinasyon işlemine tabi tutulmamıştır. Modifikasyondan sonra destekler 1 g/L $SnCl_2$ (pH=2) ve 0,1 g/L $PdCl_2$ (pH=2) çözeltileri kullanılarak aktiveştirilmiştir. Daha sonra Çizelge 3.12'de verilen banyo bileşimleri kullanılarak ELP yöntemi ile Pd ve Au kaplanmıştır.

Çizelge 3.12. Banyo özellikleri (Tarditi ve diğerleri, 2013)

Bileşen	Pd Banyosu	Au Banyosu
$PdCl_2$ (g/L)	3,6	-
NH_4OH (mL/L)	650	-
$Na_2EDTA \cdot 2H_2O$ (g/L)	67	-
N_2H_4 (1 M)(mL/L)	10	-
$AuCl_3 \cdot HCl \cdot 4H_2O$ (g/L)	-	4,15
NaOH (g/L)	-	0,18
Na_2SO_3 (mol/L)	-	0,17
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (mol/L)	-	0,15
L- $C_6H_8O_6$ (mol/L)	-	0,34
pH	11	11
Sıcaklık ($^\circ C$)	50	60

İlk olarak $50^\circ C$ 'de 60'ar dakikalık iki set halinde Pd, ardından da $60^\circ C$ 'de 20 dakika Au kaplanmıştır. Pd ve Au kaplandıktan sonra, örnekler su ile durulanmış ve $120^\circ C$ 'de 1 gece boyunca kurutulmuştur. Sentez prosedürü, kompozit membran oda sıcaklığında ve 10 kPa'lık bir basınç farkında N_2 'ye karşı geçirimsiz olana kadar tekrarlanmıştır. Daha sonra,

numuneler hidrojen ortamında 450⁰C'de veya 550⁰C'de ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Sentez işlemi tamamlanan membranlarda H₂ ve N₂ geçirgenlik testleri yapılmıştır.

Gerçekleştirilen analizler sonucunda, her kaplama döngüsünden sonraki kalsinasyon işleminin, ZrO₂ partiküllerinin desteğe daha iyi bir şekilde tutunmasını sağladığı belirlenmiştir. ZrO₂ ile vakum destekli modifiye edilmiş desteklerin, aynı koşullarda alümina ile modifiye edilmiş olanlara göre daha ince kalınlıkta PdAu membran sentezlenmesine olanak sağladığı görülmüştür. SEM analizlerine göre bu yöntemle yoğun, sürekli, hatasız PdAu filmleri elde edilmiştir. EDS analizleri ise hidrojen geçirgenlik testlerinden sonra bile filmlerde belirgin bir bileşim değişimi olmadığını göstermiştir. İncelenen bütün PdAuZrO₂ membranları yaklaşık $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ mols}^{-1} \text{ mm}^{-2} \text{ Pa}^{-0.5}$ hidrojen geçirgenlik değeri (ki bu literatürlerde geçen en iyi değerlere benzer bir değerdir) ve >10.000 H₂/N₂ seçicilik değeri ile iyi bir performans göstermiştir (Tarditi ve diğerleri, 2013).

Zhu, Tang, Xu, Su, Zhang ve Li (2017) ESEM (environmental scanning electron microscopy) ve EDS (Energy Dispersive Spectrometry) yöntemlerini birlikte kullanarak, gaz ortamında ısıtılma işlemine tabi tutulan Pd kompozit membranların mikro yapılarını ve bileşimlerini ilk kez işlem esnasında incelemiştir. Çalışmalar ELP yöntemi ile sentezlenmiş ultra ince Pd membranlar üzerinde yürütülmüştür. Destek olarak kullanılacak alümina seramik tüpler öncelikle karbon tetraklorür ile yıkanmış, ardından ultrasonik banyoda saf su ile kaynatılmıştır. Daha sonra alüminyum nitrat çözeltisine sulu amonyak çözeltisi eklenmesiyle elde edilen alüminyum hidroksit jeli ile destek yüzeyi modifiye edilmiştir. Modifikasyon işleminden sonra asidik kalay klorür ve asidik palladyum klorür çözeltileri ile aktifleştirme basamağı gerçekleştirilmiştir. Son olarak da indirgen olarak hidrazinin, stabilizatör olarak da EDTA'nın kullanıldığı bir banyoda Pd kaplanmıştır. Analizler esnasında bir numune H₂/Ar gaz karışımı altında oda sıcaklığından 650⁰C'ye, başka bir numune de Ar ortamında 350⁰C ve 650⁰C'ye ısıtılmış ardından da ilk numune ile kıyaslayabilmek adına H₂ ortamında ısıtmıştır. Genellikle hidrojen akışını iyileştirmek için bir ön işlem olarak uygulanan oksidasyon işleminin Pd membranın yüzey mikroyapısı üzerindeki etkisi 650⁰C'ye kadar olan sıcaklıklarda araştırılmıştır. H₂O veya O₂ ile işleme tabi tutulduktan sonra geri kazanım işlemi sırasında mikro yapıyı ve bileşimi araştırmak için membranlar tekrar H₂ ile işleme tabi tutulmuştur. Yapılan incelemelerde, H₂ ya da inert gaz ortamında yüksek sıcaklıklardaki ısıtılma işlemleri ile tüm membran yüzeyinde

homojenizasyon sağlanması nedeniyle ince çiziklerin bertaraf edildiği ve taneler arasındaki birleşme nedeniyle de Pd kristallerinin ortadan kalktığı gözlenmiştir. Oksidasyon işleminin (hava, O₂ ya da buhar ile işlem) hidrojen çözünümü için gerekli aktifliği ya da aktif bölge sayısını artırarak, Pd membranlarının katalitik aktivitesini ve hidrojen geçirgenliğini arttırabildiği belirlenmiştir. Kullanılan bu yeni yöntem ile hem prosesin gelişim süreci adım adım incelenebilmiş, hem de numunelerin yerinde analiz edilmesi sebebiyle daha titiz detaylar elde edilebilmiştir (Zhu ve diğerleri, 2017).

Islam, Rahman ve Ilias (2012), mikro gözenekli paslanmaz çelik destekler kullanarak yüzey aktif maddeli ELP yöntemi (SIEP) ile PdCu membranlar sentezlemiştir. Öncelikle destekler; Na₂CO₃(65 g/L); Na₃PO₄.12 H₂O (45 g/L); endüstriyel deterjan (5 mL/L) ve NaOH (45 g/L) içeren bir çözelti ile temizlenmiştir. Ardından SnCl₂.2H₂O (1 g/L); PdCl₂(0,1 g/L) ve HCl (1 mL/L)'den oluşan aktivasyon çözeltisi ile aktifleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan banyo bileşimleri Çizelge 3.13'de verilmiştir. Banyoda, katyonik yüzey aktif madde olarak DTAB (dodecyl trimethyl ammonium bromide) kullanılmıştır.

Çizelge 3.13. Banyo özellikleri (Islam ve diğerleri, 2012)

Bileşen	Pd Banyosu	Cu Banyosu
Pd (NH ₃) ₄ Cl ₂ .H ₂ O (mg/L)	4,00	-
CuSO ₄ . 5H ₂ O (mg/L)	-	1,22
Na ₂ EDTA (mg/L)	40,10	10,05
NH ₄ OH (mL//L)	198,00	-
NaOH (mL/L)	-	10,00
N ₂ H ₄ (1 M) (mM)	5,60	-
DTAB (CMC)	4,00	4,00
Formaldehit (%37) (µl)	-	280,00
2, 2'- Bipyridine (g/L)	-	2,50

Yürütülen çalışma sonucunda yüzey aktif madde kullanımının kaplama süresini % 14,4 azalttığı ve geleneksel ELP yöntemiyle sentezlenen membranlara oranla daha ince film tabakasına sahip membranlar elde edildiği belirlenmiştir. Bu metodla elde edilen PdCu alaşım membranlarda diğer yöntemle kıyasla çok daha homojen bir tanecik yapısının olduğu görülmüştür. Hidrojen varlığında 18 saat boyunca 773K'de gerçekleştirilen ısıl işlemin ardından yapılan XRD analizinde PdCu film tabakasında polikristalize yapılar gözlenmiştir. ELP yöntemi ile sentezlenen mebranlarda ısıl işlem öncesi ve sonrası hidrojen akısı ve seçicilikte fark gözlenmezken; SIEP yöntemi ile sentezlenenlerde ise ısıl işlem ile birlikte seçicilik ve akıda artma meydana gelmiştir. 90 günlük bir periyotta

gerçekleştirilen çalışmalarda, SIEP metoduyla sentezlenmiş membranların termal kararlılıklarının oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir (Islam ve diğerleri, 2012).



4. DENEYSEL ÇALIŞMA

Yürütülen çalışma kapsamında, ELP (Electroless Plating) tekniği kullanılarak PdCu alaşımlı kompozit membranlar sentezlenmiştir. Destek malzemesi olarak kullanılan gözenekli cam tüpe, kaplama işlemi öncesi alümina ile modifikasyon, temizleme ve aktifleştirme işlem basamakları uygulanmıştır. Deneysel çalışmalar esnasında osmotik akının kaplama üzerindeki etkisi ve kalsinasyon sıcaklığının alaşım oluşumu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sentezlenen membranlar üzerinde SEM/EDS ve XRD analizleriyle karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yürütülen çalışmaların detayları aşağıdaki bölümlerde sunulmuştur:

4.1. Kompozit Membran Sentezi

Kompozit membran sentezinde destek malzemesi olarak kullanılan gözenekli borosilikat cam tüp Robu Glasfilter firmasından temin edilmiş olup, iç çapı 1 cm ve dış çapı 1,4 cm'dir. Destek tüpe ait fotoğraf Resim 4.1'de verilmiştir.



Resim 4.1. Destek malzemesi olarak kullanılan borosilikat cam tüp

Kaplama işlemi öncesi destek tüpe;

- Alümina ile 2 kez modifikasyon,
- Yüzey temizleme,
- Aktifleştirme,

işlemleri uygulanmıştır.

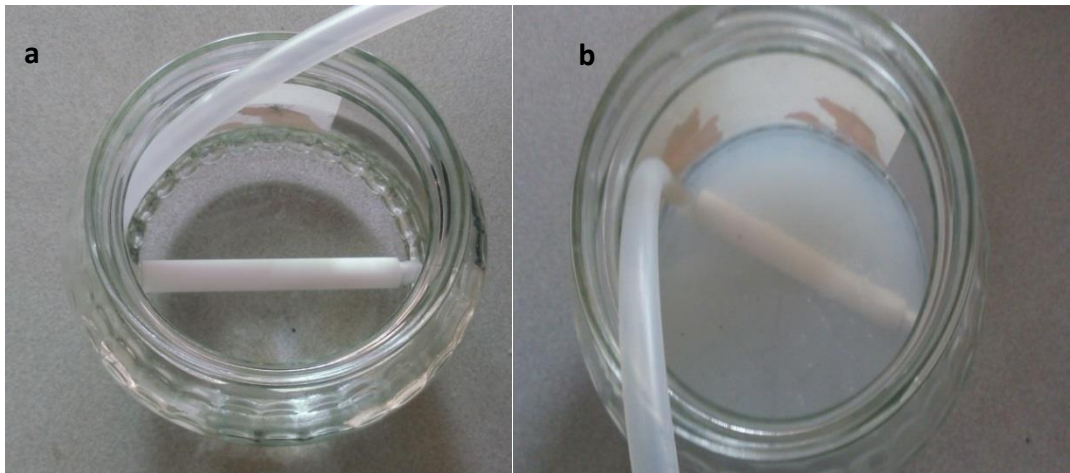
Destegın alümina (Al_2O_3) ile modifikasyonu

Destek malzemesi ile film tabakası arasında bir ara katman oluşturmanın hem uniform bir yüzey yapısı sağladığı hem de destek ile film arasındaki bağılılığı artırarak, ısıt işlemler

sonucu oluşabilecek genleşme farklılıklarının sebep olabileceği sakıncaları ortadan kaldırdığı literatür taramaları sonucunda görülmüştür. Bu nedenle destek malzemesi kaplama işlemi öncesinde alümina ile 2 kez modifiye edilerek bir ara katman oluşturulmuştur. Modifikasyon işlemi aşağıdaki basamaklar ile gerçekleştirilmiştir:

- 100 mL hacimde 0,4 M alüminyum nitrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi hazırlanmıştır.
- 650 mL hacimde 1 M üre ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) çözeltisi hazırlanmıştır.
- Hazırlanan alüminyum nitrat ve üre çözeltileri bir beherde birleştirilerek bir ucu tıpa ile kapatılmış, diğer ucuna vakum işlemini sağlamak amacıyla ince bir hortum takılmış destek beherin içerisine daldırılmıştır.
- Destek, 90°C 'ye ayarlanmış etüvde 46 saat bekletilmiştir.
- 6. ve 44. saatlerin sonunda her biri 10ar dakika olmak üzere 2 kez vakum işlemi gerçekleştirilerek oluşan jelin desteğe dolması sağlanmıştır.
- Bu işlem sonunda, beher içerisinde jel $\text{Al}(\text{OH})_3$ ve berrak kısım olmak üzere 2 ayrı yapı oluşmuştur.
- Destek, beher içerisinden çıkarıldıktan sonra saf su ile yıkanarak oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.
- Aynı işlemler, aynı destek üzerinde 2.kez tekrarlanmıştır.
- 2.kez modifikasyon işleminin tamamlanmasının ardından destek, 600°C 'de 24 saat ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Isıl işlem sonucunda jel $\text{Al}(\text{OH})_3$, alüminaya dönüşmüştür.

Desteğin modifikasyon işlemine ait fotoğraflar Resim 4.2'de verilmiştir.



Resim 4.2. Modifikasyon işlemi başlangıcı (a) ve işlem bitimi (b)

Desteğin temizlenmesi

Bu işlem desteğin üzerinde bulunabilecek kirliliklerin giderilmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Temizleme işlemi için aşağıdaki işlem basamakları uygulanmıştır:

- 0,1 N NaOH çözeltisi hazırlanmıştır.
- 0,1 N HCl çözeltisi hazırlanmıştır.
- Destek 30 dakika boyunca 0,1 N NaOH çözeltisinde kaynatılmıştır.
- Destek 30 dakika boyunca 0,1 N HCl çözeltisinde kaynatılmıştır.
- Destek 30 dakika boyunca saf suda kaynatılmıştır.

Bu işlemler sonrasında destek, tekrar saf su ile yıkanarak oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

Desteğin temizlenme işleminde kullanılan düzeneğe ait fotoğraf Resim 4.3’de verilmiştir.



Resim 4.3. Temizleme basamağında kullanılan düzene

Desteğin aktifleştirilmesi

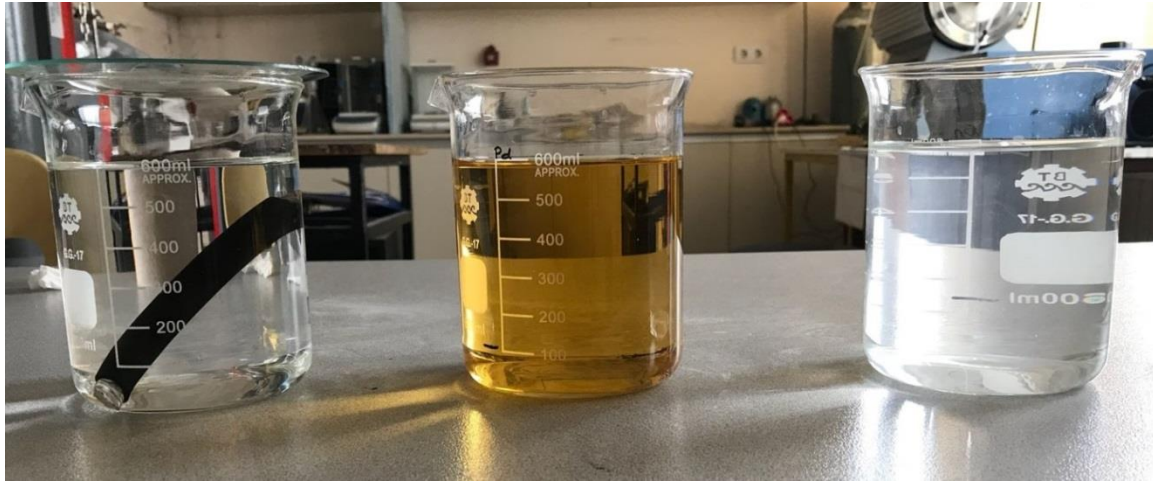
Kaplama öncesi gerçekleştirilen bu ön işleminin amacı, kaplama aşamasında gerçekleşecek otokatalitik indirgenme reaksiyonları için katalizör görevi gören Pd taneciklerinin destek

yüzeyine yerleştirilmesidir. Yüzeyi aktifleştirmek için kalay klorür ve palladyum klorür çözeltileri kullanılmıştır. Destek, önce SnCl_2 çözeltisi ile hassaslaştırılmış, ardından da PdCl_2 çözeltisi ile aktifleştirilmiştir. Aktifleştirme öncesi desteğin iki ucu da tıpa ile kapatılmıştır. Aktifleştirme işlemi için aşağıdaki basamaklar uygulanmıştır:

- 0,2 N 1 litre HCl içinde 0,15 g PdCl_2 çözülmüştür.
- 0,2 N 1 litre HCl içinde 2,38 g SnCl_2 çözülmüştür.
- Destek, öncelikle 10 dakika boyunca SnCl_2 çözeltisinde bekletilmiştir.
- Ardından 10 dakika boyunca PdCl_2 çözeltisinde bekletilmiştir.
- Son olarak da 10 dakika boyunca saf suda bekletilmiştir.
- Her bir basamak aynı destek için, yenilenmiş çözeltiler ile ard arda 10 kez tekrarlanmıştır.
- Aktifleştirme işlemi sonrası destek, oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

Kuruyan desteğin bir parçası osmotik akı olmaksızın kaplama işlemine tabi tutulurken, diğer kısmı osmotik akı varlığında kaplama işlemine tabi tutulmuştur.

Aktifleştirme işlemine ve aktifleştirme sonrası desteğe ait fotoğraflar sırasıyla Resim 4.4 ve Resim 4.5’de verilmiştir.



Resim 4.4. Desteğin aktifleştirilme işlemi



Resim 4.5. Aktifleştirme sonrası destek

Osmotik akısız kaplama işlemi

Kaplama işlemi, desteğin sırasıyla Pd ve Cu banyolarına daldırılması ile gerçekleştirilmiştir. Pd temelli ve Cu temelli banyoların bileşimi sırasıyla Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’de verilmiştir.

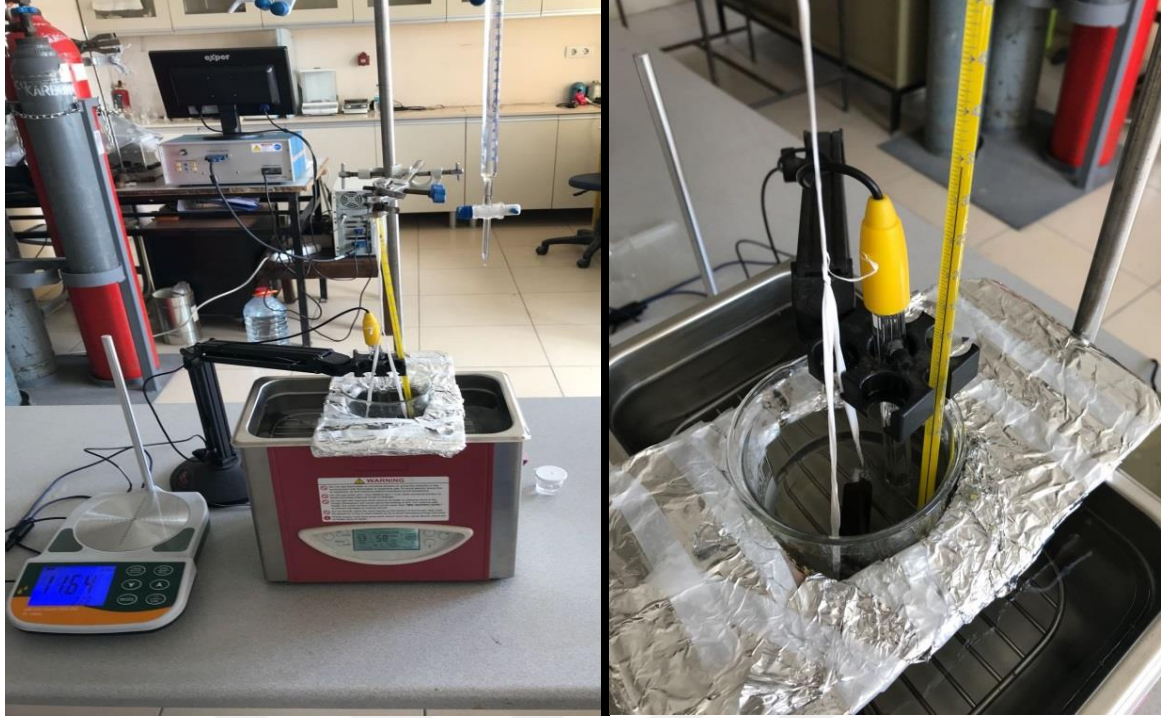
Çizelge 4.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan Pd temelli kaplama banyosu bileşimi

Bileşenler	Miktar
PdCl_2	5 g/L
Na_2EDTA	10 g/L
NH_4OH (%25)	750 mL/ L
N_2H_4 (1M)	25 mL/L
pH	10-11

Çizelge 4.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan Cu temelli kaplama banyosu bileşimi

Bileşenler	Miktar
CuCl_2	5 g/L
Na_2EDTA	10 g/L
NaOH (0,25 M)	500 mL/L
Formaldehit (%37)	5 mL/L
pH	12-13

Kaplama işlemi 35-40°C sıcaklık aralığında, Pd banyosu için 45 dakika ve Cu banyosu için 15 dakika sürelerde gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği; termometre, beher, karıştırma ve sıcaklık ayarı olan ultrasonik bir banyo, pH metre ve büretten oluşmaktadır. Düzeneğe ait fotoğraflar Resim 4.6’da verilmiştir.



Resim 4.6. Osmotik akısız kaplama işleminin gerçekleştirildiği düzenek

Öncelikle Pd kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bunun için aşağıdaki basamaklar uygulanmıştır:

- İlk olarak PdCl_2 , NH_4OH içerisinde tamamen çözülmüştür.
- Ardından saf su ve Na_2EDTA eklenerek banyonun istenen sıcaklık değerine ulaşması beklenmiştir.
- Banyo istenen sıcaklığa geldiğinde iki ucu tıpa ile kapatılmış destek banyoya daldırılmıştır.
- Yığın faz oluşumunu engelleyebilmek için hidrazin; başlangıçta, 5.dakikada ve 15.dakikada olmak üzere 3 eşit parça halinde banyoya eklenmiştir.
- Banyonun pH'ı %25'lik NH_4OH çözeltisi ile kontrol altında tutulmuştur.
- 45 dakikalık kaplama sonunda destek saf su ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.
- Her bir basamak aynı destek için, yenilenmiş banyo çözeltisi ile 3 kez tekrarlanmıştır.
- Her bir basamakta 200 mL'lik banyo çözeltisi kullanılmıştır.

Pd kaplama işlemi tamamlandıktan sonra Cu kaplama işlemine geçilmiştir. Bunun için aşağıdaki basamaklar uygulanmıştır:

- İlk olarak 0,25 M 100 mL NaOH çözeltisi hazırlanıp, içerisinde CuCl_2 tamamen çözülmüştür.
- Ardından saf su ve Na_2EDTA eklenerek banyonun istenen sıcaklık değerine ulaşması beklenmiştir.
- Banyo istenen sıcaklığa geldiğinde iki ucu tıpa ile kapatılmış destek banyoya daldırılmıştır.
- Yığın faz oluşumunu engelleyebilmek için formaldehit; başlangıçta ve 5.dakikada olmak üzere 2 eşit parça halinde banyoya eklenmiştir.
- Banyonun pH'ı 2 M NaOH çözeltisi ile kontrol altında tutulmuştur.
- 15 dakikalık kaplama sonunda destek saf su ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.
- Cu kaplama işlemi 1 kez gerçekleştirilmiştir.
- 200 mL'lik banyo çözeltisi kullanılmıştır.

Kaplama işlemi tamamlanmış desteğe ait fotoğraf Resim 4.7'de verilmiştir. Kaplama işlemi tamamlanan destekten alınan numune 550°C 'de 8 saat boyunca hidrojen ortamında ısıtılma işlemi tabi tutularak alaşım oluşumu sağlanmıştır. Isıl işlem sıcaklığının alaşım oluşumu üzerindeki etkisinin de incelenmesi amacıyla destekten alınan başka bir numune de 650°C 'de 8 saat boyunca hidrojen ortamında ısıtılma işlemi tabi tutularak alaşım oluşturulmuştur.



Resim 4.7. Osmotik akısız gerçekleştirilen kaplama işlemi sonrası destek

Osmotik akılı kaplama işlemi

Kaplama işlemi, osmotik akı olmaksızın gerçekleştirilen kaplama işleminde olduğu gibi desteğin sırasıyla Pd ve Cu banyolarına daldırılması ile gerçekleştirilmiştir. Pd temelli ve Cu temelli banyolar için Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de verilen bileşimler kullanılmıştır.

Kaplama işlemi 35-40°C sıcaklık aralığında, Pd banyosu için 45 dakika ve Cu banyosu için 15 dakika sürelerde gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği; termometre, beher, karıştırma ve sıcaklık ayarı olan ultrasonik bir banyo, pH metre, büret, karıştırıcı ve peristaltik pompadan oluşmaktadır. Düzeneğe ait fotoğraf Resim 4.8’de verilmiştir.



Resim 4.8. Osmotik akılı kaplama işlemine ait deney düzeneği

Osmotik akı etkisi sakkaroz çözeltisi ile sağlanmıştır. Bunun için;

- 100 mL saf su içerisinde 314 g sakkaroz tamamen çözülerek toplam 300 mL’lik 3 M sakkaroz çözeltisi elde edilmiştir.

Sakkaroz çözeltisi destek tüp içerisine yaklaşık 19 mL/dk hızla gönderilmiştir.

Öncelikle Pd kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bunun için aşağıdaki basamaklar uygulanmıştır:

- İlk olarak PdCl₂, NH₄OH içerisinde tamamen çözülmüştür.
- Ardından saf su ve Na₂EDTA eklenerek banyonun istenen sıcaklık değerine ulaşması beklenmiştir.
- Banyo istenen sıcaklığa geldiğinde iki ucuna hortum bağlanmış destek banyoya daldırılmıştır.

- Pompada çözelti akış hızı ayarlanarak, sakkaroz çözeltisinin, iki ucuna bağlanmış hortumlar aracılığıyla destek içerisinden geçmesi sağlanmıştır.
- Yığın faz oluşumunu engelleyebilmek için hidrazin; başlangıçta, 5.dakikada ve 15.dakikada olmak üzere 3 eşit parça halinde banyoya eklenmiştir.
- Banyonun pH'ı NH_4OH ile kontrol altında tutulmuştur.
- 45 dakikalık kaplama sonunda destek saf su ile yıkanıp, oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.
- Her bir basamak aynı destek için, yenilenmiş banyo çözeltisi ile 3 kez tekrarlanmıştır.

Pd kaplama işlemi tamamlandıktan sonra Cu kaplama işlemine geçilmiştir. Bunun için aşağıdaki basamaklar uygulanmıştır:

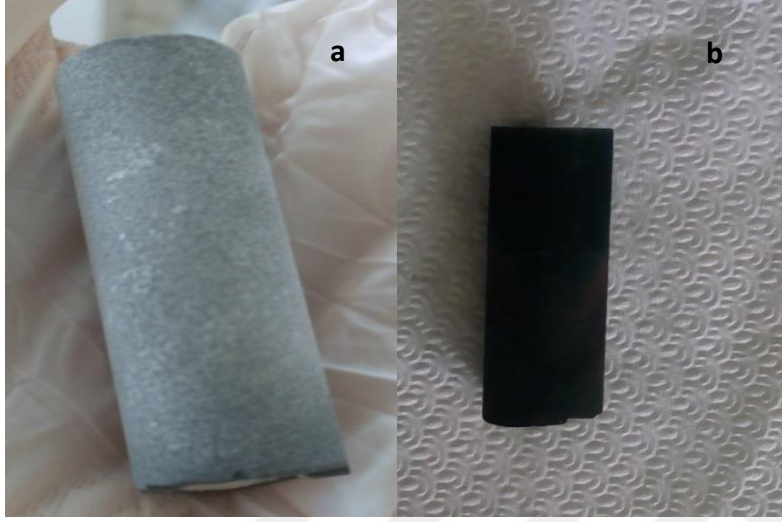
- İlk olarak 0,25 M 100 mL NaOH çözeltisi hazırlanıp, içerisinde CuCl_2 tamamen çözülmüştür.
- Ardından saf su ve Na_2EDTA eklenerek banyonun istenen sıcaklık değerine ulaşması beklenmiştir.
- Banyo istenen sıcaklığa geldiğinde iki ucuna hortum bağlanmış destek banyoya daldırılmıştır.
- Pompada çözelti akış hızı ayarlanarak, sakkaroz çözeltisinin, iki ucuna bağlanmış hortumlar aracılığıyla destek içerisinden geçmesi sağlanmıştır
- Yığın faz oluşumunu engelleyebilmek için formaldehit; başlangıçta ve 5.dakikada olmak üzere 2 eşit parça halinde banyoya eklenmiştir.
- Banyonun pH'ı 2 M NaOH çözeltisi ile kontrol altında tutulmuştur.
- 15 dakikalık kaplama sonunda destek saf su ile yıkanıp, oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.
- Cu kaplama işlemi 1 kez gerçekleştirilmiştir.

Pd kaplama işlemi sonundaki ve Cu kaplama işlemi sonundaki desteğe ait fotoğraflar Resim 4.9'da verilmiştir.

550⁰C'de ısıtıl işlem görmüş ve 650⁰C'de ısıtıl işlem görmüş numunelerin XRD ve SEM verileri kıyaslandığında 650⁰C'de ısıtıl işlem görmüş numunede alümina ve çoğu elementel bakır piklerinin kaybolduğu, daha etkin alaşım oluşumu sağlandığı ve daha sıkı bir

membran elde edildiği görülmüştür. Bu nedenle osmotik akı varlığında kaplanan numune için ısıtıl işlem sıcaklığı 650°C olarak belirlenmiştir

Kaplama işlemi tamamlanan destekten alınan numune 650°C 'de 8 saat boyunca hidrojen ortamında ısıtıl işleme tabi tutularak alaşım oluşumu sağlanmıştır.



Resim 4.9. Pd (a) ve Pd üzerine Cu (b) kaplanmış destekler

4.2. Hazırlanan Kompozit Membranların Karakterizasyon Çalışmaları

Destek modifikasyonu, temizleme, aktifleştirme ve farklı koşullarda gerçekleştirilen kaplama işlemleri sonucunda elde edilen kompozit membranların son olarak karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür.

Ön işlemlere tabi tutulmuş desteğin ve membranın yüzey morfolojisi SEM analizleri ile incelenmiş, yüzeydeki bileşim ise SEM cihazı ile koordine olarak çalışan bir EDS sistemi ile analiz edilmiştir. Numune üzerine gönderilen elektron demeti ile oluşan etkileşim sonucu bazı elektronların geri saçılması ve numune yüzeyinden yayılan ikincil elektronların görüntüye dönüştürülmesi prensibini esas alan SEM/EDS tekniği; elementel analiz, yüzey morfolojisinin incelenmesi ve tane-gözenek ilişkisinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Yürütülen analizlerde kullanılan SEM/EDS cihazı, ODTÜ laboratuvarı bünyesinde bulunan FEI marka Nova Nanosem 430 model cihazdır.

Sentezlenen membranların PdCu alaşım yapısı XRD analizleri ile belirlenmiştir. İçinden X-ışınının geçtiği madde elektronları arasındaki etkileşme neticesinde oluşan kırılma ve dağılma verilerini esas alan XRD yöntemi ile, kristal atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkındaki çoğu bilgi elde edilebilir. Gelen X-ışınının uzunluğunun ve kırılma açısının, kristal yapıda bulunan atom katmanları arasındaki uzaklıkla değişmesi mantığıyla çalışan sistemde, kırılan ışınların dedektörde algılanmasıyla kristalin düzeni ve katman sayısı anlaşılmaktadır. Metal ve alaşım analizleri, ince film kompozisyonu tayini, seramik ve imento sanayii, polimer analizi, jeolojide kayaç ve minerallerin tanımlanması gibi birçok alanda XRD analizlerinden yararlanılmaktadır (ODTÜ Merkez Laboratuvarı Tanıtım Kitapçığı). Yürütülen analizlerde kullanılan XRD cihazı, ODTÜ laboratuvarı bünyesinde bulunan 40 MA 40kV D8 Advance Bruker marka cihazdır.



5. SONUÇ VE DEĞERLENDİRMELER

Yürütülen çalışmada gözenekli cam tüpler destek olarak kullanılarak, PdCu kompozit membranlar hazırlanmıştır. Membran sentezinde ELP (Electroless Plating) yöntemi kullanılmıştır. Destekler alümina ile modifiye edildikten sonra kaplama çalışmalarında kullanılmıştır. Çalışmada PdCu alaşım oluşumunda uygun sıcaklığın belirlenmesi ile ilgili çalışmalar yürütülerek ısıtılma işlem sıcaklığı belirlenmiştir. Isıtılma işlem sıcaklığının belirlenmesinden sonra kaplama işleminde osmotik akı kullanılmasının etkisi araştırılmıştır. Yürütülen çalışmalara ait sonuçlar değerlendirmeleriyle birlikte aşağıdaki bölümlerde sunulmuştur.

5.1. Desteğe Uygulanan Ön İşlemlerin Yapıya Etkisi

Kompozit membran sentezinde, Robu Glasfilter firmasından temin edilen 1 cm iç çap ve 1,4 cm dış çapa sahip gözenekli borosilikat cam tüpler destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Desteğe herhangi bir işlem uygulanmadan önce, desteğin yüzey bileşimi EDS analizi ile belirlenmiştir. Kplama işlemi öncesi destek malzemesine alümina ile 2 kez modifikasyon, yüzey temizleme ve aktifleştirme ön işlemleri uygulanmıştır. Modifikasyon işlemi, jel formdaki $Al(OH)_3$ 'ün vakum yardımıyla desteğe dolmasının sağlanmasıyla gerçekleştirilmiştir. İki kez tekrarlanan modifikasyon işlemi sonrası destek $600^{\circ}C$ 'de 24 saat ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Isıtılma işlemi tamamlanan destek NaOH çözeltisi, HCl çözeltisi ve saf suda 30'ar dakika kaynatılarak temizlenmiştir.

Modifiye edilip temizlenmiş destek bir sonraki basamakta aktifleştirme işlemine tabi tutulmuştur. Aktifleştirme işleminde $SnCl_2$ çözeltisi, $PdCl_2$ çözeltisi ve saf su kullanılmıştır. Destek, modifiye edilmiş destek ve aktifleştirilmiş desteğin yüzeyine ait EDS analizleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Destek, modifiye edilmiş destek ve aktifleştirilmiş desteğin yüzey bileşimi (EDS Analizleri)

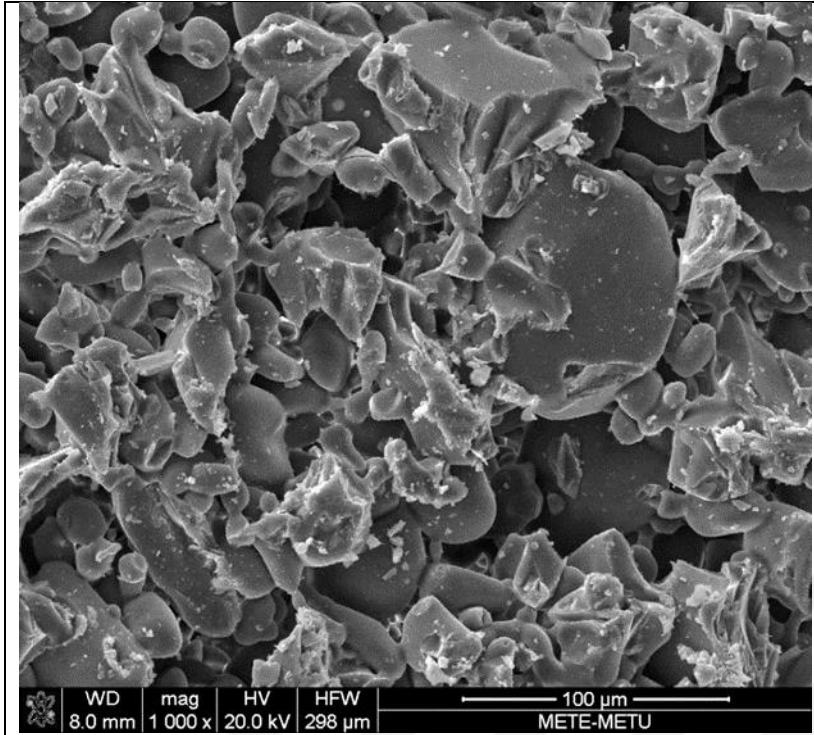
Bileşen	Yüzey Bileşimi (Kütlece %)		
	Destek	Modifiye Edilmiş Destek	Aktifleştirilmiş Destek
Na	3,8	2,4	1,9
Al	3,5	10,5	12,4
Si	92,7	80,6	51,6
Pd	0,0	0,0	12,3

Çizelge 5.1. (devam) Destek, modifiye edilmiş destek ve aktifleştirilmiş desteğin yüzey bileşimi (EDS Analizleri)

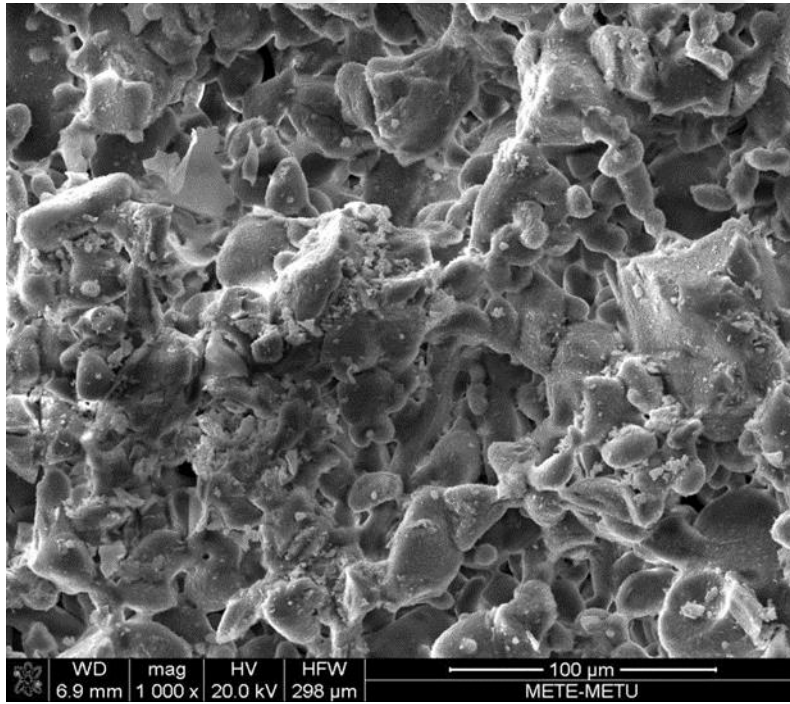
Cu	0,0	0,0	0,0
Sn	0,0	0,0	19,8
Cl	0,0	0,0	2,0
Ca	0,0	5,0	0,0
K	0,0	1,5	0,0

Çizelge 5.1 incelendiğinde; modifikasyon işlemi öncesi Al/Si oranı 0,03 iken modifikasyon işlemi sonrası bu oran 4 katın üzerinde bir artış göstererek 0,13 değerine ulaştığı görülmektedir. Modifikasyon öncesi ve sonrası desteğe ait SEM görüntüleri Resim 5.1’de verilmiştir.





(a)

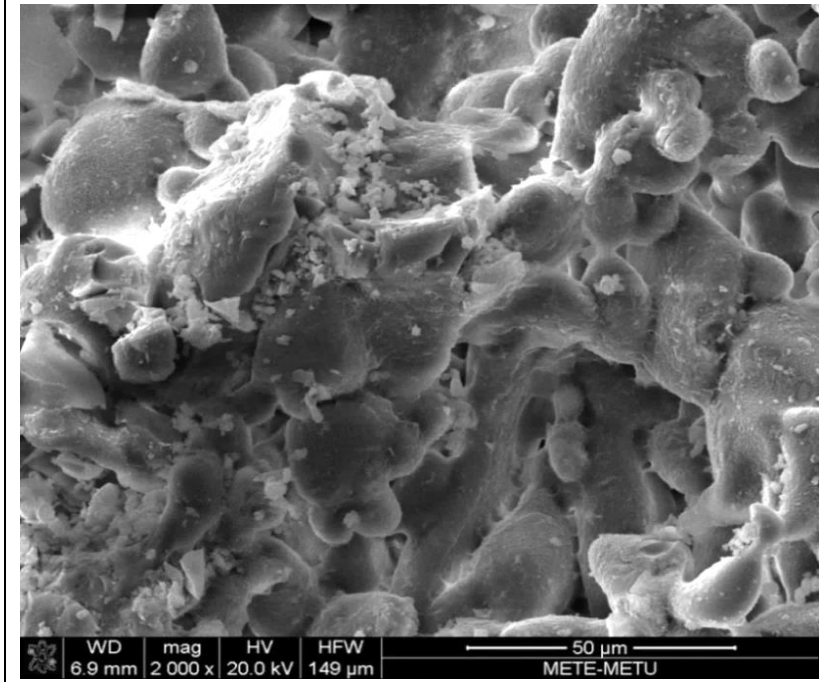


(b)

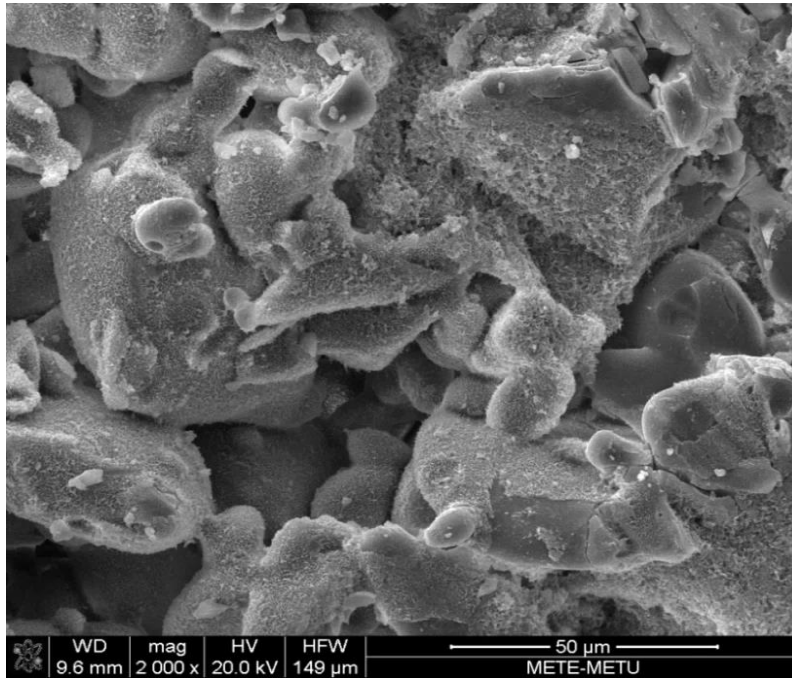
Resim 5.1. Destek (a) ve modifiye edilmiş desteğin (b) yüzey SEM fotoğrafları

Resim 5.1 incelendiğinde, herhangi bir işlem uygulanmamış destekteki büyük boşluklu yapının, modifikasyon işlemi ile birlikte yüzeyde daha sıkı bir yapıya dönüştüğü görülmektedir. Bu durum desteğin boşluklu yapısının alümina ile kısmen de olsa

doldurulmasının bir sonucu olarak değerlendirilmektedir. Gerek Al/Si oranındaki artış gerekse de yüzey SEM görüntüleri modifikasyon işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir. Modifiye edilmiş ve aktifleştirilmiş desteğin yüzey görüntüleri Resim 5.2’de verilmiştir.



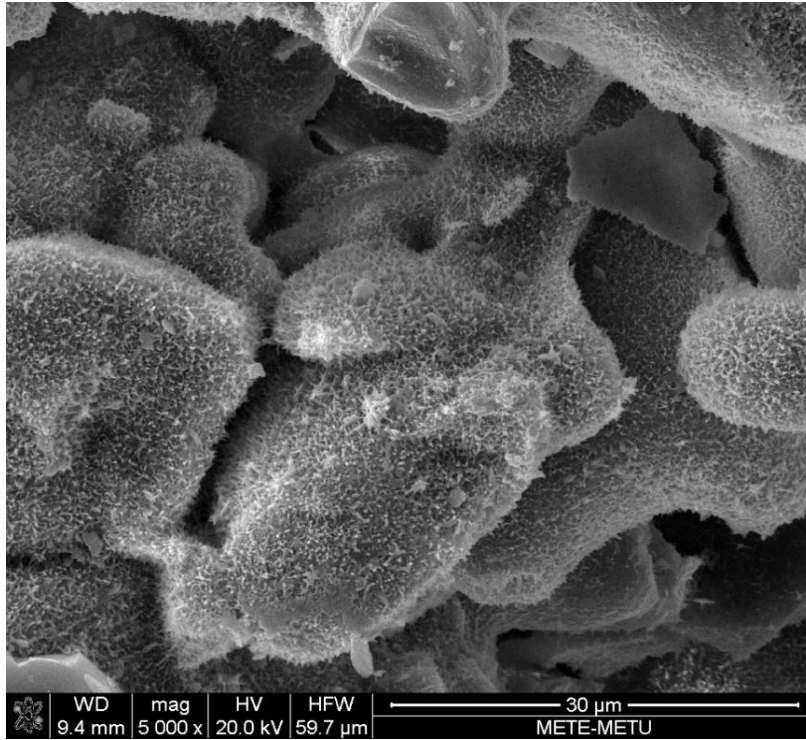
(a)



(b)

Resim 5.2. Modifiye edilmiş (a) ve aktifleştirilmiş desteğin (b) yüzey SEM fotoğrafları

Aktifleştirilmiş desteğe ait EDS sonuçları incelendiğinde, işlem öncesi yüzeyde bulunmayan Pd, Sn ve Cl taneciklerinin yüzeyde olduğu görülmektedir. Pd tanecikleri, ileriki reaksiyonlar için katalizör görevi göreceğinden aktifleştirme basamağında yüzeye yüklenebilmesi oldukça önemlidir. Numunelere ait yüzey SEM görüntüleri incelendiğinde, yüzeyde iğnemsî yeni yapılar oluşmuştur. Söz konusu iğnemsî yapıların daha detaylı bir görüntüsü Resim 5.3’de sunulmuştur. EDS sonuçları, Pd’nin aktifleştirme işlemi ile başarılı bir şekilde destek yüzeyine yüklendiğini göstermektedir.



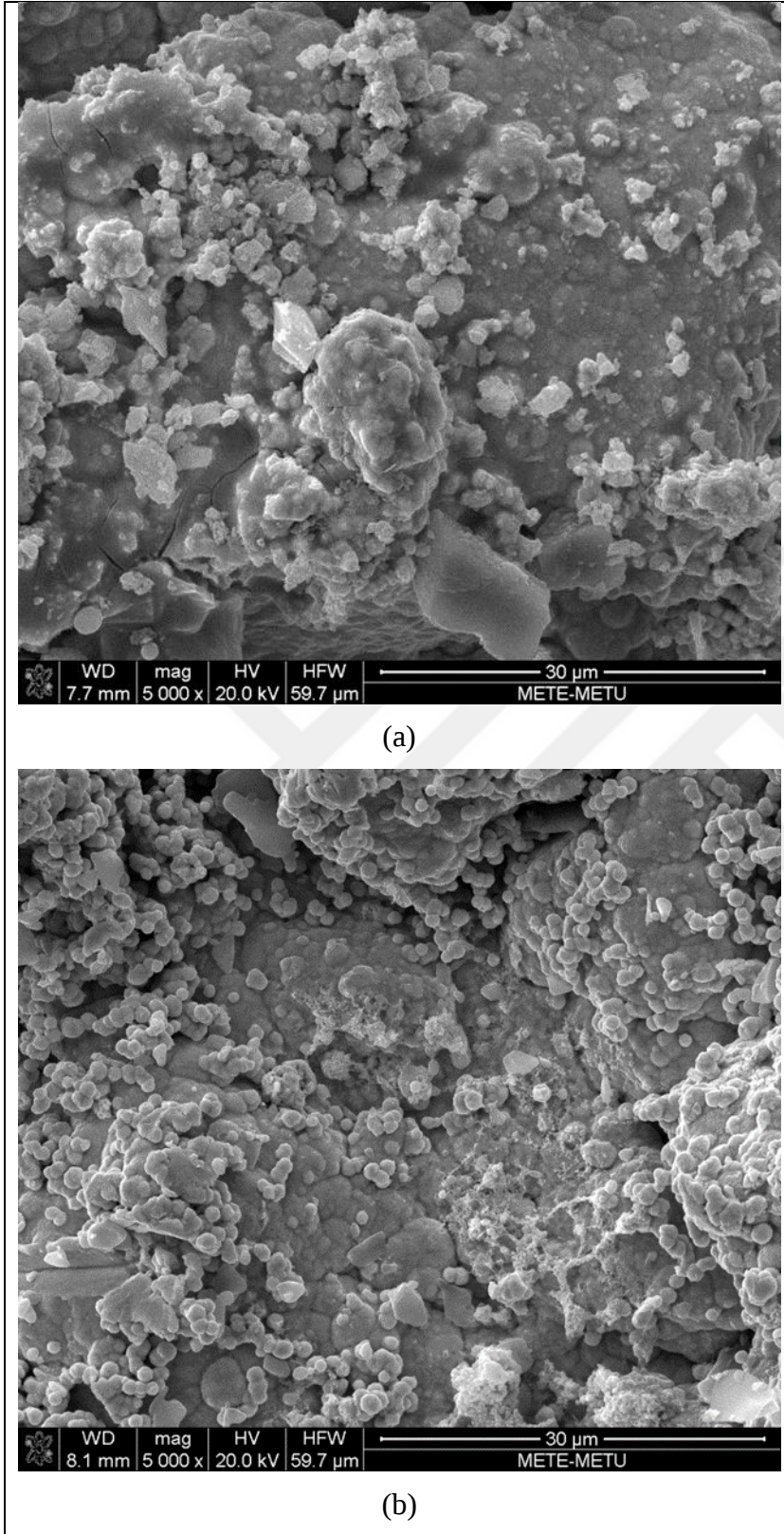
Resim 5.3. Aktifleştirilmiş desteğin yüzey SEM fotoğrafı

5.2. Isıl İşlem Sıcaklığının Belirlenmesi

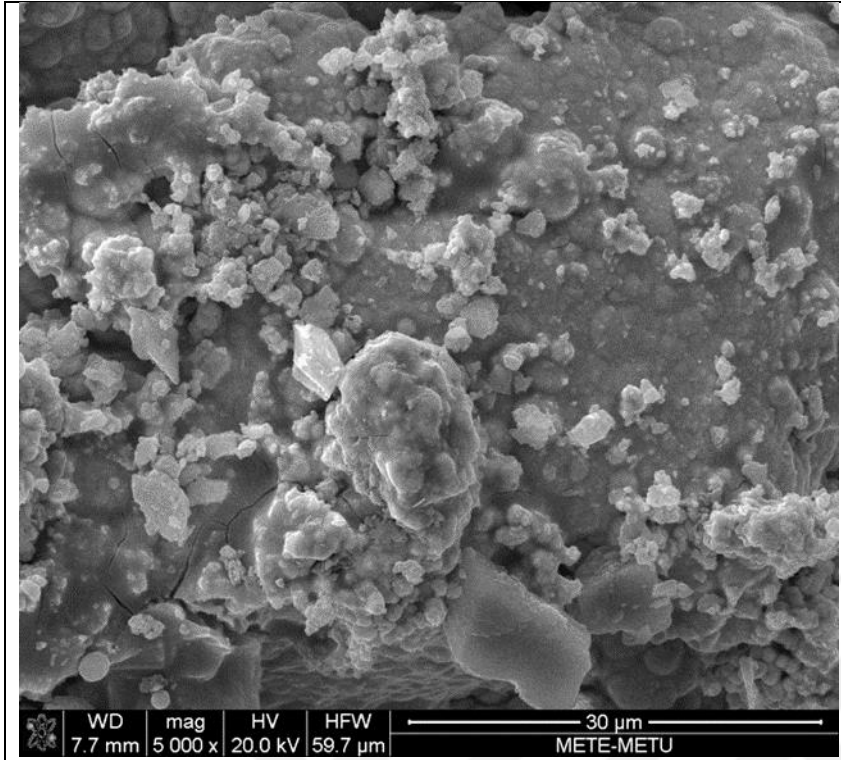
Aktifleştirme basamağından sonra ELP tekniği ile kaplama işlemine geçilmiştir. Kaplama basamağında Çizelge 4.1’de ve Çizelge 4.2’de verilen banyo bileşimleri kullanılmıştır. Öncelikle Pd kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Pd kaplama işlemi 45 dakikalık kaplama süreleri halinde ve her birinin arasında oda sıcaklığında kurutma basamağı olacak şekilde 3 seri halinde tekrar edilmiştir. Pd kaplama işlemi tamamlandıktan sonra Cu kaplama işlemine geçilmiştir. Cu için 15 dakikalık tek bir kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Yürütülen çalışmanın bir amacı da ısıtma sıcaklığının alaşım oluşumu üzerindeki etkisinin araştırılmasıdır. Bu amaçla, kaplama işlemi tamamlanan numuneden alınan bir

parça 550⁰C’de 8 saat boyunca hidrojen ortamında ısıtılma tabi tutulurken, aynı numuneden alınmış başka bir parça da 650⁰C’de 8 saat boyunca hidrojen ortamında ısıtılma tabi tutularak alaşımla oluşturulmuştur. Isıl işlem öncesi ve farklı sıcaklıklardaki ısıtılma işlemler sonrası kaplamalara ait yüzey SEM görüntüleri Resim 5.4 ve Resim 5.5’de sunulmuştur.

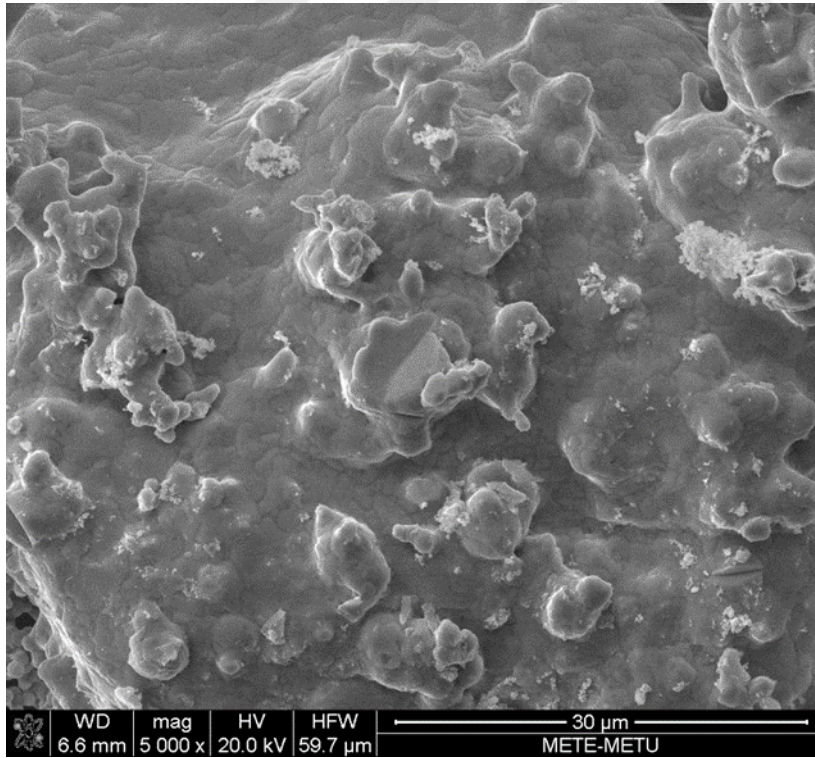




Resim 5.4. Isıl işlem öncesi (a) ve 550⁰C’de ısıl işlem sonrası (b) kaplamaların yüzey SEM fotoğrafları



(a)

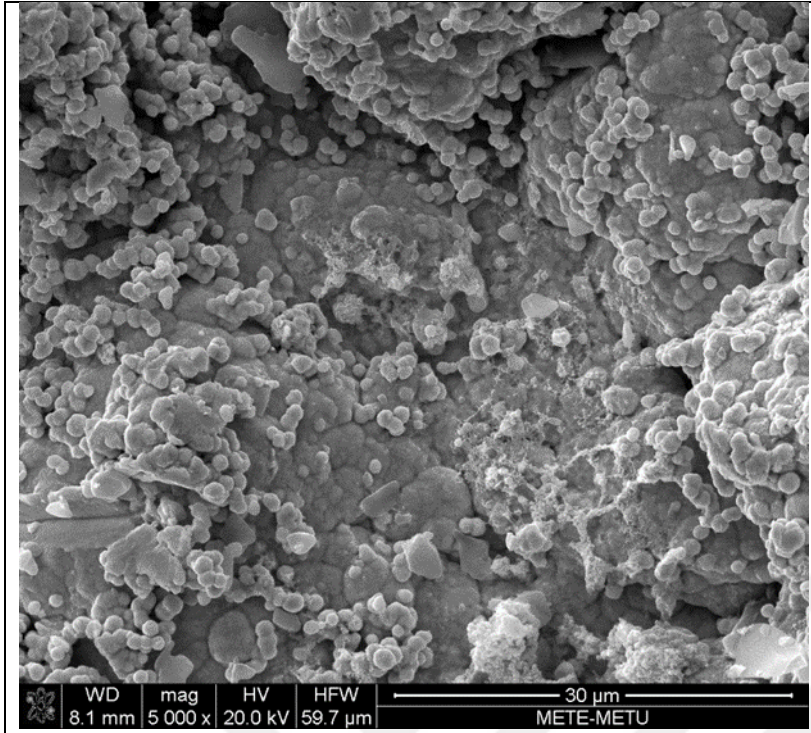


(b)

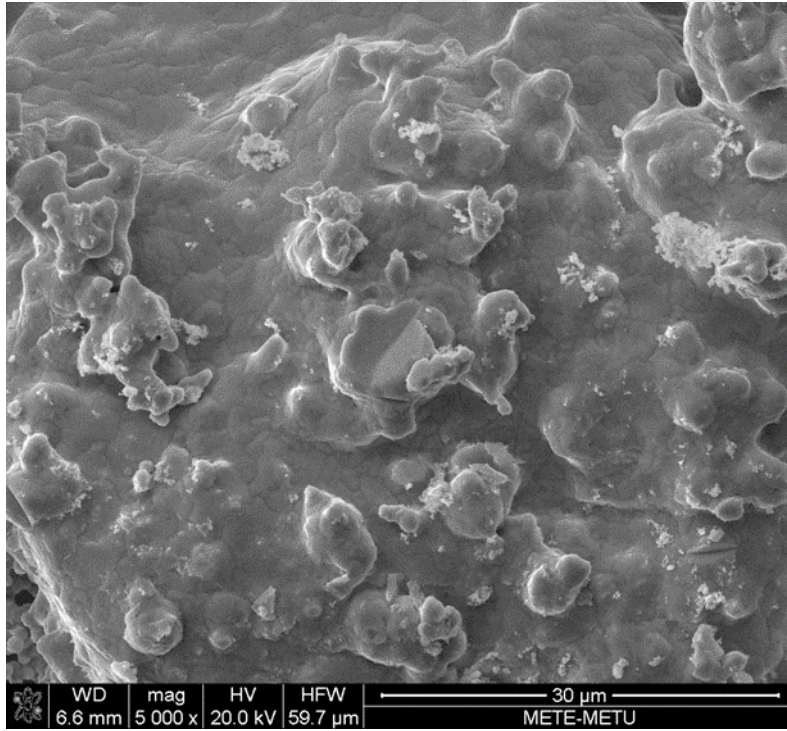
Resim 5.5. Isıl işlem öncesi (a) ve 650°C’de ısıl işlem sonrası (b) kaplamaların yüzey SEM fotoğrafları

Resim 5.4 ve Resim 5.5 incelendiğinde; ısıtıl işlem öncesi gözlenen kısmen boşluklu ve büyük tanecikli yapının ısıtıl işlemler sonrasında daha az boşluklu ve daha küçük tanecikli bir yapıya dönüştüğü görülmektedir. Isıl işlem sıcaklığını belirlemek için farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş işlemler sonrası yüzey görüntüleri Resim 5.6’da sunulmuştur.





(a)



(b)

Resim 5.6. Isıl işlem sonrası yüzey SEM fotoğrafları 550⁰C (a) 650⁰C (b)

Numunelere ait yüzey SEM görüntülerine bakıldığında 550⁰C'de ısıl işlem görmüş numunede yer yer boşluklar görülmektedir. Ancak 650⁰C'de ısıl işlem görmüş numunede

boşluklar neredeyse tamamen kapanmış, birbirine kaynamış tanelere sahip bir yapı elde edilmiştir. Isıl işlem öncesi ve farklı sıcaklıklardaki ısıtıl işlem sonrası kaplamaların yüzey bileşimleri Çizelge 5.2’de sunulmuştur.

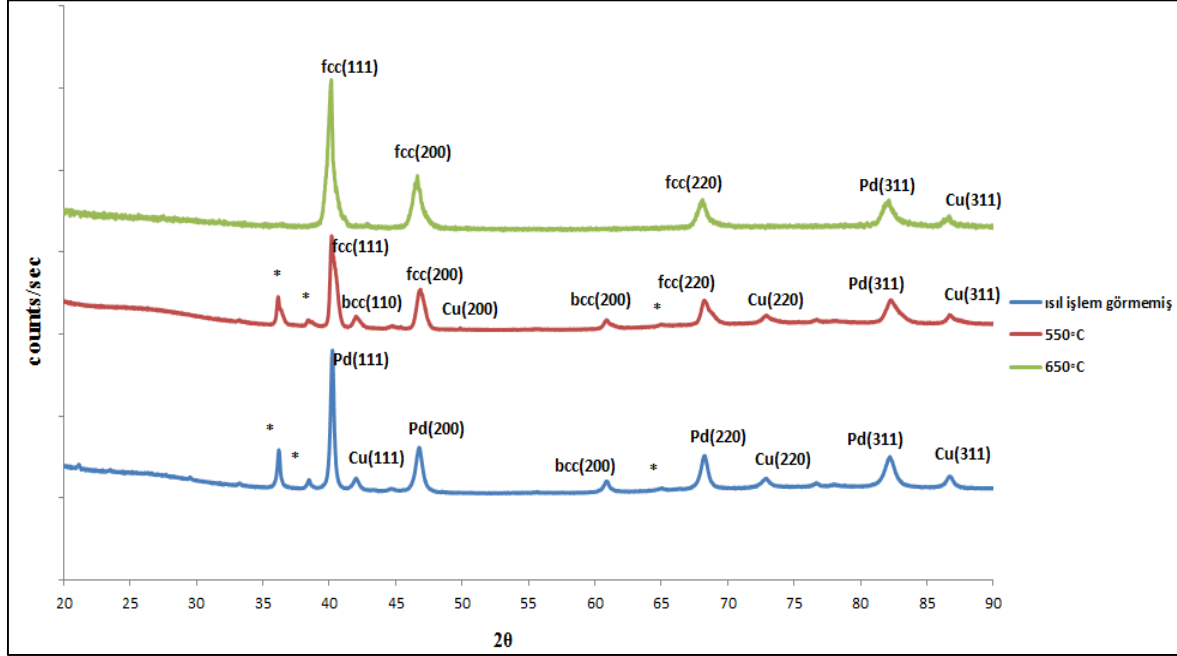
Çizelge 5.2. Isıl işlem öncesi ve farklı sıcaklıklardaki ısıtıl işlem sonrası kaplamalara ait yüzey bileşimi (EDS analizi)

Bileşen	Isıl İşlem Öncesi Yüzey Bileşimi (Kütlece %)	Isıl İşlem Sonrası Yüzey Bileşimi (Kütlece %)	
		550 ⁰ C	650 ⁰ C
Na	0,0	2,0	0,0
Al	0,0	0,0	0,0
Si	1,7	4,3	0,0
Pd	67,4	82,2	86,5
Cu	24,5	11,5	13,5
Sn	0,0	0,0	0,0
Cl	3,5	0,0	0,0
Ca	2,9	0,0	0,0
K	0,0	0,0	0,0

Diğer bileşenler çıkarılıp oranlar tekrar hesaplandığında 550⁰C’de ısıtıl işlem görmüş numunede %88 Pd, %12 Cu yaklaşık oranı elde edilirken; 650⁰C’de ısıtıl işlem görmüş numunede %86 Pd, %14 Cu yaklaşık oranı elde edilmiştir. EDS sonuçları kıyaslandığında, her iki sıcaklıkta elde edilen alaşım içinde bileşenlere ait yakın oranlar belirlenmiştir.

Isıl işlem öncesi ve farklı sıcaklıklardaki ısıtıl işlem sonrası numunelere ait XRD spektrumları Şekil 5.1’de verilmiştir. Isıl işlem öncesi durum ile 550⁰C’de ısıtıl işlem sonrası durum karşılaştırıldığında; ısıtıl işlem öncesi yapıda bulunmayan fcc(111), bcc(110), fcc(200), Cu(200) ve fcc(220) fazlarının oluştuğu, bazı saf metal piklerinin ise yok olduğu görülmektedir. Isıl işlem öncesi yapıda bulunan bcc(200) fazı, ısıtıl işlem öncesinde az miktarda da olsa alaşım oluşumunun gerçekleştiğini göstermektedir. Isıl işlem sonrası saf metal piklerinin şiddetlerinde gözlenen azalış, bu metallerin alaşıma katılmalarının sonucudur. 550⁰C’de ısıtıl işlem sonrası yapıda hem fcc hem de bcc fazları birlikte bulunmaktadır. XRD analizinde hem ısıtıl işlem öncesi hem de 550⁰C’de ısıtıl işlem sonrası Al₂O₃ piklerine rastlanmıştır. EDS analizinde Al belirlenememesi, Al’nin diğer bileşenlere göre oransal olarak düşük kalması ile açıklanmıştır. 550⁰C’de ısıtıl işlem sonrası durum ile 650⁰C’de ısıtıl işlem sonrası durum kıyaslandığında ise, ısıtıl işlem sıcaklığı arttığında bcc(110), Cu(200), bcc(200), Cu(220) ve Al₂O₃ piklerinin tamamının kaybolduğu görülmektedir. Saf metal piklerinde 550⁰C’de ısıtıl işleme göre daha fazla bir yok oluş

gözlenmesi 650⁰C’de alaşım oluşumunun daha etkin olduğunun bir göstergesidir. 550⁰C’de yapıda fcc ve bcc fazları birlikte bulunurken, 650⁰C’de bcc fazına rastlanmamaktadır.



Şekil 5.1. Isıl işlem görmemiş ve görmüş kaplamaların XRD spektrumları (*:Al₂O₃)

Kaplamalara ait SEM görüntüleri, EDS verileri ve XRD spektrumları birlikte değerlendirildiğinde 650⁰C’de daha sıkı bir yapı elde edildiği görülmüştür. Bu nedenle ısıt işlem sıcaklığı 650⁰C olarak belirlenmiştir.

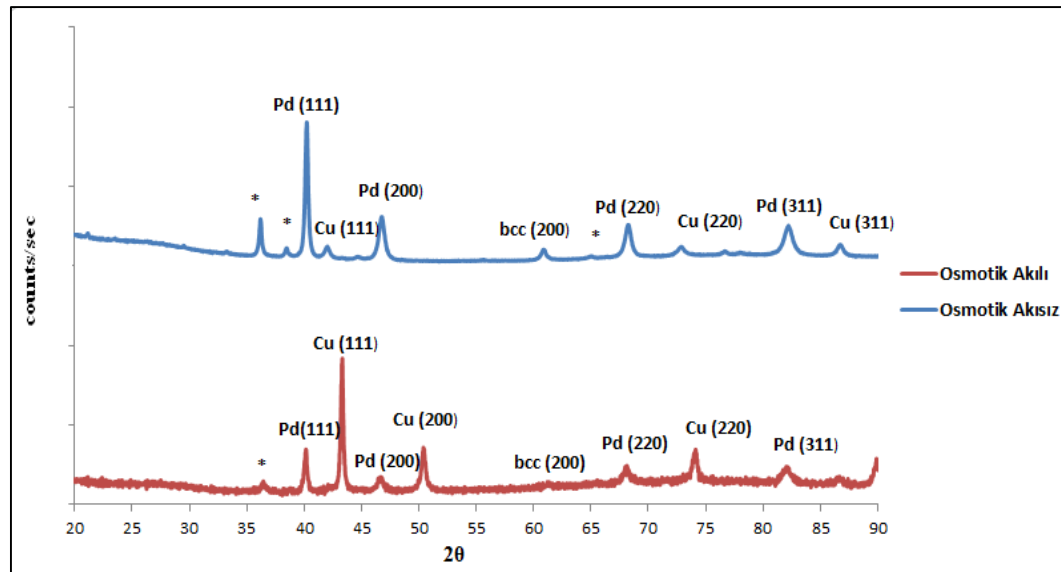
5.3. Osmotik Akının Kaplama Yapısı Üzerine Etkisi

Yürütülen çalışmanın bir başka amacı da kaplama üzerindeki osmotik akı etkisinin araştırılmasıdır. Bu amaçla; aynı koşullarda ve aynı ön işlem basamaklarına (alümina ile 2 kez modifikasyon, temizleme ve aktifleştirme) tabi tutulmuş destegin bir parçası osmotik akısız olarak kaplanırken, diğer parçası osmotik akı etkisinden yararlanarak kaplanmıştır. Her iki kaplamada da Çizelge 4.1’de ve Çizelge 4.2’de verilen banyo bileşimleri kullanılmış olup, aynı kaplama prosedürü ve koşulları uygulanmıştır. Osmotik akılı kaplama işleminde, klasik ELP düzeneğinden farklı olarak sisteme peristaltik pompa eklenmiştir. Öncelikle Pd kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Pd kaplama işlemi 45 dakikalık kaplama süreleri halinde ve her birinin arasında oda sıcaklığında kurutma basamağı olacak şekilde 3 seri halinde tekrar edilmiştir. Pd kaplama işlemi tamamlandıktan sonra Cu kaplama işlemine geçilmiştir. Cu için 15 dakikalık tek bir kaplama işlemi

gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemi esnasında, kaplama yapılacak malzemenin iç yüzeyinden peristaltik pompa yardımıyla 3M'lık sakkaroz çözeltisi geçirilerek osmotik akı etkisi yaratılmıştır. Osmotik akı sayesinde, kaplama çözeltisinden desteğe geçen suyun aynı anda metal türlerini de destek yüzeyine sürükleyerek normalde pasif olan bölgelere metal yerleşme olasılığını artırıp daha yoğun filmler elde edilmesini sağlayacağı öngörülmüştür (Souleimanova ve diğerleri, 2001). Osmotik akısız ve osmotik akılı kaplanmış numunelerin ısıtıl işlem öncesi EDS verileri Çizelge 5.3'de, XRD spektrumları ise Şekil 5.2'de sunulmuştur.

Çizelge 5.3. Osmotik akısız ve osmotik akılı kaplanmış numunelerin ısıtıl işlem öncesi yüzey bileşimi (EDS analizi)

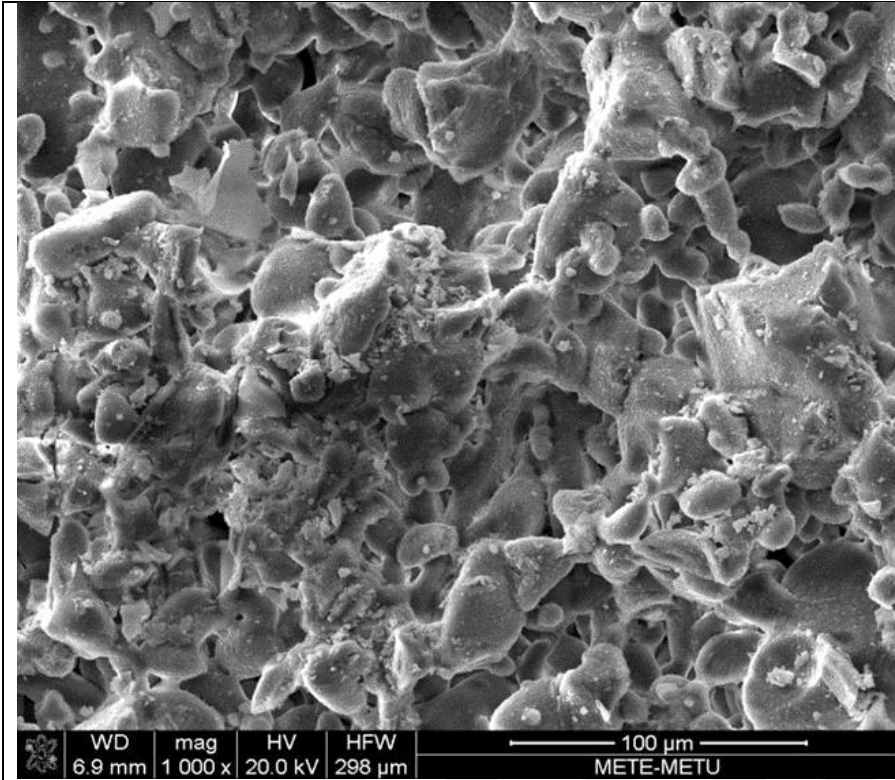
Bileşen	Isıl İşlem Öncesi Yüzey Bileşimi (Kütlece %)	
	Osmotik Akısız Kaplama Sonrası	Osmotik Akılı Kaplama Sonrası
Na	0,0	0,0
Al	0,0	0,0
Si	1,7	0,0
Pd	67,4	2,7
Cu	24,5	96,4
Sn	0,0	0,0
Cl	3,5	0,9
Ca	2,9	0,0
K	0,0	0,0



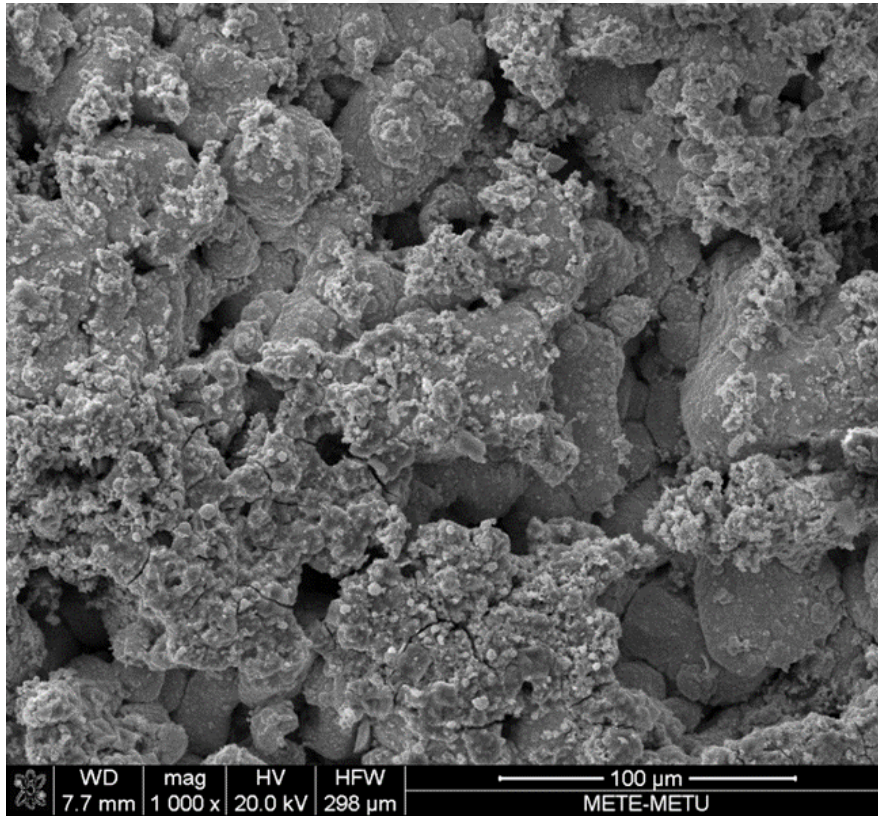
Şekil 5.2. Osmotik akısız ve osmotik akılı kaplanmış numunelerin ısıtıl işlem öncesi XRD spektrumları (*:Al₂O₃)

Çizelge 5.3 incelendiğinde osmotik akısız kaplamada kütlece Pd oranı %67,4 iken; osmotik akı ile gerçekleştirilen kaplamada bu oranın %2,7 olduğu görülmektedir. Bu oransal farkın, osmotik akı etkisi ile Pd atomlarının desteğin oldukça derinlerine kadar inmesi ve EDS ve XRD cihazlarının bu derinliklerde analiz yapamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum Şekil 5.2’de sunulmuş olan XRD pikleri ile de desteklenmektedir. Osmotik akı ile gerçekleştirilen kaplamada Al_2O_3 piklerinin şiddetinin azalması kaplamanın daha sıkılaştığını gösterirken, osmotik akısız kaplamaya ait numunede bulunmayan Cu(200) pikinin osmotik akılı kaplamaya ait numunede bulunduğu görülmektedir. Modifiye edilmiş destek ile osmotik akısız ve osmotik akıyla kaplanmış numunelerin ısıtıl işlem öncesi yüzey SEM görüntüleri Resim 5.7’de verilmiştir.



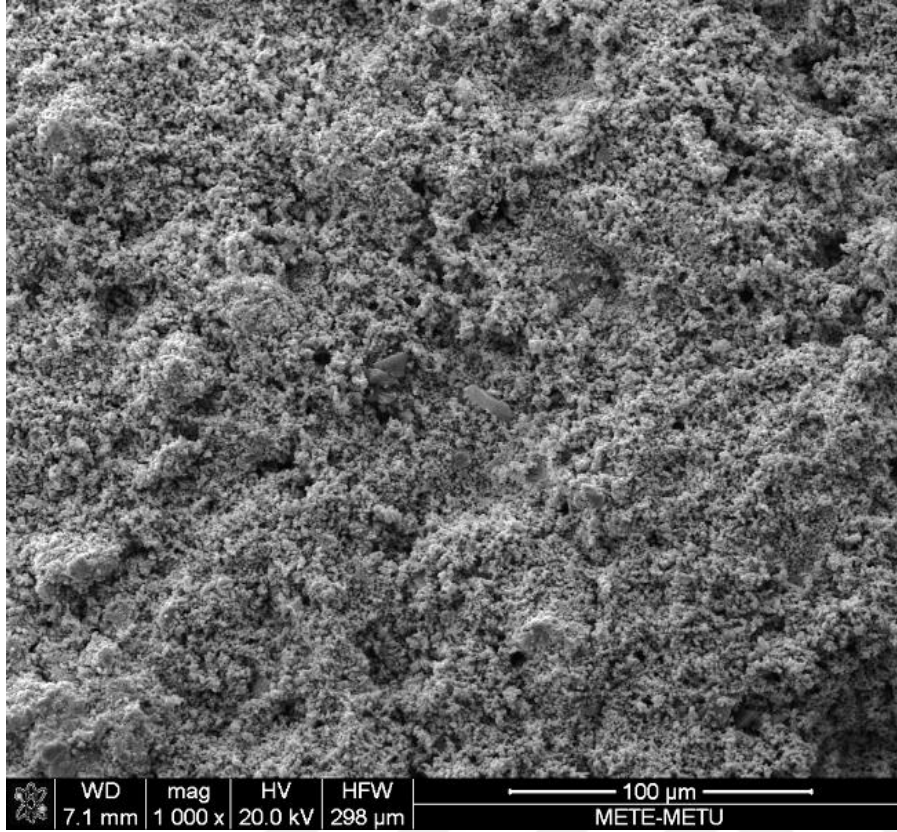


(a)



(b)

Resim 5.7. Modifiye edilmiş desteğin (a) ve ısıtıl işlem öncesi kaplamaların yüzey SEM fotoğrafları osmotik akısız kaplama (b) osmotik akılı kaplama (c)



(c)

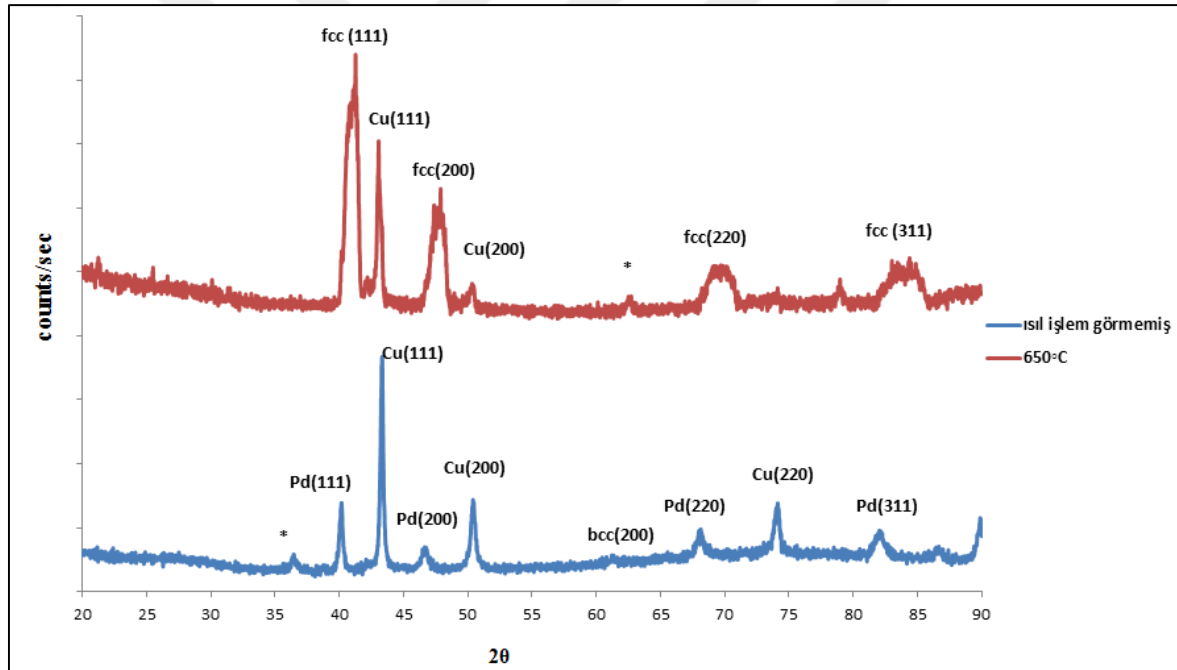
Resim 5.7. (devam) Modifiye edilmiş desteğin (a) ve ısıt işlem öncesi kaplamaların yüzey SEM fotoğrafları osmotik akısız kaplama (b) osmotik akılı kaplama (c)

Resim 5.7 incelendiğinde modifiye edilmiş desteğin büyük tanecikli ve boşluklu yapısının yerini, osmotik akısız kaplama işleminden sonra daha az boşluklu ve homojen dağılmış bir yapıya bıraktığı görülmektedir. Osmotik akı ile gerçekleştirilen kaplamada sıkılaşma oldukça fazladır. Osmotik akı etkisi ile aynı sürede daha güçlü bir kaplama gerçekleştirilmiş olup, gözenek boşlukları neredeyse tamamen doldurulmuştur. Bu şekilde çok daha yoğun, çok daha küçük tanecikli ve homojen bir yapı elde edilmiştir.

En uygun ısıt işlem sıcaklığını belirlemek için yürütülen çalışmalar neticesinde ısıt işlem sıcaklığı 650°C olarak belirlenmiş ve osmotik akı ile gerçekleştirilen kaplama sonrası numune sadece 650°C 'de ısıt işleme tabi tutulmuştur. Osmotik akı ile kaplanmış numunenin ısıt işlem öncesi ve 650°C 'de ısıt işlem sonrası EDS sonuçları Çizelge 5.4'de, XRD spektrumları ise Şekil 5.3'de sunulmuştur.

Çizelge 5.4. Osmotik akı ile kaplanmış numunenin ısıtıl işlem öncesi ve sonrası yüzey bileşimi (EDS analizi)

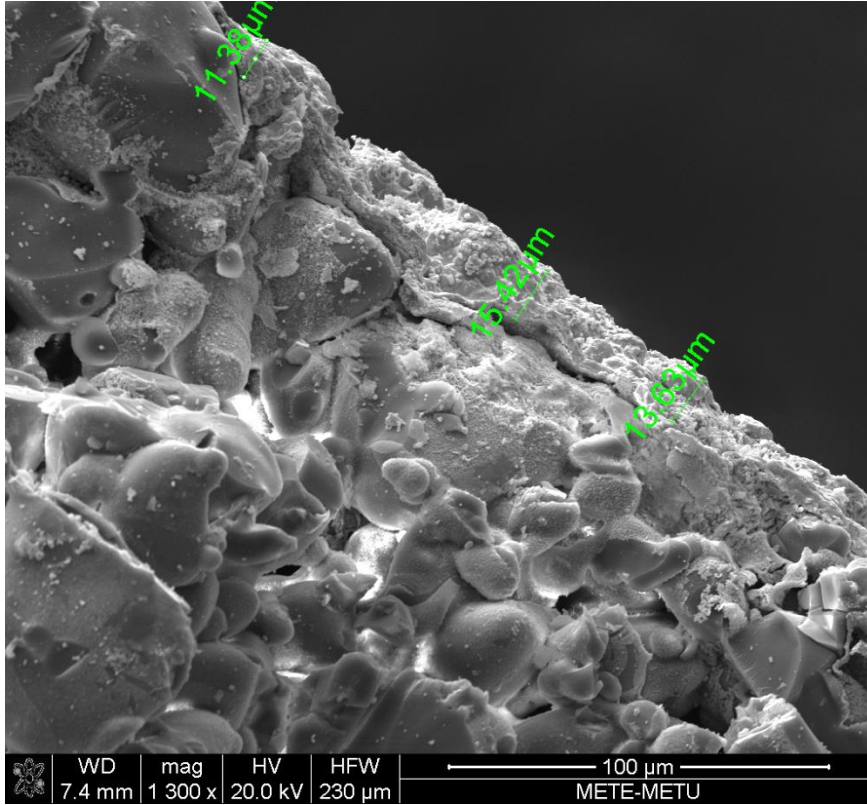
Bileşen	Osmotik Akı İle Kaplanmış Numunenin Yüzey Bileşimi (Kütlece %)	
	Isıl İşlem Öncesi	650°C'de Isıl İşlem Sonrası
Na	0,0	0,0
Al	0,0	0,0
Si	0,0	0,0
Pd	2,7	74,7
Cu	96,4	25,3
Sn	0,0	0,0
Cl	0,9	0,0
Ca	0,0	0,0
K	0,0	0,0



Şekil 5.3. Osmotik akı ile kaplanmış numunenin ısıtıl işlem öncesi ve sonrası XRD spektrumları (*:Al₂O₃)

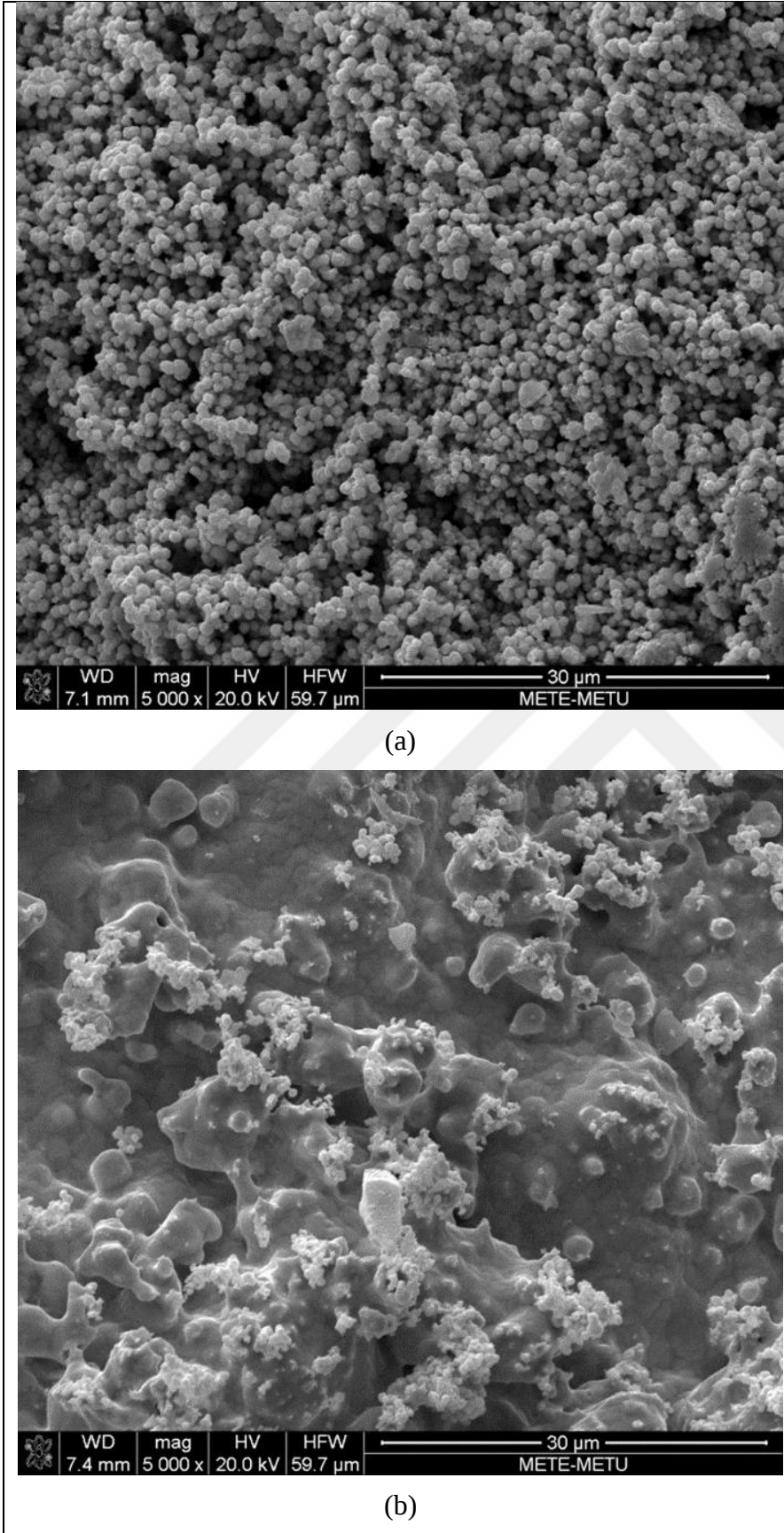
Osmotik akı etkisi ile Pd taneciklerinin XRD ve EDS cihazlarının tespit edemeyeceği kadar derinlere inmesi sebebiyle ısıtıl işlem öncesi durumda Cu metaline ait piklerin şiddeti, Pd piklerinin şiddetinden oldukça fazla gözlenmiştir. Bu durum, Çizelge 5.4'de sunulan EDS sonuçları (kütlece Pd/Cu : 2,7/96,4) ile de desteklenmektedir. 650°C'de ısıtıl işlem sonrası Cu metaline ait piklerin şiddetinde görülen azalma ise bu metalin alaşıma katılması ile açıklanmaktadır. Isıl işlem öncesi yapıda bulunmayan fcc (111), fcc(200), fcc(220) ve

fcc (311) fazları ısıtıl işlem sonrası oluşurken; yapıda bulunan Pd(111), Pd(200), bcc (200), Pd (220), Cu (220) ve Pd (311) pikleri ise kaybolmuştur. Isıl işlem sonrası yapıda alaşım fazı olarak sadece fcc fazına rastlanmıştır. Isıl işlem öncesi yapıda bulunan bazı Al_2O_3 pikleri ısıtıl işlem sonrası kaybolmuştur. Osmotik akı ile kaplanmış numunenin ısıtıl işlem sonrası kesit SEM görüntüsü Resim 5.8’de, ısıtıl işlem öncesi ve sonrası yüzey SEM görüntüleri ise Resim 5.9’da verilmiştir.



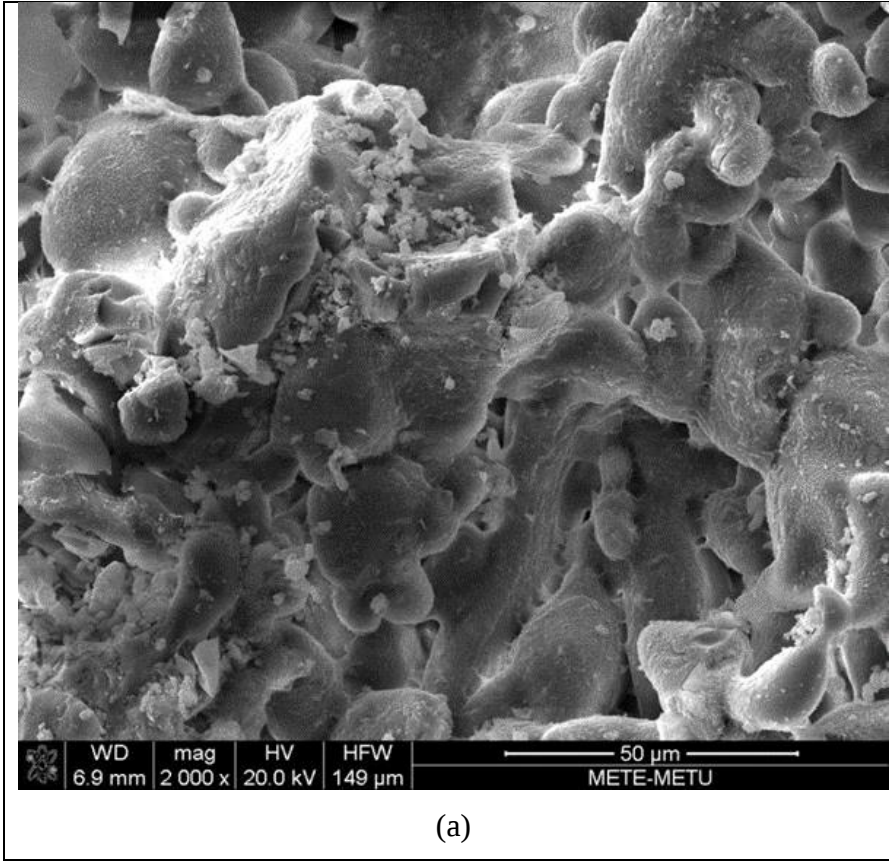
Resim 5.8. Osmotik akı ile kaplanmış numunenin ısıtıl işlem sonrası kesit SEM görüntüsü

Kesit görüntüsünden elde edilen veriler ışığında ortalama kaplama kalınlığı yaklaşık olarak 13,47 μm olarak belirlenmiştir.

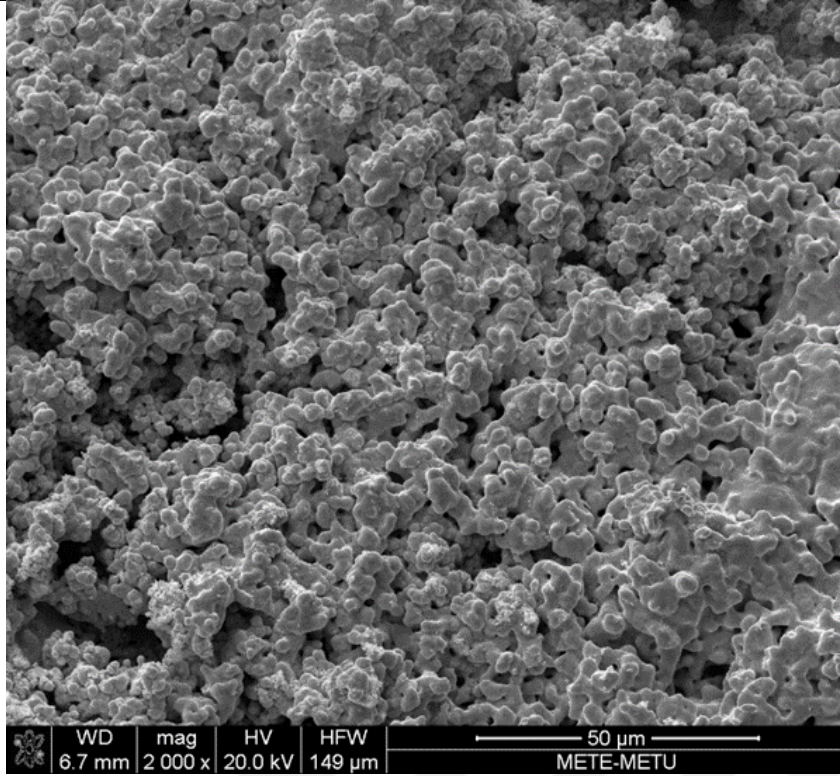


Resim 5.9. Osmotik akı ile kaplanmış numunenin ısıtıl işlem öncesi (a) ve ısıtıl işlem sonrası (650°C) (b) yüzey SEM görüntüleri

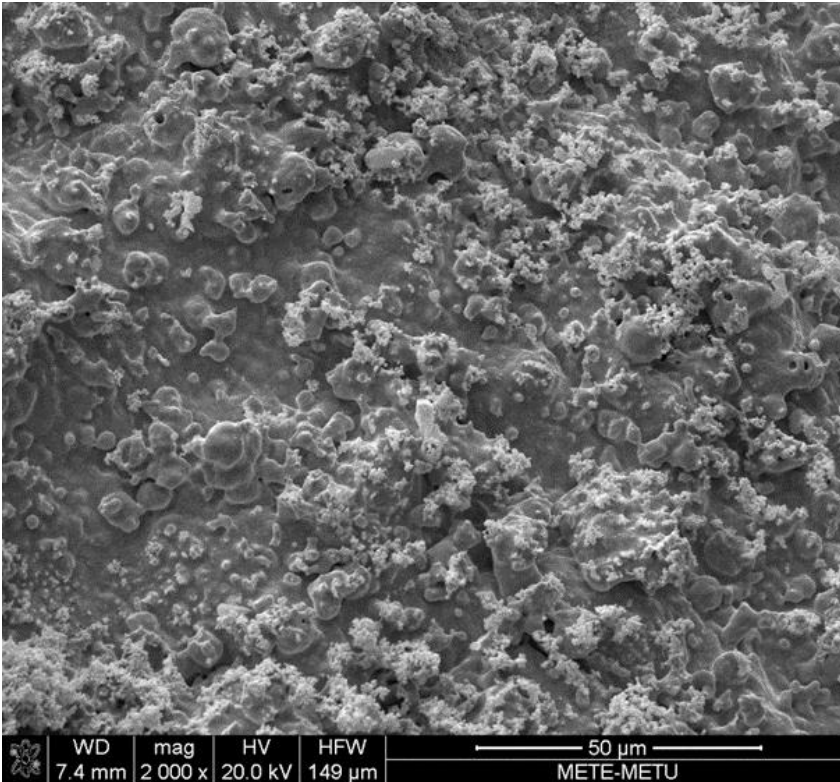
Resim 5.9 incelendiğinde ısıtıl işlem öncesi kısmen de olsa gözlenen boşluklu ve küçük tanecikli yapının ısıtıl işlem sonucu neredeyse tamamen boşluksuz ve kaynaşmış bir yapıya dönüştüğü gözlenmektedir. Bu durum metallerin etkin bir alaşım oluşturarak destek yüzeyini neredeyse tamamen kaplaması ile açıklanmaktadır. Modifiye edilmiş destek ile osmotik akısız ve osmotik akılı olarak kaplanıp 650⁰C’de ısıtıl işlem görmüş numunelere ait yüzey SEM görüntüleri Resim 5.10’da verilmiştir.



Resim 5.10. Modifiye edilmiş destek (a) ve 650⁰C’de ısıtıl işlem sonrası SEM fotoğrafları osmotik akısız kaplama (b) osmotik akılı kaplama (c)



(b)



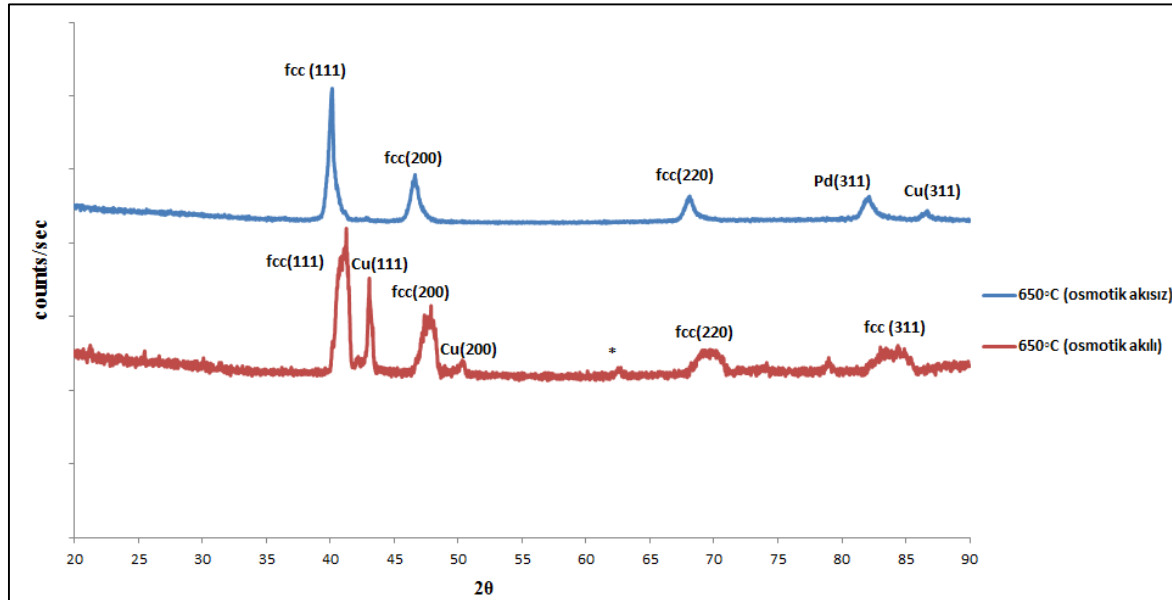
(c)

Resim 5.10. (devam) Modifiye edilmiş destek (a) ve 650⁰C’de ısıtıl işlem sonrası SEM fotoğrafları osmotik akısız kaplama (b) osmotik akılı kaplama (c)

Resim 5.10 değerlendirildiğinde osmotik akı etkisi ile boşlukları neredeyse tamamen dolmuş, küçük tanecik boyutuna sahip, yoğun ve birbiri ile kaynaşmış taneciklerden oluşan bir membran elde edildiği görülmektedir. Osmotik akısız ve osmotik akılı kaplanıp 650°C’de ısıtılmış kaplamalara ait EDS verileri Çizelge 5.5’de, XRD spektrumları ise Şekil 5.4’de verilmiştir.

Çizelge 5.5. Osmotik akısız ve osmotik akılı kaplanıp 650°C’de ısıtılmış kaplamaların yüzey bileşimi (EDS analizi)

Bileşen	650°C’de Isıl İşlem Sonrası Yüzey Bileşimi (Kütlece %)	
	Osmotik Akısız Kaplama	Osmotik Akılı Kaplama
Na	0,0	0,0
Al	0,0	0,0
Si	0,0	0,0
Pd	86,5	74,7
Cu	13,5	25,3
Sn	0,0	0,0
Cl	0,0	0,0
Ca	0,0	0,0
K	0,0	0,0



Şekil 5.4. Osmotik akısız ve osmotik akılı kaplanıp 650°C’de ısıtılmış kaplamalara ait XRD spektrumları (*:Al₂O₃)

Osmotik akısız gerçekleştirilmiş kaplamada bulunmayan Cu(111), Cu(200), Al₂O₃ ve fcc(311) pikleri osmotik akılı gerçekleştirilmiş kaplamaya ait numune de görülmektedir.

Buna karşın Pd(311) ve Cu(311) pikleri ise sadece osmotik akısız kaplamaya ait numunede görülmektedir. EDS sonuçlarına göre; osmotik akısız kaplanıp 650⁰C’de ısıtıl işlem görmüş numunede kütlece bileşim oranı yaklaşık Pd:Cu=86:14 iken, osmotik akı ile kaplanıp 650⁰C’de ısıtıl işlem görmüş numunede bu oran yaklaşık 75:25 olarak belirlenmiştir. Osmotik akılı kaplamaya ait XRD verilerindeki Cu piklerinin fazlalığı da bu oransal sonuçlar ile örtüşmektedir. Her iki durumda da yapıda alaşım fazı olarak sadece fcc fazı bulunmaktadır. PdCu alaşım membranlar için 600⁰C üzerinde gerçekleştirilen ısıtıl işlemler sonucunda yapıda bcc fazlarının bulunmadığını belirten literatür çalışmaları bulunmaktadır. Hem bu literatür çalışmaları hem de Şekil 2.15’de sunulan PdCu faz diyagramı ve EDS verileri ile elde edilmiş kütlece bileşim oranları birlikte değerlendirildiğinde membranın fcc fazlı olması beklenen bir durumdur.



6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yürütülen çalışmada aşağıda özet olarak verilen sonuçlar elde edilmiştir.

- Gözenekli cam desteğin, vakum etkisinden yararlanılarak alümina ile iki kez modifikasyonundan sonra destek yüzeyindeki Al/Si oranı yaklaşık 4 kat artmıştır.
- Modifikasyon işlemi sonrası desteğin boşluklu yapısı alümina ile kısmen doldurulmuştur.
- Aktifleştirme sonrası numuneye ait SEM görüntüleri incelendiğinde, destek yüzeyinde iğnemsî yeni yapıların oluştuğu gözlenmiştir. EDS sonuçları yüzeye Pd'nin başarılı bir şekilde yüklendiğini göstermektedir.
- Isıl işlem sıcaklığının alaşım oluşumu üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmalarda 550⁰C'de ısıtıl işlem görmüş numunede yer yer boşluklar gözlenirken 650⁰C'de ısıtıl işlem görmüş numunede boşluklar neredeyse tamamen kapanmış, daha sıkı bir yapı elde edilmiştir.
- 550⁰C'de ısıtıl işlem sonrası yapıda alaşım fazı olarak fcc ve bcc fazlar birlikte bulunurken, 650⁰C'de ısıtıl işlem sonrası alaşım fazı olarak sadece fcc fazlarının bulunduğu tespit edilmiştir.
- Osmotik akı etkisi ile aynı sürede çok daha sıkı, küçük tanecikli ve homojen bir yapı elde edilmiştir.
- Osmotik akısız ve osmotik akılı kaplamalarda yaklaşık Pd:Cu oranı sırasıyla 86:14 ve 75:25 olarak belirlenmiştir.
- Osmotik akı etkisinden yararlanılarak elde edilen kaplama kalınlığı yaklaşık 13,47 µm olarak tespit edilmiştir.

Çalışma neticesinde, osmotik akının kaplama yapısı üzerinde önemli ölçüde olumlu etkilere sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen fcc fazlı membran, sülfür direncinin yüksek olması sebebiyle sülfürlü bileşiklerin bulunduğu gaz karışımlarından hidrojen ayırma proseslerinde tercih edilebilir.



KAYNAKLAR

- Afyon, M.O. (2008). *Dehidrojenasyon reaksiyonunun yürütüldüğü membran reaktör uygulamaları*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 5.
- Arslan, M. (2016). *Membran teknolojileri* (Birinci Baskı). Türkiye: Türkiye Çevre Koruma Vakfı (TÜÇEV), 9.
- Baker, R.W. (2004). *Membrane technology and applications* (Second Edition). California: John Wiley & Sons, 15,16,128-133, 303, 309-317.
- Canci, U. (2009). *CBD yöntemiyle hazırlanmış katkılı ve katkısız CdS ince filmlerin elektriksel ve optik özelliklerinin belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 5.
- Cheng, Y.S., Yeung, K.L. (2001). Effects of electroless plating chemistry on the synthesis of palladium membranes. *Journal of Membrane Science*, 182, 195–203.
- Contardi, I., Cornaglia, L., Tarditi, A.M. (2017). Effect of the porous stainless steel substrate shape on the ZrO₂ deposition by vacuum assisted dip-coating. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 7986-7996.
- Coşkun, K. (2009). *Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle iletken polimerlerin sentezi ve membran uygulamaları*. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 29, 44-48.
- Gharibi, H., Saadatinasab, M., Zolfaghari, A. (2013). Hydrogen permeability and sulfur tolerance of a novel dual membrane of PdAg/PdCu layers deposited on porous stainless steel. *Journal of Membrane Science*, 447, 355-361.
- Goldbach, A., Yuan, L., Xu, H. (2010). Impact of the fcc/bcc phase transition on the homogeneity and behavior of PdCu membranes. *Separation and Purification Technology*, 73, 65–70.
- Hawa, H.W.A.E., Lundin, S.T.B., Paglieri, S.N., Harale, A., Way, J.D. (2015). The influence of heat treatment on the thermal stability of Pd composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 494, 113-120.
- Islam, M.S., Rahman, M.M., Ilias, S. (2012). Characterization of PdCu membranes fabricated by surfactant induced electroless plating (SIEP) for hydrogen separation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 3477-3490.
- Keuler, J.N., Lorenzen, L., Sanderson, R.N., Linkov, V. (1997). Optimizing palladium conversion in electroless palladium plating of alumina membranes. *Plating&Surface Finishig*, 84(8), 34-40.
- Kılıçarslan, S. (2008). *Akışkan yataklı membran reaktörlerde izobütan dehidrojenasyonunun incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 6,10.

- Koyuncu, İ. (Editör). (2018). *Su/atıksu arıtılması ve geri kazanılmasında membran teknolojileri ve uygulamaları* (Birinci Baskı). Türkiye: Türkiye Çevre Koruma Vakfı (TÜÇEV), 191-205.
- Küçüktepe, N. (2016). *Sentez şartlarının PdCu membranların yapısına etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 8, 16-17, 19-20.
- Lim, H., Oyama, S.T. (2011). Hydrogen selective thin palladium–copper composite membranes on alumina supports. *Journal of Membrane Science*, 378, 179-185.
- Marcano, J.G.S., Tsotsis, T.T. (2002). *Catalytic membranes and membrane reactors* (First Edition). Weinheim: Wiley-VC.
- Nam, S. E., Lee, H. (2001). Hydrogen separation by Pd alloy composite membranes: introduction of diffusion barrier. *Journal of Membrane Science*, 192, 177-185.
- Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvar Tanıtım Kitapçığı, Ankara, 42-43.
- Peters, T.A., Stange, M., Veenstra, P., Nijmeijer, A., Bredesen, R. (2016). The performance of Pd–Ag alloy membrane films under exposure to trace amounts of H₂S. *Journal of Membrane Science*, 499, 105-115.
- Pomerantz, N., Ma, Y.H. (2011). Novel method for producing high H₂ permeability Pd membranes with a thin layer of the sulfur tolerant Pd/Cu fcc phase. *Journal of Membrane Science*, 370, 97-108.
- Salt, Y., Dinçer, S. (2006). An option for special separation operations: membrane processes. *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 6, 9-10, 13.
- Scott, K., Hughes, R. (1996). Industrial membrane separation technology. *Blackie Academic and Professional*, 7-32.
- Sommer, S., Melin, T. (2004). Design and optimization of hybrid separation processes for the dehydration of 2-propanol and other organics. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43, 5248-5259.
- Souleimanova, R.S., Mukasyan, A.S., Varma, A. (2000). Effects of osmosis on microstructure of Pd-composite membranes synthesized by electroless plating technique. *Journal of Membrane Science*, 166, 149-257.
- Souleimanova, R.S., Mukasyan, A.S., Varma, A. (2001). Pd-composite membranes prepared by electroless plating and osmosis: synthesis, characterization and properties. *Separation and Purification Technology*, 25, 79-86.
- Sönmezoğlu, S., Koç, M., Akın, S. (2012). İnce film üretim teknikleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28(5), 389-401.
- Sumrunnonasak, S., Tantayanon, S., Kiatgamolchai, S. (2017). Influence of layer compositions and annealing conditions on complete formation of ternary PdAgCu alloys prepared by sequential electroless and electroplating methods. *Materials Chemistry and Physics*, 185, 98-103.

- Tarditi, A.M., Braun, F., Cornaglia, L.M. (2011). Novel PdAgCu ternary alloy: Hydrogen permeation and surface properties. *Applied Surface Science*, 257, 6626–6635.
- Tarditi, A.M., Gerboni, C., Cornaglia, L.M. (2013). PdAu membranes supported on top of vacuum-assisted ZrO₂-modified porous stainless steel substrates. *Journal of Membrane Science*, 428, 1–10.
- Tosques, J., Guerreiro, B.H., Martin, M.H., Roue, L., Guay, D. (2017). Hydrogen solubility of bcc PdCu and PdCuAg alloys prepared by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 698, 725–730.
- Zhang, K., Way, J.D. (2017). Palladium-copper membranes for hydrogen separation. *Separation and Purification Technology*, 186, 39–44.
- Zhao, L., Goldbach, A., Xu, H. (2016). Tailoring palladium alloy membranes for hydrogen separation from sulfur contaminated gas streams. *Journal of Membrane Science*, 507, 55–62.
- Zhu, B., Tang, C.H., Xu, H.Y., Su, D.S., Zhang, J., Li, H. (2017). Surface activation inspires high performance of ultra-thin Pd membrane for hydrogen separation. *Journal of Membrane Science*, 526, 138–146.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KILIÇ, Sinem
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 20.03.1990 Ankara
 Medeni Hali : Evli
 Telefon : 0554 281 36 26
 e-mail : sinembasagac@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Müh. Ana Bilim Dalı	Devam ediyor
Lisans	Ankara Üniversitesi/ Kimya Müh.	2013
Lise	Ankara Anadolu Lisesi	2008

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2015-	Makina ve Kimya Endüstrisi Kurumu	Mühendis

Yabancı Dil

İngilizce
 Almanca

Yayınlar

Kılıç, S., Doğan, M. (2018, 3-6 Eylül). *PdCu membranların EP (Electroless Plating) yöntemiyle hazırlanması*. 13. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Van.

Hobiler

Arkeoloji, müzik, kitap, el sanatları



GAZİ GELECEKTİR...