

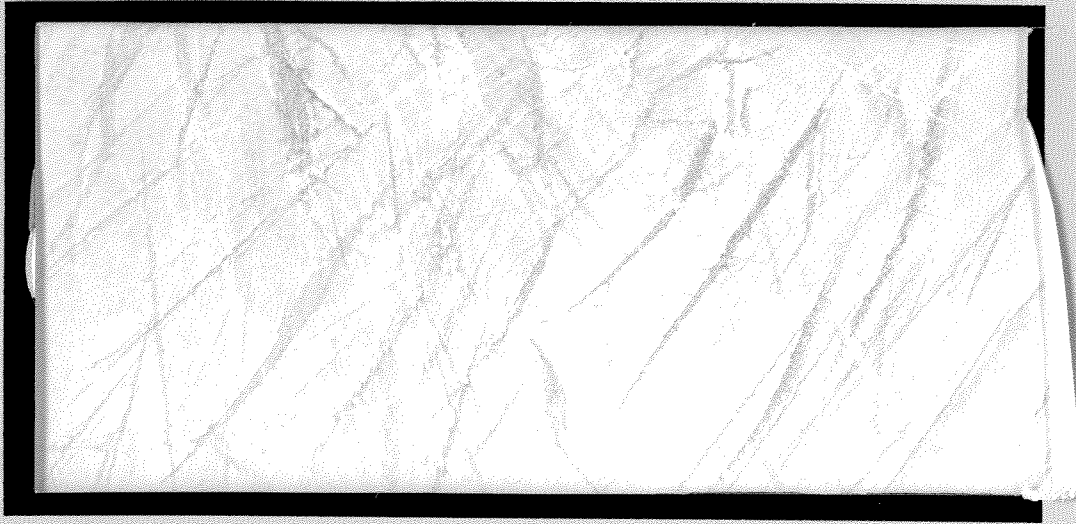
DUP

2002-195



TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY



**Makina, Kimyasal Teknolojiler, Malzeme ve İmalat Sistemleri
Araştırma Grubu**

**Mechanical Engineering, Chemical Technologies, Material
Sciences and Manufacturing Systems Research Grant
Committee**

**GÖZENEKLİ SERAMİK MALZEMELERİN
SOL-JEL YÖNTEMİYLE HAZIRLANMASI
VE KARAKTERİZASYONU**

PROJE NO : MİSAG-71

PROF.DR. MUHSİN ÇİFTÇİOĞLU

**ŞUBAT-2002
İZMİR**

ÖNSÖZ

Bu proje uluslararası düzeyde yoğun ilgi gören inorganik – seramik membranların ayırma işlemlerinde kullanılması ve hazırlanması konusundadır. Kimyasal dayanıklıkları ve yüksek sıcaklıklarda kullanılabilirliklerinden dolayı polimerik membranlardan önemli üstünlükleri olan bu malzemelerin gaz ayırma işlemlerinde kullanımı konusunda çeşitli ülkelerde yoğun araştırma sürmektedir. Ayırmadan sorumlu olacak ince membran tabakalarının silika, alümina, titan ve zirkonya gibi ısı ve kimyasal kararlılığı yüksek malzemelerden tasarımı projenin amacı olmuştur. Bu malzemelerin sol-jel ve sliple döküm ile hazırlanması ve elde edilen membranların özellikle gözenek boyut dağılımlarının belirlenmesi projenin en önemli basamağını oluşturmuştur. Proje sonuçları sol-jel hazırlama parametrelerinin yakın kontrolünün 50 Å ve altı gözenek boyutlarına sahip membranların tasarımını mümkün kılacağını göstermektedir.

Proje TÜBİTAK tarafından MİSAG-71 nolu proje olarak desteklenmiştir. Proje kapsamında şu ana kadar üç yüksek lisans çalışması tamamlanmış olup bunlardan bir tanesi Ege Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde, diğer ikisi İYTE Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği yüksek lisans programında yürütülmüştür. Her iki üniversitenin olanakları bu proje kapsamında kullanılmıştır.

Projenin en önemli amacı kabul gördüğü günlerde laboratuvarları olmayan İYTE’de inorganik-polimerik membran araştırma –geliştirmenin nüvesi olmasıydı. Bu kapsamda henüz başlamakta olan iki yüksek lisans çalışması da seramik membranlarla gaz geçirgenliklerinin saptanması ve biyoteknolojide ultrafiltrasyon uygulamaları üzerinedir. Bu bağlamda projenin kapsamında olan ve gerçekleştirilememiş olan gaz geçirgenlikleri konusunda kısa dönemde araştırmaya başlanılacaktır.

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÖZ.....	vii
ABSTRACT.....	ix
GİRİŞ.....	1
GENEL BİLGİLER.....	3
Membranların Sınıflandırılması ve Kullanım Alanları.....	3
Membranlardaki Gaz Aktarım Mekanizmaları.....	7
Seramik Membranların Sol-Jel Yöntemiyle Hazırlanması.....	8
Seramik Membranların Karakterizasyonu.....	12
GEREÇ VE YÖNTEM.....	17
Polimer-Zeolit Kompozit Membranları.....	17
Titan Membranları.....	19
Alümina ve Silika Membranları.....	21
BULGULAR VE TARTIŞMA.....	25
Polimer-Zeolit Kompozit Membranlar.....	25
Titan Membranlar.....	26
Alümina ve Silika Membranlar.....	34
SONUÇLAR VE İLERİYE DÖNÜK ÖNERİLER.....	77
REFERANSLAR.....	80
BİBLİYOGRAFİK BİLGİ FORMU.....	87

TABLO LİSTESİ

Tablo 1. Seramik membranların uygulama alanları (21)	6
Tablo 2. Çözücü ve zeolit tiplerine göre membranlar (40)	18
Tablo 3. TC serisi sol kompozisyonları (1)	19
Tablo 4. TH serisi sol kompozisyonları (1).....	20
Tablo 5. TW serisi sol kompozisyonları (1).....	20
Tablo 6. Alümina solları için asit/alkoksit oranları ve su/alkoksit oranları (129).....	22
Tablo 7. Silica sollarının TEOS, su, nitrik asit, ve etanol mol oranları (129).....	23
Tablo 8 . Değişik ağırlık yüzdelerindeki TiO ₂ sollarının jelleşme davranışları.....	28
Tablo 9 . Değişik H ₂ O/Ti mol oranlarındaTiO ₂ sollarının jelleşme davranışları	28
Tablo 10 . Değişik H ⁺ /Ti mol oranlarındaTiO ₂ sollarının jelleşme davranışları	29
Tablo 11. Titan jellerinin Nitrojen Adzorbsiyon/Dezorbsiyon analizi ile saptanan yüzey alanı ve gözenek boyutları	29
Tablo 12. Alümina sollarının görünüşleri.....	34
Tablo 13. Alümina membranlarının yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı	50
Tablo 14. Alümina membranlarının gözenek içeriği ve yoğunlukları.....	51
Table 15. Alümina membranlarının Nitrojen adzorbsiyon BET yüzey alanı, tek tabaka ve toplam hacimleri.....	51
Tablo 16. Desteksiz silika membranların yüzey alanları, mikrogözenek hacimleri ve gözenek çapları.....	71
Tablo 17. Silika desteksiz membranların gözenek içeriği ve yoğunluğu.....	72
Tablo 18. Değişik gözenek modellerinde Horvath-Kowazoe teknikleri ile saptanan silika gözenek boyutları.	72
Table 19. Alümina, titan ve silika desteksiz membranların tane boyutları.....	73
Tablo 20. Bazı tek boyutlu küre paketlenmelerinin önemli karakteristikleri (31)....	75

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. Yapı, malzeme ve uygulama bazında membranların sınıflandırılması.....	4
Şekil 2. İnorganik membranların hazırlanmasında kullanılan iki yöntem (129).....	9
Şekil 3. Silikanın polimerizasyon davranışı (14)	9
Şekil 4. Jel desikasyonunun şematik sunumu (108)	11
Şekil 5. Asit (A) ve bazla (B) katalize edilmiş sistemlerde polimer ve jel oluşumu (14).....	11
Şekil 6. Altı temel adsorbsiyon izoterm tipi (84).....	13
Şekil 7. Anatez titan membranlardaki gözenek boyut dağılımı. (A) Bağlayıcısız, (B) PVA ve HPC bağlayıcılı (11).....	14
Şekil 8. γ - Al_2O_3 membranlardaki gözenek boyut dağılımı (A) PVA bağlayıcısız (B) PVA bağlayıcılı (11).....	15
Şekil 9. Alümina zerojel ve γ - Al_2O_3 'nin nitrojen adsorbsiyon-dezorbzyon izotermi ve Adsorbsiyondan hesaplanan gözenek boyut dağılımları (3).....	15
Şekil 10. Şekil 9'daki γ - Al_2O_3 'nin adsorbsiyon ve dezorbzyon izoterminden hesaplanan gözenek boyut dağılımları ve asit konsantrasyonundaki artışın alümina gözenek boyut dağılımına etkisi (3).....	16
Şekil 11. AS3'ün Termogravimetrik (TGA) analiz eğrisi.....	25
Şekil 12. TH1 ve TH2'nin N_2 adsorbsiyon-dezorbzyon izotermi.....	30
Şekil 13. TH4 ve TH8'in N_2 adsorbsiyon-dezorbzyon izotermi.....	30
Şekil 14. TH1, TH2, TH4 ve TH8 örneklerinin D-R gözenek dağılımları	31
Şekil 15. TC5 ve TC6'nın N_2 adsorbsiyon-dezorbzyon izotermi.....	31
Şekil 16. TC1, TC2, TC5 ve TC6'nın N_2 örneklerinin gözenek boyut dağılımları	32
Şekil 17. TC5 ve TC6 örneklerinin D-R gözenek dağılımları.....	32
Şekil 18. AlH1/AlI termogravimetrik (TGA) analiz eğrisi.....	37
Şekil 19. AlH4 termogravimetrik (TGA) analiz eğrisi.....	37
Şekil 20. SiE (SiH3) termogravimetrik (TGA) analiz eğrisi.....	38
Şekil 21. Desteksiz kalsine edilmiş ve edilmemiş AlH1/AlI membranların FTIR spekturumu.....	39
Şekil 22. Desteksiz kalsine edilmiş ve edilmemiş SiE (SiH3) membranların FTIR spekturumu.....	40

Şekil 23. AlH1 membranının nitrojen adzorbsiyon ve dezorbsiyon izotermi.....	42
Şekil 24. AlH2 membranının nitrojen adzorbsiyon ve dezorbsiyon izotermi	42
Şekil 25. AlH3 membranının nitrojen adzorbsiyon ve dezorbsiyon izotermi.....	43
Şekil 26. AlH4 membranının nitrojen adzorbsiyon ve dezorbsiyon izotermi.....	43
Şekil 27. AlH5 membranının nitrojen adzorbsiyon ve dezorbsiyon izotermi.....	44
Şekil 28. AlI membranının nitrojen adzorbsiyon ve dezorbsiyon izotermi.....	44
Şekil 29. Al2 membranının nitrojen adzorbsiyon ve dezorbsiyon izotermi.....	45
Şekil 30. Al3 membranının nitrojen adzorbsiyon ve dezorbsiyon izotermi.....	45
Şekil 31. Al4 membranının nitrojen adzorbsiyon ve dezorbsiyon izotermi.....	46
Şekil 32. Al5 membranının nitrojen adzorbsiyon ve dezorbsiyon izotermi.....	46
Şekil 33. Al6 membranının nitrojen adzorbsiyon ve dezorbsiyon izotermi.....	47
Şekil 34. SiA membranının nitrojen adzorbsiyon ve dezorbsiyon izotermi.....	47
Şekil 35. SiL membranının nitrojen adzorbsiyon ve dezorbsiyon izotermi.....	48
Şekil 36. SiE membranının nitrojen adzorbsiyon ve dezorbsiyon izotermi.....	48
Şekil 37. SiA membranının argon adzorbsiyon ve dezorbsiyon izotermi	49
Şekil 38. SiL membranının argon adzorbsiyon ve dezorbsiyon izotermi.....	49
Şekil 39. AlH1 ve AlI membranların BJH kümülatif gözenek hacimleri (a), ve Gözenek boyut dağılımı (b).....	52
Şekil 40 AlH2 membranların BJH kümülatif gözenek hacimleri (a), ve Gözenek boyut dağılımı (b).....	53
Şekil 41. AlH3 membranların BJH kümülatif gözenek hacimleri (a), ve Gözenek boyut dağılımı (b).	54
Şekil 42. AlH4 membranların BJH kümülatif gözenek hacimleri (a), ve Gözenek boyut dağılımı (b).	55
Şekil 43. AlH5 membranların BJH kümülatif gözenek hacimleri (a), ve Gözenek boyut dağılımı (b).	56
Şekil 44. Al2 membranların BJH kümülatif gözenek hacimleri (a), ve Gözenek boyut dağılımı (b).	57
Şekil 45. Al3 membranların BJH kümülatif gözenek hacimleri (a), ve Gözenek boyut dağılımı (b).	58
Şekil 46. Al4 membranların BJH kümülatif gözenek hacimleri (a), ve Gözenek boyut dağılımı (b).	59

Şekil 47. Al5 membranların BJH kümülatif gözenek hacimleri (a), ve Gözenek boyut dağılımı (b).	60
Şekil 48. Al6 membranların BJH kümülatif gözenek hacimleri (a),ve Gözenek boyut dağılımı (b).	61
Şekil 49. TC1 membranların BJH kümülatif gözenek hacimleri (a) , ve Gözenek boyut dağılımı (b).	62
Şekil 50. TC2 membranların BJH kümülatif gözenek hacimleri (a), ve Gözenek boyut dağılımı (b).	63
Şekil 51. TC5 membranların BJH kümülatif gözenek hacimleri (a), ve Gözenek boyut dağılımı (b).	64
Şekil 52. TC6 membranların BJH kümülatif gözenek hacimleri (a), ve Gözenek boyut dağılımı (b).	65
Şekil 53. TC8 membranların BJH kümülatif gözenek hacimleri (a), ve Gözenek boyut dağılımı (b).	66
Şekil 54. SiA membranın nitrojen adzorbsiyon izotermine dayanan HK gözenek boyut dağılımı.	67
Şekil 55. SiL membranın nitrojen adzorbsiyon izotermine dayanan HK gözenek boyut dağılımı.	67
Şekil 56. SiE membranın nitrojen adzorbsiyon izotermine dayanan HK gözenek boyut dağılımı.	68
Şekil 57. SiA membranın argon adzorbsiyon izotermine dayanan HK gözenek boyut dağılımı.	69
Şekil 58. SiL membranın argon adzorbsiyon izotermine dayanan HK gözenek boyut dağılımı.	69
Şekil 59. AlH1-AlH5 membranlarının BET yüzey alanının H^+ / Al^{+3} oranı ile değişimi.....	70
Şekil 60. AlI-Al6 membranlarının BET yüzey alanının su/alkoksit oranı ile değişimi.....	70
Şekil 61. SiE örneğinin z=4 nm de Atomik kuvvet mikroskop (AFM) görünüşü.....	76

ÖZ

Bu projede seramik membranların sol-jel yöntemleri ile hazırlanması ve karakterizasyonu incelenmiştir. Bir dizi parametrenin sol oluşturma reaksiyonlarına ve koşullarına etkileri, desteksiz membranlar ve jel parçalarının nitrojen adsorpsiyon-dezorsiyon, TGA ve FTIR kullanılarak karakterizasyonu incelenmiştir. Seramik membranların gaz ayırma gibi endüstriyel uygulamalardaki performansı ve potansiyel kullanımı büyük oranda bu malzemelerin mikroyapı-gözenek ağının kontrollü tasarımındaki yetkinliğe bağlıdır.

Belirli koşullar altında berrak titan solları ve jellerinin hazırlanmasının mümkün olduğu bulundu. Titan jel parçalarının dezorsiyon gözenek boyutları 30-40 Å aralığında bulundu. Soldaki katı içeriği arttıkça gözenek boyutunun arttığı ve dağılımın genişlediği bulundu. Solların kararlılığının ve gözenek boyutunun H⁺/Ti oranındaki artışla azaldığı gözlemlendi.

Desteksiz alümina membranların 600°C de ısıtılma ile hazırlanmasında peptize olmuş alümina solları kullanıldı. Berrak sollarından elde edilen desteksiz silika membranları 400°C'de ısıtılma işlemine tabi tutuldu.

Termogravimetrik analiz bohemit'in 425°C'da γ -Al₂O₃'ya dönüştüğünü gösterdi. Tüm alümina membranlar mezogözenekli membranlara özgü Tip IV izotermeleri gösterdi. Bütün izotermelerde P/Po'nun 0.4-0.6 aralığında hızlı dezorsiyon ve histerisis lupları gözlemlendi. BJH gözenek boyut dağılımlarının oldukça keskin olduğu ve 40-45 Å'nın üzerinde gözenek bulunmadığı gözlemlendi. En düşük BET yüzey alanına da sahip orta derecede asit içeren bir alümina soldan hazırlanan membranlarda dezorsiyon gözenek boyut dağılımının genişlediği gözlemlendi. Bu membranların BET partikül boyutlarının 70-100 Å aralığında olduğu saptandı. Bu partikül boyut aralığı için tek boyutlu küresel paketlemelerde oluşabilecek boğaz-gözenek(kavite) boyutlarının deneysel olarak saptanan adsorpsiyon-dezorsiyon gözenek boyutlarına yakın olduğu saptandı.

Desteksiz silika membranları mikrogözenekli malzemelerde gözlenen ve histerisis luplarını içermeyen Tip I izotermelerini gösterdiler. Bulunan HK ortalama gözenek çapları 10 Å'dan küçüktü. Silika sollarındaki su içeriğinin gözenek boyutunu yükselttiği saptandı.

Anahtar Kelimeler: Sol-jel, seramik, membran, alümina, silika, titan, gözenek boyutu, adsorpsiyon - dezorsiyon

ABSTRACT

The preparation and characterization of ceramic membranes by sol-gel techniques were investigated in this project. The effects of a number of parameters on the sol formation reactions and conditions were investigated by characterizing unsupported membrane and gel pieces by nitrogen adsorption-desorption, TGA, and FTIR. The performance and potential use of ceramic membranes in industrial applications like gas separation depends mainly on the ability in controlling-designing the microstructure-pore network of these materials.

The preparation of stable clear titania sols and gels were possible under certain conditions. The desorption based pore sizes of the titania gel pieces were determined to be in the 30-40 Å range. The pore size increases and the distribution becomes wider as the solids content of the sol increases. The stability of the sols and the pore size decreases as the H⁺/Ti ratio increases.

Clear peptized boehmite sols were used for the preparation of unsupported alumina membranes at 600°C. Unsupported silica membranes obtained from clear sols were heat treated at 400°C.

The thermogravimetric analysis have shown that the boehmite decomposes to the γ -Al₂O₃ at about 425 °C. All alumina membranes displayed Type IV isotherms typical of mesoporous materials. Hysteresis loops were present in all of these isotherms with fast desorption in the 0.4-0.6 P/P₀ range. The BJH pore size distributions were sharp with no pores present above 40-45 Å.

The desorption pore size distributions were found to become wider at an intermediate acid content alumina membranes which also had the lowest BET surface area. The BET particle size of these membranes were estimated to be in the 70-100 Å range. Throat and pore cavity sizes of monosize sphere packings for this particle size range were observed to be in close agreement with the experimentally determined adsorption-desorption pore sizes.

The silica unsupported membranes all displayed Type I isotherms with no hysteresis typical of microporous material. The HK median pore diameters were less than 10 Å. The increase in water content increases the pore sizes.

Key Words: Sol-gel, ceramic, membrane, alumina, silica, titania, pore size, adsorption-desorption

GİRİŞ

Uygarlığın gelişimi insanoğlunun malzemeleri ve maddeleri ayırma ve tekrar bir araya getirebilme yeteneği ile belirlenmiştir. Metalik malzemeleri ayrıştırma yeteneği tarihteki tunç ve demir çağlarına, atomik ayrıştırma nükleer çağa neden olmuştur. Elektronik, biyoteknoloji, biyomedikal ve malzeme bilimlerindeki moleküler ve atomik ayrıştırmadaki araştırmaların başarıları insanoğlunun yaşam koşullarını 2000'li yıllarda belirleyecektir.

Araştırma ve ilintili teknolojileri bir çok üretim endüstrilerinin önemli bir kısmı olmaya gelecekte de devam edecektir. Daha üstün ayrıştırma teknikleri yepyeni ürünlerin keşfine, daha verimli üretime yol açacaktır. 1960'lı yıllarda distilasyon, kristalizasyon, filtrasyon gibi geleneksel ayrıştırma tekniklerine membranları temel ayrıştırma elemanları olarak kullanan yeni ayrıştırma işlemleri eklendi.

Membranlar belirli bir itici güç etkisinde (basınç farkı, genel olarak elektriksel ve kimyasal potansiyel) aktarımın meydana geldiği iki faz arasına yerleştirilen ince engeller olarak algılanır. Membran terimi yapıları, geometrileri çok çeşitli malzemeleri kapsar.

Çoğu seramik membranın iki veya daha fazla tabakadan oluşan kompozit bir yapısı vardır. Her tabaka istenen ayırma seçiciliğini elde edebilmek için iyi kontrol edilmiş boyut aralığında gözenekleri içerir. Bu tür membranların büyük çoğunluğu mikrofiltrasyon (0.1-2 µm gözenek boyutları), ultrafiltrasyon (0.002-0.1 µm veya 2-100 nm) ve nanofiltrasyon (2 nm ve altı gözenekler içeren) uygulamalarında kullanılır. Ayırmadan sorumlu ince tabakalar genellikle daha iri gözenek yapısına (0.2 µm ve üstü) sahip mekaniksel olarak dayanıklı destek seramiklerin yüzeyinde oluşturulur. Bu ince tabakalar çoğunlukla sliple döküm ve sol-jel yöntemleri kullanılarak kontrollü olarak hazırlanır.

Mikro ve mezo gözenekli mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranlarının gıda, biyoteknoloji ve diğer endüstrilerdeki yaygın kullanımlarının yanı sıra mikro gözenekli nanofiltrasyon membranlarının gaz ayırma uygulamalarında kullanımları çok çeşitli potansiyel uygulamaları kapsamaktadır. Beslenen ve ürün haline gelen gazların yüksek sıcaklıklarda ayırımı, ayırma işlemleri için gerekecek enerjiyi büyük oranda azaltabilir.

Mikrogözenekli gaz ayırma membranlarının yüksek geçirgenliklere ve seçiciliğe sahip olmaları gerekir. Bunların eldesi, gözenek boyutu ve dağılımı, gözenek fazın miktarı, torçuosite gibi membran / destek kompozitlerin mikro yapısına ve geçmekte olan gazla gözenek duvarları arasındaki afiniteye bağlıdır. Mezo ve makro gözenekli membranlarda da düşük seçiciliklerde

Knudsen akışıyla ayırma olabiliyorsa da küçük molekül boyutlu gazların etkin ayırımı için gözenekler 2 nm veya daha küçük olmalıdır.

Bu türden mikro gözeneklere sahip ince membranların hazırlanması ve karakterizasyonu üzerine yoğun bir araştırma-geliştirme çabası mevcuttur. Bu raporun sonuna eklenen kaynaklar listesi bu konuda son 10-20 yılda yayımlananların bir kısmını içermektedir. Projenin hedefinde bu çabanın içinde yer almak ve gaz ayırma membranları yanı sıra mezo ve mikro gözenekli yapılar hazırlamak konusunda birikim sağlamaktır.

Bu proje ilk önerildiği haliyle çok kapsamlı olup titan, alümina, zirkonya, silika ve silika-zeolit kompozitleri hedeflemiştir. Çok büyük bir kapsamı olan projenin hedef ve yöntemlerinde hiç bir değişiklik yapılmamıştır. Buna karşın proje önerildiğinde İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsünün yaklaşık sıfır olan AR-GE olanakları projeyi öneren iki araştırmacıdan birisinin bir yıl sonra ailevi nedenlerle İngiltere'ye dönmesi, yürütücünün yüklenmek zorunda kaldığı idari ve diğer görevler nedeni ile proje önerildiği kapsamda yürütülemediği görülmüştür.

Raporun genel bilgiler bölümünde de kısaca özetlendiği gibi genellikle iki veya daha fazla malzeme ve katmandan oluşur. Bu gözenekli yapıların karakterizasyonu, özelliklerinin saptanması performanslarının öngörülmesini doğrudan etkileyen ve bu malzemelerin tasarımını olası kılacak çok önemli çalışmalardır. Literatürde özellikle gözenek boyutları ve boyut dağılımları ile göreceli boşluk üzerine çalışma Nitrojen adsorpsiyonu-dezorsiyonu ile gözenek boyut dağılımlarının saptanması konusunda yoğunlaşmıştır. Bu çalışmada hazırlanan ve karakterize edilen malzemeler oldukça dar bir dağılımı olan mezogözeneklere sahip desteksiz alumina ve titan membranların hazırlanmasının olası olduğunu göstermiştir.

Raporun sonuç ve öneriler bölümünde de sözü edilen araştırma önerilerinden en önemlisi kurulan ve fakat henüz kullanılmaya başlanacak gaz geçirgenliği düzeneği ile ilgilidir. Projede yer alan fakat gerçekleştirilemeyen en önemli karakterizasyon bununla ilgilidir. Bir diğer önemli araştırılmayan konuda zeolit-silika kompozit membranlarıdır. Bu iki konu ile ilgili bir yüksek lisans tezi başlamıştır.

Proje kapsamında membran araştırması İYTE Mühendislik Fakültesinde başlamıştır. İYTE'nin son 6 yıl içerisinde gelişen AR-GE altyapısına bu yıl SEM, XRD , partikül boyut dağılımı cihazı ve zeta potansiyel cihazında eklenmesiyle membran araştırmalarının ivmesi artacaktır.

GENEL BİLGİLER

Membranların Sınıflandırılması ve Kullanım Alanları :

Fiziksel ve kimyasal yapılarında önemli farklılıklar olmasından ötürü membranları sınıflandırmak zordur. Bu nedenle bir çok bilim adamı tarafından çok farklı sınıflandırmalar yapılmıştır. Sınıflandırma genel olarak membranların özelliklerine göre yapılmaktadır. Membranları temel olarak yapılarına, malzemelerine ve uygulama alanlarına göre üç temel gruba Şekil 1'de görüldüğü gibi ayırabiliriz. Diğer bir sınıflama tarzı ise yapılarına , üretim metodlarına, fonksiyonlarına ve uygulama alanlarına göre sınıflandırmaktır.

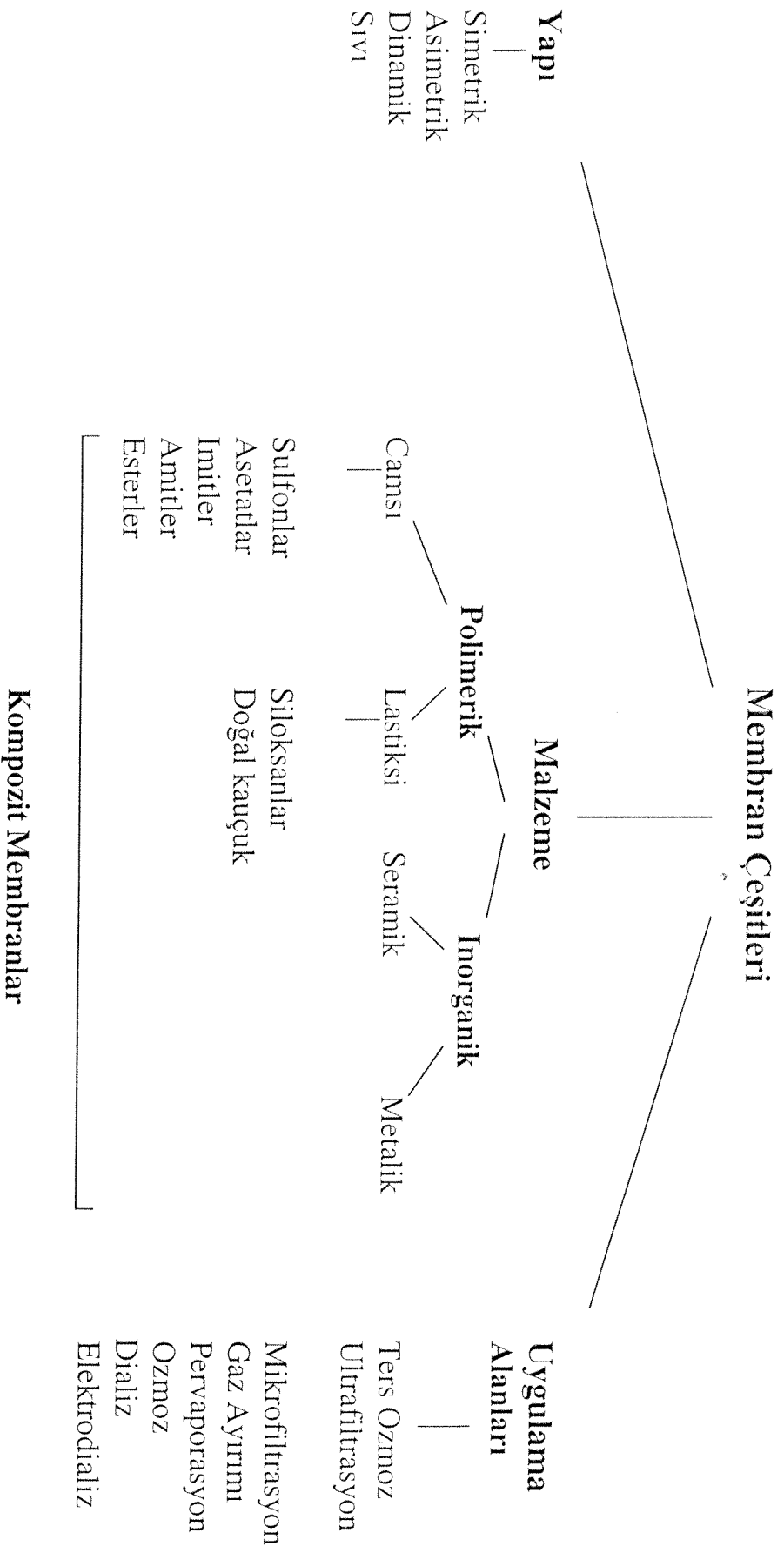
Membranlar yapılarına göre asimetric ve simetric olarak iki sınıfta incelenebilir. Günümüzde ayırma işlemlerinde kullanılan membranların bir çoğu asimetric membranlardır. Asimetric membranlar çok gözenekli 100-200 µm kalınlığında bir alt tabaka ile bunun yüzeyindeki ince (0.1 to 1 µm) bir tabakadan oluşurlar. Asimetric membranların ayırma özellikleri ve performansı bu yüzey tabakasının dogasına veya gözenek boyut ve yapısına bağlıdır. Kütle aktarım hızı ise membranın kalınlığına bağlıdır.

Asimetric membranlar temel olarak yüksek kütle aktarım hızları ve iyi mekanik özelliklerin gerekli olduğu ters ozmoz, ultrafiltrasyon ve gaz ayırma gibi işlemlerde kullanılırlar. Kompozit membranlarda asimetric yapıda olabilirler. Gerçek ayırıcı membran tabakası gözenekli bir destek üzerine kaplanır. Kompozit membranın performansı sadece seçici geçirgen yüzeyine değil aynı zamanda gözenekli destek yapısına, gözenek boyutuna, gözenek boyut dağılımına ve toplam gözenek miktarına bağlıdır.

Simetric membranlar düzenli yoğun filmler veya gözenekli tabakalardan oluşur. Maddelerin membranlardan geçme hızı, maddelerin membran içinde yayılma hızına ve konsantrasyonuna bağlıdır.

Birçok inorganik malzemedan; metal, cam ve seramik homojen membranlar üretilmesine rağmen, polimerik membranlar simetric membran hazırlanmasında daha çok kullanılmaktadır. Modern polimer kimyası, polimerlerin spesifik kullanımına göre biçimlendirilmesini sağlamaktadır.

Homojen membranların birçok kullanım alanı vardır. En önemlileri ise gaz ayırma ve pervaporasyon uygulamalarıdır.



Sekil 1. Yapı, malzeme ve uygulama bazında membranların sınıflandırılması

Membranları malzemelerine göre organik ve inorganik olmak üzere iki ayrı gruba ayırabiliriz. Bütün organik membranlar polimerik malzemelerden yapıldıkları için bu sınıflandırma, polimerik malzemelerde camsı ve lastiksi polimerler ; inorganik malzemelerde de seramik, metalik, cam, ve moleküler elek diye ilerletilebilir.

Polimerler küçük,basit kimyasal birimlerin tekrarlanmasından oluşan büyük moleküllerdir. Bu tekrarlanma sonucu üç -boyutlu ağlar oluştururlar. Doğal lastik, silikon lastik ve silokson gibi polimerler oda sıcaklığında lastik halinde bulunurlar ki bu polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı (Tg) çok düşüktür. Lastiksi polimerlerde üretilen membranlar yüksek geçirgenliğe sahip olmalarına rağmen düşük seçiciliğe sahiptirler. Camsı polimerler ; polisülfon, poliamit, poliasetat ise oda sıcaklığında camsı halde bulunmaktadır ve yüksek seçiciliğe, düşük geçirgenliğe sahiptir.

Inorganik membranları seramik, metalik, cam ve moleküler elek olarak dört ana gruba ayırabiliriz. Seramik membranların ayırma işlemlerinde kullanılmaları yüksek kimyasal, mekaniksel ve biyolojik kararlılıklarından dolayı son yıllarda polimer membranlara oranla artmıştır. Alümina, titan, zirkonya ve cam membranlar gözenekli seramik membranlardır ve bu membranların yüksek sıcaklık dayanıklılıklarının fazla olmasından dolayı yüksek sıcaklık uygulamalarında sıklıkla kullanılır. Alümina membranlar , sütün kaymağının alınma işleminde, meyva suyu, bira, şarap ve malt saflaştırma ve sterilizasyon işlemlerinde, su mikrofilitrasyonunda, biyoteknolojik sterilizasyon ve yağ ayırma işlemlerinde sıklıkla kullanılır. Zirkonya membranların endüstride bir çok kullanım alanı vardır. Bunlar tekstil endüstrisinde polivinil alkolün geri kazanılması, krem peynir ayrılması, kesilmiş sütün protein serumu ekstraksiyonu, seyreltilmiş lateks atık suların konsantrasyonu, soya işlenmesi ve protein ekstresi. Karbon destekler üzerine kaplanan zirkonya membranları ilk olarak Union Carbide üretmiş ve bunları ultrafilitrasyon uygulamaları için kullanmıştır. Titan membranlar mükemmel kimyasal direncinden, ilginç fotokimyasal ve katalitik özelliklerinden dolayı bir çok araştırmacı tarafından kullanılmıştır. Destekli ve desteksiz titan membranlar değişik sıcaklık-lardaki gaz ayırma işlemlerinde kullanılmıştır. Bu gazlar He,O₂, H₂,N₂ dir. Cam (Silika) membranların gaz ayırma işlemlerinde kullanılmasının dışında deniz suyunun ve tuzlu suların tuzunun alınması, hidrofilitrasyon yöntemi ile üre solüsyonundan su uzaklaştırılması, yağ/su emülsiyonun yüksek sıcaklıkta ultrafilitrasyon yöntemi ile yağ zenginleştirilmesi, metabolik ürünlerden kanın ayrılması işlemlerinde de kullanılmaktadır.

Metalik membranların, seramik membranlar gibi yüksek sıcaklık ve basınç dayanıklılığının fazla olması ve de kimyasal, mekaniksel kararlılığından dolayı kullanım alanları

geniştir. Mikro gözenekli metalik membranların hazırlanmasında Ni, Al, Au, Cr, Pt, Pd metal alaşımları kullanılır. Bu membranların ana kullanım alanı gaz ayırmadır. Gözenekli metaller ticari olarak filtrasyon işlemlerinde kullanılır. Metalik membranların diğer bir önemli uygulaması semikondaktör üretimi için saf hidrojen sağlamaktır.

Polimerik matriks içine moleküler elek malzemeler (zeolit, aktif karbon) yerleştirilerek hazırlanan kompozit membranlardan yüksek seçiciliğe ve yüksek geçirgenliğe sahip membranlar hazırlanır. Bu kompozit membranlar alkol-su, aseton-su sistemlerinin ayrılmasında ve O₂, N₂ gaz ayırma işleminde kullanılmıştır.

Tablo 1. Seramik membranların uygulama alanları (21).

Endüstri	Kullanım Alanı
Yiyecek ve İçecek	Meyve suyu ve sirke arıtma ve sterilizasyonu; süt ve yumurta konsantresi ve hojenize edilmesi; ksik sütü bileşenlerine ayırmak, phenolün ayrılması, şarabın renginin ve karasız proteinlerinin ayrılması
Gaz Ayırma	Rafineri akışkanlarından H ₂ uzaklaştırılması, Doğal gazdan CO ₂ , H ₂ S ayrılması, N ₂ zenginleştirilmesi; Maden işlemlerinde CH ₄ geri kazanılması
Biyoteknoloji/İlaç	Aşı konsantrasyonu, amino asitlerin,enzim, vitamin ve organik asitlerin saflaştırılması, kültür sıvılarından virüs uzaklaştırılması,
Petrokimya	Atık yağ hidrojenasyon işlemleri, düşük sıcaklık ve basınçta büyük moleküllerin katalitik dehidrojenasyonu, kömürün gazlaştırılması
Metal Rafine	Alüminyum, magnezyum ve superalaşımlar dan safsızlıkların ve istenmeyen metal oksitlerin uzaklaştırılması.
Elektronik	Su, asit, organik bileşikler ve çözücülerin saflaştırılmasında

Membranlardaki Gaz Aktarım Mekanizmaları

Ayırma mekanizmalarına göre inorganik membranlar iki sınıfa ayrılabilir. Bunlar gözenekli ve gözeneksiz inorganik membranlardır. Alümina, zikonya, silika, zeolit membranlar gözenekli membranlara, metal, membranlarda gözeneksiz membranlara örnektir.

Gözenekli membranların taşınım ve ayırma mekanizmaları Knudsen difüzyon (gaz fazı taşınımı), yüzey difüzyon (yüzey taşınımı, çok tabakalı difüzyon) ve kapiler kondanzasyondur. Gözeneksiz membranlarda taşınım çözünme-difüzyon mekanizmasıyla gerçekleşir. Birçok polimerik membranın aktarım mekanizması çözünme-difüzyondur.

Eğer çok gözenekli yapıdaki gözenekler, gaz moleküllerinin ortalama serbest aldıkları yol dan küçük ise, gazlar Knudsen difüzyon mekanizması ile ayrılırlar. Bu hafif gazların, ağır gazlara oranla daha hızlı geçtiğini gösterir. Bu mekanizmanın geçirgenlik hızı gazların molekül ağırlıklarının oranının karaköküdür. Aynı moleküler ağırlığa sahip gazlar için Knudsen difüzyonu geçersizdir.

$$\alpha_{A,B,Knudsen} = (M_B/M_A)^{0.5}$$

Gaz faz taşınım mekanizmaları üçe ayrılır. Bu mekanizmalardan ilki molekül-duvar çekimidir. Molekül duvara karşı moment kaybeder. Eğer bitişik ve seken moleküller arasında yeterli çekim varsa yani moleküller statistiksel olarak birbirine en az sayıda çarpıp ve duvar kademe kademe moment kaybederse buna laminer akış rejimi denir. Diğer önemli mekanizma ise molekül-molekül çekimidir ve toplam moment korunumu ile oluşur. Buna da moleküler difüzyon denir. Moleküler difüzyonun Laminer akıştan farkı türler ayrılmaz ve moment kaybetmezler.

Moleküler difüzyon, laminer akış ve Knudsen difüzyon gibi üç önemli mekanizmadan sadece ikisi basit sebepli ayrımlar da önemlidir. Bu mekanizmalar laminer akış ve Knudsen difüzyondur. Eğer moleküllerin ortalama serbest aldıkları yol gözenek yarıçapından çok küçük ise laminer akış ve moleküler difüzyon ile ayrılırlar. Laminer akış çok büyük ise, moleküler akış ihmal edilebilir.

Gazların Knudsen difüzyonu ile ayrılması, gaz moleküllerin kütlelerinin farklılıklarından dolayı sınırlıdır. Bu mekanizma pratik olarak hafif gazların, ağır olanlardan ayrılmasını sağlar. Diğer gaz karışımları için diğer ayırma mekanizmaları uygulanabilir ve

daha yüksek ayırma faktörü elde edilebilir. Knudsen difüzyonun alternatif mekanizmalarından biri, katalizör ve adsorbent teknolojilerinde çok iyi bilinen yüzey difüzyon mekanizmasıdır.

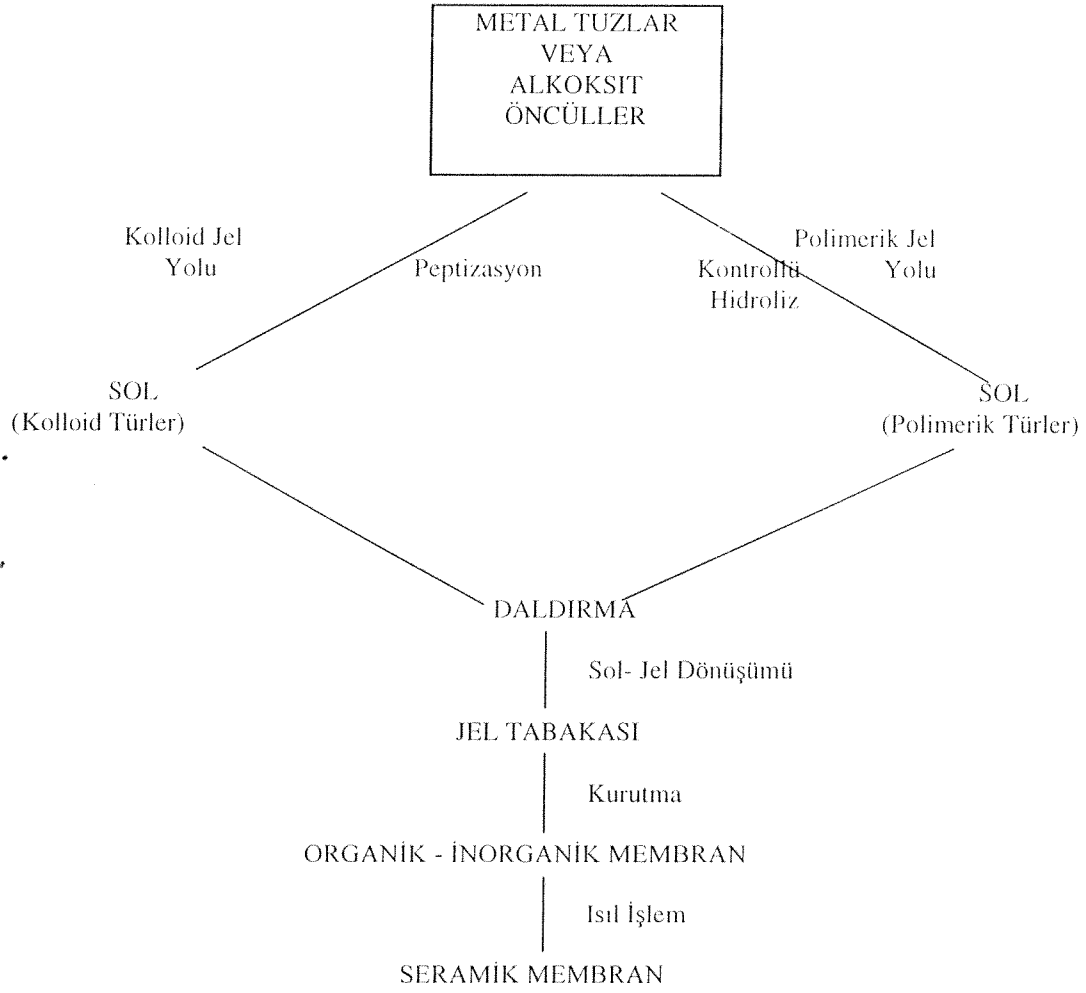
Gaz molekülünün yüzeyle etkileşmesi yüzey tarafından adsorbe edilir ve yüzey üzerinde hareketli hale gelir. Eğer basınç farkı oluşursa, yüzeyde farklı yerleşim oluşur. Bundan dolayı yüzey kompozisyon eğimi oluşur ve yüzey boyunca taşınım oluşur. Yüzey difüzyonunun konsantrasyon eğimi, yüzey konsantrasyon eğiminin sonucudur. Adsorblanan fazın konsantrasyonu üç parametrenin fonksiyonudur; 1)basınç 2)sıcaklık, 3) yüzey doğası.

Seramik Membranların Sol-Jel Yöntemiyle Hazırlanması

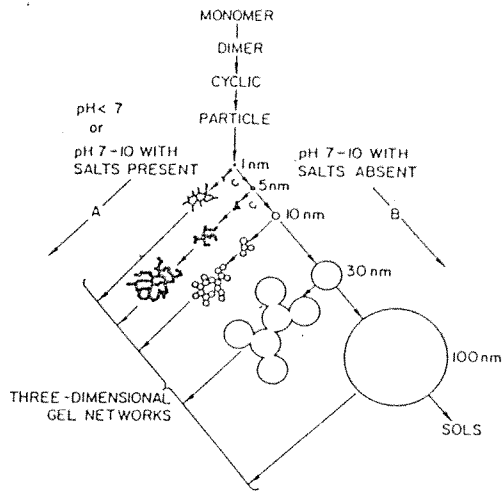
Gaz veya sıvı içinde birbirinden ayrılmış durumda katı ünitelerinin bulunduğu süspansiyona sol denir. Jel ise katı ağ yapısının içinde çok miktarda çözücünün mekaniksel olarak tutulduğu , koagüle olmuş sol yapılarıdır.

Sol-jel yöntemi seramik işlemlerine yeni bir yaklaşım getirmiştir ve son 20 yılda özellikle sentetik camsı jellerin çeşitli ısıl işlemlerden sonra, seramik tozu, seramik lifleri (fibers), yekpare(monolith) ve membran eldesinde kullanılmaktadır. Solların hazırlanmasında 2 önemli yöntem vardır, bunlar kolloid jel yolu ve polimerik jel yoludur. Bu yöntemler Şekil 2 de gösterilmiştir.

Solüsyondan başlayarak inorganik polimerizasyon reaksiyonları ile katı ağ yapısının oluşumunu sağlayan sol-jel yöntemi, metal oksit bazlı malzemelerin hazırlanmasına yeni bir yaklaşım getirmiştir. Bu solüsyon metal tuzlarının çözeçltisi veya metal alkoksitlerin organik çözücüler içindeki çözeltileridir. Oksit- katı ağının oluşumu hidroliz reaksiyonu ile başlar. Bu sulu metal tuz solüsyonunun pH değişmesi veya alkoksit solüsyonunun yavaş yavaş su eklenmesi ile başarılabılır. Bu işlem reaktif M-OH gruplarını oluşturur ve bunların kondanzasyonu değişik boyutta kolloid, jel ve çökeltileri oluşturur.Bu yapıların oluşumu silika sistemi için Şekil 3'de şematik olarak görülmektedir.

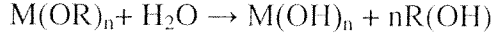


Şekil 2. İnorganik membranların hazırlanmasında kullanılan iki yöntem (129).

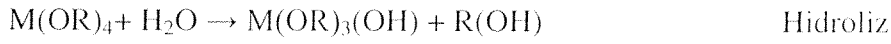


Şekil 3. Silikanın polimerizasyon davranışı (53).

Geçmişte metal oksitlerin su ile reaksiyonu, sentezi ve kimyası yoğun olarak çalışılmıştır. Bu güçlü reaksiyon metal hidroksitleri veya sulu oksitleri meydana getirir. Basitce reaksiyon aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:



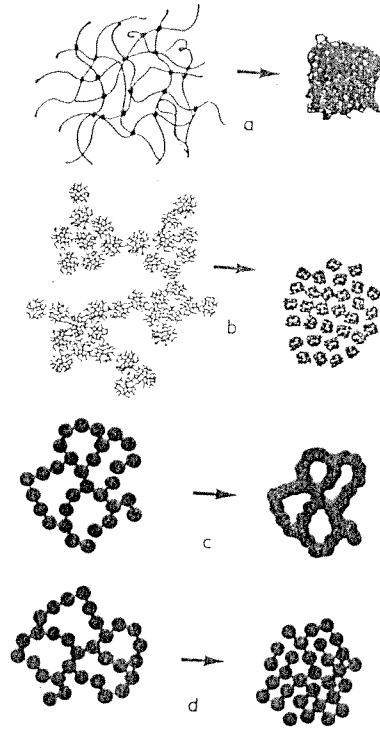
Gerçekte bu hidroliz-kondanzasyon-polimerizasyon reaksiyonları kompleksler ve bunlar genellikle kimyasal kompozisyonları polimerik morfolojileri ve boyutlarına bağlı olarak değişen polikondansatlar meydana getirirler. Sonuçtaki oksit ağ yapısı hidroliz şartlarının izin verdiği ölçüde genişleyebilir. Bu reaksiyonlar başka bir formda aşağıdaki gibi yazılabilir:



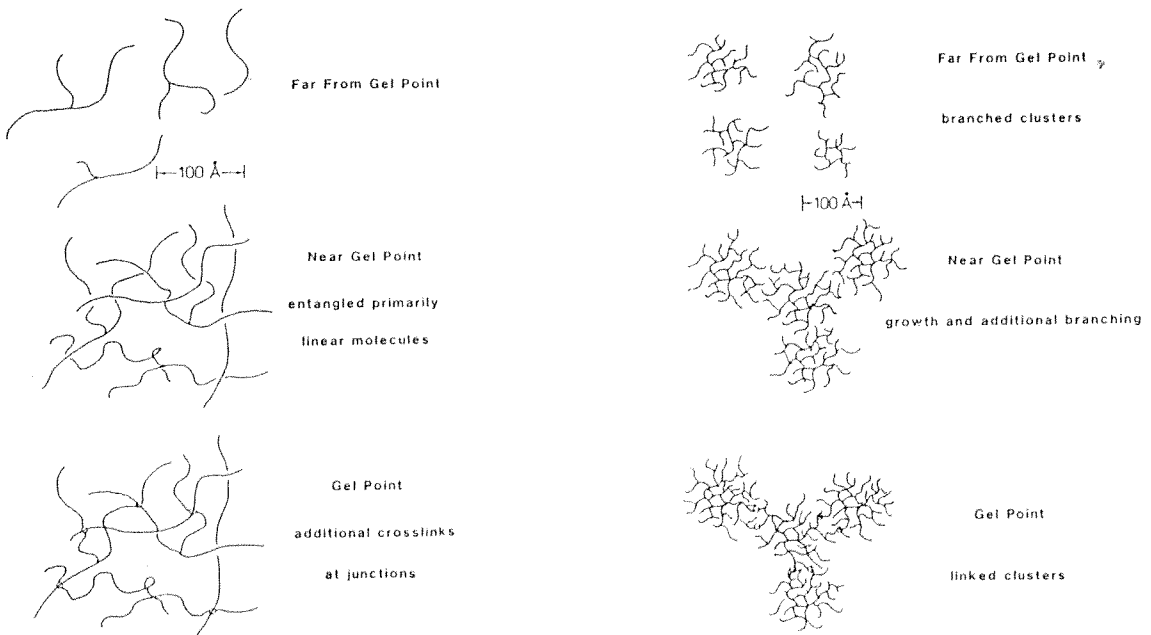
M ; Si,Ti veya Zr olabilir. Bu reaksiyonlar asidik, bazik veya nötr şartlarda oluşabilir.

Polimerik veya kolloid jellerin katılarından çözücünün uzaklaştırılması ile değişik gözenek yapıları oluşur . Silika sistemleri için bu yapı şematik olarak Şekil 4 'de gösterilmiştir.

Su/alkoksit oranı, seyreltme ile moleküler ayırma, reaksiyon ortamı, katalizörün yapısı ve pH gibi parametreler ortalama molekül boyutu ve polimerik türlerin dağılımına etki eder. Bu parametreler değiştirilerek değişik özellikte malzemeler elde edilebilir. Asit ve baz kalizör sistemleri için jel oluşumu şematik olarak Şekil 5'de gösterilmiştir.



Şekil 4. Jel desikasyonunun şematik sunumu (108).



Şekil 5. Asit (A) ve bazla (B) katalize edilmiş sistemlerde polimer ve jel oluşumu (14).

Genel olarak sol-jel yöntemi amorf ve nanokristalin malzemeler ve membranların üretiminde kullanılmaktadır. Gözenek fazı zeolitdeki gibi iyi tanımlanmamıştır fakat polimerik ünitelerin partikül paketlenmesi ile gözenek fazı kontrol edilebilir. Kontrol metodlarının temeli sol-jel yönteminin kimya ve fiziğine dayanır.

Tek boyutlu kürelerin rastgele paketlenmesi sonucu %33 gözenek oluşur. Partiküllerin paketlenmesinde gözeneklilik miktarı partikül boyutundan bağımsızdır, eğer agregasyon-topaklaşma problemi yoksa gözenek boyutu partikül büyüklüğü ile ilişkilendirilebilir.

Zerojellerde ve membranlardaki gözenekli mikroyapılar kuruma sırasında oluşur. Kuruma sırasında oluşabilecek çatlaklardan dolayı kurutma işlemi çok önemlidir. Kurutma hızı ve işleminin kontrollü olması gerekir (13,94). Kurutma işlemi birbirini takip eden iki aşamadan oluşur. İlk aşama sabit hız periodudur. Gözeneklerdeki sıvının kaybı ile jeller büzülür, bu da sıvı -buhar arayüzünün jel yüzeyinin dışında kalmasına sebep olur. Başka bir ifade ile hacimsel çekme buharlaşma ile kaybolan gözenek sıvısının kaybolan hacmine eşittir. Gözenek fazının daha fazla buharlaşması meniskusun jelin iç kısmına girmesine sebep olur, bu da kurumanın ikinci aşamasının başlangıcıdır, burada azalan hız aşaması olarak adlandırabiliriz.

Katı ağın büzülmeye devam etmesi, kurutulan jeller ve zerojellerde ki gözenek hacim-boyut dağılımını belirleyici bir role sahiptir. Filmlerin yüzey alanları, gözenek boyut ve hacimleri büyük hacimli jellerinkinden düşüktür.

Kurutma kontrollü kimyasal katkıları (DCCA), jel-membran-yekpare seramik üretimini kontrol eder ve kurutma sırasında çatlak oluşum problemlerini önler. Bu katkıları hidroliz-polimerizasyon reaksiyon hızını kontrol eder, kurutma gerilimini düşürür ve gözenek boyut dağılımına etkilidir. Formamid, okzalik asit ve PVA gibi organikler bu amaçla kullanılır (46).

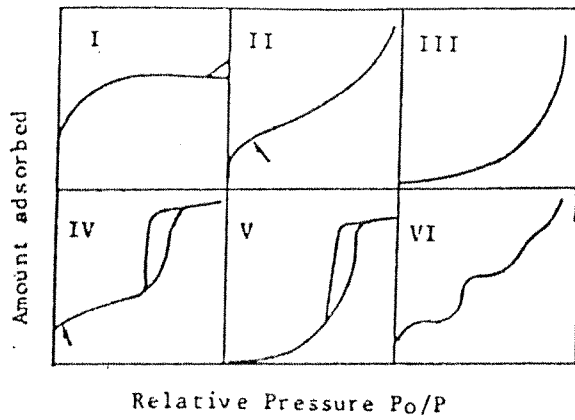
Seramik Membranların Karakterizasyonu

İnorganik membranların ayırma verimi, membran/destek kompozitlerin mikroyapılarına bağlıdır. Karakterize edilmesi gereken en önemli membran özellikleri gözenek boyutu-dağılımı-morfolojisi ve tortuositesi ile ilgilidir. Asimetrik ve kompozit yapıların nedeni membran yapısındaki akışa direnci en az seviyeye çekebilmektir.

XRD, FTIR gibi teknikler membranların yapısal özelliklerinin; TGA, DTA, DSC gibi teknikler ısıtma ile oluşan değişimlerin; SEM ve optik mikroskop mikroyapı ve morfoloji ile ilgili karakterizasyonların yapılması ve belirlenmesi için kullanılır.

Membranlardaki gözenek fazının karakterizasyonu için en yaygın olarak kullanılan teknikler gravimetrik-hacimsel adsorbsiyon ve cıva porozimetresidir. Boyutları 50 nm ve daha büyük olan gözenekler makrogözenekler, 2-50 nm boyutlara sahip olanlar mezogözenekler, ve 2 nm'den küçük boyutları olanlar mikrogözenekler olarak tanımlanırlar. Cıva porozimetresi temel olarak makro ve mezogözeneklerin karakterizasyonu için ve gaz adsorbsiyon-dezorbsiyonu mikro ve mezogözeneklerin karakterizasyonu için kullanılır.

Gaz adsorbsiyon-dezorbsiyon izotermi genellikle altı değişik tipte olur. Bunlar Şekil 6'da gösterilmiştir. Tip I izotermi genellikle mikrogözenekli malzemelerin adsorbsiyon-dezorbsiyonunda elde edilir. Tip IV mezogözenekli malzemelerden elde edilir. Genelde elde edilen hacimsel nitrojen adsorbsiyon-dezorbsiyon verileri (adsorblanan nitrojenin hacmi karşılık P/P_0) çeşitli metodlar kullanılarak yüzey alanlarının ve çeşitli gözenek boyut dağılımlarının eldesinde kullanılır (84,102).

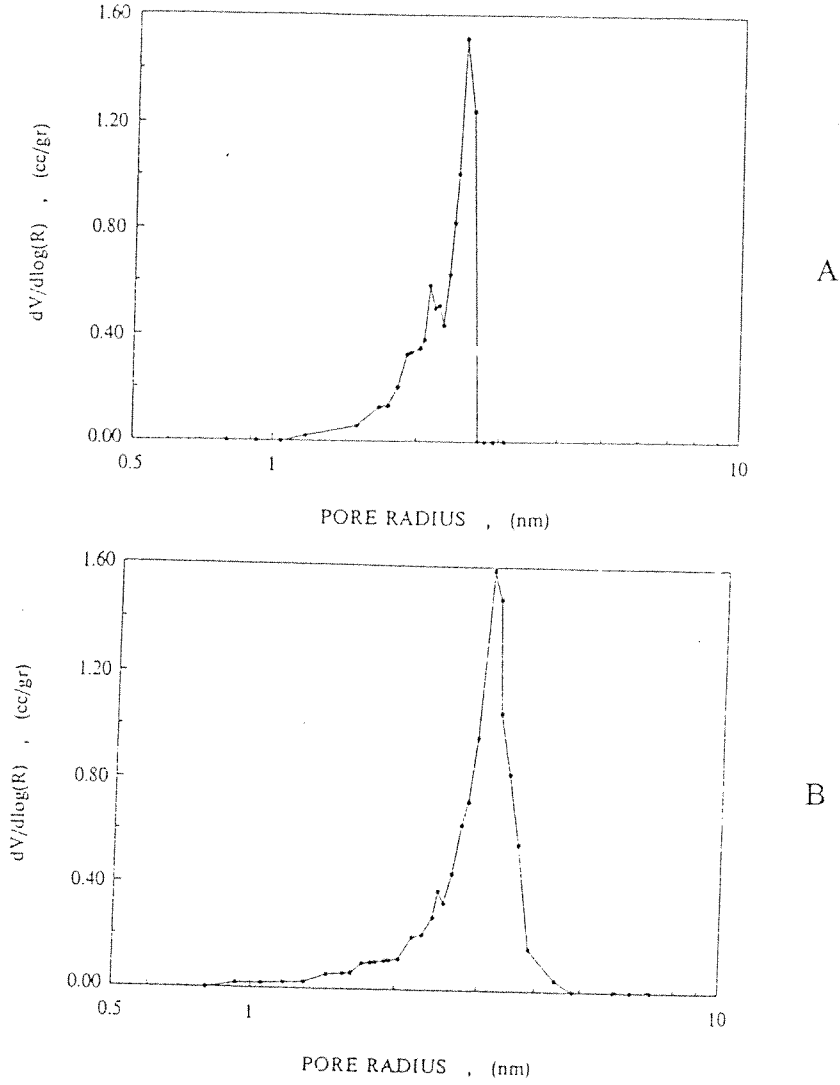


Şekil 6. Altı temel adsorbsiyon izotermi tipi (84).

Titan seramik membranların hazırlanması, titanyum izopropoksitin kontrollü hidrolizi ile olur. Hidroksit çökeltilmede H_2O/Ti oranı 200-300 olarak kullanılır. Bu çökelti daha sonra koloidal sol hazırlanması için HNO_3 ile peptize edilir. Daha sonra oda sıcaklığında suyun buharlaşmasıyla jelleştirilir. Destekli ve desteksiz membranlar; cam üzerine veya seramik destekler üzerine filmlerin oluşturulması daldırma (0.02-0.05µm filmler) ve yayma (0.5 µm filmler) işlemleri ile hazırlanır. Daha kalın filmlerin eldesi için bu işlemler tekrarlanır.

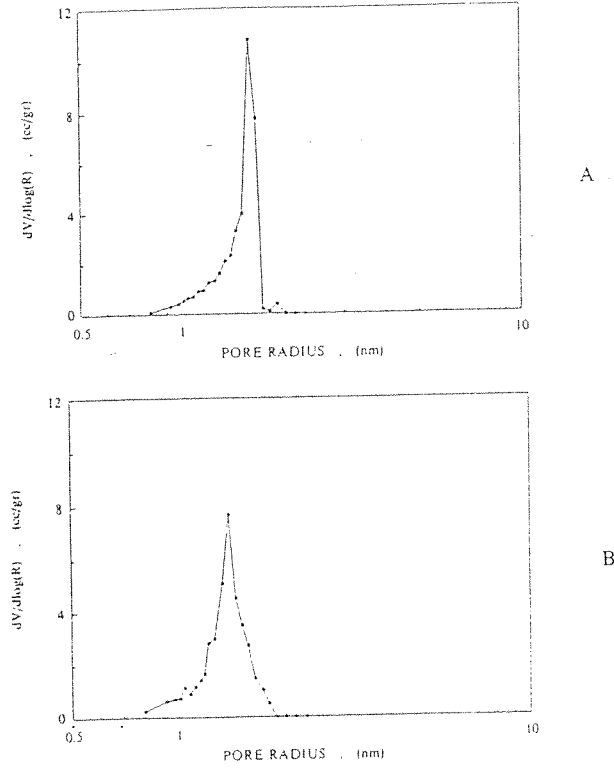
Berrak jellerin hazırlanması için TiO_2 polimerik jellerin de H_2O/Ti oranı 4 den az olması gerektiği literatürde belirtilmiştir (3). Bağlayıcı ve bağlayıcı olarak üretilen

TiO₂ membranlardaki gözenek boyut dağılımları Şekil 5’de verilmiştir. Bağlayıcı eklendiğinde gözenek yarıçap piki 25 Å dan daha büyük değere kaymaktadır.

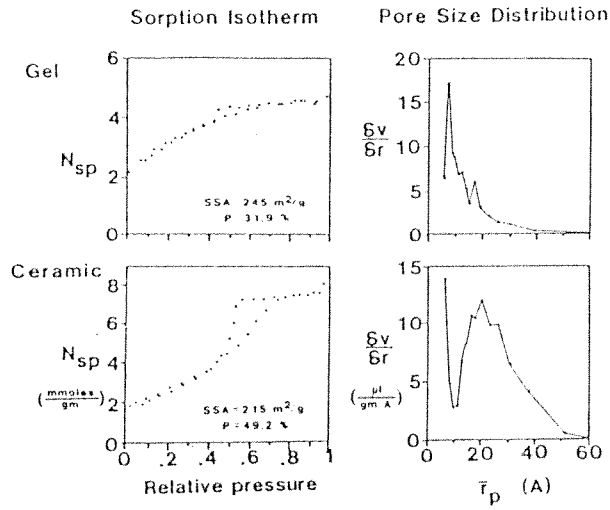


Şekil 7. Anatez titan membranlardaki gözenek boyut dağılımı. (A) Bağlayıcısız, (B) PVA ve HPC bağlayıcılı (11).

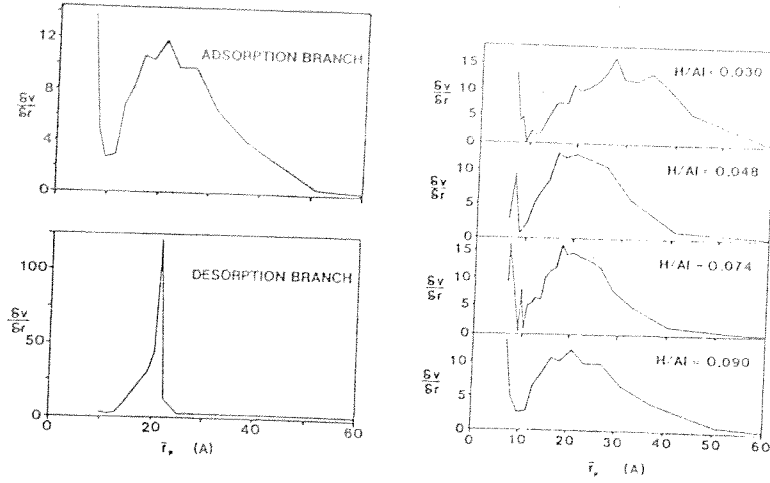
Alümina solları genel olarak alkoksitlerden türetilmiş partikül sollardan elde edilir. Alkoksit-alkol solüsyonu karışmakta olan suya ilave edilir. Hidroliz reaksiyonundan sonra çökelti nitrik asit ile peptize edilir. Bohemit zerojellerin ve γ -Al₂O₃ seramiklerin gözenek boyut dağılımlarına örnekler Şekiller 8 – 10’da verilmiştir.



Şekil 8. $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ membranlardaki gözenek boyut dağılımı (A) PVA bağlayıcısız (B) PVA bağlayıcılı (11).



Şekil 9. Alümina zerojel ve $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 'nin nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve Adsorpsiyondan hesaplanan gözenek boyut dağılımları (3).



Şekil 10. Şekil 9'daki $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 'nin adsorbsiyon ve dezorbsiyon izoterminden hesaplanan gözenek boyut dağılımları ve asit konsantrasyonundaki artışın alümina gözenek boyut dağılımına etkisi (3).

Yapılan bir diğer çalışmada, bohemit konsantrasyonu ve ısıl işlem sıcaklığı değiştirilerek hazırlanan $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ desteksiz membranında BJH Metodu kullanılarak ve silindirik geometri kabul edilerek gözenek boyutu 3.6-4.8 nm aralığında hesaplanmıştır. Gözeneklilik, yüzde 56 ile 62 arasında bulunmuştur (67).

Bir başka çalışmada da ısıl işlem sıcaklığı sabit tutularak, bohemit solunun asit miktarı değiştirilmiş ve hazırlanan desteksiz $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ membranda gözenek boyutu ile gözenekliliğin asit miktarıyla azaldığı gözlemlenmiştir. Bu değerler, Kelvin denklemi uygulanarak, silindirik geometriye göre 3.5 ile 4.1nm arasında, slit yapıya göre ise 2.5 ile 2.8 nm arasında hesaplanmış ve gözeneklilik yüzde 49 ile 38 arasında değişmiştir (76).

Burggraaf ve grubu, kurutma kontrollü kimyasal katkı maddesinin prosese etkisini incelemek üzere PVA kullanarak hazırladıkları desteksiz $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ membranda mikro-yapının fazla değişmediğini gözlemlemiştir. Kelvin denklemi uygulayarak hesapladıkları

gözenek çapı, slit yapı için PVA eklenmiş filmde 2.8 nm, eklenmemiş olan filmde ise 3.3 nm, silindir yapıda ise PVA'lı filmde 3.3, PVA'sız filmde de 3.7 nm'dir (118).

Gaz ayrımı uygulamalarında sıkça kullanılan mikrogözenek yapısına sahip membranlarda gözenek çapı 2 nm'den küçük olmaktadır .Bu amaçla hazırlanan desteksiz SiO₂ mebranının Horvath-Kawazoe metoduna göre hesaplanan gözenek çapı 0.55 nm bulunmuştur (92). Isıl işlem sıcaklığının değiştirildiği başka bir çalışmada, sıcaklık 300°C'den 600°C'ye çıkarıldığında desteksiz SiO₂ membranının yüzey alanı ve gözenek hacminde azalma gözlenirken, ortalama gözenek çapı 1.6 nm'de sabit kalmıştır (91).

Yine ısı işlem sıcaklığının 400 °C'den 700 °C'ye çıkarılmasıyla gözenek hacmi 1/5 oranında azalmış ve gözeneklilik yüzde 42'den 11'e düşmüştür. Horvath-Kawazoe modeli uygulanarak hesaplanan efektif gözenek çapı da 400 °C'de 0.5 nm civarında iken sıcaklığın artmasıyla gözenek çapında çok az düşüş gözlenmiştir (69).

Anderson ve grubunun çalıştığı TiO₂ membranlarda ısı işlem sıcaklığının 300°C'den 400 °C'ye çıkarılmasıyla gözenek çapı 1.5 nm'den 3.2 nm 'ye çıkarken , gözeneklilik yüzde 40'dan yüzde 10'a düşmüştür. Tanecik boyutu 35 nm'den 120 nm'ye yükselmiştir. Aynı çalışmada ZrO₂ membranlarında da ısı işlem sıcaklığının arttırılmasıyla, gözenek boyutu, gözeneklilik ve tanecik boyut değişimleri TiO₂ membranları ile benzerlik göstermiştir (127).

GEREÇ VE YÖNTEM

Polimer-Zeolit Kompozit Membranları

Bu çalışmada polimerik matriks malzeme olarak polisulfon (Aldrich MW=22,000), çözücüler olarak dimetilformanit (DMF) ve diklorometan (DCM) (Reidel), ikinci faz olarak doğal klinoptilolit (Gördes Türkiye) ve 13X sentetik zeolit (Aldrich, 10Å gözenek boyutu ve 2 µm partikül boyutu) kullanılmıştır.

Sentetik zeolit 13X toz halinde bulunduğu ve zeolit tanelerinin hidrofilik özellikleri nedeniyle topaklaşma olabileceğinden partikül büyüklükleri Malvern Mastersizer partikül boyut analizleyicisi ve optik mikroskop kullanılarak saptanmıştır (Olympus BX60M). Gördes- Manisa'dan getirilen doğal zeolit kayaçlar halinde olduğundan önce 1-2 cm çapında parçalar haline getirilmiş sonrada zirkonya bilyalarla bilyalı değirmende öğütülmüştür. Parça boyutu yaklaşık 10 µm'dan büyük olan zeolit fraksiyonu su içinde çöktürme ile ayrıştırılmış ve 10 µm'nin altındaki kısım kurutularak membran hazırlamakta kullanılmıştır. Polisulfon matrikse sahip dört grup kompozit membran iki değişik çözücü ve zeolitle hazırlandı. Hazırlanan membranların kompozisyonları ve kodları Tablo 2 de verilmiştir.

Her bir membranın hazırlanmasında 5 gram polisulfon, 20 ml çözücü ve ağırlıkça gerektiği kadar doğal(C) ve sentetik (S) zeolit kullanılmıştır.

Polimer-zeolit kompozit membranların faz dönüşümü (phase inversion) metodu ile hazırlanmasında dört önemli basamak saptanmıştır:

- 1- Kullanılan çözücü içerisinde iyi dağıtılmış zeolit süspansiyonunun hazırlanması.
- 2-Zeolit süspansiyonda polimerin çözünmesi
- 3- Hazırlanan bu solüsyondan bir filmin dökülmesi
- 4- Oda ortamında veya vakum etüvünde uygun bir sıcaklıkta çözücünün uzaklaştırılması.

GEREÇ VE YÖNTEM

Polimer-Zeolit Kompozit Membranları

Bu çalışmada polimerik matriks malzeme olarak polisulfon (Aldrich MW=22,000), çözücüler olarak dimethylformamit (DMF) ve diklorometan (DCM) (Reidel), ikinci faz olarak doğal klinoptilolit (Gördes Türkiye) ve 13X sentetik zeolit (Aldrich, 10Å gözenek boyutu ve 2 µm partikül boyutu) kullanılmıştır.

Sentetik zeolit 13X toz halinde bulunduğu ve zeolit tanelerinin hidrofilik özellikleri nedeniyle topaklaşma olabileceğinden partikül büyüklükleri Malvern Mastersizer partikül boyut analizleyicisi ve optik mikroskop kullanılarak saptanmıştır (Olympus BX60M). Gördes-Manisa'dan getirilen doğal zeolit kayalar halinde olduğundan önce 1-2 cm çapında parçalar haline getirilmiş sonrada zirkonya bilyalarla bilyalı değirmende öğütülmüştür. Parça boyutu yaklaşık 10 µm'dan büyük olan zeolit fraksiyonu su içinde çöktürme ile ayrıştırılmış ve 10 µm'nin altındaki kısım kurutularak membran hazırlamakta kullanılmıştır. Polisulfon matrikse sahip dört grup kompozit membran iki değişik çözücü ve zeolitle hazırlandı. Hazırlanan membranların kompozisyonları ve kodları Tablo 2 de verilmiştir.

Her bir membranın hazırlanmasında 5 gram polisulfon, 20 ml çözücü ve ağırlıkça gerektiği kadar doğal(C) ve sentetik (S) zeolit kullanılmıştır.

Polimer-zeolit kompozit membranların faz dönüşümü (phase inversion) metodu ile hazırlanmasında dört önemli basamak saptanmıştır:

- 1- Kullanılan çözücü içerisinde iyi dağıtılmış zeolit süspansiyonunun hazırlanması.
- 2-Zeolit süspansiyonda polimerin çözünmesi
- 3- Hazırlanan bu solüsyondan bir filmin dökülmesi
- 4- Oda ortamında veya vakum etüvünde uygun bir sıcaklıkta çözücünün uzaklaştırılması.

Tablo 2. Çözücü ve zeolit tiplerine göre membranlar (40).

Polimer	Çözücü	Zeolit	Zeolit Yükleme (%)	Kod
Polisülfon	DCM	Klinoptilolit	20	AC2
Polisülfon	DCM	Klinoptilolit	30	AC3
Polisülfon	DCM	Klinoptilolit	40	AC4
Polisülfon	DCM	Klinoptilolit	50	AC5
Polisülfon	DCM	13X	20	AS2
Polisülfon	DCM	13X	30	AS3
Polisülfon	DCM	13X	40	AS4
Polisülfon	DCM	13X	50	AS5
Polisülfon	DMF	Klinoptilolit	20	BC2
Polisülfon	DMF	Klinoptilolit	30	BC3
Polisülfon	DMF	Klinoptilolit	40	BC4
Polisülfon	DMF	Klinoptilolit	50	BC5
Polisülfon	DMF	13X	20	BS2
Polisülfon	DMF	13X	30	BS3
Polisülfon	DMF	13X	40	BS4
Polisülfon	DMF	13X	50	BS5

Bu çalışmada bütün kompozitlerin hazırlanmasının ilk aşamasında çözücüye zeolit eklendikten sonra süspansiyon topakların kırılması ve iyi dağıtılmış bir süspansiyon hazırlanması için ultrasonik bir banyoda 15 dakika tutulmuştur. Bu süspansiyonlara polimer katıldıktan sonra homojen bir solüsyonun hazırlanması için 24 saat karıştırılmıştır. Bütün solüsyonlar ağzı kapalı schott şişelerde hazırlanmıştır. Bu solüsyonlar hava kabarcıkları giderildikten sonra 300 µm yarı (CAMAG) kullanılarak bir cam levha üzerine dökülmüştür. Çözücü laboratuvar ortamında 6 saat buharlaştırılmıştır. Hazırlanan membranların yaklaşık 60-80 µm kalınlığında olduğu saptanmıştır.

Hazırlanan membranlar ve zeolitler hacimsel adsorpsiyon/dezorsiyon sistemi (Micromeritics ASAP 2010), Isıl gravimetrik analiz (TGA, Shimatzu Co., TGA-51), FTIR (Shimatzu Co., FTIR 1600), optik mikroskop (Olympus BX60M) kullanılarak karakterize edilmiştir.

Titan Membranlar

Bu çalışmada, Titanyum oksit solları için kullanılan metal alkoksit Titanyum IV izopropoksit $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ dir (veya $Ti(OC_3H_7)_4$, Aldrich ,yoğunluk=0.955, %97) .

Kapaklı 100 ml Schott şişelerinde alkoksit solüsyonları hazırlamak için önceden belirlenmiş alkoksit miktarları 2-propanolla (Riedel, %99) seyreltildi. 1,44 ve 2,88 molaritelik Nitrik asit (Riedel) solüsyonları hazırlandı.

Benzer şişelerde gerekli miktarda asit , su ve yaklaşık toplam miktarın yarısı 2-propanoldan asidik -sulu alkol solüsyonları hazırlandı. Manyetik karıştırıcıyla karıştırarak, alkoksit solüsyonlarına yavaş yavaş asidik solüsyonlar eklendi. Ekleme esnasında oda sıcaklığında şişeler birkaç dakika açık bırakıldı.

H^+/Ti oranı (TH), H_2O/Ti oranı (TW) , sol'daki TiO_2 yüzdesi (TC) ve etanol ortamında H_2O/Ti oranı(TWE olarak kodlandı) değiştirilerek dört deney serisi için onar sol örneği hazırlandı. Daha sonra DCCA(Kurutma kontrollü kimyasal katkılar)'ların sol hazırlanmasında etkisini görmek için %1 oksalik asit (toplam TiO_2 bazında)'le sol'da TiO_2 yüzdesi değişken beşinci solüsyon seti hazırlandı. Her örnek için seçilen parametreler ve örneklerin kompozisyonu TC, TH, ve TW serileri için Tablo 3, 4, ve 5 'te verilmiştir. Toplam katı miktarı % 1.26-12.97 aralığında olurken , solüsyonların toplam ağırlığı 50-100 gr arasında değişti.

Tablo 3. TC serisi sol kompozisyonları (1).

Örnek	TitanyumIV İzopropoksit (ml)	H_2O/Ti (mol oranı)	H^+/Ti (mol oranı)	2-propanol/Ti (mol oranı)	2-propanol (ml)	TiO_2 (%Ağırlıkça)
TC1	2.5	2	0.0502	100	63	1.2562
TC2	5.0	2	0.0502	50	63	2.3920
TC3	7.5	2	0.0502	40	76	2.9200
TC4	10.0	2	0.0502	30	76	3.7471
TC5	12.5	2	0.0502	25	79	4.3654
TC6	15.0	2	0.0502	20	76	5.2280
TC7	17.5	2	0.0502	15	66	6.5156
TC8	20.0	2	0.0502	10	50	8.6446
TC9	22.5	2	0.0502	8	45	9.9443
TC10	25.0	2	0.0502	5	32	12.8401

Tablo 4. TH serisi sol kompozisyonları.

Örnek	TitanyumIV İzopropoksit (ml)	H ₂ O/Ti (mol oranı)	H ⁺ /Ti (mol oranı)	2-propanol/Ti (mol oranı)	2-propanol (ml)	TiO ₂ (%Ağırlıkça)
TH1	10	2	0.01	20	50	5.3285
TH2	10	2	0.02	20	50	5.3032
TH3	10	2	0.03	20	50	5.2780
TH4	10	2	0.04	20	50	5.2531
TH5	10	2	0.05	20	50	5.2285
TH6	10	2	0.06	20	50	5.2040
TH7	10	2	0.07	20	50	5.1798
TH8	10	2	0.08	20	50	5.1558
TH9	10	2	0.09	20	50	5.1321
TH10	10	2	0.10	20	50	5.1085

Tablo 5. TW serisi sol kompozisyonları.

Örnek	TitanyumIV İzopropoksit (ml)	H ₂ O/Ti (mol oranı)	H ⁺ /Ti (mol oranı)	2-Propanol/Ti (mol oranı)	2-Propanol (ml)	TiO ₂ (%Ağırlıkça)
TW1	10	1	0.06	20	50	5.3051
TW2	10	1.5	0.06	20	50	5.27802
TW3	10	2	0.06	20	50	5.2780
TW4	10	2.5	0.06	20	50	5.2040
TW5	10	3	0.06	20	50	5.2040
TW6	10	3.5	0.06	20	50	5.2040
TW7	10	4	0.06	20	50	5.2040
TW8	10	5	0.06	20	50	5.2040
TW9	10	6	0.06	20	50	5.2040
TW10	10	8	0.06	20	50	5.2040

Solların ve jelatinleşmenin doğasındaki değişimlerin saptanması için şişeler sıkıca kapatıldı ve bütün örnekler, karıştırıldıklarından itibaren gözlemlendi. En son gözlem hazırlanmadan onbir ay sonra yapıldı. Sol-jel dönüşümündeki gözlemler; bunların berrak sol, berrak jel, bulanık sol, çökeltiyeye benzer jel, çökelti veya az miktarda çökelti içeren sol olup olmadıklarına dayandırıldı.

İki seçilen solun (TH4 ve TC7) ısıl davranışını, sollar farklı sıcaklıklarda fırınlarda (Nüve 500 ve Carbolite RHF 1600) bekletilerek incelendi. Bir saatte daha fazla ağırlık kaybı olmadığında, son ağırlık bu sıcaklıkta solun kararlı ağırlığı olarak alındı.

N₂ adsorbsiyon - dezorbsiyon deneyleriyle (Omnisorp, Coulter) ilk dört seriden seçilen örnekler karakterize edildi. Örneklerin gözenek yapısı ve yüzey alanları ile ilgili bilgiler ve N₂ Adsorbsiyon – Dezorbsiyon izotermeleri tayin edildi.

Alümina ve Silika Membranlar

Alümina solları Alüminyum İzopropoksit (Aldrich), 2-Propanol (Merck), Nitrik Asit (Merck), ve Distile su kullanılarak hazırlanmıştır. Silika solları da tetraetilortosilikat(Aldrich), Etanol(Riedel), Nitrik Asit (Merck) ve distile su kullanılarak hazırlanmıştır. Membran destekleri α -Al₂O₃ (Sumitoma, AKP-53) tozundan hazırlanmış, PVA (Merck) bağlayıcı olarak kullanılmıştır.

Bu çalışmada oniki alümina solu hazırlanmıştır. Bu solların kompozisyon ve kodları Tablo 6'da verilmiştir. A10- A15 sollarında su/alkoksit oranı sabit tutulup H⁺/Al³⁺ oranı 0.1 - 0.6 arasında değiştirildi. A11 - A16 sollarında ise su/alkoksit oranı 200 ile 100 arası azaltılırken, H⁺/Al³⁺ oranı sabit tutuldu.

Belirlenen miktarlardaki alüminyum izopropoksit ve 2-Propanol iki saat süre ile 80 °C de karıştırıldı . Sarımsak renkli bu karışımın içine 80 °C'ye kadar ısıtılmış distile su eklendi ve 2,5 saat süreyle 80 °C de karıştırılmaya devam edildi. 2,5 saat sonunda bu solüsyon beyaz ve jelatin yapıdaydı. Son olarak karışıma nitrik asit solüsyonu eklendi ve 80 °C'de 2 saat

karıştırıldı. Bütün sollar Pyrex schott şişelerinde kapakları kapatılmadan hazırlandı. Aynı şişelerde saklandı.

AlI ve AlII sollarının hazırlanması için, 16 gram Alüminyum izoproposit, 100ml 2-propanol, 11 ml Nitrik acid ve 271 ml distile su kullanılmıştır.

Tablo 6. Alümina solları için asit/alkoksit ve su/alkoksit oranları (129).

Kod	H ⁺ /Al ³⁺	H ₂ O/Alkoksit
AlHO	0.1	200
AlH1	0.2	200
AlH2	0.3	200
AlH3	0.4	200
AlH4	0.5	200
AlH5	0.6	200
AlI	0.2	200
Al2	0.2	180
Al3	0.2	160
Al4	0.2	140
Al5	0.2	120
Al6	0.2	100

Bu çalışmada dört çeşit silika solu tetraetilortosilikat (TEOS) kullanılarak hazırlanmıştır. Silika sollarının kompozisyon ve kodları Tablo 7 verilmiştir. SiA- SiL silika sollarında asit/alkoksit oranı sabit tutulup, su/alkoksit oranı 3 den 15 e değiştirildi. SiH1-SiH4 sollarında ise Asit/Alkoksit oranı 0,01 den 0,1 e yükseltirken, su/alkoksit oranı sabit tutuldu.

Belirlenen miktardaki TEOS ve etanol 2 saat süre ile 50±5 °C de karıştırıldı. Başka bir baherdede su ve nitrik asit solüsyonu 50 °C ye ısıtıldı ve daha sonra TEOS-alkol karışımının içine damla damla ilave edildi. Hazırlanan solüsyon 50±5 °C de 3 saat karıştırıldı. Sonuçta berrak silika solları elde edildi. Bütün silika solları Pyrex shott şişelerinde kapakları açık olarak hazırlanmıştır. ve solların hepsi buzdolabında saklanmıştır.

SiE (SiH3) solunun hazırlanması için 223 ml TEOS, 60 ml distile su, 59 ml nitrik asit, ve 154 ml etanol kullanılmıştır.

Tablo 7. Silica sollarının TEOS, su, nitrik asit, ve etanol mol oranları .

Kod	TEOS	Su	HNO ₃	Etanol
SiA	1	3	0.085	3.8
SiB	1	4	0.085	3.8
SiC	1	5	0.085	3.8
SiD	1	6	0.085	3.8
SiE	1	6.4	0.085	3.8
SiF	1	7	0.085	3.8
SiG	1	8	0.085	3.8
SiH	1	9	0.085	3.8
SiJ	1	10	0.085	3.8
SiL	1	15	0.085	3.8
SiH1	1	6.4	0.01	3.8
SiH2	1	6.4	0.05	3.8
SiH3	1	6.4	0.085	3.8
SiH4	1	6.4	0.1	3.8

Desteksiz membranlar karakterizasyon deneyleri için hazırlandı. Bütün alümina ve silika solları 88cm lik petrielerde kurutuldu.

Alümina solunda alınan 10ml solüsyon petride oda sıcaklığında bir gün kurumaya bırakıldı. Daha sonra kuruyan bu ince filmler 600°C de 3 saat 4°C/dakika ısıtma ve soğutma hızı ile kalsine edildi. Silika sollarından alınan 5 ml solüsyon petride oda sıcaklığında bir gün kurumaya bırakıldı. Daha sonra kuruyan bu ince filmler 400°C de 3 saat 4°C/dakika ısıtma ve soğutma hızı ile kalsine edildi.

Alümina destekleri ise $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ Sumitoma,AKP-53 tozu kullanılarak hazırlandı. 100 gram toz, içinde 3 gram PVA ve 50 ml su olan PVA karışımı ile karıştırıldıktan sonra , nem oranı %3 olacak şekilde kurutuldu. Daha sonra 10 gram toz preste pelet haline getirildi. Hazırlanan bütün peletler 1100°C de 3 saat ısıl işlemden geçirildi.

Membranlar tabakalı yapı şeklinde Al_2O_3 and SiO_2 . Alümina ince film tabakası $\alpha-Al_2O_3$ destek yüzeyine daldırıp çıkarma yöntemi ile oluşturuldu. Standart daldırma süresi 4 saniyedir. Daldırma işleminden sonra hazırlanan membran 3 saat $600\text{ }^\circ\text{C}$ de ısıtma ve soğutma hızı $4^\circ\text{C}/\text{dakika}$ olan fırında kalsine edildi.

Silika aktif tabakası iki alümina tabakası üzerine daldırıp çıkarma işlemi ile oluşturuldu İlk daldırma sırasında hazırladığımız silika solu 10 kere alkolle seyreltildi. İkinci işlemde ise sol 180 kere seyreltildi. İkinci işlem birinci daldırmadan sonra yüzeyde oluşan çatlakların tamiri içindir. Bu daldırma işlemlerinde standart zamanı 4 saniyedir. Bu daldırma işleminden sonra bu silika kaplanmış α - γ - alümina membranları ısıtma işleminden geçirildi. Bu ısıtma işlemi 400°C de 3 saat ısıtma ve soğutma hızı $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{dakika}$ olan fırında gerçekleştirilmiştir.

Gözenek boyut dağılımları ve yüzey alanları ile ilgili karakterizasyonlar bir hacimsel adsorbsiyon-dezorpsiyon cihazı ile (Micromeritics ASAP 2010) yapıldı. Seçilmiş alümina ve silika desteksiz membranlarından yaklaşık 0.1 gramlık örnekler 90°C de 1 saat ve 350°C de 4 saat degaz işlemi uygulandı. Analiz başlatılmadan önce relatif basınç, adsorptif gaz (N_2 , Ar,...), ve doz miktarı belirlendi. Gözenek boyut hesaplamaları Alümina desteksiz membranları için BJH metodu kullanılarak, silika membranları için Horward-Kawazoe modeli kullanılarak hesaplandı.

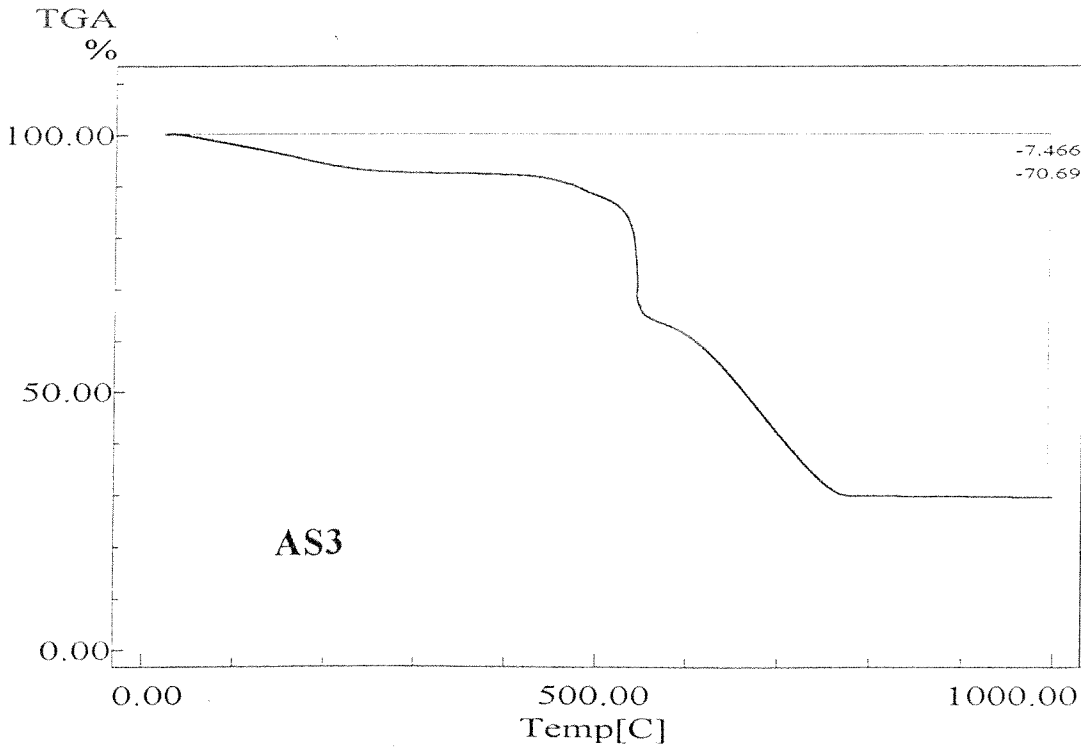
TGA eğrileri, Isıl Gravimetrik Analiz cihazı (TGA-51, Shimatzu Co.) ile oluşturuldu. Taşıyıcı N_2 gazının debisi $15\text{ ml}/\text{dakika}$ ve ısıtma hızı $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{dakika}$ olarak kullanıldı. FTIR spektrum analizleri Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR-1600, Shimatzu Co.) ile yapıldı. Desteksiz membran örnekleri KBr ile karıştırılıp preslenme yöntemi ile pelet haline getirildi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Polimer-Zeolit Kompozit Membranlar

Optimum polimer/çözücü oranı ve zeolit içeriklerini saptamak için yapılan ön deneyler sonucu 0,25 oranının ve % 50 ve daha düşük zeolit içeren membranların hatalar, kırıklar içermeyen dayanıklı ve düzenli oldukları saptandı. Çalışmanın ileriki aşamalarında bu koşullar kullanıldı.

Hazırlanan membranların termogravimetrik analizleri membranların önemli ağırlık kayıplarının 400°C ve üstünde olduğunu gösterdi. Saf polisulfonda son kararlı ağırlığa 650°C civarında ulaşılmasına karşın bazı membranlarda 900-1000°C aralığında ağırlık kararlı hale geldi. AS3 olarak kodlanan membranın TGA eğrisi Şekil 13’de verilmiştir. Bu analizin sonucu elde edilen 1000°C’deki kararlı ağırlıklar membranların düzenliliğinin (ikincil faz olan zeolit polimerik matriksteki dağılımının) bazı doğal zeolit membranlar dışında oldukça iyi olduğu saptandı. Bu sonuca membran hazırlamada kullanılan zeolit TGA deneyleri sonunda kalan kararlı ağırlıklarla karşılaştırılması ile varıldı.



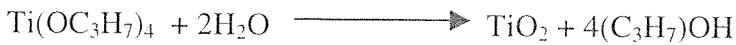
Şekil 11. AS3'ün Termogravimetrik (TGA) analiz eğrisi.

Membranların optik mikroskopla çekilen resimleri özellikle sentetik zeolit içeren membranların içindeki zeolit dağılımının çok düzenli olduğunu gösterdi. Optik mikroskop resimleri kullanılarak saptanan ortalama 2,7 µm 13X zeolit kristalleri (Malvern partikül boyutu analiz cihazı ile yaklaşık 3 µm) düzenli ve yüksek paketleme yoğunluklarına ulaşabildiler. Doğal zeolit kullanılarak hazırlanan membranlar genelde daha düzensiz bir dağılım gösterdiler.

Orginal projede planlanmamış olan polimerik matriks – zeolit kompozitlerin çok düzenli yapılarda hazırlanabileceği görüldü. Çalışmada kullanılan türden 2-3 µm boyutundaki veya elde edilecek mikron altı zeolit partikülleri ile seramik kompozitlerin oluşturulması için ön bir çalışma yürütülmüş oldu.

Titan Membranlar

Hazırlanan titan sollarının jelleşme davranışları ve kararlılıkları ile ilgili yapılan gözlemler Tablo 8, 9, 10 da TC, TH, ve TW serileri için verilmiştir. En son gözlem solların hazırlanmasından 11 ay sonra yapılmıştır. Bütün sollar bu zaman dilimi içerisinde laboratuvar ortamında saklanmıştır. Solların hazırlanmasında kullanılan titanyum izopropoksitin Titana dönüşümü aşağıdaki reaksiyonla gösterilebilir.



Bu reaksiyona göre gereken teorik su miktarı TC serisinde 2 değerinde sabit tutulan H₂O / Ti oranı ile sağlanabilir. TC serisinde TiO₂ ağırlık yüzdesi 1,25 ile 12,84 aralığında, kullanılan propanol miktarıda 63-31 ml aralığında değişmiştir. TC1-TC8 sollarının 4 güne kadar kararlı kaldıkları gözlemlendi. TC4 -TC8 sollarının bu sürenin üstündeki zamanlarda berrak jeller oluşturduğu ve 11 ayda da berrak kaldıkları gözlemlendi. TC1 ve TC3 solları 11 ayın sonunda halal berrak-kararlı sollar halindeydi. En yüksek TiO₂ içeriğine sahip (yaklaşık 10-13 ağırlık yüzdesi)

TC9 ve TC10 sollarının hazırlandıkları anda bir miktar çökelti içerdikleri gözlemlendi. Bu sollar, yaklaşık 1 ay sol-çökelti karışımı olarak kaldıktan sonra 11 ayda berrak olmayan çökeltiler içeren jeller oluşturdular. Hidroliz-yoğunlaşma reaksiyonları ile oluşan polimerik yapıların bu yüksek titan ağırlık yüzdesine sahip ortamlarda oluşum hızlarının artması ve

bölgesel yüksek konsantrasyonlar sonucu sollar yerine jelatinimsi çökelti oluşturdıkları sonucuna varıldı. Bu türden kararsız solların membran hazırlanmasında çok uygun olmayacağı açıktır.

Sollardaki su içeriğinin değiştirildiği TW serisinde kararlı berrak solların oluşumu TW1-TW4 örneklerinde (H_2O/Ti oranının 2,5 ve düşük olduğu) gözlemlendi. TW5-TW10 örnekleri bulanık sollar veya önemli miktarda çökeltiler içeren sollar-jeller elde edildi. H_2O/Ti oranının 3 ün üzerinde olması hidroliz reaksiyonlarının hızlarının artmasını ve kontrolünün zorlaştığını göstermektedir. Bunun sonucu nanometre boyutlarında polimerik yapıların yerini daha büyük boyutta çökelti parçacıklarının aldığını göstermektedir. Bu türden sollarla hazırlanacak membranların kuruma ve kalsinasyon sonrası daha büyük ve geniş bir alana yayılan gözenek boyut dağılımlarına sahip olması beklenmektedir.

TH serisinde iki sol dışında (TH9 ve TH10) diğerleri berrak sollar oluşturdu. Bu sollar sadece TH5 dışında 11 ayda berrak jeller oldular. Etanolün sol hazırlama için kullanıldığı durumlarda kararlı solların hazırlanması, alkolümn içerdiği su nedeni ile daha zordu. Kuruma kontrolü amacı ile kimyasal katkılar (DCCA) olarak solları oksalit asit ve polivinilalkol (PVA) eklenmesi bazen berrak sol ve jellerin hazırlanmasını mümkün kıldıysada, çoğunlukla çökelti oluşumuna yol açtı. DCCA' ların jel oluşumu, sol kararlılığı, membran kuruması ve gözenek yapısına etkileri önümüzdeki dönemki araştırma konularında biri olacaktır.

Hazırlanan sol ve jellerin ısı işlemlerle ağırlık kayıplarının incelenmesi oda sıcaklığında başlangıç ağırlığının yüzde 80'ini , 40 °C da ısıtmayla da yaklaşık yüzde 90' nını kaybettiğini göstermektedir. Bu sol hazırlama için kullanılan alkolün ortamdaki 30-40 °C' de uzaklaştığını göstermektedir. Oluşan jellerden 100°C civarında kalan su uzaklaşmakta e 120°Cnin üzerindeki çok az ağırlık kaybıda organiklerin yanması sonucu oluşmaktadır. Jel parçacıkları 400°C'deki ısı işlem sonucu hala siyah-kahverengi renkte olabilmekte fakat 700°C'de beyaz olmaktadır. Titan jellerinin sinterlenme davranışları ile ilgili bir diğer çalışma (16) 400-700°C aralığında malzemenin yoğunlaştığını ve gözenek yapılarının kapanabileceğini göstermektedir. Isıl işlem sırasında gözenek yapısındaki değişimler membran tasarımı açısından bir diğer olanak sunmaktadır. Önümüzdeki dönemlerde İYTE'de yürütülecek inorganik membran çalışmalarının konusu olacaktır.

Tablo 8 . Değişik ağırlık yüzdelerindeki TiO₂ sollarının jelleşme davranışları .

Örnek	<1 dak.	1 dak	5 dak	15 dak	1 gün	4 gün	14 gün	1 ay	11 ay
TC1	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol
TC2	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol
TC3	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol
TC4	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Jel
TC5	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Jel
TC6	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Gel	C. Jel	C. Jel	C. Jel
TC7	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Jel	C. Jel	C. Jel
TC8	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Jel	C. Jel	C. Jel
TC9	P. Sol	P. Sol	P. Sol	P. Sol	P. Sol	P. Sol	P. Sol	P. Sol	P. Jel
TC10	P. Sol	P. Sol	P. Sol	P. Sol	P. Sol	P. Sol	P. Sol	P. Sol	P. Jel

B: Bulanık ; C: Berrak ; P; Çökelti

Tablo 9 . Değişik H₂O/Ti mol oranlarındaTiO₂ sollarının jelleşme davranışları .

Örnek	<1 dak.	1 dak	5 dak	15 dak	1 gün	4 gün	14 gün	1 ay	11 ay
TW1	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol
TW2	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol
TW3	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol
TW4	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Jel	C. Jel	C. Jel	C. Jel	C. Jel
TW5	B. Sol	B. Sol	B. Sol	B. Jel	B. Jel	B. Jel	B. Jel	B. Jel	B. Jel
TW6	B. Sol	B. Sol	B. Jel	B. Jel	B. Jel	B. Jel	B. Jel	B. Jel	B. Jel
TW7	P. Sol	P. Sol	P. Jel	P. Jel	P. Jel	P. Jel	P. Jel	P. Jel	P. Jel
TW8	P. Sol	P. Sol	P. Jel	P. Jel	P. Jel	P. Jel	P. Jel	P. Jel	P. Jel
TW9	P. Sol	P. Sol	P. Jel	P. Jel	P. Jel	P. Jel	P. Jel	P. Jel	P. Jel
TW10	P. Sol	P. Sol	P. Jel	P. Jel	P. Jel	P. Jel	P. Jel	P. Jel	P. Jel

B: Bulanık ; C: Berrak ; P; Çökelti

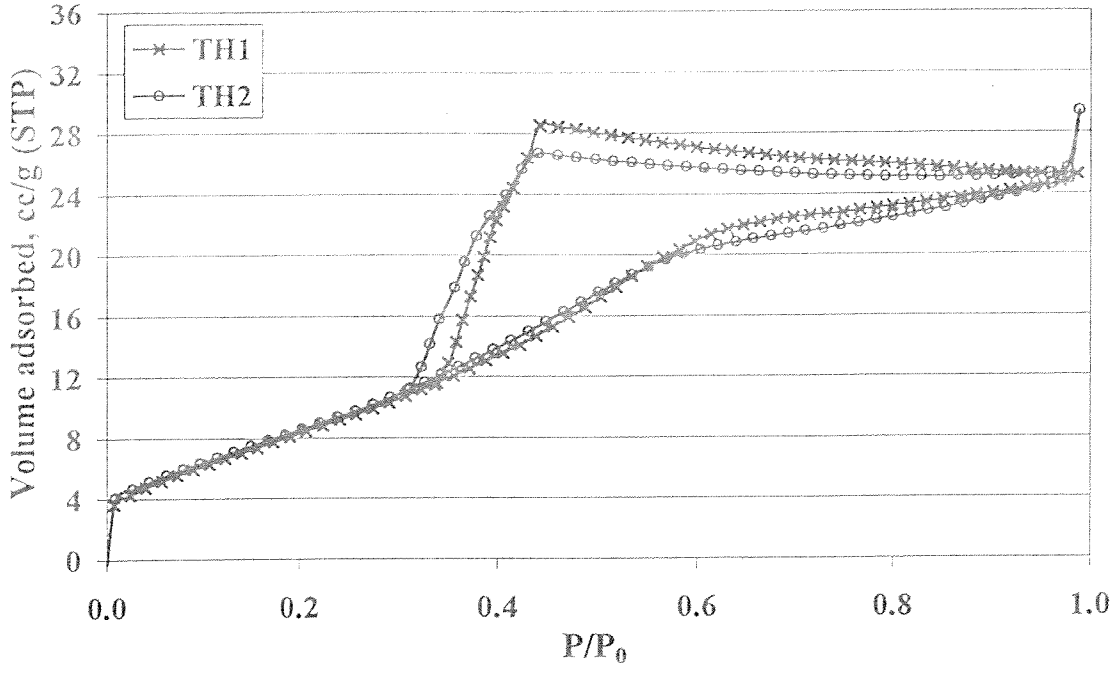
Tablo 10 . Değişik H⁺/Ti mol oranlarındaTiO₂ sollarının jelleşme davranışları .

Örnek	<1 dak.	1 dak	5 dak	15 dak	1 gün	4 gün	14 gün	1 ay	11 ay
TC1	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Jel
TC2	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Jel
TC3	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Jel
TC4	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Jel
TC5	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol
TC6	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Jel
TC7	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Jel
TC8	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Sol	C. Jel	C. Jel	C. Jel	C. Jel	C. Jel
TC9	B. Sol	B. Sol	B. Sol	B. Sol	B. Sol	B. Sol	B. Sol	B. Sol	B. Jel
TC10	P. Sol	P. Sol	P. Sol	P. Sol	P. Sol	P. Sol	P. Sol	P. Sol	P. Sol

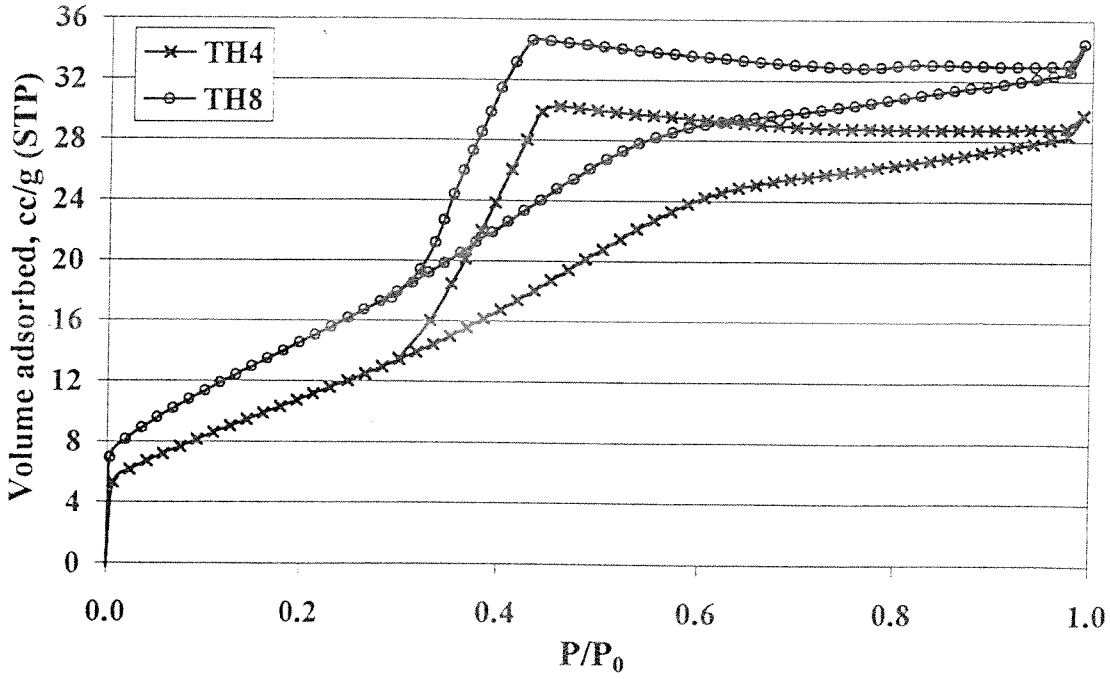
B: Bulanık ; C: Berrak ; P; Çökelti

Tablo 11. Nitrojen Adzorbsiyon/Dezorbsiyon analizi ile saptanan yüzey alanı ve gözenek boyutları .

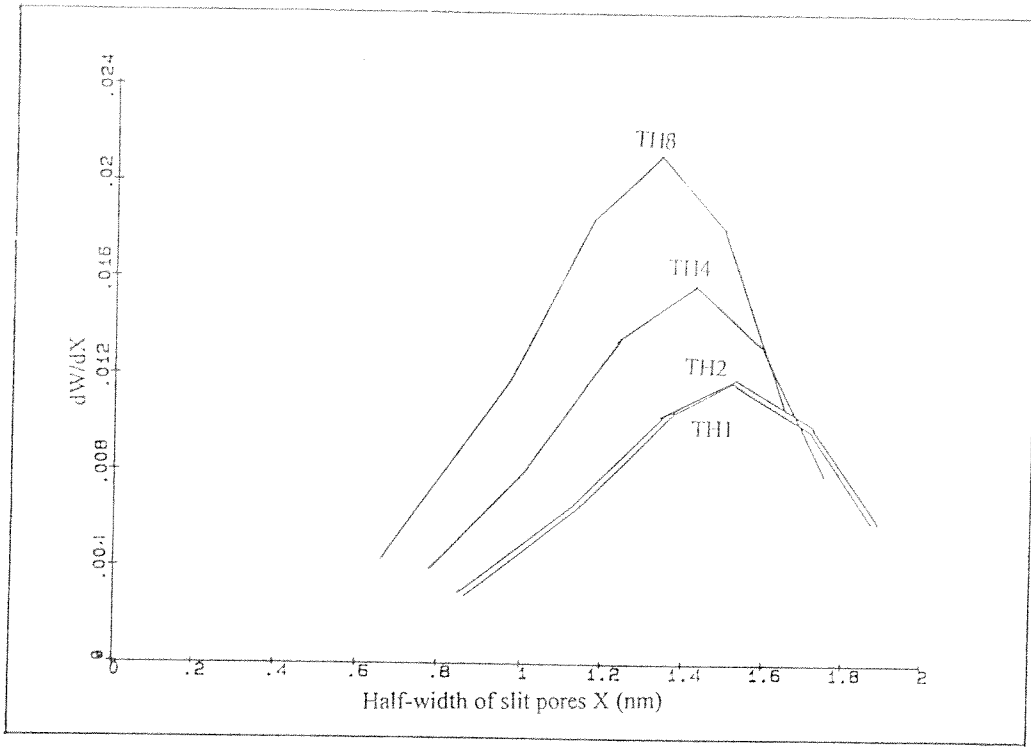
Örnek	BET Yüzey alanı (m ² /g)	Langmiur Yüzey alanı (m ² /g)	Toplam Gözenek Hacmi	D-R-A Yüzey alanı (m ² /g)	Yarık gözeneklerin Ortalama yarı eni D-R-A(nm)
TC1	13,638	17,964	0,05483	-	-
TC2	19,680	28,522	0,08694	-	-
TC5	17,873	25,344	0,08454	17,099	1,248
TC6	31,014	44,099	0,1065	29,179	1,280
TH1	33,876	48,967	0,1444	28,115	1,415
TH2	34,417	49,775	0,1441	29,526	1,408
TH4	42,649	61,666	0,138	36,87	1,3
TH8	56,681	80,942	0,1568	48,015	1,213
TW3	18,798	26,985	0,01774	-	-
TW4	13,923	19,302	0,1525	17,470	0,876
TWE1	10,63	14,994	0,00235	-	-
TWE2	35,739	49,74	0,0886	36,960	1,190
TWE3	40,69	57,45	0,07471	50,486	1,117



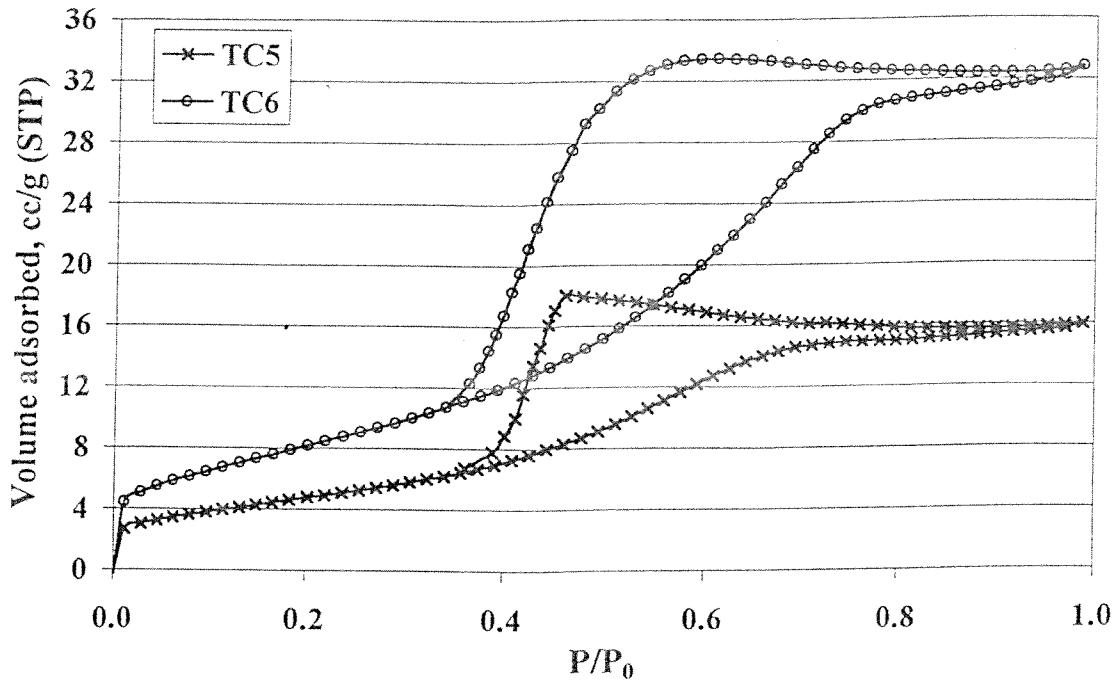
Şekil 12. TH1 ve TH2'nin N₂ adsorbsiyon-dezorbziyon izotermi.



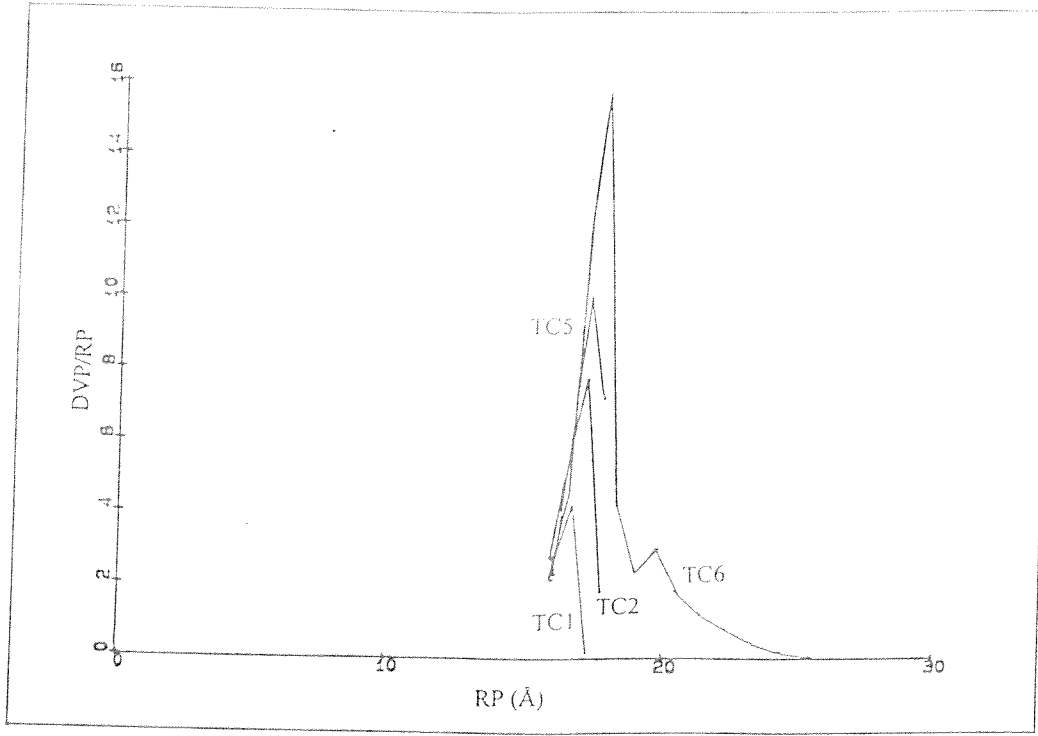
Şekil 13. TH4 ve TH8'in N₂ adsorbsiyon-dezorbziyon izotermi.



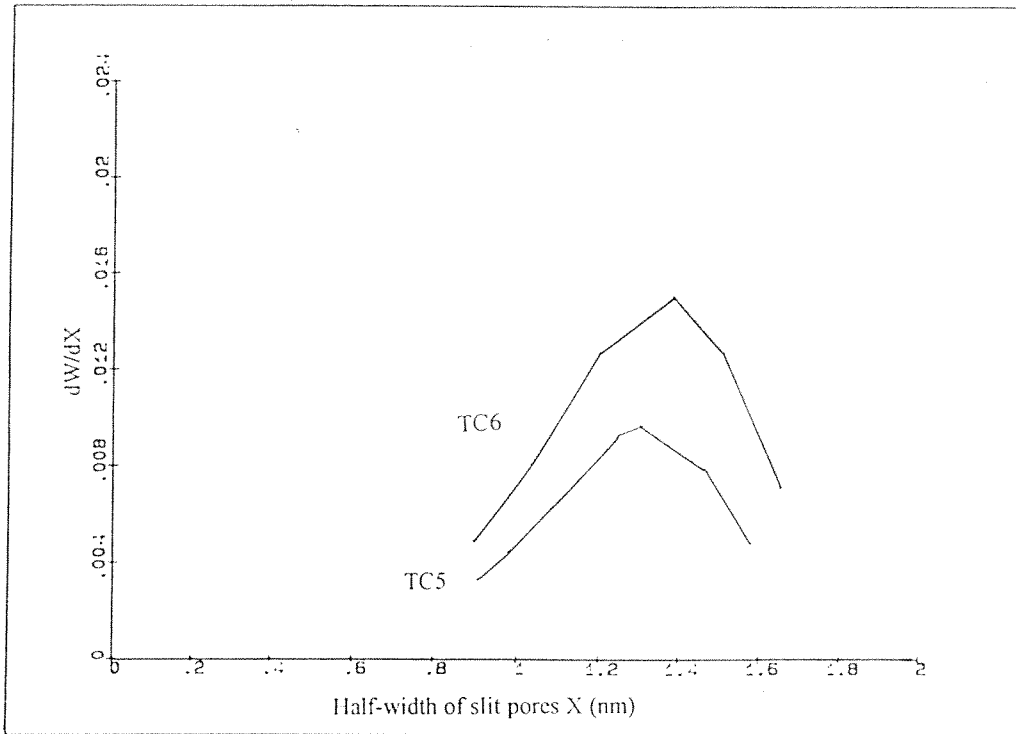
Şekil 14. TH1, TH2, TH4 ve TH8 örneklerinin D-R gözenek dağılımları .



Şekil 15. TC5 ve TC6'nin N₂ adsorbsiyon-dezorbziyon izotermeleri.



Şekil 16. TC1 ,TC2,TC5 ve TC6'nın N₂ örneklerinin gözenek boyut dağılımları.



Şekil 17. TC5 ve TC6 örneklerinin D-R gözenek dağılımları.

Hazırlanan ve 400 °C' de ısıtılardan geçirilen seçilmiş Titan jelleri ile yürütölen N₂ adzorsiyon-dezorsiyon gözenek boyut dağılımı karakterizasyonları (Omnisorp-Coulter) Tablo 11 ve Şekiller 12-17'de verilmiştir. Bu malzemelerin adzorsiyon izotermeleri mikrogözenekli TipI izotermelere benzememektedir. Bu izotermeler, mezo ve makro gözenekli malzemelerde yaygınca görölen Tip IV izotermelerine benzemektedir. Gözenek boyut dağılımları Dubinin-Radushkevich metodunun 0,0-0,1 P/P₀ aralığında adzorsiyon verileri (Şekil 14 ve 17) ve dezorsiyon izotermeleri ve Kelvin denklemi kullanılarak bulunmuştur (Şekil 16).

Adzorsiyon-Dezorsiyon verileri adzorplanan nitrojenin 8-35 cc/gr. Aralığında olduğunu ve dezorsiyonun genelde 0,-0,6 P/P₀ aralığında ve birçok örnekte 0,4-0,5 P/P₀ aralığında olduğunu gösterdi. Nanometre boyutundaki TiO₂ sol parçacıklarının paketlenmesiyle oluşan bu malzemelerin izotermelerinin karşılaştırılması gözenek yapıları-boyutları hakkında önemli bilgiler verebilir. Dezorsiyon eğrilerinin göreceli olarak dik olması bu malzemelerin birbirine bağlanmış gözeneklerin benzer boyutları olduğunu işaret eder.

Gözeneklerin duvarlarında adzorplanan N₂ filmlerinin 0,3, 0,4, 0,5 ve 0,6 P/P₀ seviyelerinde ki kalınlıkların sırasıyla 5,62, 6,16, 6,76 ve 7,48 Å olarak bulunabilir. Dezorbe olan gözeneklerdeki esas yarıçapları aynı P/P₀ değerlerinde 7,92, 10,4, 13,75, 18,66 Å olarak dezorsiyon eğrisi, Kelvin ve Halzey denklemleri kullanılarak bulunabilir. Bu değerler toplandığında 13,54, 16,56, 20,51 ve 26,14 Å gözenek yarıçapları bulunur. Örneklerin çoğunda gözenek yarıçapları 16-21 Å olarak bulundu. Bu malzemeler anlaşıldığı kadarı ile mikrogözenek- mezogözenek gözenek boyutu sınırına yakın gözenek yapısındadır.

Toplam gözenek hacimleri yüzey alanları ile birlikte Tablo 11 'da verilmiştir. Toplam gözenek hacimleri 0,0-0,16 cc/gr aralığındadır. Titan'ın anates (ρ=3,84 gr/cc) ve rutil (ρ=4,26 gr/cc) gibi iki değişik fazı vardır. Yukarıdaki toplam gözenek hacimleri ve düşük sıcaklık fazı anatas alındığında bu malzemelerin 0 ile 37 aralığında gözenek fazı içerdiği anlaşılmaktadır. TH serisi malzemelerin % 35 gözenek fazı içerdiği ve gözenek boyutunun az da olsa TH1 den TH8'e doğru azaldığı gözlemlendi.

TC serisi gözenek boyut dağılımı incelendiğinde (Şekil 11) gözenek boyutunun TiO₂ yüzdesindeki artışla yüzde ağırlığının 1,25 ten 5,22 ye büyüdüğü ve dağılımının genişlediği gözlemlendi. Yüzey alanları bunun tersie TC1 en TC6 ya doğru gidildiğinde artış eğilimindeydi. Bu yüzey alanı artışı düşük TiO₂ içeriğindeki sollarından oluşan malzemelerle kapalı gözeneklerin veya gözeneksiz yoğun bölgenin olabileceğini göstermektedir.

Alümina ve Silika Membranlar

Nitrik asit konsantrasyonu en düşük olan sol (AlH0) peptize edilemedi, fakat diğer AlH sollarının tamamı peptize oldu ve mavimtrak renkte kararlı solları. En düşük su/alkoksit oranı olan Al5 and Al6 ise peptize olmasına rağmen bulanık sollar oluşturular.

Çöken alümina kekinin peptize olması parçacıkların yüzeylerinin H^+ iyonu ile yüklenmesiyle sol parçacıklarının kararlı olmasını sağlar. Bu sollarında kalan büyük parçalar kristalitlerin oluşturduğu topaklar olarak kararlı kaldı.

Yüksek sıcaklık yaşlanma işlemi, boehmite oluşumu ile beraber çözülme-tekrar çökme işlemlerini içerir. Bu topakların çok az miktarı yapılarını koruyarak , hafif bulanık sollar oluşmasına sebep olur.

Tablo 12. Alümina Solların Görünüşleri.

Kod	H^+/Al^{3+}	H ₂ O/Alkoksit	Görünüş
AlH0	0.1	200	Peptize olmamış
AlH1	0.2	200	Berrak sol
AlH2	0.3	200	Berrak sol
AlH3	0.4	200	Berrak sol
AlH4	0.5	200	Berrak sol
AlH5	0.6	200	Bulanık
Al1	0.2	200	Berrak sol
Al2	0.2	180	Berrak sol
Al3	0.2	160	Berrak sol
Al4	0.2	140	Berrak sol
Al5	0.2	120	Bulanık
Al6	0.2	100	Bulanık

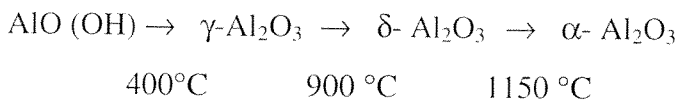
Bütün alümina solları oda sıcaklığında iki yıldan beri kararlıdır. Silika jelleride kararlı olmalarına rağmen yazın jelleştiriler, bundan dolayı tekrar hazırlanıp buzdolabında saklandılar. Silika ağırlık yüzdesi 10-17 arasında olan sollar yüksek miktarda etanolla seyreltilmediği takdirde buzdolabında bile jelleştiriler.

Bütün sol örnekleri polimerik petri-kapları içinde, oda sıcaklığında bir gün süreyle açık havada kurutuldu. Açık havada kuruyan Alümina desteksiz-membranlar yekpare ince filmler şeklinde oluşurken, silika desteksiz-membranları ince, küçük cam parçaları şeklindeydi. Daha sonra bu alümina membranlara 600 °C , silikalara da 400 °C de 3 saat ısıtıl işlem yapıldı.

Alümina solundaki boehmite parçacıklarının boyut ve yapısı, solun pH'ına bağlıdır. 3-5 pH aralığında değişik boyutlarda , yuvarlak, granül, düz ve lifli yapılar olduğu literatürde belirtilmiştir (25,76). Lifli parçacıkların pH 4,88 de boyutsal oranının (L/D) 50 olduğu literatürde geçmektedir (25). Başka bir çalışmada 25nm büyüklüğünde ki plakaların varlığı saptanmıştır(76).

10 nm büyüklüğündeki küresel parçaların varlığı pH 4.24 de rapor edilmiştir (25). Solüsyondaki Al^{+3} iyonlarının hidrolizi kompleks olup pH' a bağlı olarak bir dizi yapı meydana gelir. 13,32 yapısı denen $Al_{13}O_4((OH)_{24})^{+7}$ varlığı bilinmektedir ve bu yapının pH 3,5-4,5 aralığında baskın olduğu literatürde belirtilmiştir (5). Bu çalışmada sol parçacıklarının çökmesiyle böyle bir yapı oluşabilir. Bu yapıların diğer polinükleer yapılara oranı solun hazırlanmasına- çözülmesine-çökmesine bağlıdır.

Desteksiz alümina membranlarının bazılarının termo analiz sonuçları Şekil 18 ve 19 da verilmiştir. Eğer Boehmite'ı 1150-1200 °C ye ısıtılırsa aşağıdaki faz değişimlerinin olduğu literatürde belirtilmiştir (99).

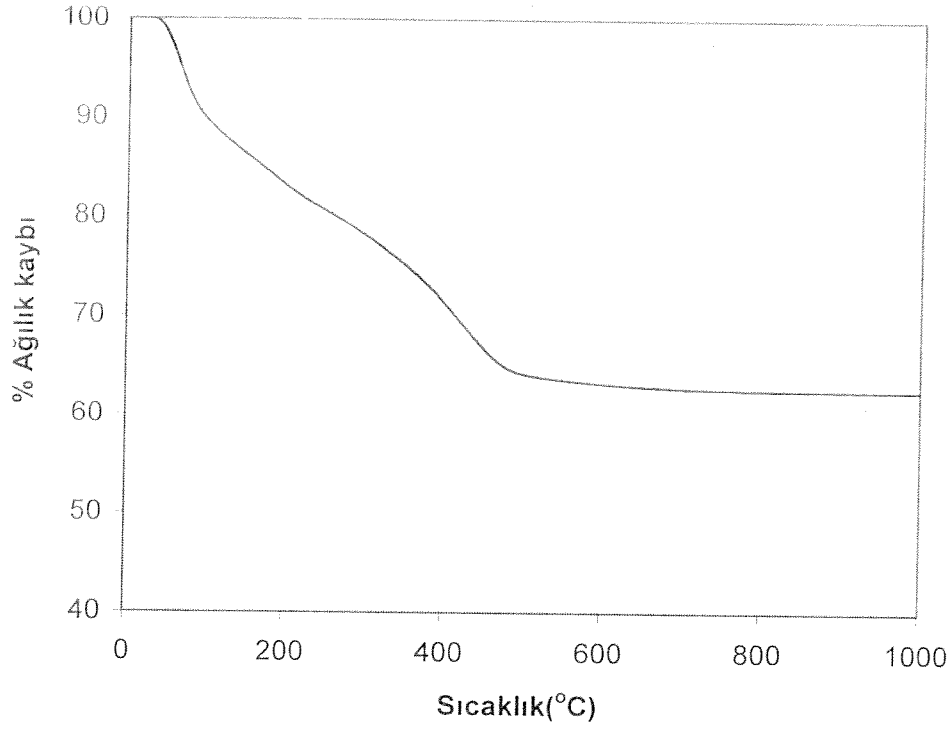


Yaklaşık bütün ağırlık kaybı 500-525 °C altında gerçekleşti ve ağırlık 1000 °C ye kadar sabit kaldı. Bu özellik bütün alümina örnekleri için aynıdır, ve bu özellikten dolayı desteksiz membranların kalsinasyon sıcaklığı 600 °C seçilmiştir. Isıtıl işleminden sonra bu membranlar $\gamma-Al_2O_3$ dir.

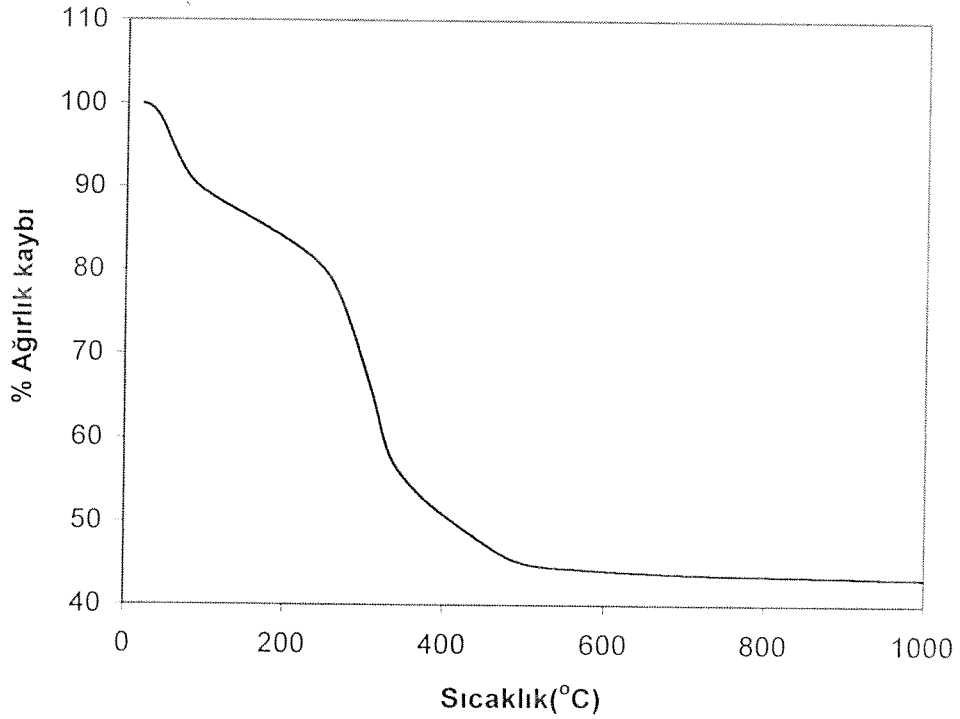
Açık havada kurutulan desteksiz membranın başlangıç ağırlığının % 60-62 ve AlH1-AlH4 için % 62-43 'nın γ -Al₂O₃ ya dönüştüğü tespit edilmiştir. Özellikle AlH4 de dört değişik ağırlık aşamasının varlığı gözükmektedir.

Birinci aşamada (Oda Sıcaklığı → ~ 80°C) membranların gözeneklerinde bulunan fiziksel su ve alkol malzemeden uzaklaşır. Bütün alümina membranlar için bu aşamadaki ağırlık yüzde kaybı % 8-10. İkinci aşama (80 - 270 °C) alümina membranın içindeki ve/veya yüzeydeki kimyasal olarak adsorplanan bağlı su ve organiklerin uzaklaşmasındandır ve bu ağırlık kaybının % 10- 12 sine denk gelir. Membranlarda varolan NO⁻³ gruplarının atılmasının yaklaşık 340-380 °C aralığında olduğu düşünüldü. Üçüncü aşamada AlH4 örneğindeki ağırlık kaybı miktarının maksimum olduğu Şekil 19 da görülmektedir. Boehmite'ın γ -Al₂O₃ dönüşümü son aşamada (380-500°C) olup, ağırlık kaybı yaklaşık % 7-16 dır.

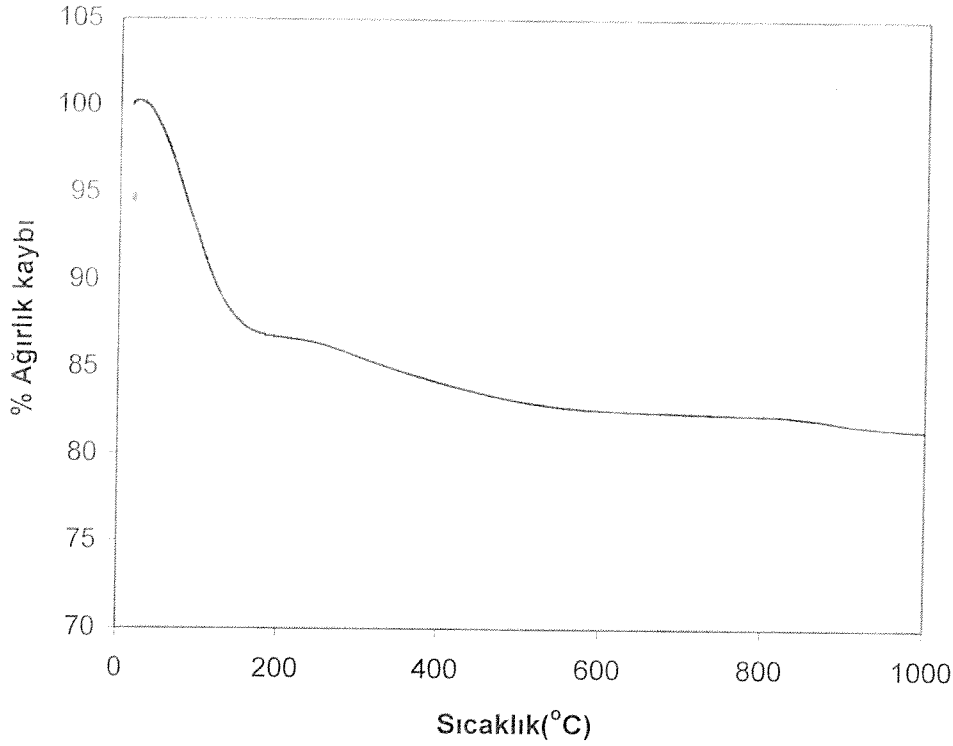
Desteksiz silika membran örneği Şekil 20 de gösterilmiştir. Örneklerin 1000°C deki ağırlık yüzdesi 76-82 aralığındadır. Bütün örneklerde ilk aşamada fiziksel suyun kaybı 120°C 12-18 % aralığında olmuştur. SiE, SiA ve SiL membranların ağırlık kaybı sırası ile % 13, % 16 ve %18 dir. Bu üç örneğin 120-250°C aralığındaki ağırlık kaybı, tek nokta gözenek hacimleriyle ; 0.1717 cm³/g, 0.2 cm³/g ve 0.253 cm³/g uyumluluk göstermektedir. Son aşamada yaklaşık 1000°C ye kadar azalan ağırlık kaybı gözlenmiştir. Bu da toplam ağırlık kaybının %4-6 sını oluşturur ve bu aşamada kimyasal adsorblanmış su ve arta kalan organikler uzaklaşmıştır.



Şekil 18. AlH1/AlI termogravimetrik (TGA) analiz eğrisi.



Şekil 19. AlH4 termogravimetrik (TGA) analiz eğrisi.



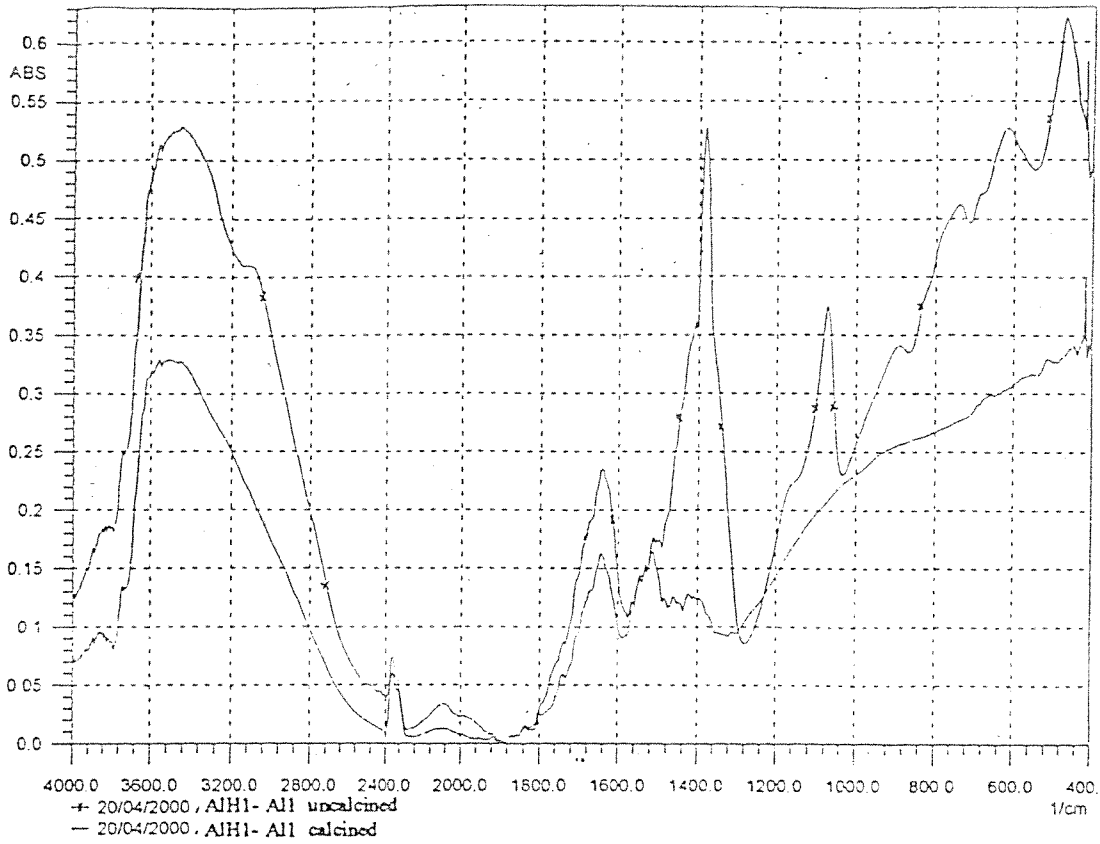
Şekil 20. SiE (SiH₃) termogravimetrik (TGA) analiz eğrisi.

Kalsinlenmiş ve kalsinlenmemiş AlH₁ (AlI) desteksiz membranın FT IR spektrumu Şekil 21'dir. Kalsinlenmemiş örneklerde 1380 cm⁻¹ çakışmış izopropil alkol (OH) ve NH₃⁺ pikleri görülmektedir. Kalsinlenmiş örneklerde ise bu pikler görülmemektedir. Kalsinlenmemiş örneklerde görülen 1070, 740, 600, 475 cm⁻¹ de pikleri Al-OH (boehmite) in göstergesidir (23). Kalsine edilmiş örneklerde 1000-400 cm⁻¹ bölgesi Al-O bağının göstergesi olarak tanımlanabilir.

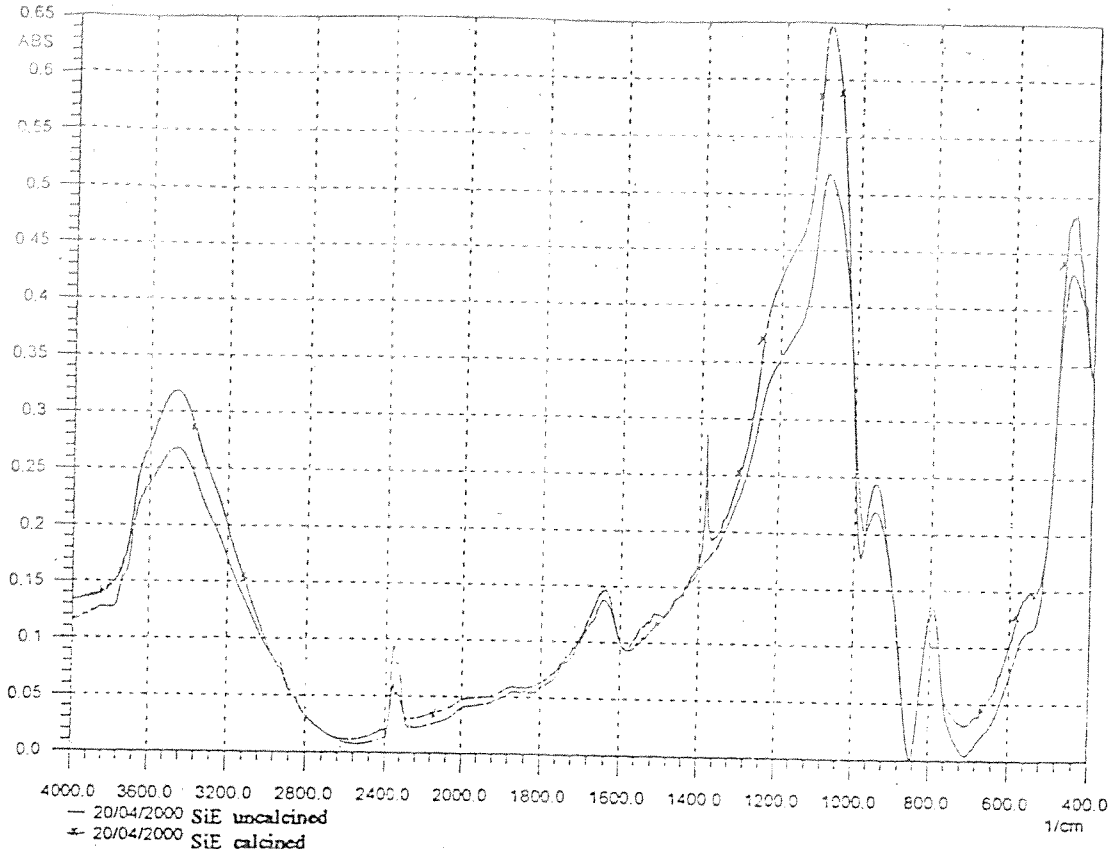
Kalsinlenmiş ve kalsinlenmemiş Alümina örneklerinin FT IR spektrumlarında 1650 cm⁻¹ ve 3500 cm⁻¹ de su pikleri görülmektedir. Buda örneklerin desikatörde bekletilmemesinden dolayı su adsorblamış olmasının bir sonucudur (23). 2325 cm⁻¹ de görülen pikler ise CO₂ pikleridir (29).

Kalsine edilmiş ve kalsinlenmemiş silikanın FT IR spektrumları Şekil 22 de verilmiştir. 3450 cm⁻¹ deki bant streç ve deforme biçimindeki hidroksil gruplarını ve moleküler suyu ifade eder (29). Ayrıca 1650 cm⁻¹ de başka bir su piki kalsine edilmiş ve kalsinlenmemiş örneklerde görülmektedir (23,29).

1050 cm^{-1} deki pik enine Si-O-Si asimetrik gerilim modundadır. 800 cm^{-1} piki simetrik Si-O-Si gerilim pikidir (29). Silika örnekleri için iyi bilinen pik ise 460 cm^{-1} deki titreşimsel moddaki tetrahedral SiO_4 dir(7,105). Kalsine edilmemiş silika desteksiz membranları 380 cm^{-1} de çakışmış NH^{+3} ve alkol bandını göstermektedir.



Şekil 21. Desteksiz kalsine edilmiş ve edilmemiş AIH1/AII membranların FTIR spekturumu.

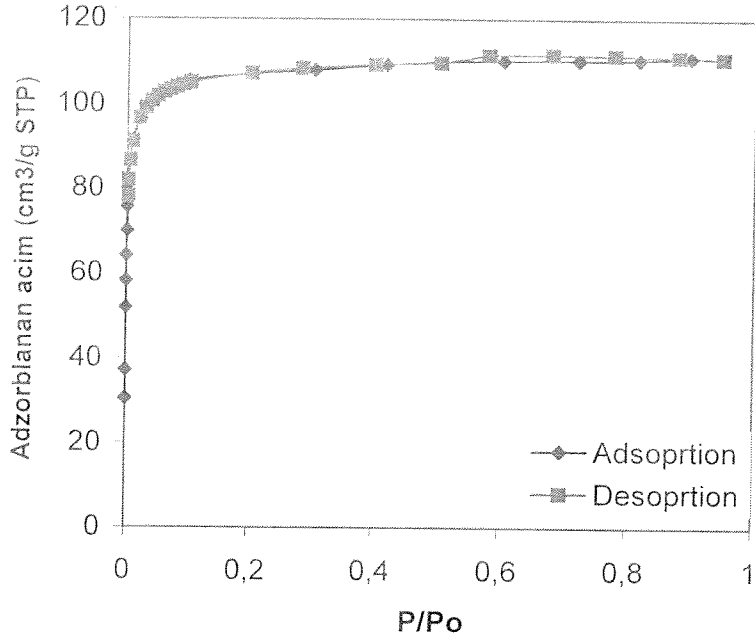


Şekil 22. Desteksiz kalsine edilmiş ve edilmemiş SiE (SiH₃) membranların FTIR spekturumu.

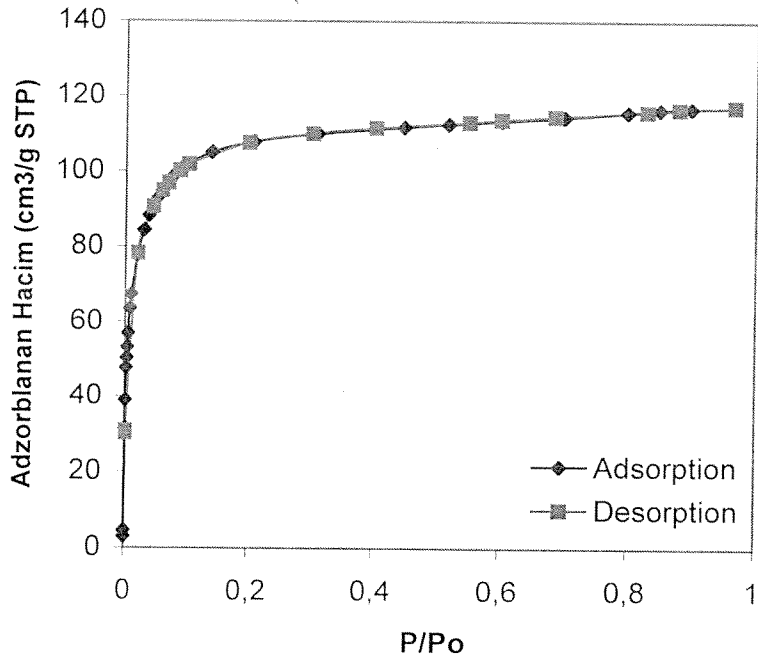
Alümina örnekleri için adzorpsiyon- dezorpsiyon izotermi Şekil 23- 33 de verilmiştir. Bütün izotermi mezo gözenekli ve makro gözenekli malzemelerde görülen Tip IV izotermidir . Histerisis luplarıda genel olarak değişik boyut ve şekillerde birbirine bağlı gözenek ağına sahip malzemelerde görülen H2 luplarına benzemektedir (102). SiA ve SiL N₂ adzorpsiyon- dezorpsiyon izotermi Şekil 34 - 38 da görülmektedir. Bütün silika izotermi mikrogözenekli malzemelerde görülen Tip I izotermidir.

Alümina izotermi kullanılarak, BJH dezorpsiyon eğrii elde edilmiştir. Bu eğrii Şekil 39 - 48 dedir ve eğrii y-ekseni kümülatif gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı (dV/dD) ve x-ekseni gözenek boyutunu göstermektedir. Benzer gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılım eğrii karşılaştırma amaçlı olarak mezogözenekli Titan malzemeler için de hesaplanmış ve Şekil 49 – 53 de verilmiştir. Bu malzemeler için ASAP 2010 kullanılarak yeniden saptanan dezorpsiyon izotermi kullanılarak bulunmuştur. Silika membranlar için gözenek boyut dağılımı eğrii ise adzorpsiyon değeri kullanılarak Horvath-Kawazoe metodu ile hesaplanmış ve Şekil 54- 58 da verilmiştir. Alümina membranlar için yüzey alanı, gözenek boyutu, gözenek hacmi, gözenek yüzdesi , tektabaka hacmi ve adzoplanan hacim bilgileri ayrıca Tablo 13, 14 ve 15' de verilmiştir. Silika membranlar için benzer bilgiler Tablo 16 ve 17 de verilmiştir.

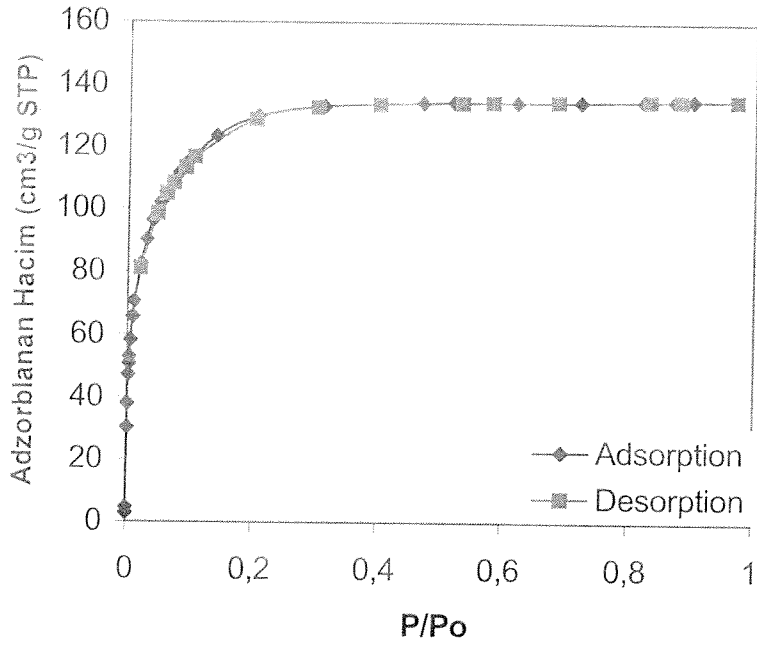
Alümina membranlar için adzorblanan toplam hacim aralığı 110-145 cm³/g STP aralığındadır. Bu membranların tek tabaka hacmi, V_m 43-61.4 cm³/g STP aralığındadır . Dezorbsiyon eğrii P/P_o≈0.5 de dik bir şekilde aşağıya doğru inmektedir ve adzorbsiyon – dezorbsiyon eğrii P/P_o≈ 0.4 den sonra çakışmıştır. AIH2 ve AIH3 eğriiinde ise bu eğilimden farklı olarak P/P_o değeri sırasıyla 0.55 ve 0.6 da iken dezorbsiyon başlamıştır. AIH3 membranın dezorbsiyon gözenek boyut dağılımı Şekil 41'de görüldüğü üzere geniş gözenek boyut dağılımı ve 45Å 'un üzerinde önemli gözenek miktarı göstermektedir. AIH3 örneğinin BET yüzey alanı AIH serisindeki yüzey alanlarının Şekil 59 da ki grafikte görüldüğü gibi en küçüğü olarak saptanmıştır. Al serisi ise su/alkoksit oranının 140 olduğı noktada BET yüzey alanı Şekil 60 da görüldüğü gibi en yüksek değeriine ulaşmıştır. Yüzey alanlarında ve gözenek boyut dağılımındaki bu farklar tane büyüklüğü, oligomerik türlerin konsantrasyonu ve şekil farklılıklarının bir sonucu olabilir. AIH3 solunun solüsyon kimyası ve pH'sı yüksek yüzdelerdeki polimerik türlerin oluşmasına uygun bir ortam sağlayabilir.



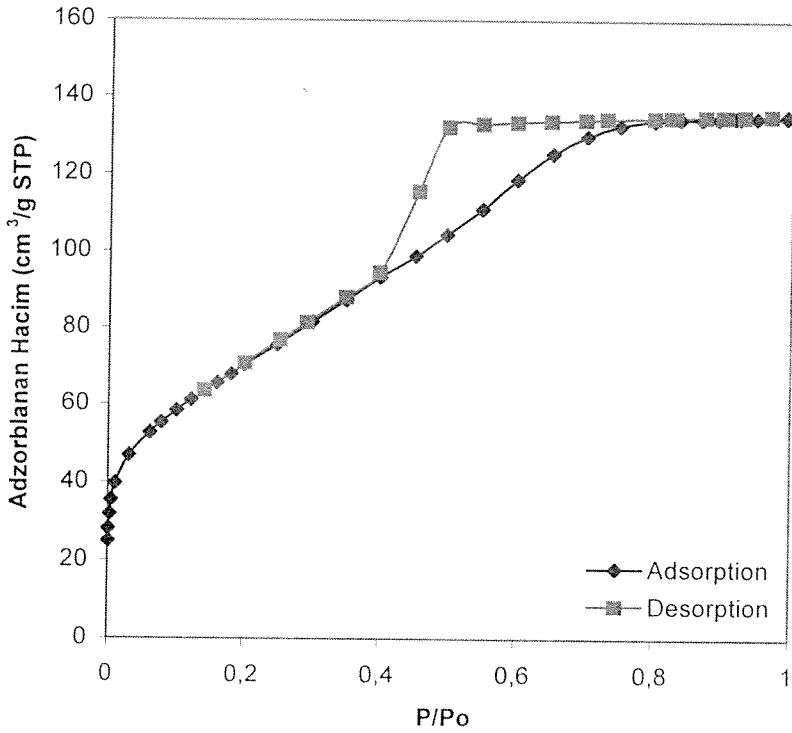
Şekil 23. AIH1 membranının nitrojen adzorbsiyon ve dezorbsiyon izotermi.



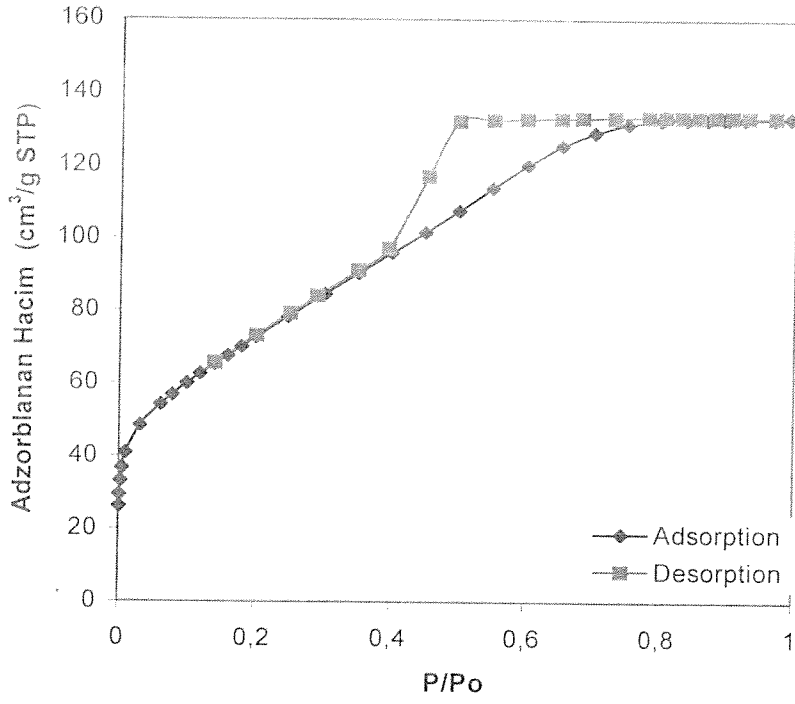
Şekil 24. AIH2 membranının nitrojen adzorbsiyon ve dezorbsiyon izotermi .



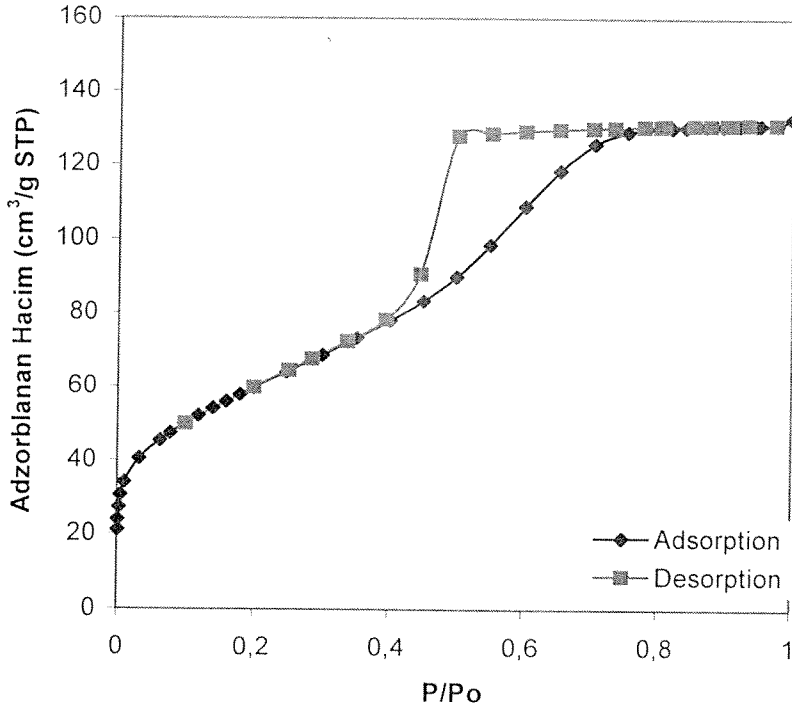
Şekil 25. AIH3 membranının nitrojen adzorbsiyon ve dezorbsiyon izoterminin.



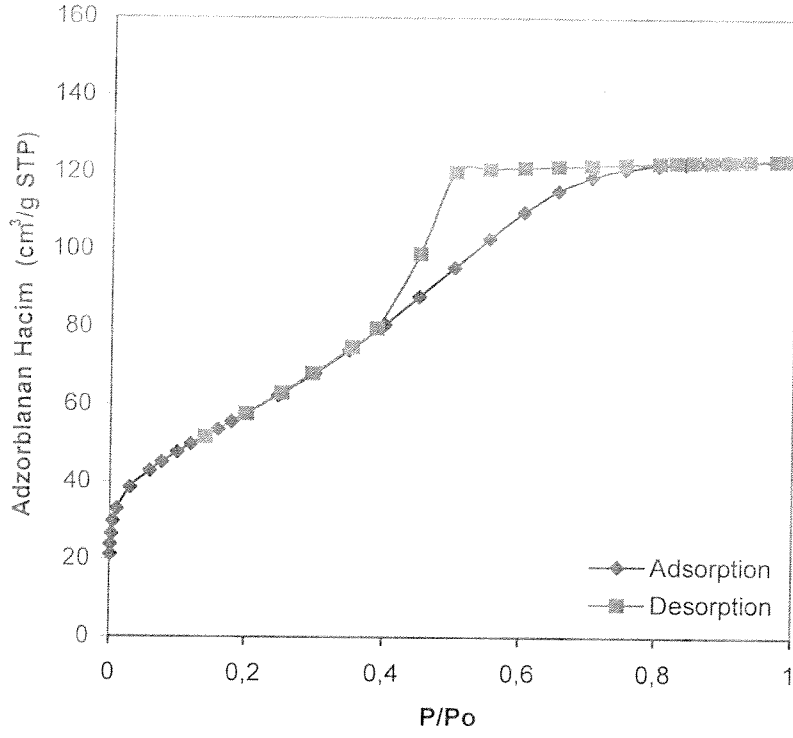
Şekil 26. AIH4 membranının nitrojen adzorbsiyon ve dezorbsiyon izoterminin.



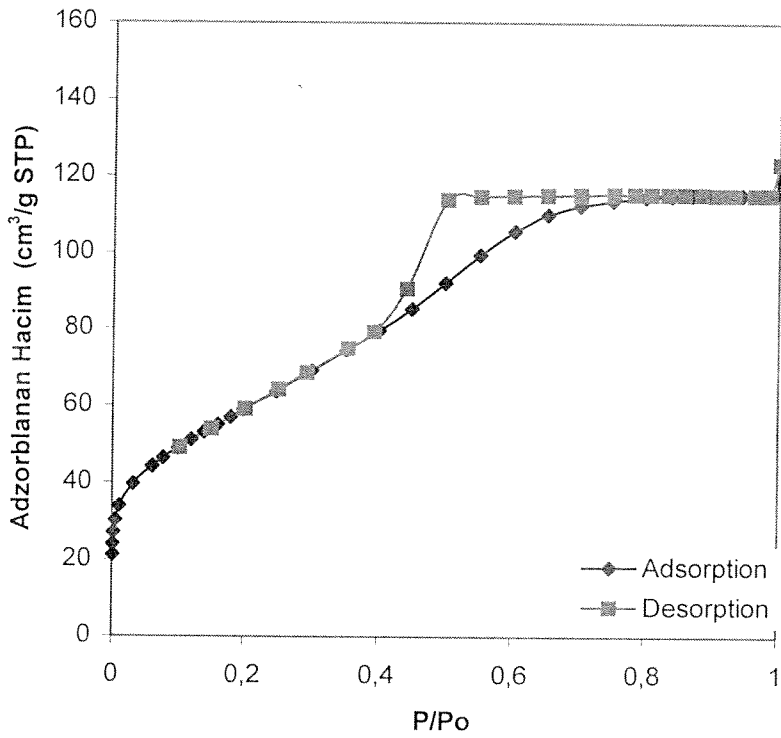
Şekil 27. AIH5 membranının nitrojen adzorbsiyon ve dezorbsiyon izotermi.



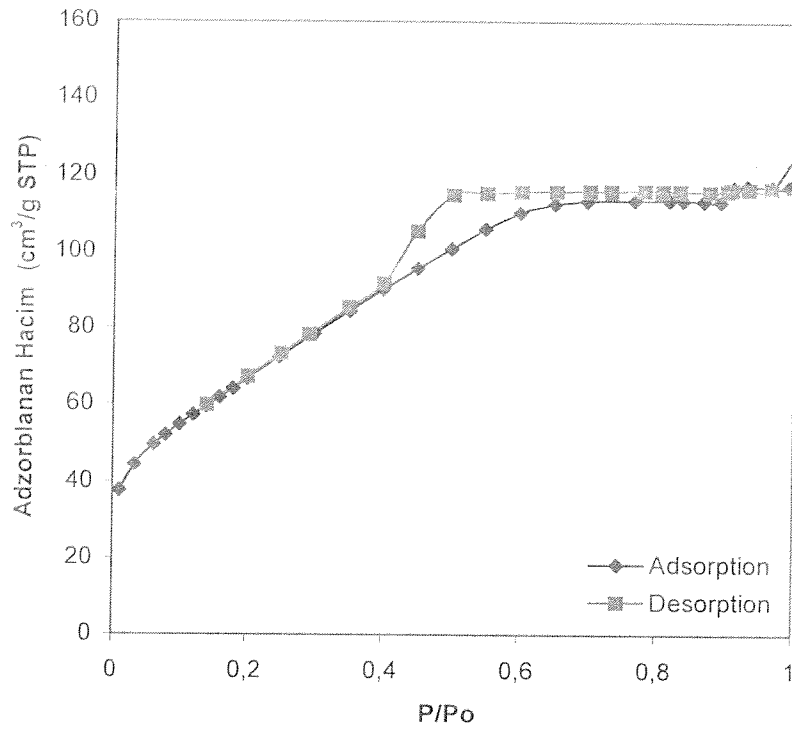
Şekil 28. AI1 membranının nitrojen adzorbsiyon ve dezorbsiyon izotermi.



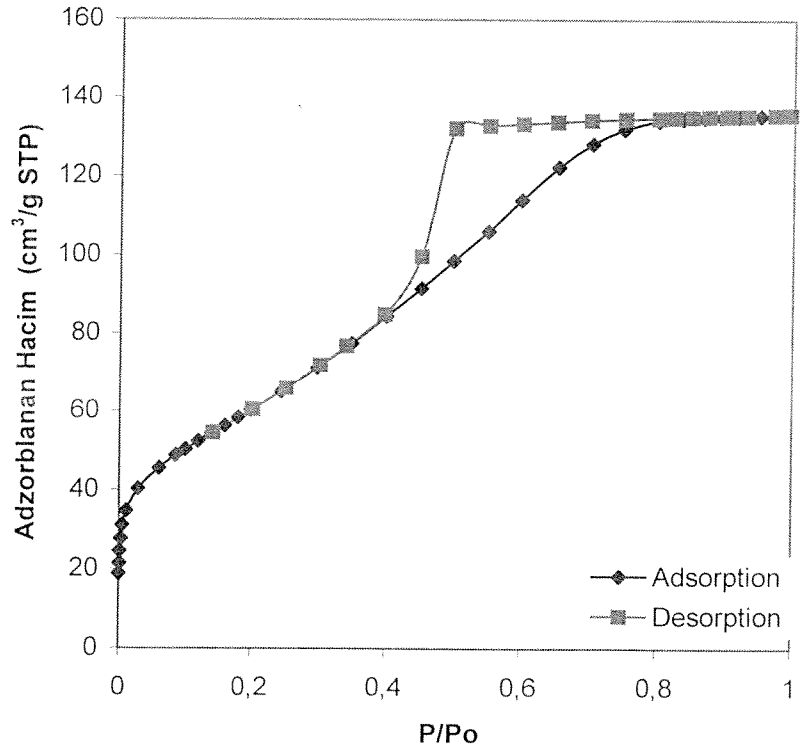
Şekil 29. Al2 membranının nitrojen adzorbisyon ve dezorbisyon izotermi.



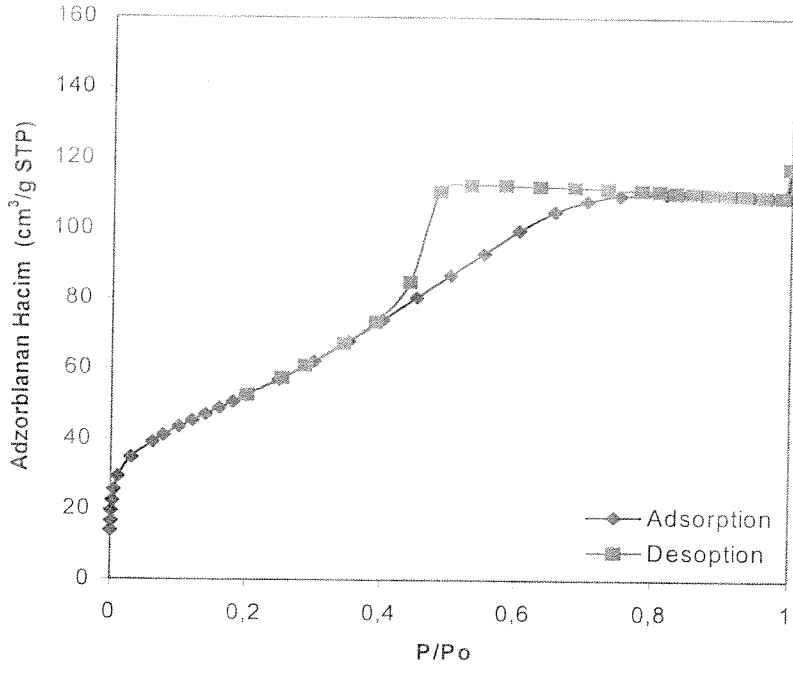
Şekil 30. Al3 membranının nitrojen adzorbisyon ve dezorbisyon izotermi.



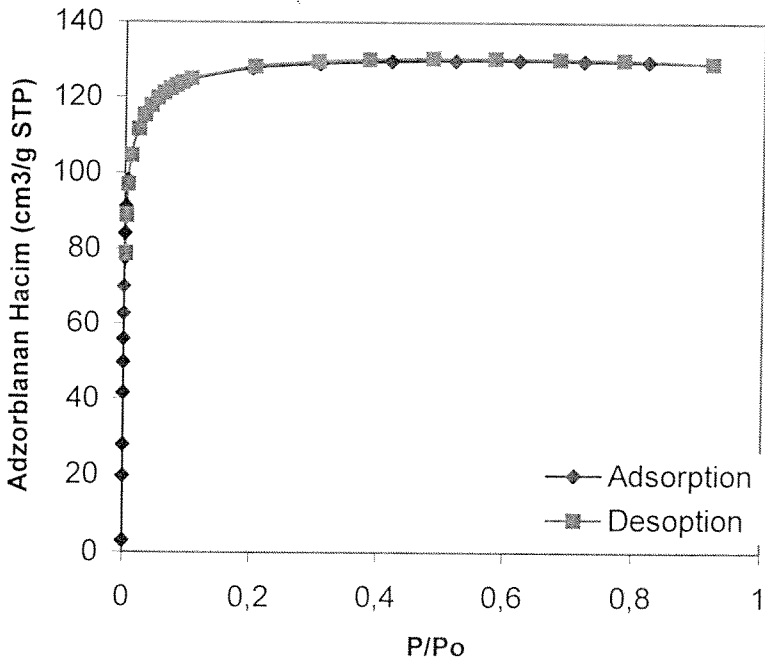
Şekil 31. Al4 membranının nitrojen adzorbsiyon ve dezorbsiyon izotermi.



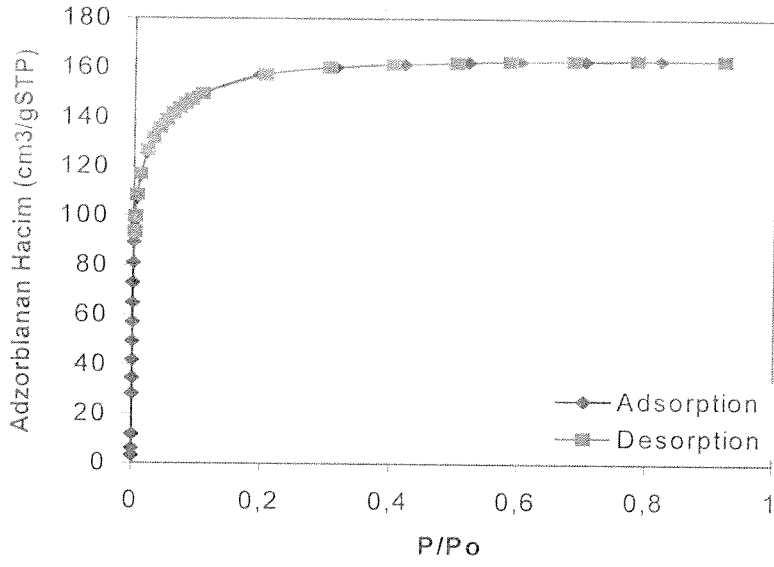
Şekil 32. Al5 membranının nitrojen adzorbsiyon ve dezorbsiyon izotermi.



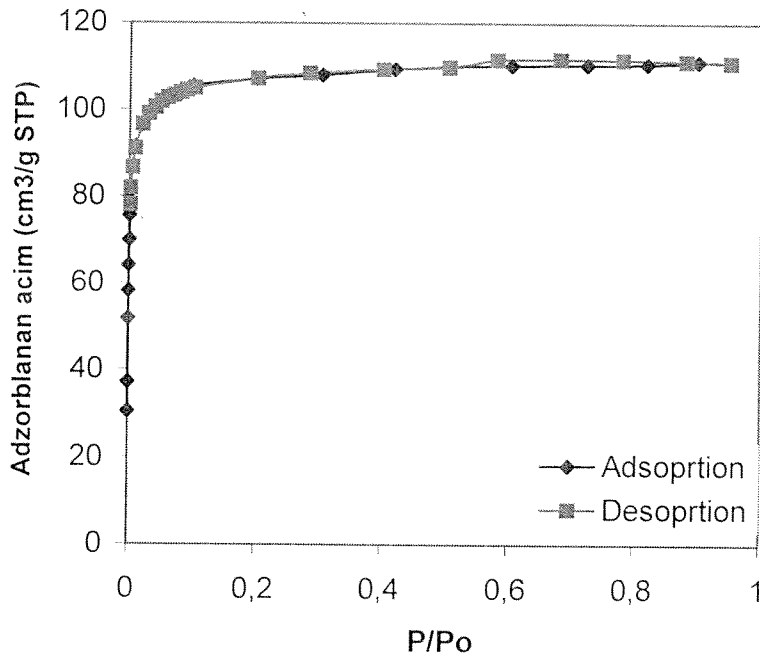
Şekil 33. Al6 membranının nitrojen adzorbsiyon ve dezorbsiyon izotermi.



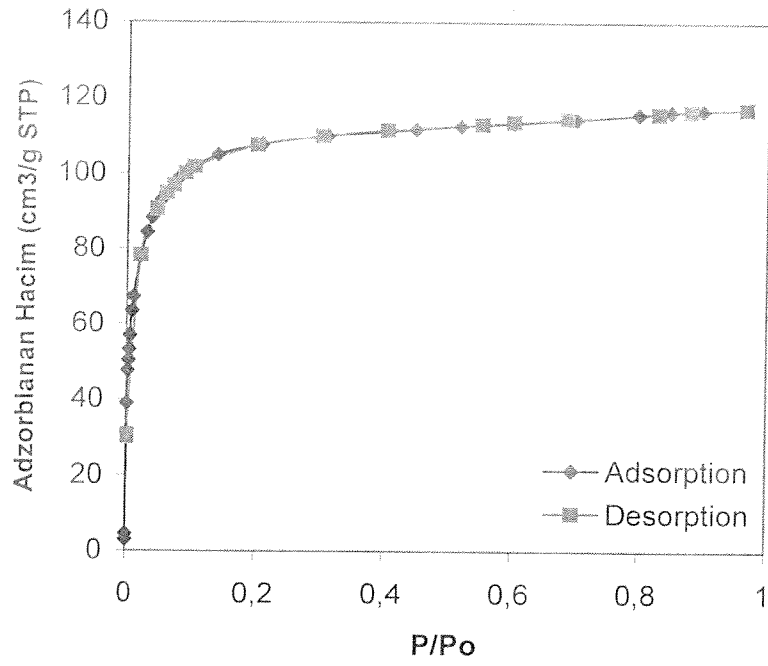
Şekil 34. SiA membranının nitrojen adzorbsiyon ve dezorbsiyon izotermi



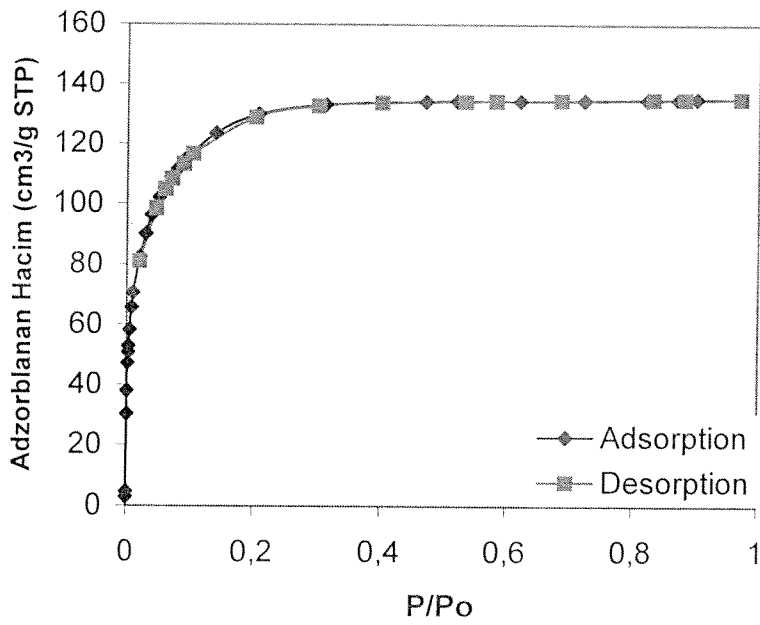
Şekil 35. SiL membranının nitrojen adzorbsiyon ve dezorbsiyon izotermi.



Şekil 36. SiE membranının nitrojen adzorbsiyon ve dezorbsiyon izotermi.



Şekil 37. SiA membranının argon adzorbsiyon ve dezorbsiyon izotermi SiA.



Şekil 38. SiL membranının argon adzorbsiyon ve dezorbsiyon izotermi.

Tablo 13. Alümina membranlarının yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı .

KOD	Tek nokta Yüzey Alanı (m ² /g)	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Langmiur Yüzey Alanı (m ² /g)	BET 'e göre Ortalama Gözenek Çapı	BJH Adzorbisyon Gözenek Çapı	BJH Dezorbisyon Gözenek Çapı
AIH1	209.0484	217.8937	304.0769	37.8879	36.8722	32.2811
AIH2	249.6222	258.5729	370.1898	38.2059	37.2071	33.0380
AIH3	179.8790	187.1635	267.7119	36.4571	39.6262	32.1885
AIH4	247.4525	257.6088	371.2479	32.4522	32.3900	31.9879
AIH5	256.3759	267.3316	385.5778	33.5783	31.8522	30.1390
A11	209.0484	217.8937	304.0769	37.8879	36.8722	32.2811
A12	205.0491	211.0327	293.9841	36.6092	32.4441	31.4461
A13	208.6772	215.0085	292.5642	33.6113	34.7031	31.5056
A14	239.6173	248.4296	343.4321	297920	33.0079	30.6035
A15	217.1734	223.7733	359.3142	37.4875	36.5154	32.2542
A16	189.6967	194.2016	288.3713	37.1871	31.6915	32.6309

Titan jellerinin gözenek boyut dağılımlarında da aynı eğilim vardır. Sollardaki katı yüzdesi arttıkça TC1'den TC8'e gözenek boyutu artmaktadır. Bu TC8 membranının Şekil 53' de verilen gözenek boyut dağılımında açıkça görülmektedir. Titan sollarında katı miktarı arttıkça polimerik yapıların boyutları da büyümektedir, bu da kalsinasyon sonucunda büyük tane boyutunda malzemeler oluşmasına sebep olur. AIH3 adzorbisyon izotermi yüksek P/Po değerinde (≈ 0.9) stabilize olur, ki bu adzorbisyon gözenek ve gözenek boyut dağılımını da etkilemektedir, BJH adzorbisyon gözenek dağılımı 100 Å civarı değerler vermiştir.

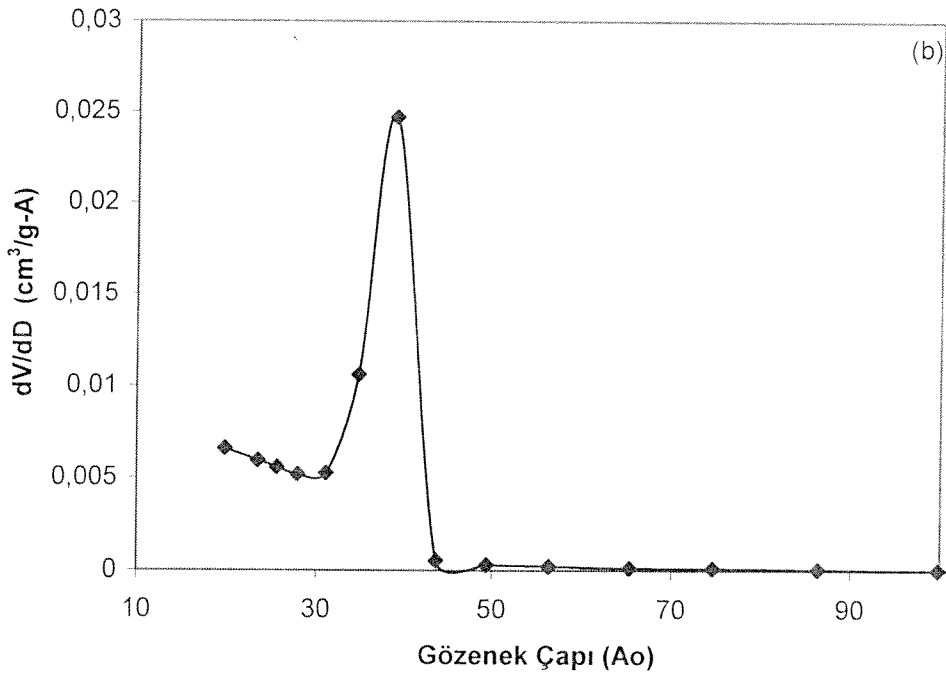
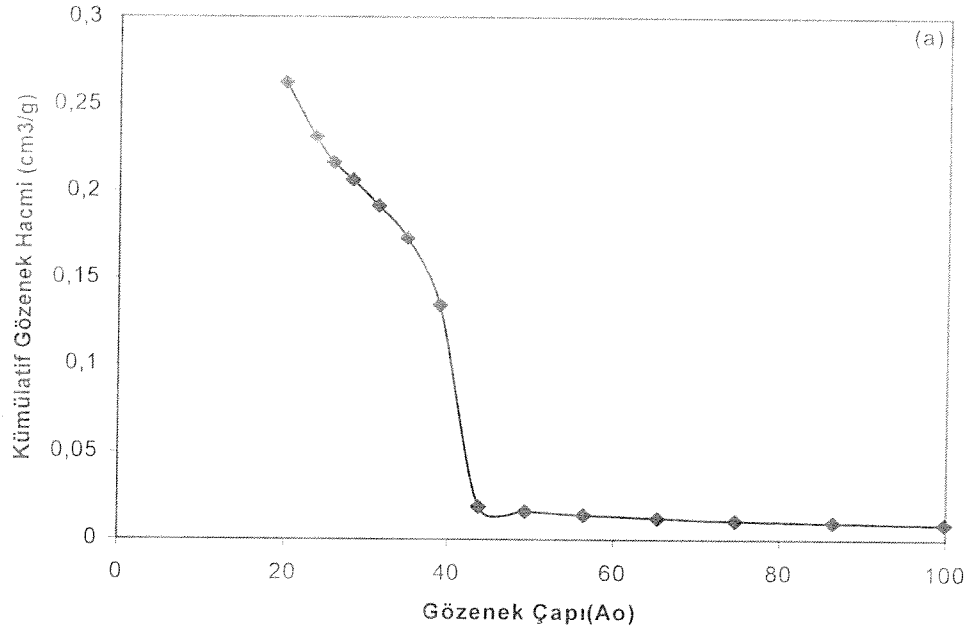
AIH5 örneğinin BJH dezorbisyon gözenek çapı en düşüktür (Tablo 13). Adzorbisyon boyutu AIH5'in en düşük, AIH3'ün ise en yüksektir. Alümina membranların boşluk içeriği tek nokta kümülatif gözenek hacminden hesaplanan toplam hacmin 35-44 % aralığındadır. Kalsine edilen alümina örnekleri çoğunlukla 60% yoğundur.

Tablo 14. Alümina membranlarının gözenek içeriği ve yoğunlukları.

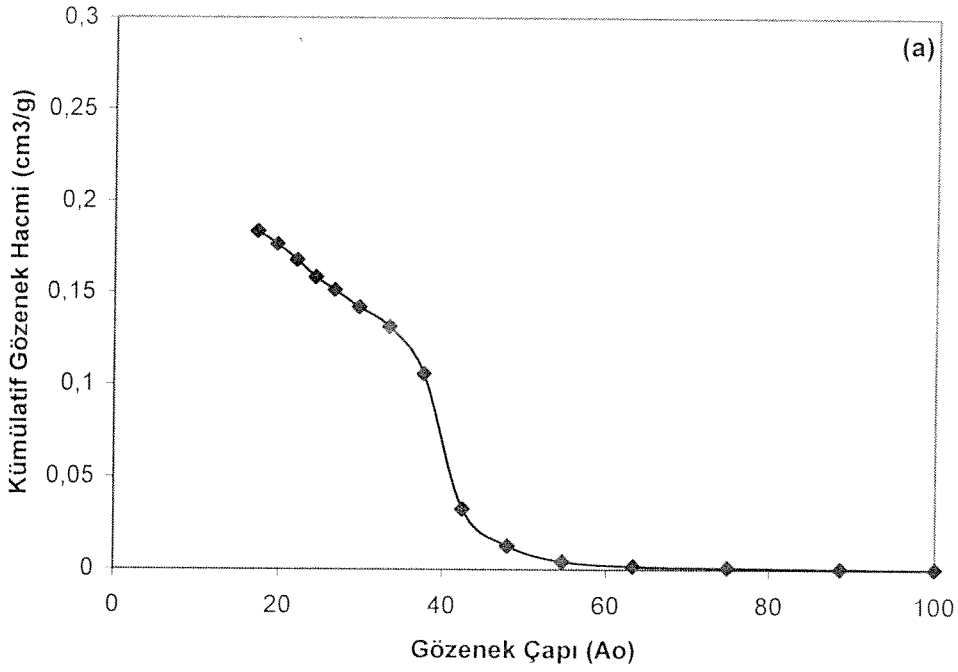
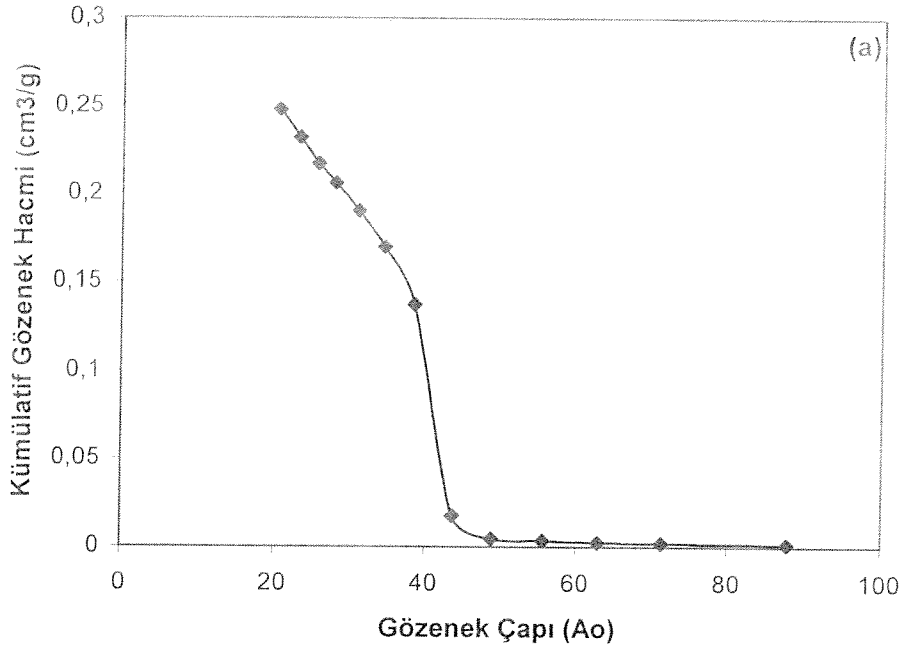
	ρ_γ (g/cm ³)	Tek nokta Kümülatif Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	BJH Adz. Gözenek Hacmi	BJH Des. Gözenek Hacmi	Toplam Katı İçeriği	Katı %	Gözenek %
AIH1	3.2	0.205925	0.196792	0.222127	0.5184	60.28	39.72
AIH2	3.2	0.241696	0.204728	0.218639	0.5542	56.39	43.61
AIH3	3.2	0.171162	0.18949	0.183437	0.4837	64.60	35.40
AIH4	3.2	0.211778	0.189647	0.202362	0.5243	59.60	40.40
AIH5	3.2	0.208984	0.159870	0.196682	0.5215	59.92	40.08
AI1	3.2	0.205925	0.196792	0.222127	0.5184	60.28	39.72
AI2	3.2	0.191036	0.156968	0.207338	0.4695	62.07	37.93
AI3	3.2	0.180233	0.201609	0.209230	0.5141	63.43	36.57
AI4	3.2	0.183926	0.163893	0.169861	0.4764	62.95	37.05
AI5	3.2	0.209717	0.227998	0.225547	0.5405	59.84	40.16
AI6	3.2	0.16867	0.130615	0.197106	0.4431	64.91	35.09

Tablo 15. Alümina membranlarının Nitrojen adsorpsiyon BET yüzey alanı, Tek tabaka,ve toplam Hacimleri.

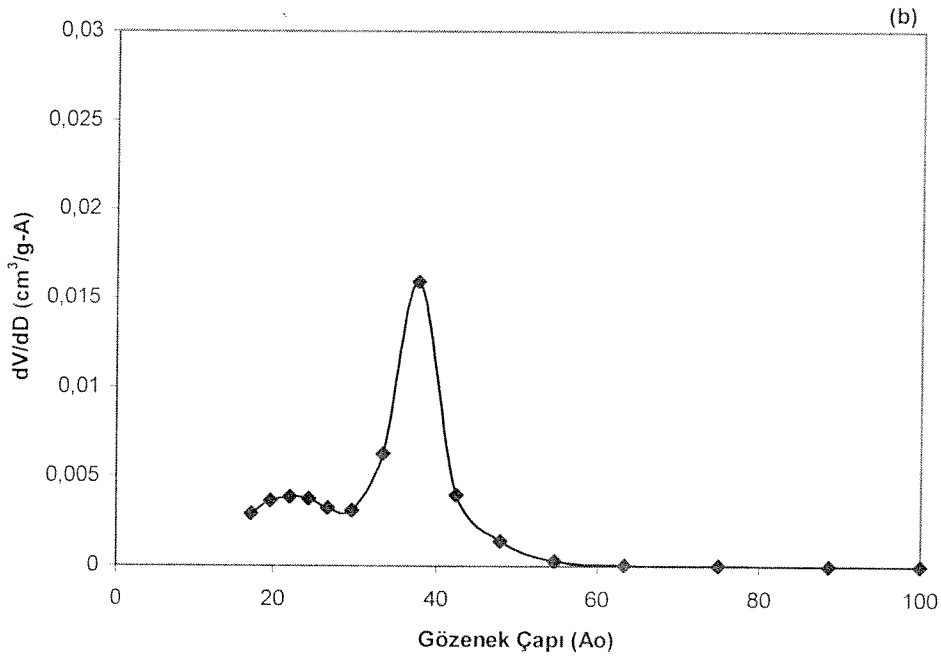
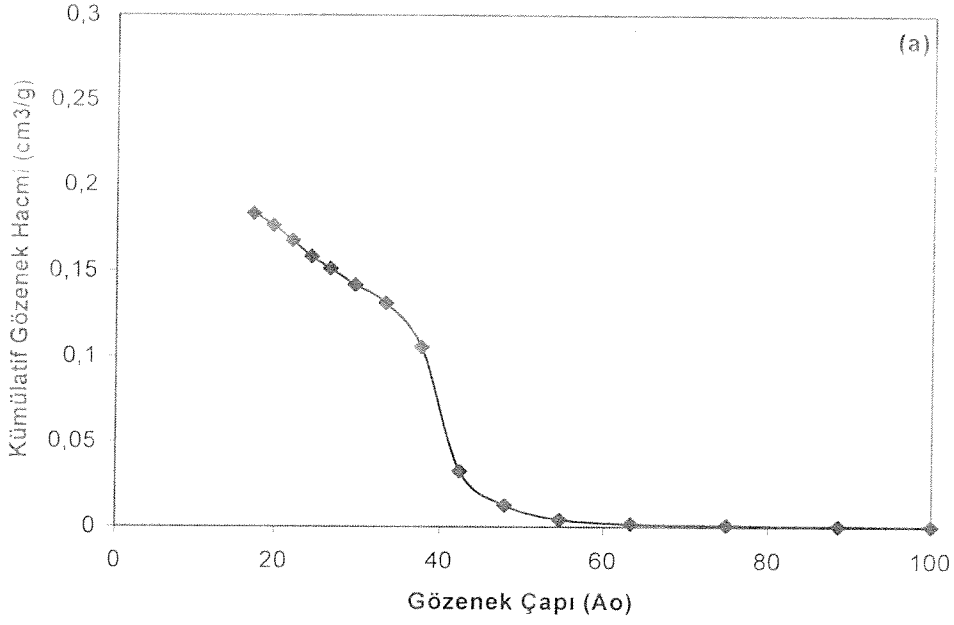
Örnek	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Tektabaka Hacmi Vm (cm ³ /g STP)	Adsorblanan Hacim Va (cm ³ /g STP)	$\Delta V = V_a - V_m$
AIH1/ AI1	217.8937	49.8579	130	81.5
AIH2	256.5827	58.9412	145	86.5
AIH3	187.1635	187.1635	110	67
AIH4	257.6088	59.1769	136	77
AIH5	267.3316	61.4104	135	74
AI2	211.0327	48.4776	123	74
AI3	215.0085	49.3900	116	67
AI4	248.4296	57.0683	118	61
AI5	223.7733	51.4043	135	84
AI6	194.9547	44.7840	110	65



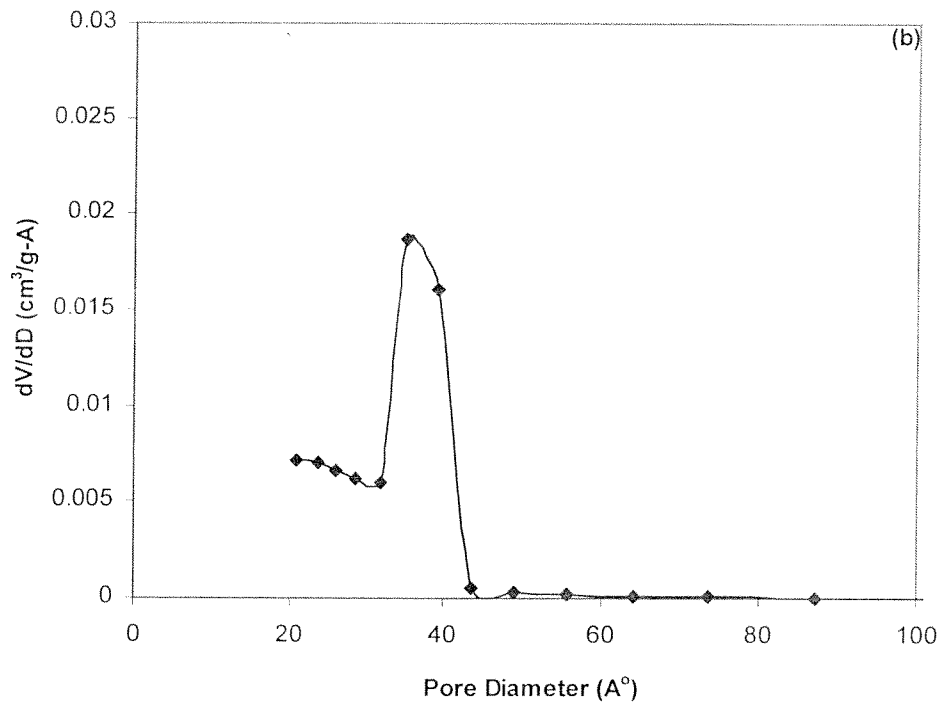
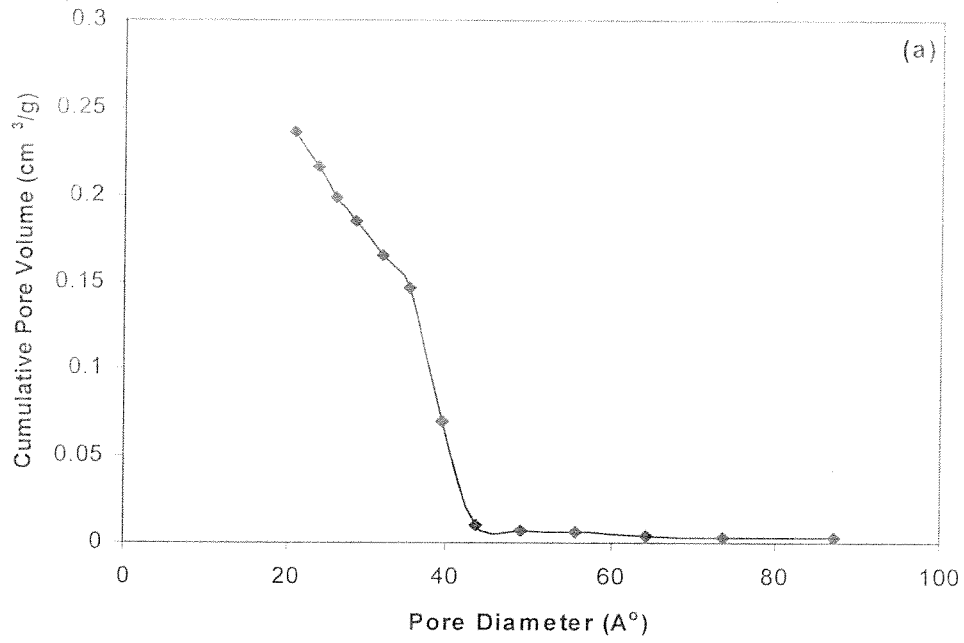
Şekil 39. AIH1 ve AI1 membranların BJH kümülatif gözenek hacimleri (a), ve Gözenek boyut dağılımı (b).



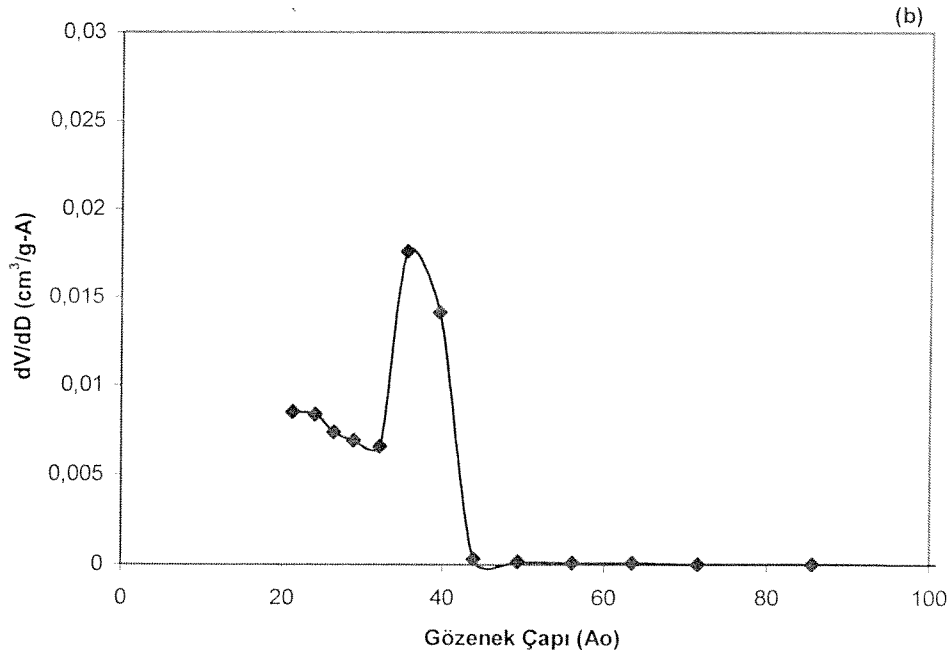
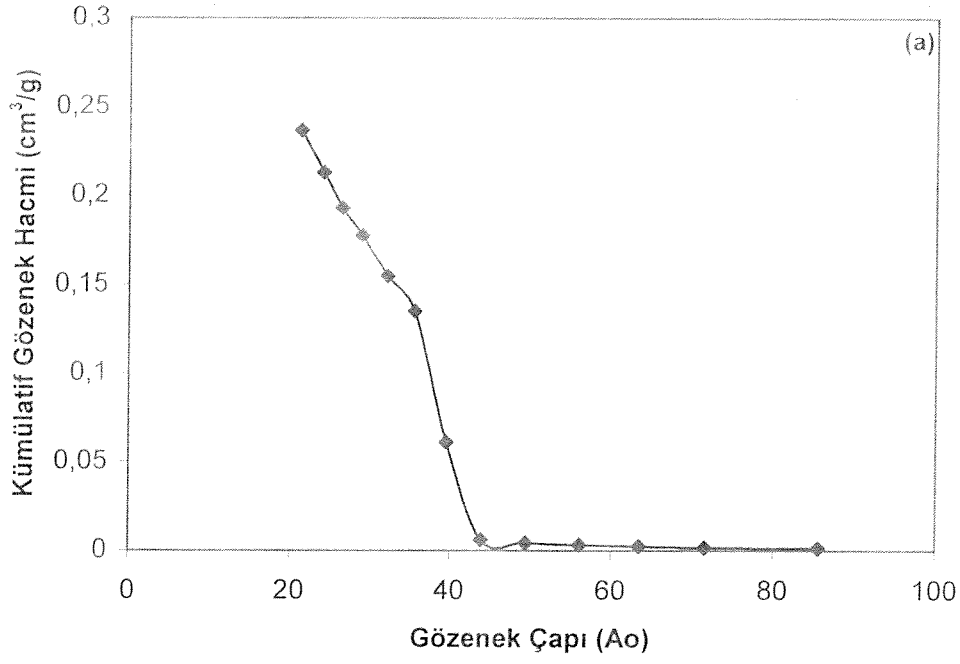
Şekil 40. AIH2 membranların BJH kümülatif gözenek hacimleri (a), ve Gözenek boyut dağılımı (b).



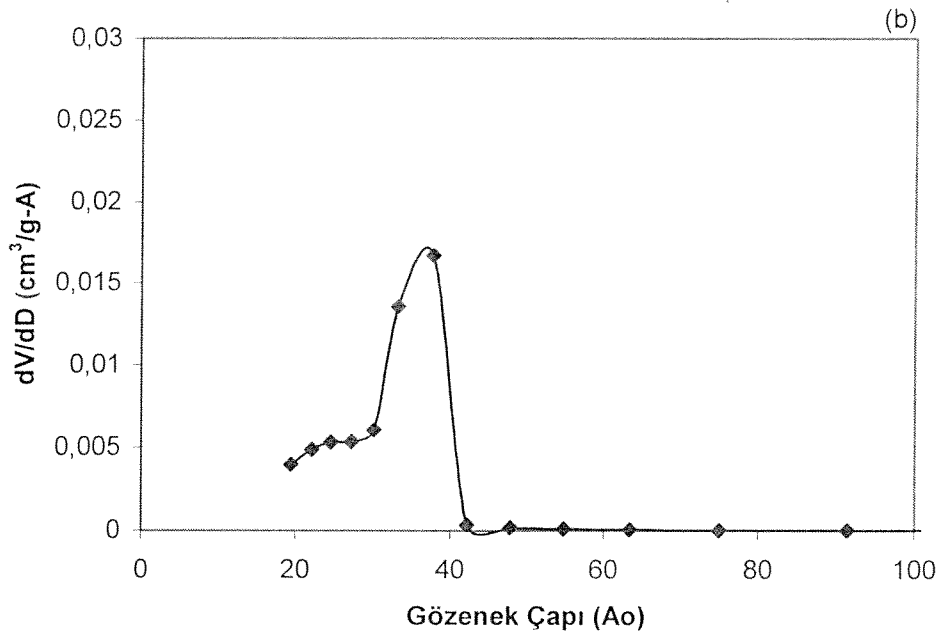
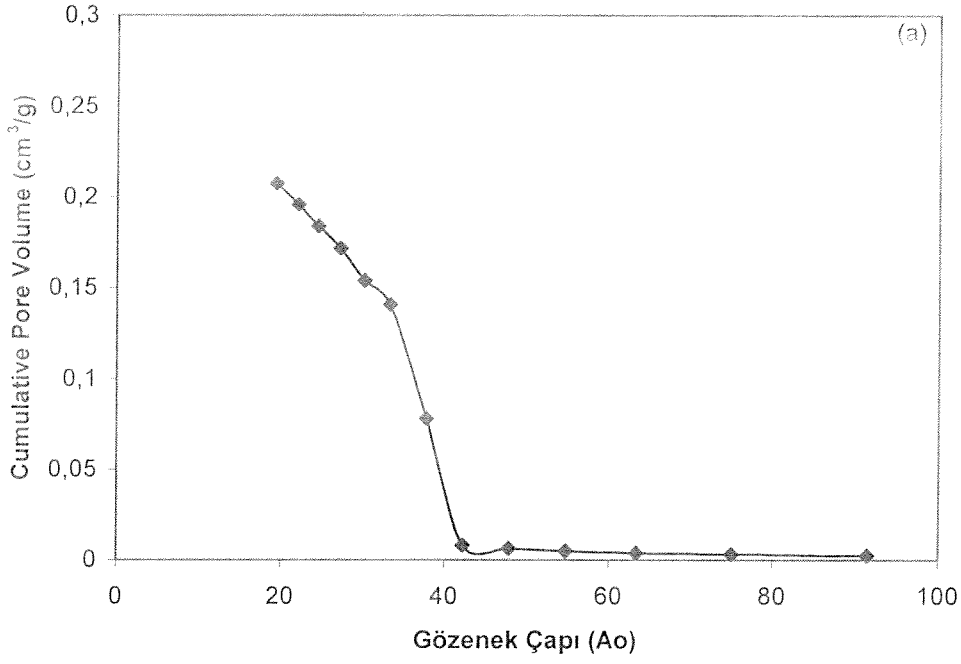
Şekil 41. AIH3 membranların BJH kümülatif gözenek hacimleri (a) , ve Gözenek boyut dağılımı (b).



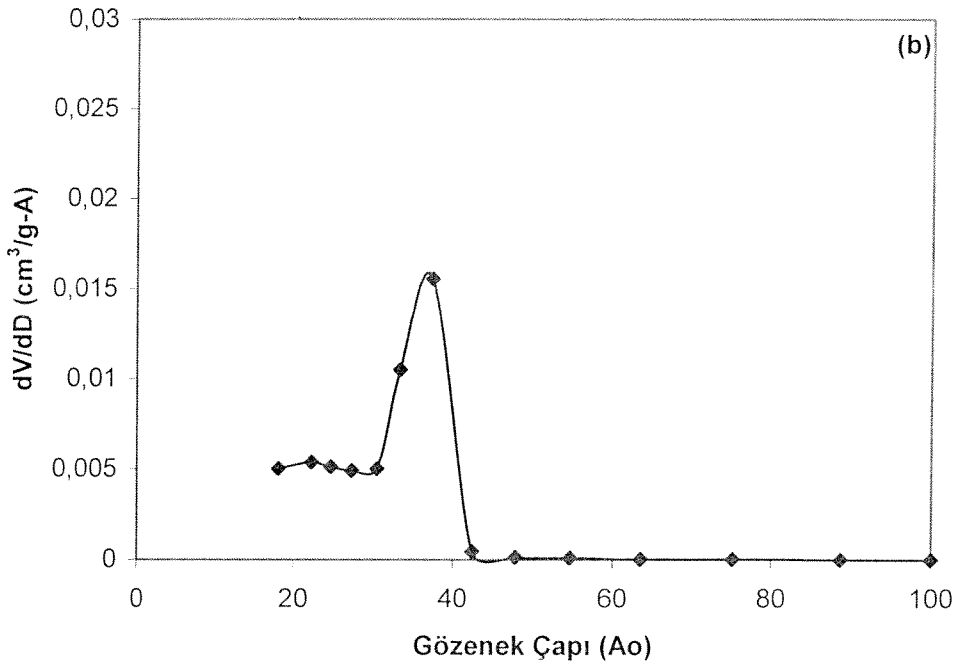
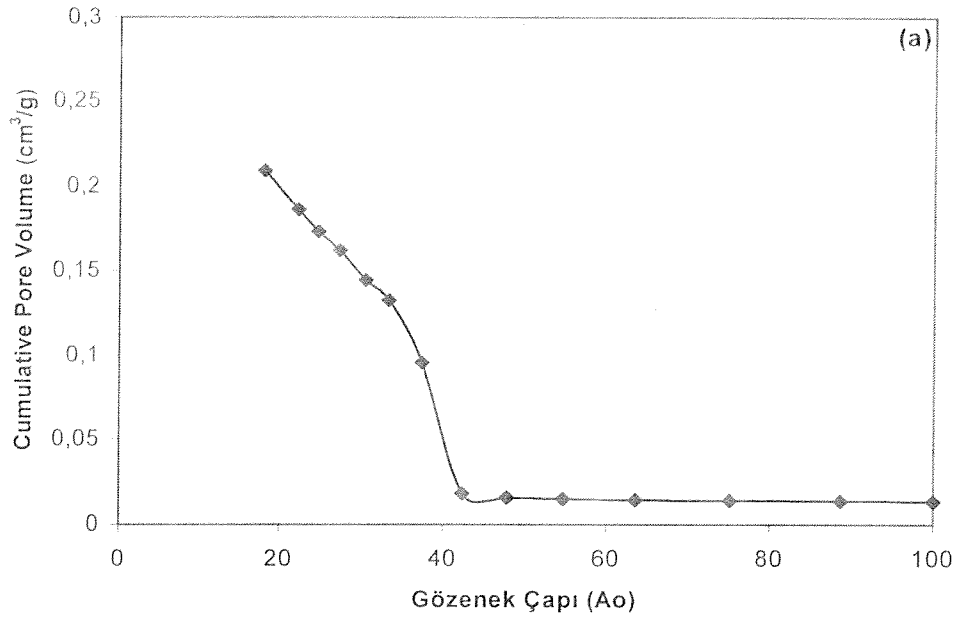
Şekil 42. AIH4 membranların BJH kümülatif gözenek hacimleri (a) , ve Gözenek boyut dağılımı (b).



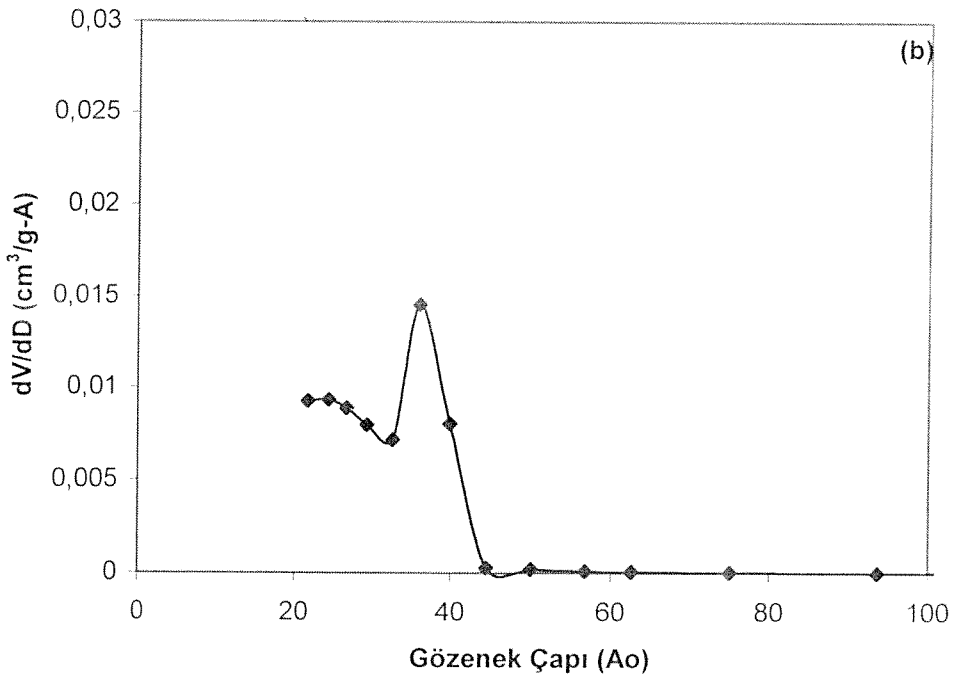
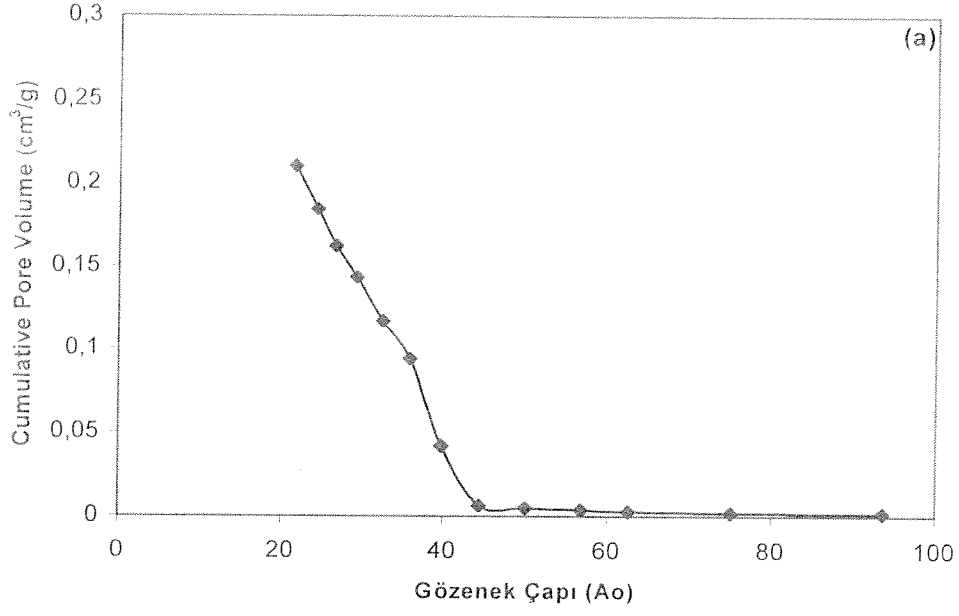
Şekil 43. AIH5 membranların BJH kümülatif gözenek hacimleri (a) , ve Gözenek boyut dağılımı (b).



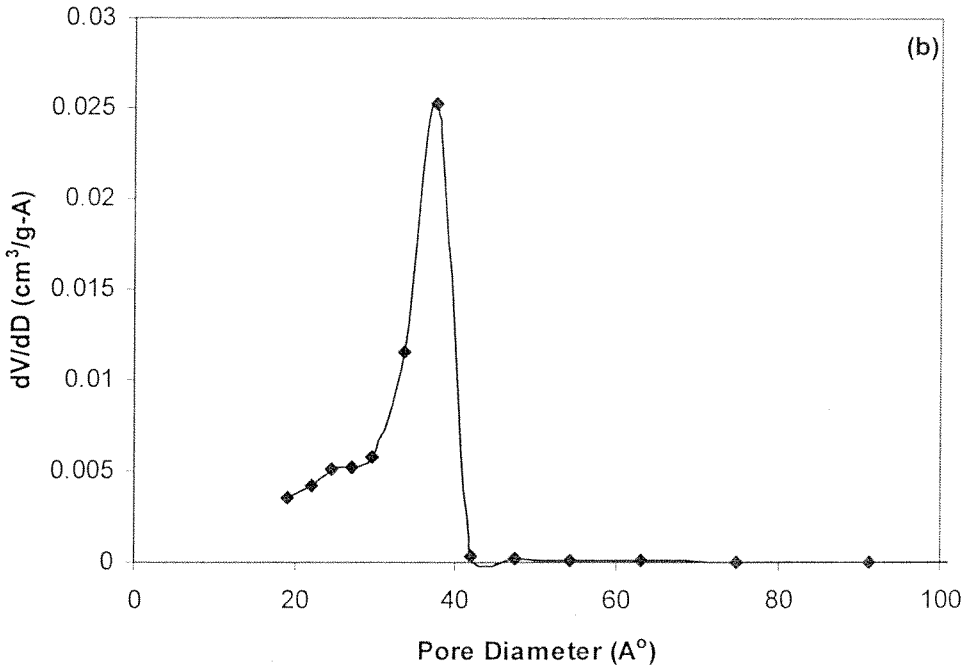
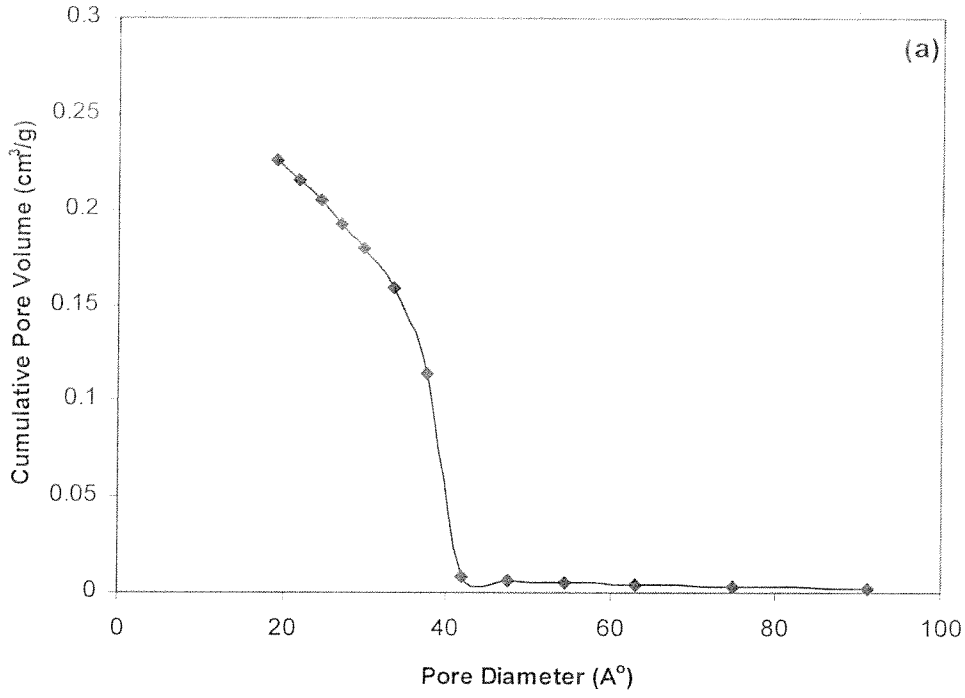
Şekil 44. Al2 membranların BJH kümülatif gözenek hacimleri (a) , ve Gözenek boyut dağılımı (b).



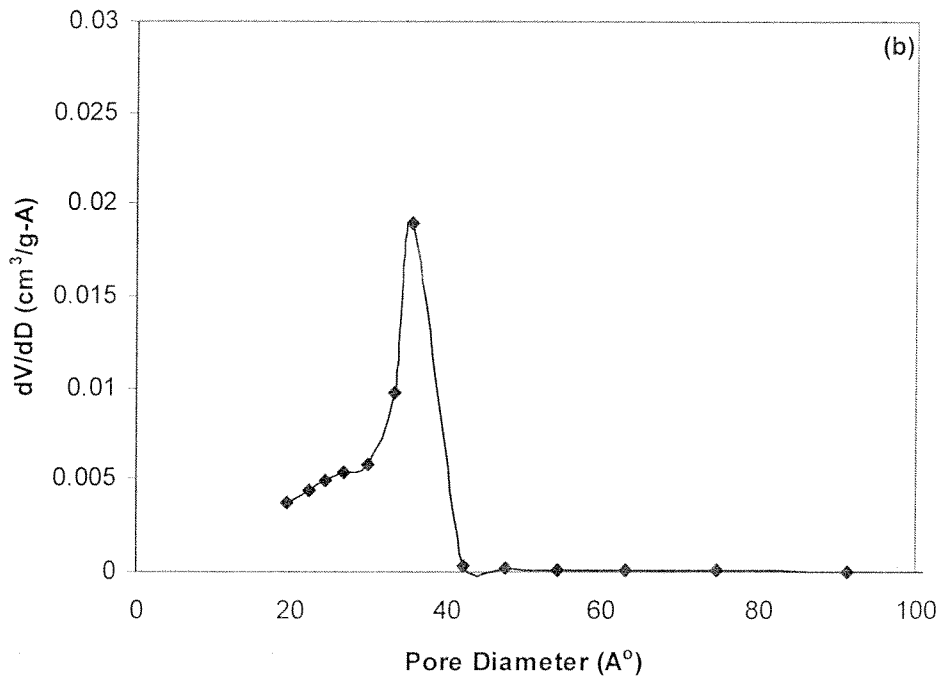
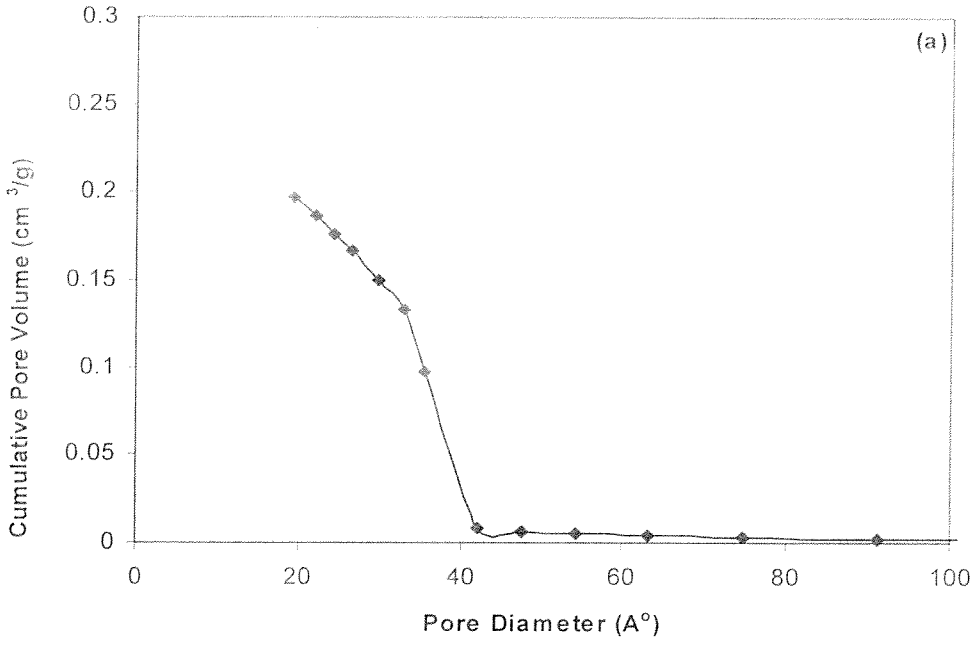
Şekil 45. Al₃ membranların BJH kümülatif gözenek hacimleri(a), ve Gözenek boyut dağılımı (b).



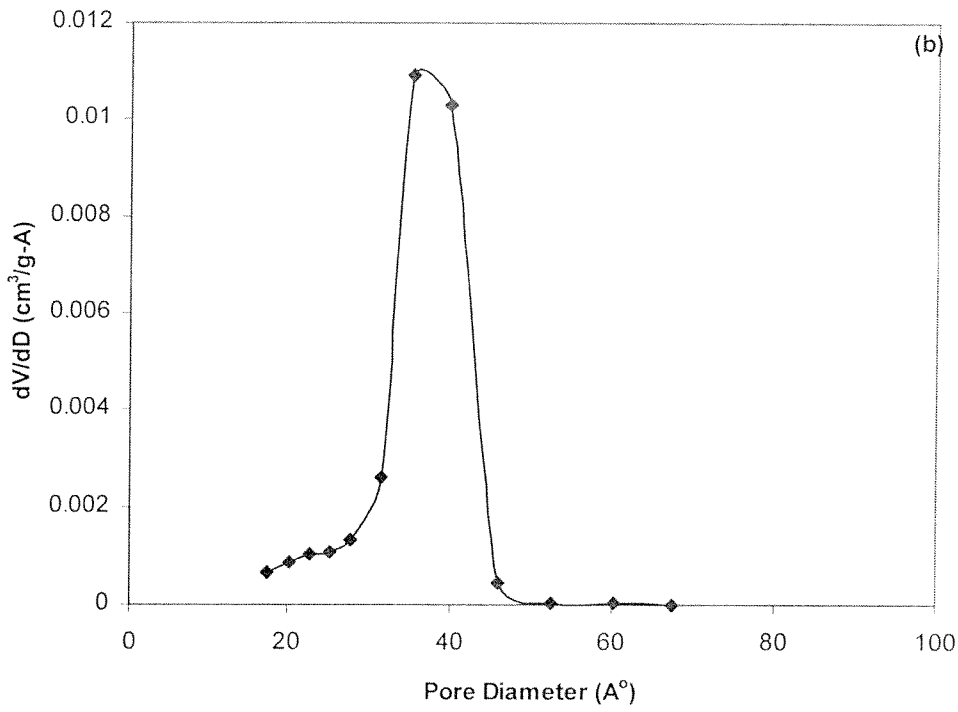
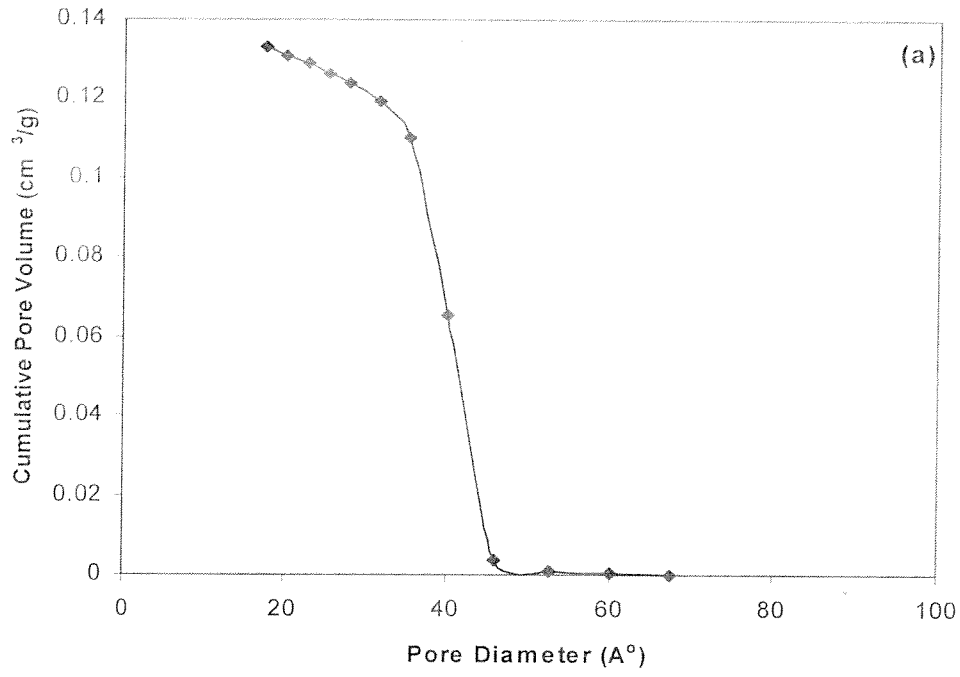
Şekil 46. Al4 membranların BJH kümülatif gözenek hacimleri (a), ve Gözenek boyut dağılımı (b).



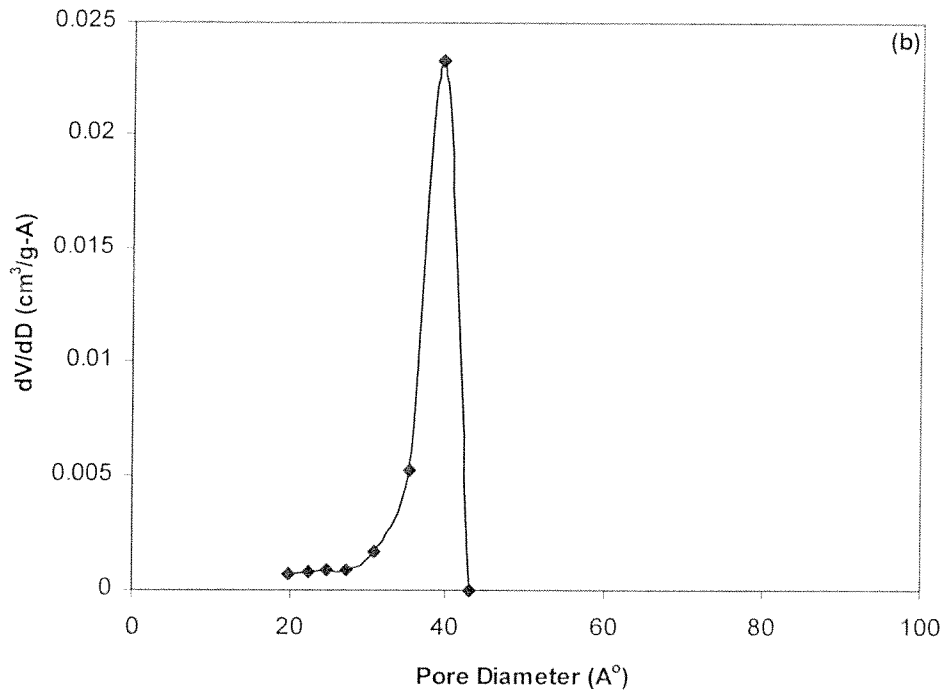
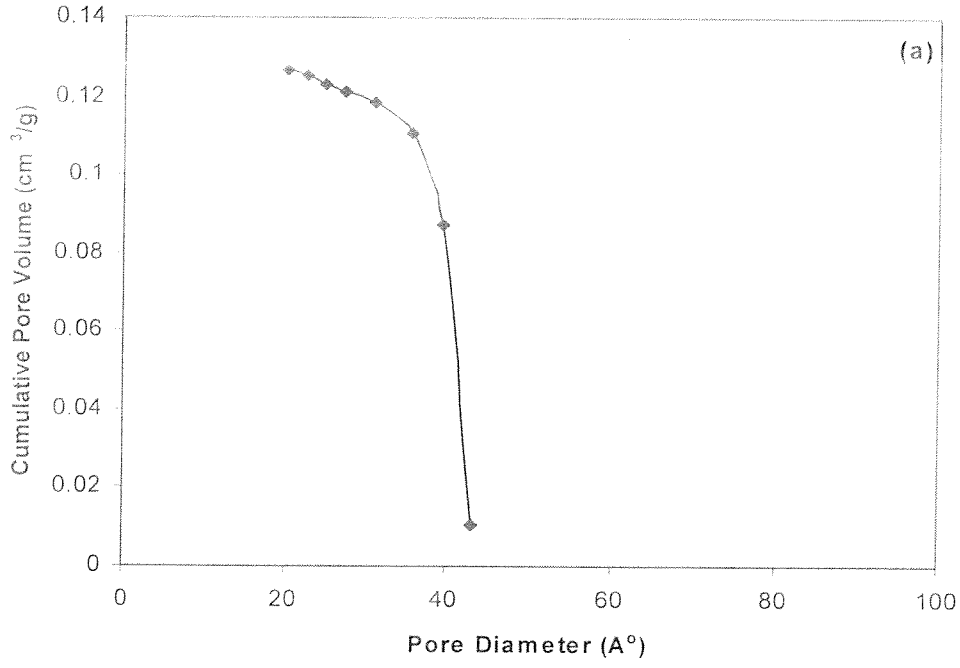
Şekil 47. Al5 membranların. BJH kümülatif gözenek hacimleri (a), ve Gözenek boyut dağılımı (b).



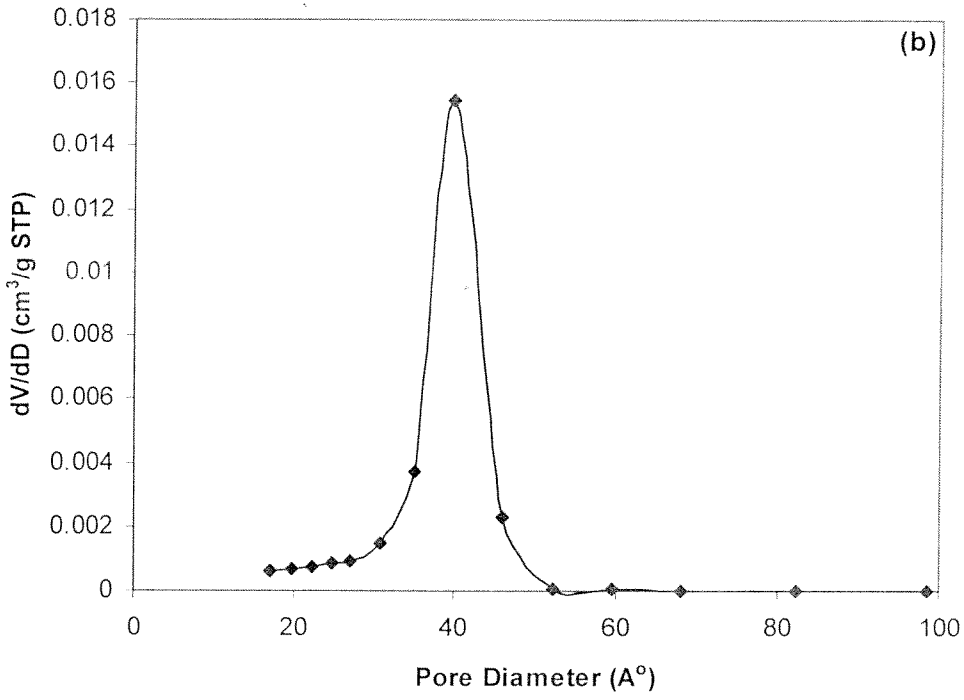
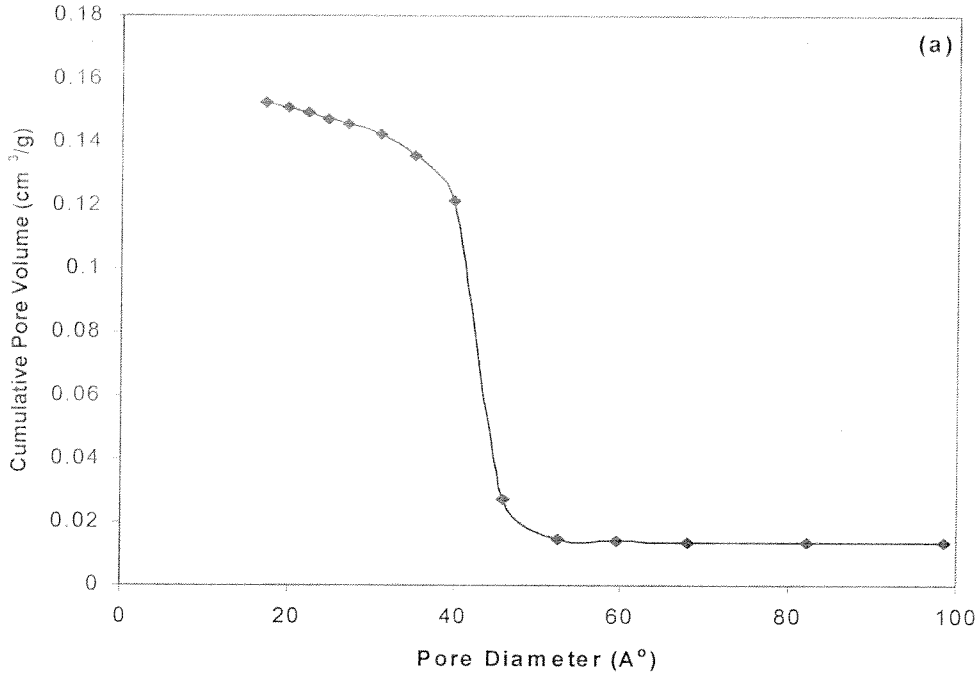
Şekil 48. Al6 membranların BJH kümülatif gözenek hacimleri (a) , ve Gözenek boyut dağılımı (b).



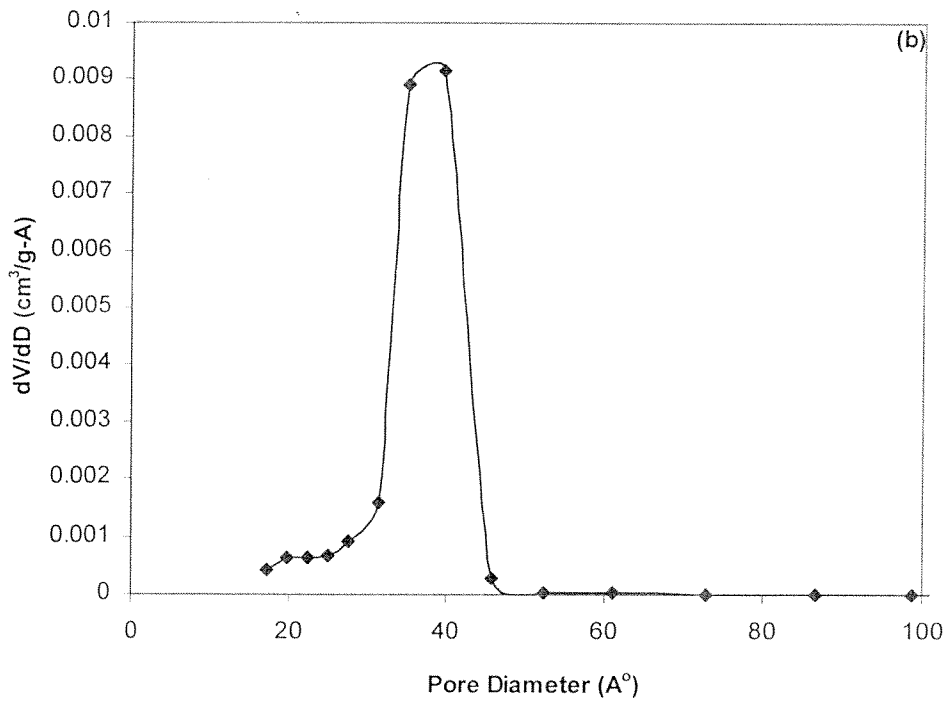
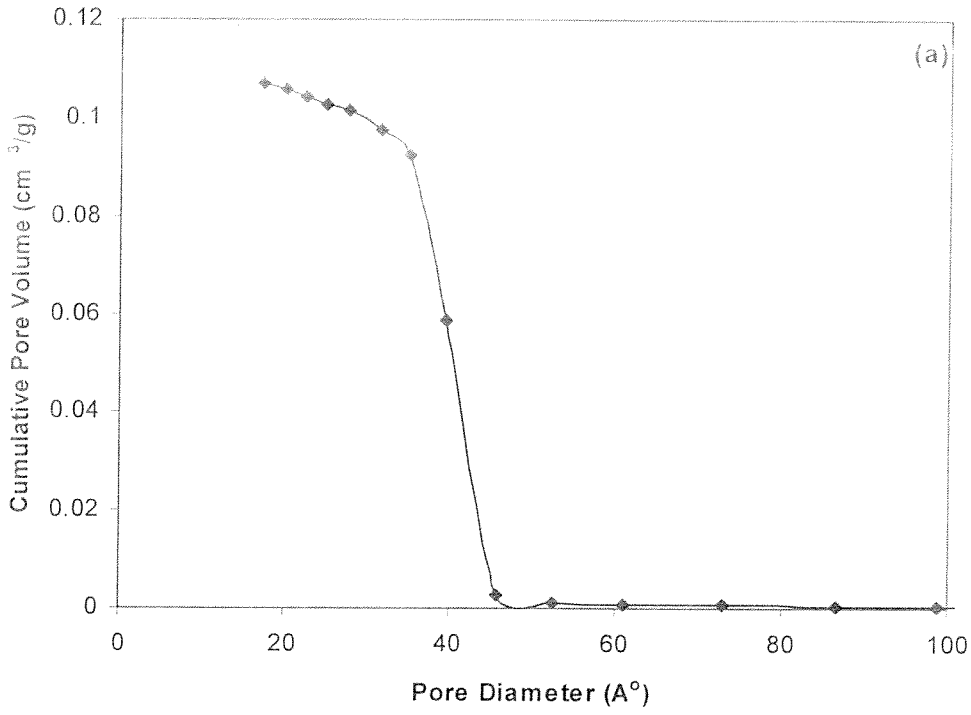
Şekil 49. TC1 membranların BJH kümülatif gözenek hacimleri (a) , ve Gözenek boyut dağılımı (b).



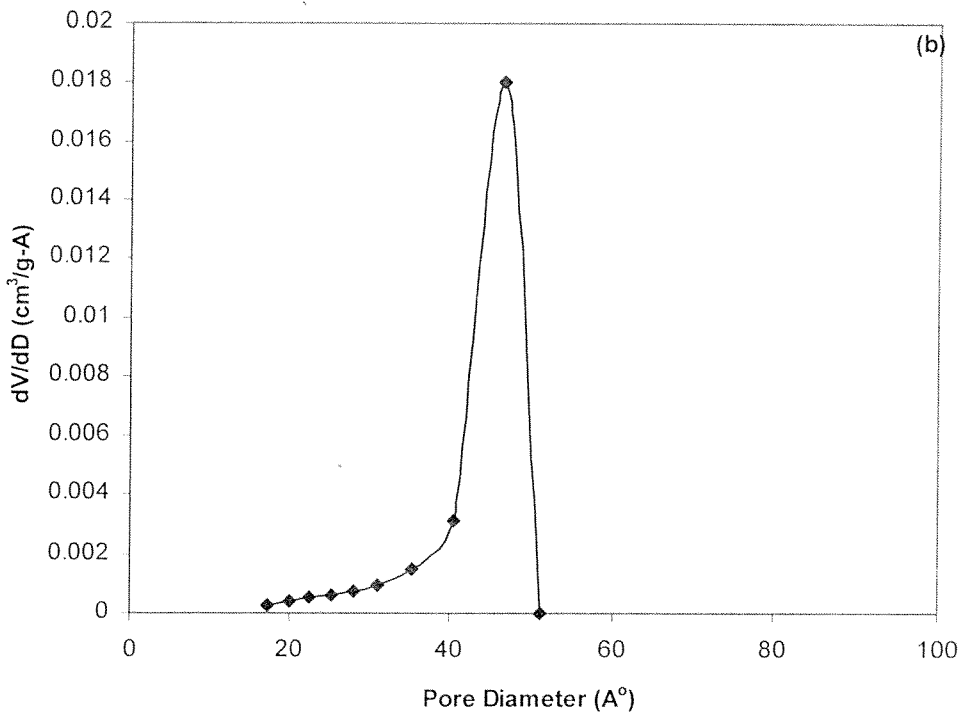
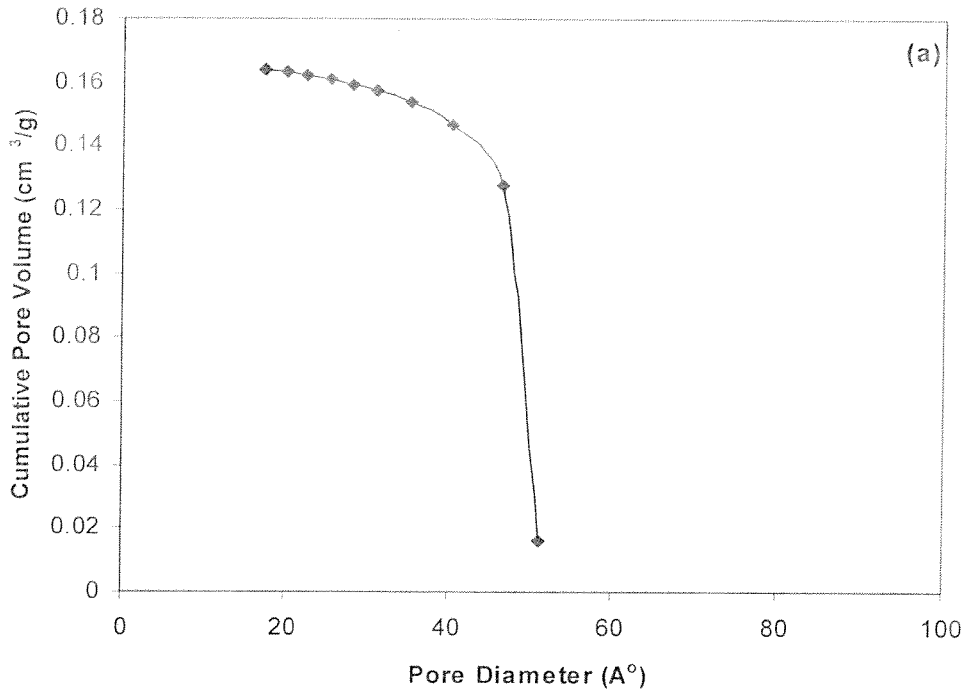
Şekil 50. TC2 membranların BJH kümülatif gözenek hacimleri (a), ve Gözenek boyut dağılımı (b).



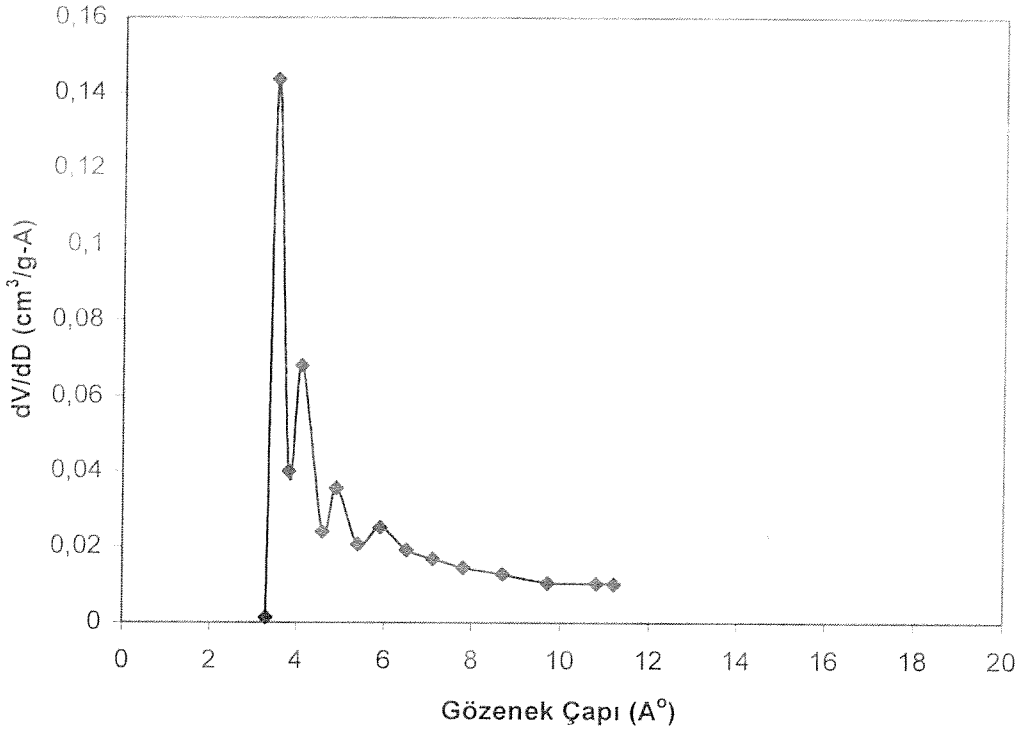
Şekil 51. TC5 membranların BJH kümülatif gözenek hacimleri (a) , ve Gözenek boyut dağılımı (b).



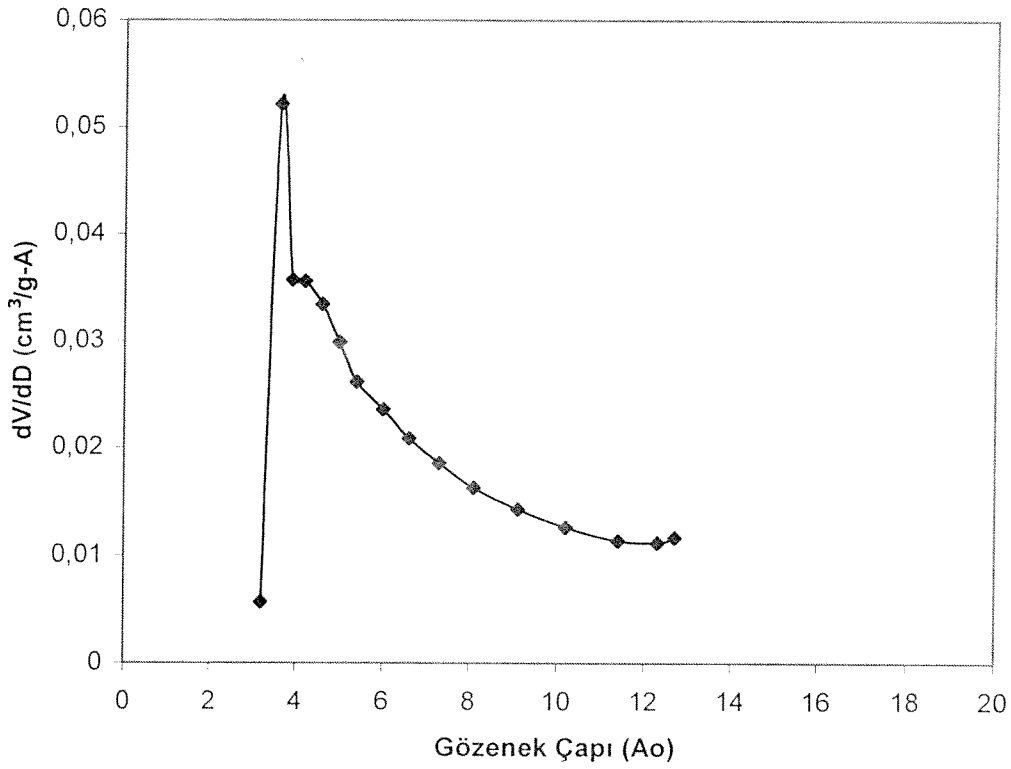
Şekil 52. TC6 membranların BJH kümülatif gözenek hacimleri (a) , ve Gözenek boyut dağılımı (b).



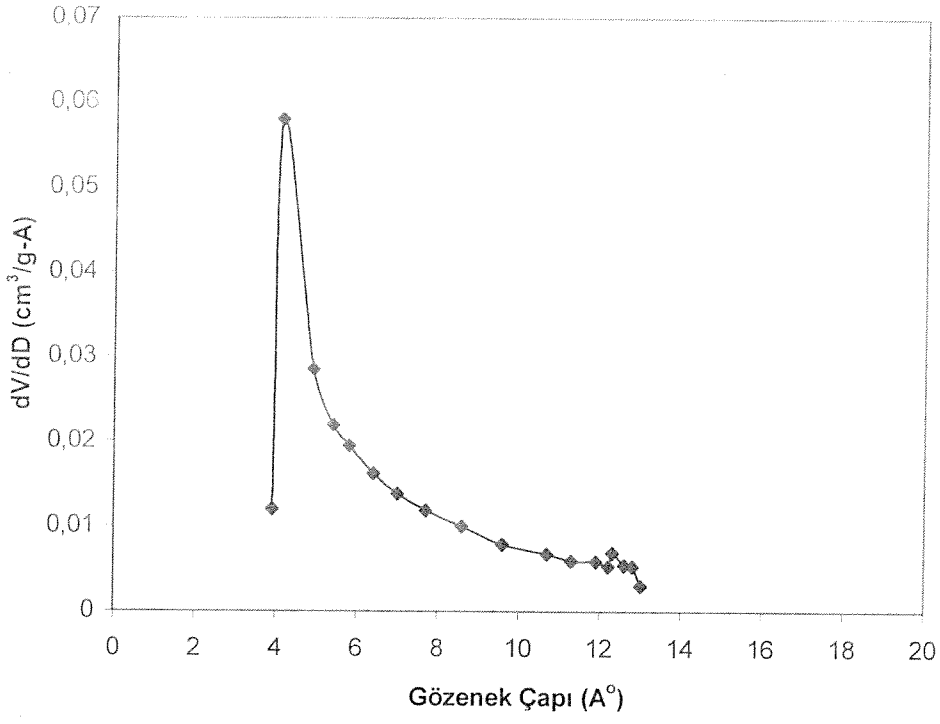
Şekil 53. TC8 membranların BJH kümülatif gözenek hacimleri (a) , ve Gözenek boyut dağılımı (b).



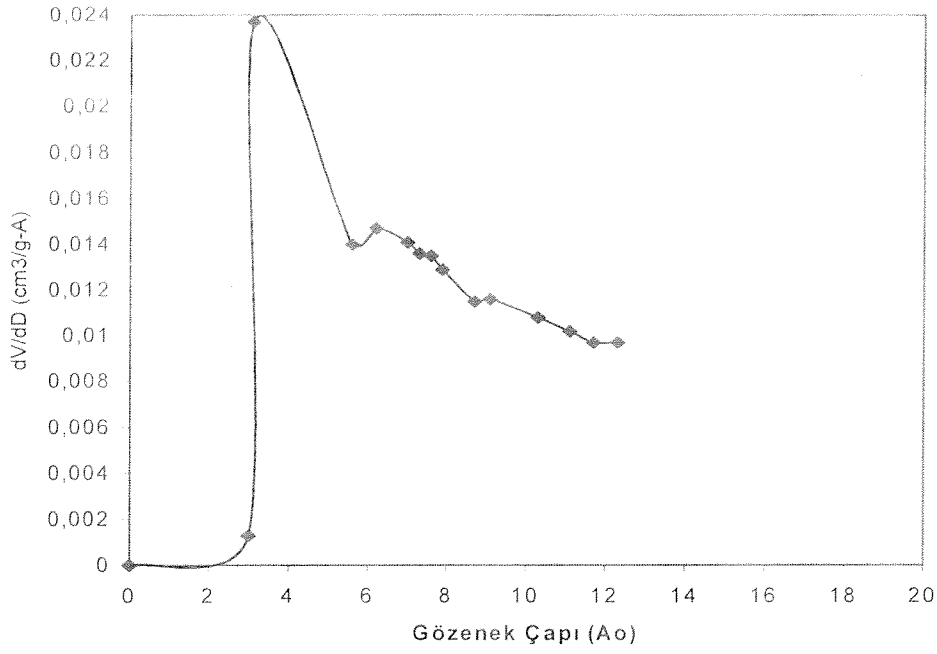
Şekil 54. SiA membranının nitrojen adsorpsiyon izotermine dayanan HK gözenek boyut dağılımı.



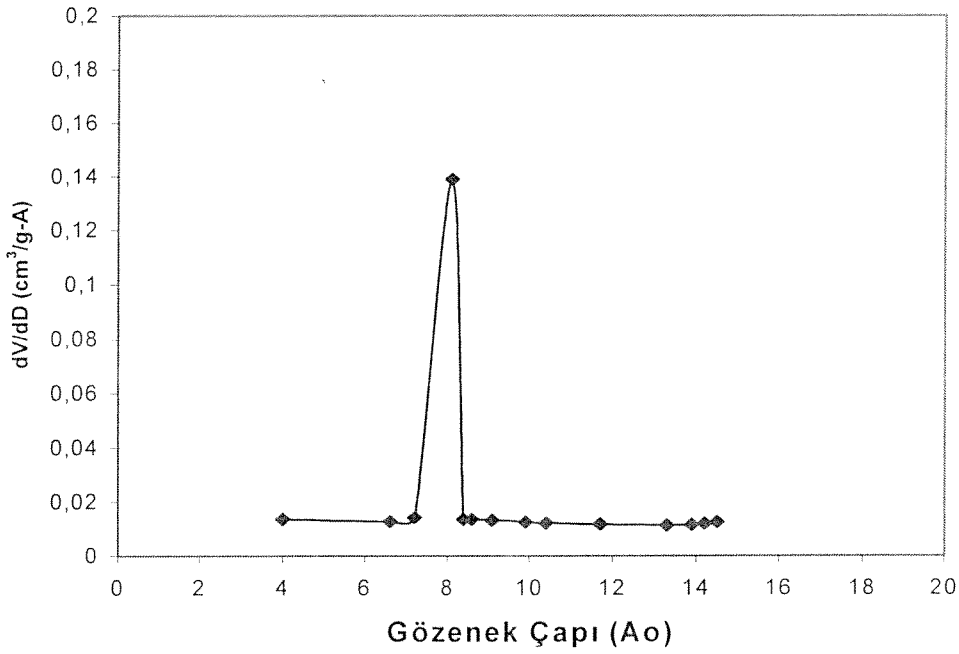
Şekil 55. SiL membranının nitrojen adsorpsiyon izotermine dayanan HK gözenek boyut dağılımı.



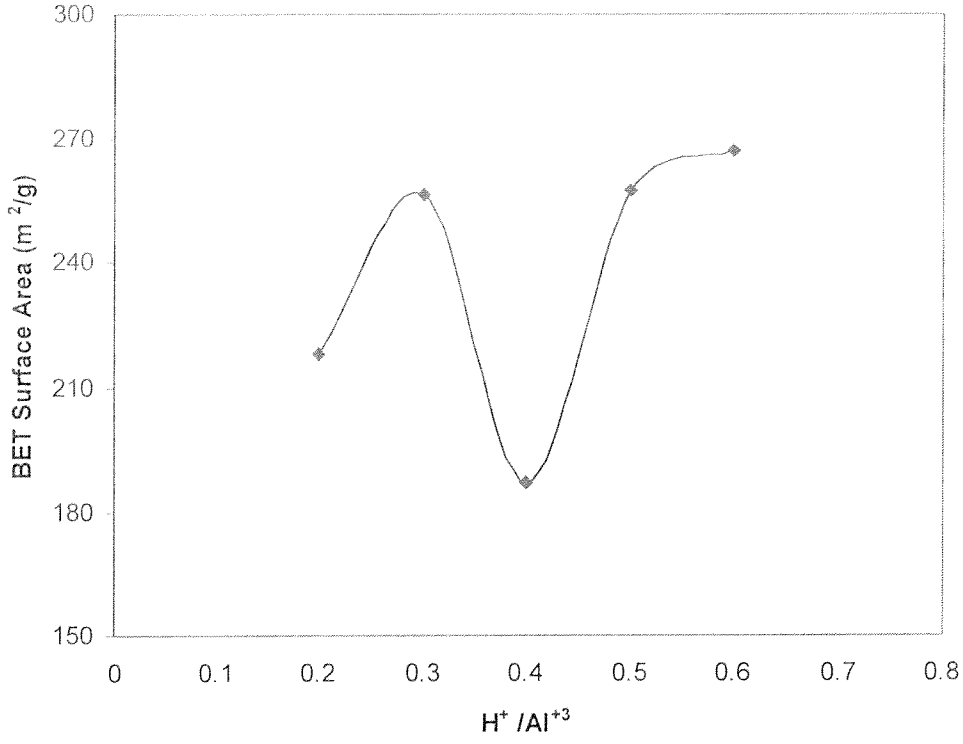
Şekil 56. SiE membranın nitrojen adsorbsiyon izotermine dayanan HK gözenek boyut dağılımı.



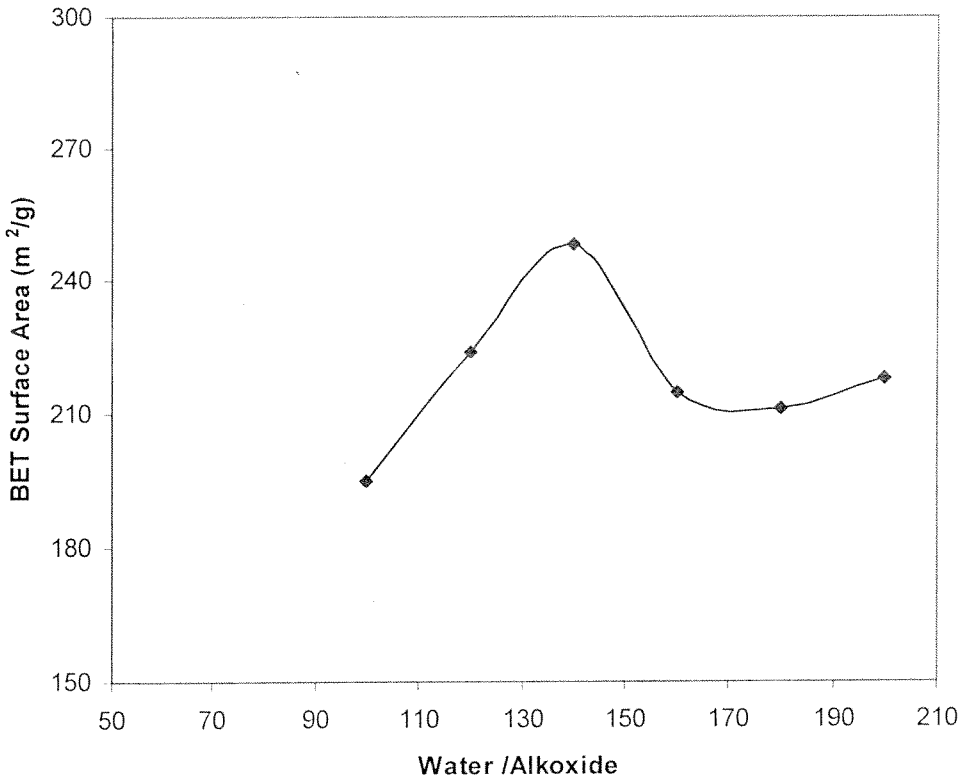
Şekil 57. SiA membranının argon adsorbsiyon izotermine dayanan HK gözenek boyut dağılımı.



Şekil 58. SiL membranının argon adsorbsiyon izotermine dayanan HK gözenek boyut dağılımı.



Şekil 59. AIH1- AIH5 membranlarının BET yüzey alanının H⁺/Al³⁺ oranı ile değişimi .



Şekil 60. AI1- AI6 membranlarının BET yüzey alanının su/alkoksit oranı ile değişimi.

Silika membranların adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi genel olarak birbirilerine benzemektedir. Adzorblanan hacim ise yaklaşık 110-160 cc/g STP. Şekil 37 ve 38’ de görülen argon izotermi, nitrojen izoterminden daha yüksek P/Po adzorblanan sabit hacimde stabilize olur. En düşük su oranına sahip solun (SiA, Su oranı:3) Langmiur yüzey alanı 570 m²/g , SiE (Su oranı: 6) örneğinin 476 m²/g ve SiL’ nin (Su oranı: 15) ise 721 m²/g dir ve Tablo 16 da verilmiştir. Bu örneklerin ortalama gözenek boyutu sırası ile 4.17, 4.6 ve 4.6 Å dur.

SiL örneği en düşük yoğunluğa sahiptir ve gözenek içeriği toplam hacmin % 35.75 dir (Tablo 17). SiL nin tek nokta kümülatif gözenek hacmi 0.253 cc/g dir. Tablo 17’de görüldüğü gibi bütün örneklerin mikrogözenek hacmi birbirine benzemektedir. SiL örneğinin mesopore hacimi 0.1 cc/g dir. Langmiur yüzey alanında ki artış çok ince gözenek yapısının bir sonucudur.

Tablo 16. Desteksiz silika membranların yüzey alanları, mikrogözenek hacimleri ve gözenek çapları.

	Tek Nokta Yüzey Alanı P/Po (m ² /g)	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Langmiur Yüzey Alanı (m ² /g)	Mikrogözenek Hacmi	Ortalama Gözenek Çapı HK(Å)
SiE	413.1823	404.6381	476.7346	0.144612	4.60
SiA	445.3966	432.0035	570.8116	0.164094	4.17
SiL	551.3103	543.4116	720.9741	0.155210	4.46
SiA-A	345.1564	352.9673	435.9306	0.083715	6.22
SiL-A	393.6379	400.5466	535.4251	0.053477	7.01

Tablo 17. Silika Desteksiz Membranların Gözenek İçeriği ve Yoğunluğu.

	ρ_T (g/cm ³)	Tek nokta Kümülatif Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Microgözenek Hacmi	Total Solid Content	Katı %	Gözenek %
SiA	2.2	0.200014	0.164094	0.65464	70.41	29.59
SiE	2.2	0.171714	0.144612	0.62621	72.58	27.42
SiL	2.2	0.252885	0.15521	0.70738	64.25	35.75
SiA-A	2.2	0.145951	0.083715	0.60050	75.69	24.31
SiL-A	2.2	0.170379		0.62490	72.73	27.33

Silika membranların gözenek boyutları Horvath-Kawazoe (HK) tekniği ile saptanmıştır ve ASAP 2010 yazılımında var olan 0-0.1 P/Po aralığında değişik gözenek modelleri kullanılmıştır. Bu sonuçlar Tablo 18 de tablolanmıştır. Bütün örnekler için bütün yöntemlerle hesaplanan gözenek hacmi 4-10 Å aralığındadır. Argon adsorpsiyon gözenek boyutu genel olarak daha yüksektir. Nitrojen adsorpsiyon gözenek boyutu silindir gözenek geometrisi (Saito/Foley) haricinde 4.1-5.7 Å aralığındadır. Gözenek boyutundaki bu farklar hala incelenmektedir. Bu noktada vurgulanması gereken sonuç bu membranların 4-5 Å civarında gözenekleri olması ve moleküler elek işlemleri için iyi birer aday olabilecekleridir. Bu gözeneklerin boyut aralığı hazırlama koşullarıyla tasarlanabilir.

Tablo 18. Değişik gözenek modellerinde Horvath-Kowazoe teknikleri ile saptanan silika gözenek boyutları.

Sample	HK yarık	HK silindir (Saito/Foley)	HK küre	HK küre (Chang-Yang)
SiA	5.0	8.7	4.2	4.1
SiE	5.7	4.8	5.2	5.0
SiL	5.3	9.1	4.6	4.5
SiA-A	7.4	6.0	7.7	7.2
SiL-A	8.6	7.4	9.6	9.1

Tablo 19. Alümina, titan ve silika desteksiz membranların tane boyutları.

Örnek	Yüzey Alanı (m ² /g)	r (nm)	D (Å ⁰)
AlH1	217.8937	4.3026	86
AlH2	256.5827	3.6538	73
AlH3	187.1635	5.009	100
AlH4	257.6088	3.6392	73
AlH5	267.3316	3.5069	70
Al1	217.8937	4.3026	86
Al2	211.0327	4.4424	89
Al3	215.0085	4.3603	87
Al4	248.4296	3.7737	76
Al5	223.7733	4.1895	84
Al6	194.9547	4.8088	96
TC1	105,4119	8.8937	178
TC2	98.727	9.4959	190
TC5	103.4346	9.0637	181
TC6	82.519	1.1361	227
TC8	100.9593	9.2859	186
SiA	570.8116	1.6424	33
SiE	476.7346	1.9665	39
SiL	720.9741	1.3003	26
SiA-A	435.9306	2.1506	43
SiL-A	535.4251	1.7509	35

(Tablo 19 da ki alümina ve titan örnekleri için BET yüzey alanı, silika örneklerinde Langmiur yüzey alanı kullanılmıştır)

Gözenekli malzemelerin ortalama tane büyüklükleri yaygın olarak BET yüzey alanları kullanılarak hesaplanır. Yüzey alanı basitçe $3/(p.r)$ ya eşittir, r gözenekli malzemelerin tek boyutlu küresel partikül yarıçapı ve p ise malzemenin yoğunluğudur. Bu çalışmada desteksiz alümina ve silika membranların tane boyutu incelenmiş, titan örnekleri ise daha önceki örneklerde karakterize edilmiş (16) ve Tablo 19 da listelenmiştir. Alümina örneklerinin tane boyutu 70-100 Å (7-10 nm) aralığındadır. Titan taneleri ise önemli oranda büyüktür (iki kattan fazla) ve 178-227 Å (18-23 nm) aralığındadır. Bu büyüklükler daha önce rapor edilen tane büyüklükleriyle uyum sağlamaktadır. Langmiur yüzey alanından hesaplanan silika tane büyüklükleri 26-43 Å (2.6-4.3 nm) aralığındadır.

Histerisis lup'u olan izotremelerde (bu çalışmada ki bütün alümina ve titan mezogözenekli membranlar) adzorpsiyon kısmının kavite veya gözenekler tarafından kontrol edildiği, desorpsiyon kısmının ise boğaz boyutu (boşluk veya kavitelere giriş büyüklükleri) tarafından kontrol edildiği düşünülmektedir. Histerisis sonuçları değişik boyutlarda boğaz ve kavite olduğunu göstermektedir. Bununla beraber silika membranlarının adzorpsiyon-dezorpsiyon izotermi hiçbir histerisis lup göstermemiştir. Dezorpsiyon izotermi gözenek boyut dağılım hesaplamaları için kullanmak yanlış bir yaklaşım olabilir. Meso gözenekli malzemelerin gözenek boyut dağılımı, "boşluk veya boğaz" boyut dağılımı olarak adlandırılabilir. BJH adzorpsiyon izotermi bazlı gözenek boyut dağılımı küresel veya eşit eksenli tanelerden paketlenmiş maddelerin gerçek boşluk (gözenek) dağılımını ifade eder. Histerisis lupların formuda gözenek ağının birbirleriyle bağlantıları hakkında bilgi verebilir. Bu da gözenek ağının doğasına bağlı olarak bazı gözeneklerin N_2 adzorpsiyon izotermiinde $P/P_0=1$ de bile doldurulamadığını ve bunun sonucunda toplam gözenek hacminin düşük olduğu literatürde tartışılmıştır (102). Bu fenomenin varlığı , başka metodlar kullanılarak gözenek hacmi –yoğunluğu saptanarak kontrol edilmelidir.

Malzemelerin toplam gözenek hacmi, kavite boyutu ve boğaz boyutu, tek boyutlu kürelere in paketlenmesi ve kordinasyon numaraları ile oluşur. Bu gibi önemli parametreler tek boyutlu kürelerin paketlenmesinde Tablo 20 de verilmiştir.

Tablo 20. Bazı tek boyutlu küre paketlenmelerinin önemli karakteristikleri (31).

Paketleme Tipi	Koordinasyon Numarası	% Gözeneklilik	Kavitelere yerleştirilebilecek bir kürenin yarıçapı	Boğazlara yerleştirilebilecek bir kürenin yarıçapı
Rhombohedral (Kübik Hekzagonal)	12	25.95	0.2247R 0.4142R	0.1547R
Tetragonal	10	30.98	0.2910R	0.1547R 0.2649R
Yapı merkezli Kübik	8	31.98	0.2910R	0.2247R
Ortorhombik (Primitive hexagonal)	8	39.54	0.5275R	0.1547R 0.4142R
Kübik	6	47.64	0.732R	0.4142R

Teorik olarak en yoğun tek boyutlu küre paketlemesi koordinasyon numarası 12 ve gözenek içeriği toplam hacmin %26'sı olan bir yapıda elde edilebilir. Gelişi güzel paketlenen kürelerin genel olarak gözeneklilikleri yaklaşık %40 ve koordinasyon numarası da 8'e yakındır. Yoğun paketlenen yapılarda tetrahedral ve oktahedral kavitelemeler vardır. Bunların boğaz boyutu koordinasyon numarası 8-12 aralığında olan küre paketlemelerinde küre boyutunun 0.1547 - 0.4142' sidir. Kavitelemeler ise aynı küreler için 0.2247-0.5275 D dir.

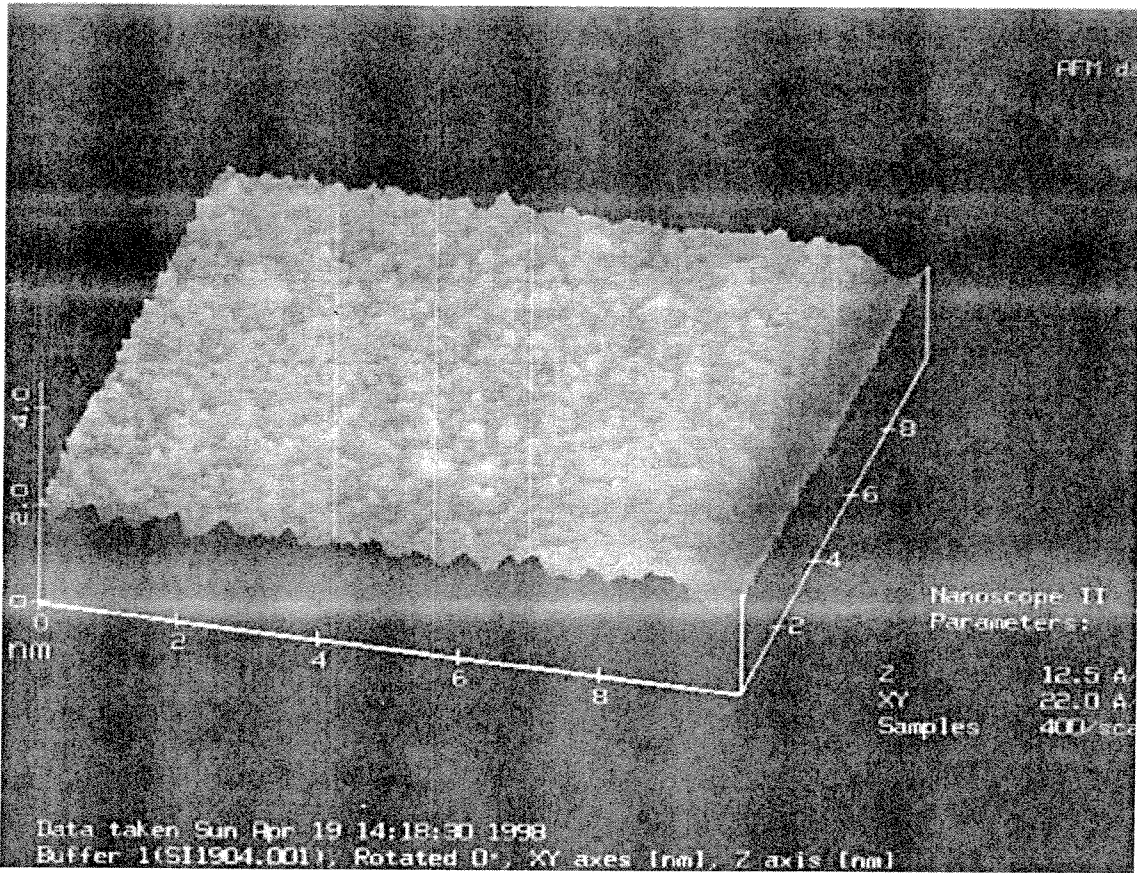
Alümina membran parçacıklarının boyutu 70-100 Å aralığında, gözeneklilikleri % 40'a (toplam hacmin %35-44'ü) yakındır. Tablo 20 da koordinasyon numarası CN=8 olan parçanın boğaz boyutu ; büyük açıklıklar için 29-41 Å aralığında , küçük açıklıklar için ise 11-15Å aralığındadır.

Alümina membranların BJH dezorpsiyon gözenek boyut aralığı 30-33 Å saptanmıştır (Tablo 13). Teorik boğaz boyutu 29-41Å aralığındadır. Buna karşılık teorik kavite aralığı 37-53 Å dır. Bu örneklerin hesaplanan adsorpsiyon gözenek boyut aralığı 32-40 Å dır. Teorik ve deneysel olarak saptanan boğaz- boyut aralıkları oldukça iyi bir uyum göstermektedir. Kavite (gözenek) boyut uygunluğu daha kötü görünmektedir. Titan membranlar içinde teorik boğaz-

gözenek boyutları (BET parça boyutu tek boyutlu küre boyutu olarak kabul edilerek) ile deneysel hesaplanan boğaz boyut aralığı arasındada uyum görülmektedir.

Silika desteksiz membran örneği (SiE) ısıtılardan sonra atomik force mikroskobu (AFM) ile incelenmiştir. Silika örneği yaklaşık 1mm kalınlıkta ve oldukça sert cam yüzeyine sahiptir. Desteksiz alümina membranlar, ince, yumuşak ve kırılğan doğasından dolayı AFM ile incelenemedi.

SiE desteksiz membranlarının üç boyutlu AFM görüntüsü Şekil 61 de görülmektedir. Yüksek z aralığında ($z=4$ nm) yüzeyin pürüzsüz olduğu görülmektedir. Beş saat içinde çekilen tüm AFM görüntülerinde benzer yüzey yapıları tespit edildi. Bu görüntüler kullanılarak gözenek boyut hesaplaması mümkün değildir. Sadece yüzey pürüzlülüğü hakkında bilgi verir. Şekil 61 de görüldüğü gibi yüzey pürüzlülüğü 2.5-5 Å arasındadır.



Şekil 61. SiE örneğinin $z=4$ nm de Atomik kuvvet mikroskop (AFM) görünüşü.

SONUÇLAR VE İLERİYE DÖNÜK ÖNERİLER

TÜBİTAK'ın desteklediği MİSAĞ-71 No'lu proje kapsamında ağırlıklı olarak İYTE Mühendislik Fakültesinin yeni kurulmakta olan laboratuvarlarında yürütülen araştırma çalışmaları aşağıda sıralanan sonuçları vermiştir. Yürütülen araştırmaya yönelik olarak yakın gelecekte hazırlanacak iki makale uluslararası düzeyde bu konudaki birikime membranların hazırlanması ve özellikle gözenek boyutlarının belirlenmesi konusunda katkı yapacaktır kanısındayım. Bu çalışmanın sonuçları ülkemizde inorganik membran hazırlanması ve üretimine katkıda bulunacaktır. Halihazırda bir şirket sonuçlarla ilgilenmektedir.

Bu projenin sonuçları maddeler halinde şu şekilde özetlenebilir:

1. Zeolit katkılı tekdüze polimerik membranların üretimi 0.25 polimer/çözücü ve 50% ikinci faz katkılarında mümkündür . Elde edilen membranlar hatasız, kırıksız ve mekaniksel olarak dayanıklıdır.
2. Kararlı ve berrak titan solları bu araştırmada belirlenen bir dizi H^+/Ti , Ti katı yüzdesi, H_2O/Ti oranlarında mümkündür. Bu koşullar projenin sonuçlar bölümünde belirtilmiştir.
3. Titan sollardan üretilen desteksiz membranlar mezogözenekli malzemelerdir. Bu malzemelerin 400-500 °C aralığındaki kontrollü ısı işlem çeşitli gaz ayırma ve ultrafiltrasyon-mikrofiltrasyon membranlarının üretimini sağlayabilir.
4. H^+/Ti oranının artması solun kararlılığını azaltmasına karşın gözenek boyutunu azda olsa düşürmektedir. Sol katı yüzdesi 1.25ten 12'ye doğru giderken gözenek boyutu artmakta dağılım genişlemektedir. H_2O/Ti oranının 3'ün üzerine çıkması solun koogüle olmasına ve kollidal parçacıkların oluşmasına neden olmaktadır.
5. Kararlı alümina ve silika sollarının hazırlanma koşullar saptanmıştır.
6. Alümina membranlardaki termogravimetrik analizler 500°C'nin üstünde ağırlığın sabit olduğu ve $\gamma-Al_2O_3$ membranların bu derecenin üstünde hazırlanabileceğini gösterdi.

7. Tüm desteksiz alümina membranları mezogözenekli malzemeler olup Tip IV adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verdiler.
8. Desorpsiyon izotermi kullanılarak elde edilen gözenek boyut dağılımları 40-45 Å'dan küçük, oldukça dik gözeneklerin varlığını gösterdi. Adsorpsiyon gözenek dağılımları daha büyük ve yaygındı.
9. H^+/Al^{+3} oranının 0.3-0.4'de olduğu koşullarda daha yaygın desorpsiyon gözenek boyut dağılımına ve en küçük BET yüzey alanına ($187 \text{ m}^2/\text{g}$) sahip desteksiz membranlar elde edildi.
10. BET yüzey alanları kullanılarak hesaplanan partikül büyüklükleri alümina membranlar 70-100 Å aralığındaydı.
11. Teorik tek boyutlu küre paketlenmeleri ile yapılan karşılaştırmalar alümina membranlar için saptanan desorpsiyon gözenek boyutlarının teorik boğaz (throat) boyutlarına yakın olduğunu gösterdi.
12. Hazırlanan silika solları berrak ve kararlıydı. Silika desteksiz membranları nitrojen ve argon adsorpsiyon izotermi mikrogözenekli malzemelerde görülen Tip I izotermiydi.
13. Silika membranlardaki adsorpsiyon HK gözenek boyutları 10 Å'nun altındaydı.

Proje ilk önerildiği zamanla amaç ve kapsamında yürütülmeye çalışılmıştır. Proje kapsamında bitirilememiş çalışmalar mevcuttur. Bunların en önemlileri membranlardaki gaz geçirgenliği deneyleri ve zeolit-seramik kompozit membranları ile ilgilidir. Bunlar İYTE'deki önümüzdeki 1-2 yıl içinde yürütülecek çalışmaların ve ileriye dönük önerilerin konularıdır.

Yürütülen çalışmayı ve İYTE'deki membran araştırmasını daha ileriye götürecek çalışmalar şu şekilde sıralanabilir:

1. Alümina destekler üzerinde hazırlanacak alümina- silika membranlar ile kurulmuş bulunan gaz geçirgenliği düzeneğinde deneylere önümüzdeki ay bir yüksek lisans çalışmasına başlanacaktır.

2. Mezo ve mikrogözenekli bu malzemelerdeki gözenek yapısı ile ilgili olarak nitrojen ve argon adsorpsiyon-dezorsiyona dayalı elde edilen bilgiler daha detaylı bir çalışmanın konusu olmalıdır. Membranlardaki mikro yapı, partikül boyutu SEM ile karakterize edilmeli ve teorik paketleme-lerle ilişkilendirilmelidir. İYTE’de önümüzdeki bir iki ay içinde kurulacak Philips SFEG SEM bu amaçla kullanılacaktır.

3. Alümina destekler üzerine yerleştirilecek ince zeolit-silika filmleri ve desteksiz silika zeolit kompozit filmleri SEM ve gaz adsorpsiyon- dezorsiyonu ile karakterize edilecektir.

4. Destekli alümina, titan ve zirkonya membranların ultrafiltrasyon ve biyoteknolojide kullanımı üzerine araştırma yapılmalıdır. Bu konu bir yüksek lisans tezi kapsamında İYTE’de önümüzdeki yılın başında başlatılacaktır.

5. XRD, SEM, ve programlı ısıt işlemler kullanılarak desteksiz membranlardaki gözenek fazının mikroyapının değişimi araştırılmalıdır. Yapının ısıt işleme tasarımının olanakları araştırılmalıdır.

REFERANSLAR

1. Aktaş B.F., "The Preparation, Characterization and the Application of Inorganic Membranes", M.Sc.Thesis, Chemical Engineering Department, Ege University, 1998, İZMİR.
2. Alie C., Benhaddou A., Pirard R., Lecloux A.J., Pirard J.-P., "Textural Properties of Low-density Xerogels", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 270 ,pp:77-90 (2000)
3. Anderson, M.A., Gieselmann, M.J.and Qunyin, X., "Titania and Alumina Ceramic Membranes", *J. Membrane Sci.*, 39: 243-258, (1988)
4. Asaeda, M., Kitao, S., "Separation of Molecular Mixtures by Inorganic Porous Membrane of Ultrafine Pores", *Key Eng. Mater.*, 61&62, pp. 295-300, (1991)
5. Baes,C.F., Mesmer, R.E., " The Hydrolysis of Cations", J. Wiley & Sons, New York, pp. 112-123, (1976)
6. Becher, P.F., Sommers, J.H., Berder, B.A., " Ceramics Sintering Directly from Sol-Gels", *Processing of Crystalline Ceramics*, ed. H. Palmous III, pp. 79-85, (1978)
7. Beghi, M., Chiurlo, Costa, L., Palladino, " Structural Investigation of the Silica-Titania Gel/ Glass Transition, *J. Non-Cryst. Slids*, 145, pp: 175-79, (1992)
8. Bein.T., Brown, K., Enzel, P. and Brinker, C.J., "Formation and Characterization of Inorganic Membranes from Zeolite-Silica Microcomposites", *Material Res. Soc. Symp. Proc.*, 121: 761-66, (1988)
9. Beuscher U., Gooding C. H., "The Influence of the Porous Layer of Composite Membranes on the Separation of binary Gas Mixtures", *Journal of Membrane Science* , 152, pp:99-116, (1999)
10. Beuscher U., Gooding C. H.,"The Permeation of Binary Gas mixture Through Support Structures of Composite Membrane", *Journal of Membrane Science* , 150, pp:57-73, (1998)
11. Bhave,R.R., Inorganic Membranes. Synthesis, Characteristics and Applications, Van Nostrand Reinhold, New York, (1991)
12. Biesheuvel P.M., Verweij H., "Design of Ceramic Membrane Supports: Permeability, Tensile Strength and Stress", *Journal of Membrane Science* ,156, pp:141-152, (1999)
13. Brinker C.J., Sehgal R., Hietala S.L., Deshpande R., Smith D.M., Loy D. and Ashley C.S., "Sol-gel Strategies for Controlled Porosity Inorganic Materials", *Journal of Membrane Science* , 94, pp:85-102, (1994)
14. Brinker, C.J., Scherer, G.W., "Sol-Gel-Glass: I. Gelation and Gel Structure", *J. Non-Cryst. Solids*,70, pp.301-22, (1985)
15. Broughton J., Davies G.A. , "Porous Cellular Ceramic Membranes: A Stochastic Model to Describe the Structure of an anodic Oxide Membrane", *Journal of Membrane Science* , 106, pp:89-101, (1995)
16. Caglar,O., " The Preparation, Characterization and Sintering of Nanocrystalline Ceramics", M.Sc. Thesis, Materials Science and Engineering MS Program, İzmir Institute of Technology, 1999, İZMİR.
17. Cao B., Zhu C., "Sol-gel Derived Self-supporting Film", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 246 ,pp:34-38 (1999)
18. Caracoche M.C., Rivas P.C., and Cervera M.M., "Zirconium Oxide Structure by the Sol-Gel Route: 1, The Role of the Alcoholic Solvent", *J.Am. Ceram. Soc.*, 83 [2] pp: 377-84 (2000)

19. Chai M., Machida M., Eguchi K., Arai H., " Preparation and Characterization of Sol-gel Derived Microporous Membranes with High Thermal Stability", *Journal of Membrane Science* , 96, pp:205-212, (1994)
20. Chai M., Yamashita Y., Machida M., Eguchi K., Arai H., " Preparation and Characterization of Metal-dispersed Alumina Membranes for Selective Separation of Hydrogen" *Journal of Membrane Science* , 97, pp:199-207, (1994)
21. Chan, K.K, Brownstein, A.M., "Ceramic Membranes Growth Prospects and Opportunities", *Amer. Cer. Soc. Bull.*, 70,4: 703-707, (1991)
22. Chane-Ching, J-Y, Klein, L.C., " Hydrolysis in the Aluminum sec-Butoxide- Water-Isopropyl Alcohol System: I, Rheology and Gel Structures", *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, 1, pp: 83-85, (1988)
23. Chane-Ching, J-Y, Klein, L.C., " Hydrolysis in the Aluminum sec-Butoxide- Water-Isopropyl Alcohol System: II, Aging and Microstructure", *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, 1, pp: 86-90, (1988)
24. Chang C.-H., Gopalan R., Lin Y.S. , "A Comparative Study on Thermal and Hydrothermal Stability of Alumina, Titania and Zirconia Membranes", *Journal of Membrane Science* , 91, pp:27-45, (1994)
25. Changrong, X., Feng, W., Zhaojing, M., "Boehmite Sol Properties and Preparation of two-layer Alumina Membrane by Sol-Gel Process", *J. membrane Sci.*, 116, pp: 9-16, (1996)
26. Charpin, J., Brgez, P., Valin, F., " Inorganic Membranes: Preparation , Characterization, Specific Application", *High Tech. Ceramics*, Elsevier Publication, 2211-25, (1987)
27. *Chemical Engineering, Membrane Edition*, 101, 9, (1994)
28. Cho Y.K., Han K., Lee K.H., "Separation of CO₂ by Modified γ -Al₂O₃ Membranes at High Temperature", *Journal of Membrane Science* , 104, pp:219-230, (1995)
29. Chou, K., Lee, B.I., " Effect of Ageing Media on Gel Structure and Monolithicity, *J. Mater. Sci.*, 27, pp: 520-26, (1992)
30. Chu, L., Anderson, M.A., "Microporous Silica Membranes Deposited on Porous Supports by Filtration", *J. Membrane Sci.*, 110, pp. 141-149, (1996)
31. Cifcioglu, M., Smith, D.M., Ross, S.B., " Mercury Porosimetry of Ordered Sphere Compacts: Investigatin of Intrusion and Extrusion Pore Size Distributions", *Poder Technology*, 55, 193-205, (1988)
32. Cini, P., Blahe, S.R. and Harold, M.P., Venkatarman, K., "Preparation and Characterization of Modified Tubular Ceramic Membranes for Use as Catalyst Supports", *J. Membrane Sci.*, 55, pp. 199-225. (1991)
33. Cizmek, A., Subotic, B, Aiello, R., Crea, F., Nastro, A., Tuoto, C., "Dissolution of High-Silica Zeolite in Alkaline Solution I. Dissolution of Silicate-1 and ZSM-5 with Different Aluminum Content", *Microporous Mater.*, 4, pp. 159-168, (1995)
34. Clausi D.T., McKelvey S.A., Koros W.J., "Characterization of Substructure Resistance in Assymmetric Gas Separation Membranes", *Journal of Membrane Science* , 160, pp:51-64, (1999)
35. Conesa A., Roura A.F., Pitarch J.A., Mingarro I.V., Rodriguez M.A., "Separation of Binary Gas mixtures by Means of Sol-gel Modified Ceramic Membranes. Prediction of Membrane Performance, *Journal of Membrane Science* , 155, pp:123-131, (1999)
36. Cot L., Ayrat A., Durand J., Guizard C., Hovnanian N., Julbe A. and Larbot A., "Inorganic Membranes and Solid State Sciences", *Solid State Sciences*, 2:3 pp:313-334 (2000)
37. Cowan, R.E., " Slip Casting", in *Treatise on Materials Science and Technology, Ceramic Fabrication Processes*, V.), edited by F.F.Y. Wang, Academic Press, New York, pp 153-171, (1976)

38. Curran M.D., Stiegman A.E., "Morphology and Pore structure of Silica Xerogels Made at Low pH", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 249 ,pp:62-68 (1999)
39. de Vos R. M., Maier W. F., Verweij H., "Hydrophobic Silica Membranes for Gas Separations" *Journal of Membrane Science* , 158, pp:277-288, (1999)
40. Ebil Ö., "Preparation and Characterization of Polymer-Zeolite Composite Membranes", M.Sc. Thesis, Materials Science and Engineering MS Program, İzmir Institute of Technology, 1999, İZMİR.
41. Elmaleh S., Jaafari K., Julbe A., Randon J., Cot L., "Microfiltration Through an Infiltrated and Noninfiltrated Inorganic Composite Membrane", *Journal of Membrane Science* , 97, pp:127-138, (1994)
42. Galan, M., Lorens, J., Gultierrez, J.M., Gonzalez, C.and Mans, C., "Ceramic Membranes from Sol-Gel Technology", *J. Non-Cryst. Solids*,147&148: 518-22, (1992)
43. Guizard, C., Julbe, A., Larbot, A., Cot, L., "Ceramic Membrane Processing", Chapter 2, *Chemical Procossing of Ceramics*, ed. Lee, B,I, Marcel Dekker Inc., New York, (1994)
44. Gutierrez-Alejandre, A., Trombetta, M., Busca, G., Ramirez, J., "Characterization of Alumina- Titania Mixed Oxide Supports I. TiO₂-based Supports", *Microporous Mater.*, 12, pp: 79-91, (1997)
45. Han K.R., Lim C.S., and Hong M- J., "Preparation Method of Submicrometer-Sized α - Alumina with Alumina Sol by Surface Modification of γ - Alumina with Alumina Sol" *J.Am. Ceram. Soc.*, 83 [4] pp: 750-54 (2000)
46. Hench, L.L., "Use of Drying Chemical Additives DCCA's Controlling Sol-Gel Process, Chapter 6, edited by Hench,L.L., Ulrich, D.R., Wiley, New York, p. 52-64, (1986)
47. Hsieh, H.P., Bhave, R.R. and Fleming, H.L., " Microporous Alumina Membranes", *J. Membrane Sci.*, 39: 221-41, (1988)
48. Hsieh,H.P., "Inorganic Membranes", *AICHE Symposium Series*, 84 (261), 1-18, (1988)
49. Hyun S. H., Kim J. J., and Park H.H., "Synthesis and Characterization of Low-Dielectric Silica Aerogel Films", *J.Am. Ceram. Soc.*, 83 [3] pp: 533-40 (2000)
50. Hyun S.H. and Kang B.S., " Synthesis of Nanoparticulate Silica Composites Membranes by the Pressurized Sol-Gel Technique", *J.Am. Ceram. Soc.*, 77 [12] pp: 3093-98 (1994)
51. Hyun, S.H., Kong, B.S., "Synthesis of Titania Composite Membranes by the Pressurized Sol-Gel Technique", *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 1, pp. 279-282, (1996)
52. Hyun,S.H., Kang, B.S.; "Synthesis of Nanoparticulate Silica Composite Membranes by the Pressurized Sol-gel Technique, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 12, pp. 3093-98, (1994)
53. Iler, R.K. , "The Chemistry of Silica", John Wiley & Sons, (1979)
54. Jia M.D., Chen B., Noble R. D., Falconer J. L., "Ceramic-zeolite Composite Membranes and Their Application for Separation of Vapor/Gas Mixtures", *Journal of Membrane Science* , 90, pp:1-10, (1994)
55. Jia, M.D., Peinemann, K.V., Behling, R.D., " Ceramic Zeolite Composite Membranes. Preparation, Characterization and Gas Permeation", *J. Membrane Sci.*, 82: 15-26, (1993)
56. Jones S.D., Pritchard T.N., Lander D.F., " Physical Properties of Sol-gel Aluminosilicates", *Microporous Materials* ,3, pp:419-431 (1995)
57. Julbe, A., Guizard, C., Larbot,A., Cot, L.and Fendler, A.G., "The Sol-Gel Approach to Prepare Candidate Microporous Inorganic Membranes for Membrane Reactors", *Membrane Sci.*, 77: 137-153, (1993)
58. Karthikeyan A., Almeida R.M., "Crystallization of SiO₂-TiO₂ Glassy Films Studied by Atomic Force Microscopy", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 274 ,pp:169-174 (2000)
59. Keizer,K., Uhlhorn,R.J.R., Van Vuren, R.J., Burggraaf,A.J, " Gas Separation Mechanisms in Microporous Modified γ -Al₂O₃ Membranes" *J. Membrane Sci.*, 39, pp. 285-300, (1988)

60. Klein, L.C., Gallagher, D., " Pore Structure of Sol-Gel Silica Membranes", *J. Membrane Sci.*, 39 (3), pp: 123- 220, (1988)
61. Klein, L.C., Giszpenc, N., "Sol-gel Processing for Gas Separation Membranes", *Ceram. Bull.*, 69, 11, pp. 1821-30, (1990)
62. Koukou M.K., Papayannakos N., Markatos N.C., Bracht M., Van Veen H.M., Roskam A., "Performance of ceramic Membranes at Elevated Pressure and Temperature: Effect of Non-ideal flow Conditions in a pilot scale Membrane Separator", *Journal of Membrane Science* , 155, pp:241-259, (1999)
63. Kumar K.N.P., Keizer K., Burggraaf A.J., "Stabilization of the Porous Texture of Nanostructured Titania by Avoiding a Phase Transformation", *Journal of Material science Letters* ,13, pp:59-61 (1994)
64. Kumar, K.N.P., Zaspalis, V.T., Keizer, K. and Burggraaf, A.J., "Drying Process in the Formation of Sol-gel Derived TiO₂ Ceramic Membrane", *J. Non-Cryst. Solids*, 147&148: 375-81, (1992)
65. Kumar, K.N.P., Keizer, K., Burggraaf, A.J., "Stability of the Porous Texture of Nanostructured Titania by Avoiding a Phase Transformation", *J. Mater. Sci. Letters*, 13, pp. 59-61, (1994)
66. Kusakabe K., Yan Li Z., Maeda H., Morooka S., "Preparation of supported Composite Membrane by Pyrolysis of Polycarbosilane for Gas Separation at High Temperature" *Journal of Membrane Science* , 103, pp:175-180, (1995)
67. Lange R.S.A., Hekkink J.H.A., Keizer K., Burggraaf A.J., "Formation and Characterization of Supported Microporous Ceramic Membranes Prepared by Sol-gel Modification Techniques", *Journal of Membrane Science* , 99, pp:57-75, (1995)
68. Lange, R.S.A., Hekkink, J.H.A., Keizer, K., Burggraaf, A.J., "Permeation and Separation Studies on Microporous Sol-gel Modified Membranes", *Microporous Mater.*, 4, pp. 169-186, (1995)
69. Lange, R.S.A., Keizer, K., Burggraaf, A.J., "Aging and Stability of Microporous Sol-gel Modified Ceramic Membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, pp. 3838-47, (1995)
70. Lange, R.S.A., Keizer, K., Burggraaf, A.J., "Analysis and Theory of Gas Transport in Microporous Sol-gel Derived Ceramic Membranes ", *J. Membrane Sci.*, 104, pp. 81-100, (1995)
71. Lao, H., Detellier, C., Matsuura, T., Treblay, A.Y., "Microporous Inorganic Membranes: Preparation by the Sol-gel Process and Characterization of Unsupported Composite Membranes of Alumina and Polyoxoaluminum Pillared Montmorillonite", *J. Mater. Sci. Letters*, 13, pp. 59-61, (1994)
72. Larbot A., Alami-Younssi S., Persin M., Sarrazin J., Cot L., "Preparation of a γ -alumina Nanofiltration Membrane", *Journal of Membrane Science* , 97, pp:167-173, (1994)
73. Larbot, A., Fabre, J.P., Guizard, C. and Cot, T., "Inorganic Membranes Obtained by Sol-Gel Techniques", *J. Membrane Sci.*, 39(3): 203-212, (1988)
74. Larbot, A., Fabre, J.P., Guizard, C., Louis, C., "New Inorganic Ultrafiltration Membranes: Titania and Zirconia Membranes", *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 2, pp. 257-61, (1989)
75. Lee S. J., Yang S.M., Park S. B., "Synthesis of Palladium Impregnated alumina Membrane for Hydrogen Separation" *Journal of Membrane Science* , 96, pp:223-232, (1994)
76. Leenaars, A.F.M., Keizer, K., Burggraaf, A.J., " The Preparation and Characterization of Alumina Membranes with Ultra-Fine Pores, Part 1: Microstructural Investigation on Non-Supported Membranes", *J. Mater. Sci.*, 19, pp: 1077-88, (1984)
77. Lenza R.F.S., Vasconcelos W.L., "Synthesis and Properties of Microporous Sol-gel silica Membranes", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 273 ,pp:164-169 (2000)

78. Lin Y.S., Chang C-H., and Ramakrishnan G. "Improvement of Thermal Stability of Porous Nonstructured Ceramic Membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, pp:860-870 (1994)
79. Lin, Y.S., de Vries, J. and Burggraaf, A.J., "Thermal Stability and its Improvement of the Alumina Membrane Top-Layers Prepared by Sol-Gel Methods", *J. Mater. Sci.*, 26: 715-720, (1991)
80. Lin, Y.S. and Burggraaf, A.J., "Preparation and Characterization of High-Temperature Thermally Stable Alumina Composite Membrane", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (1): 219-224, (1991)
81. Livage, J., " Sol-Gel Chemistry and Molecular Sieve Synthesis", *Advanced Zeolite Science and Applications Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 85, Elsevier, ed. J.C. Jonsen, pp. 1- 42, (1994)
82. Livage, J., Sachez, C., " Sol-Gel Chemistry", *J. Non-Crystal. Solids*, 145, pp. 11-19, (1992)
83. Livage, J., Henry, M., Sachez, C., " Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides", *Prog. Solid St. Chem*, 18, pp. 259-341, (1988)
84. Lowell, S., Shields, J. E., Powder Surface Area and Porosity, Third edition, Chapman & Hall, (1984)
85. Mansur H.S., Vasconcelos W.L., Lenza R.F.S., Orefice R.L., Reis E.F., Lobato Z.P., "Sol-gel silica Based Networks With Controlled Chemical Properties", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 273 ,pp:109-115 (1999)
86. McGuire K.S., Lawson K.W., Lloyd D.R., "Pore Size Distribution Determination from Liquid Permeation Through Microporous Membranes", *Journal of Membrane Science* , 99, pp:127-137, (1995)
87. Mezza P., Phalippou J., Sempere R., "Sol-gel Derived Porous Silica Films", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 243 ,pp:75-79 (1999)
88. Moadeeb M. and Koros W. J., " Silica-Treated Ceramic Substrates for Formation of Polymer-Ceramic Composite Membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.* ,34, pp:263-274 (1995)
89. Moosemiller, M.D., Hill JR., C.G. and Anderson, M. A., "Physicochemical Properties of Supported γ -Al₂O₃ and TiO₂ Ceramic Membranes", *Separation Science and Technology*, 24(9&10): 641-57, (1989)
90. Morooka S., Yan S., Kusakabe K., Akiyama Y., " Formation of Hydrogen-Permselective SiO₂ Membrane in Macropores of α -alumina Support Tube by thermal Decomposition of TEOS", *Journal of Membrane Science* , 101, pp:89-98, (1995)
91. Munoz-Aguado, M.J., Gregorkiewitz, M., "Preparation of Silica-Based Microporous Inorganic Gas Separation Membranes", *J. Membrane Sci.*, 111, pp: 7-18, (1996)
92. Nair, N.B., Keizer, K.K., Elferink, W.J., Glide, M.J., Verweij, H., Burggraaf, A.J., " Synthesis, Characterization and Gas Permeation Studies on Microporous Silica and Alumina-Silica Membranes for Separation of Propane and Propylene", *J. Membrane Sci.*, 116, 161-169, (1996)
93. Ohya H., Masaoka K., Aihara M., Negishi, Y. "Properties of New Inorganic Membranes Prepared by Metal Alkoxide Methods. Part 3: New Inorganic Lithium Permselective Ion Exchange Membrane", *Journal of Membrane Science* , 146, pp:9-13, (1998)
94. Okubo, T., Watanabe, M., Kusakabe, K. and Morooka, S., "Preparation of γ -alumina Thin Membrane by Sol-gel Processing and its Characterization by Gas Permeation", *J. Mater. Sci.*, 25: 4822-27, (1990)
95. Palmeri J., Blanc P., Larbot A., David P., "Theory of Pressure-driven Transport of neutral solutes and Ions in Porous Ceramic Nanofiltration Membrane", *Journal of Membrane Science* , 160, pp:141-170, (1999)

96. Paterson R.A., Anderson M.A. and Hill Jr. C.G. , "Development of TiO₂ Membranes for Gas Phase Nanofiltration", *Journal of Membrane Science* , 94, pp:103-109, (1994)
97. Pohl P.I., Heffelfinger G.S., "Massively Parallel Molecular Dynamics Simulation of Gas Permeation Across Porous Silica Membranes", *Journal of Membrane Science* , 155, pp:1-7, (1999)
98. Prasad R., Notaro F. and Thompson D.R., "Evolution of Membranes in Commercial Air Separation", *Journal of Membrane Science* , 94, pp:225-248, (1994)
99. Rama Rao, G.V., Venkadesan, S., Saraswati, V., "Surface Area and Pore Size Distribution of Alumina Gels", *J. Non-Cryst. Solids*, 111, pp: 103-112, (1989)
100. Rautenbach, R., Albrecht, R., "Membrane Processes", Wiley International, New York, (1989)
101. Reed, J.S., Runk, R.B., "Dry Pressing", in *Treatise on Materials Science and Technology, Ceramic Fabrication Processes*, V.), edited by F.F.Y. Wang, Academic Press, New York, pp 71-93, (1976)
102. Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., "Adsorption by Powders and Porous Solids" Academic Prss, London, (1999)
103. Sacherz,C., Livage, J., Henry, M., Babonneau, F., " Chemical Modification of Alkoxide Precursor", *J. Non-Crystal, Solids*, 100, pp. 65-76, (1988)
104. Saito A., Foley H. C., " Argon Porosimetry of Slected Molecular Sieves: Experiments and Examination of the Adapted Horvath-Kawazoe Model", *Microporous Materials* ,3, pp:531-542 (1995)
105. Schraml-Marth, M., Walther, K.L., Wokaun, A., Handy, B.E., Baiker, A., " Porous Silica Gels and TiO₂/SiO₂ Mixed Oxides Prepared via Sol-Gel Process: Characterization by Spectroscopic Techniques", *J. Membrane Sci.*, 143, pp: 93-111, (1992)
106. Serrano, D.P., Ugina, M.A., Overjero, G., Van Griehen, R., " Synthesis of Ts-1 by Wetness Impregnation of Amorphous SiO₂-TiO₂ Solids Prepared by the Sol-Gel Method", *Microporous Mater.*, 4, pp: 273-82, (1995)
107. Serrano, D.P., Uguima, M.A., Ovejero,G., Von Grieken, R., Camacho,M.,"Evidence of Solid-Solid Transformations During the TS-1 Crystallization from Amorphous Wetness Impregnated SiO₂- TiO₂ Xerogels", *Microporous Mater.*, 7 , pp. 309-321, (1996)
108. Sherer, G.W., " Aging and Drying of Gels", *J Non-Crystal. Solids*, 100, pp.77-92, (1988)
109. Sherer, G.W., " Theory of Drying ", *J Am Ceram. Soc.*, 73, pp. 77-92, (1990)
110. Trapalis,Ch., Kozhukharov, V., Samuneva, B., Stefanov, P., " Sol-gel Processing of Titanium- Coating thin Coatings, Part II: XPS Studies", *J. Mater. Sci.*, 28, 1276-82 , (1993)
111. Trocha M., Koros W. J. , " A Diffusion-controlled Procedure to Close Pores in Ceramic Membranes", *Journal of Membrane Science* , 95, pp:259-276, (1994)
112. Uchytíl P., "Gas Permeation in Ceramic Membranes Part I. Theory and Testing of Ceramic Membrane, *Journal of Membrane Science* , 97, pp:139-144, (1994)
113. Uchytíl P., Schramm O., Seidel-Morgenstern A., "Influence of the Transport Direction on Gas Permeation in Two-layer Ceramic Membranes", *Journal of Membrane Science* , 170, pp:215-224, (2000)
114. Uchytíl P., Wagner Z., Rocek J., Broz Z. , " Possibility of Pore size Determination in separation Layer of Ceramic Membrane Using Permeation Method", *Journal of Membrane Science* , 103, pp:151-157, (1995)
115. Uhlhorn R.J.R., Huis In T Veld M.H.B.J., Keizer K., Burggraaf A.J, "Transport and Separation of Condensable Gases With Microporous Ceramic Membranes", *Gas Separation Technology*, edited by E.F. Vansant and R. Dewolfs Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.

116. Uhlhorn, R.J.R., Huis In't Veld, J., Keizer, K., Burggraaf, A.J., "High Permselectivities of Microporous Silica-Modified δ -Alumina Membranes", *J. Mater. Sci. Letters*, 8, pp: 1135-38, (1989)
117. Uhlhorn, R.J.R., Zaspalis, U.T., Keizer, K. and Burggraaf, A.J., "Synthesis of Ceramic Membranes, Part II: Modification of Alumina Thin Films: Reservoir Method", *J. Mater. Sci.*, 27: 538-552, (1982)
118. Uhlhorn, R.J.R., Huis In't Veld, m.H.B.J., Keizer, K., Burggraaf, A.J., " Synthesis of Ceramic Membranes, Part I: Synthesis of Non-Supported and supported γ -Alumina Membranes without Defects", *J. Mater. Sci.*, 27, pp. 527-37, (1992)
119. Vendange, V., Colomban, Ph., "How to Tailor the Porous Structure of Alumina and Aluminosilicate Gels and Glasses", *J. Mater. Res*, 11,2 pp. 518-528, (1996)
120. Wang P., Huang P., Xu N., Shi J., Lin Y.S., "Effects of Sintering on Properties of alumina Microfiltration Membranes", *Journal of Membrane Science* , 155, pp:309-314, (1999)
121. Ward, D.A., Ko, E.I., "Preparing Catalytic Materials by the Sol-Gel Method", *Ind.Eng. Chem. Res.*, 34, pp. 421-33, (1995)
122. Wilson, G.W. , Patel, A., " Recent Advantages in Sol-Gel Processing for Improved Materials Synthesis", *Mater. Sci. & Tech.*, 9, pp. 937-944, (1993)
123. Winston, W.S., Sirkar, K.K., "Membrane Handbook", Van Nostrand , New York, (1992)
124. Wu J.C.S., Sabol, H. , Smith G.W., Flowers D.L., Liu P.K.T., "Characterization of Hydrogen-Permeable Microporous Ceramic Membranes", *Journal of Membrane Science* , 96, pp:275-287, (1994)
125. Wu J.C-S., Cheng L-C., "An Improvement Synthesis of Ultrafiltration Zirconia Membranes via the Sol-gel Route Using Alkoxide Precursor", *Journal of Membrane Science* , 167, pp:253-261, (2000)
126. Wu, J.C.S., Flowers, D.Fand Liu, P.K.T., "High Temperature Separation of Binary Gas Mixtures Using Microporous Ceramic Membranes", *J. Membrane Sci.*, 77: 85-98, (1993)
127. Xu Q., and Anderson M. A., "Sol-Gel Route to Synthesis of Microporous Ceramic Membranes: Preparation and Characterization of Microporous TiO_2 and ZrO_2 Xerogels", *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 [7] pp: 1939-45 (1994)
128. Yamazaki, S., Tsutsumi, k., " Synthesis of on A-type Zeolite Membrane on Silicon Oxide Film-Silicon, Quartz Plate and Quartz Fiber Filter ", *Microporous Mater.*, 4, pp. 205-212, (1995)
129. Yelken G., "Preparation and Characterization of Inorganic Membranes by Using Sol-Gel Techniques", M.Sc. Thesis, Materials Science and Engineering MS Program, İzmir Institute of Technology, 2000, İZMİR.
130. Yoldas, B.E., " A Transparent Porous Alumina", *Ceram. Bulletin*, 54, 3, pp: 286-288, (1975)
131. Yoldas, B.E., " Alumina Sol Preparation from Alkoxides", *Ceram. Bulletin*, 54, 3, pp: 289-290, (1975)
132. Yoldas, B.E., "Hydrolysis of Titanium Alkoxide and Effects of Hydrolytic Polycondensation Parameters", *J. Mater. Sci.*, 21, pp. 1087-92 , (1986)
133. Yu H.-F., Wang S.-M., "Effects of water content and pH on Gel-derived TiO_2 - SiO_2 Journal of Non-Crystalline Solids, 261, pp:260-267 (2000)

BİBLİYOGRAFİK BİLGİ FORMU

BİBLİYOGRAFİK BİLGİ FORMU	
1- Proje No: MISAG-71	2- Rapor Tarihi: Şubat,2002
3- Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 1/9/1995- 1/9/1998	
4- Projenin Adı: Gözenekli Seramik Malzemelerin Sol-Jel Yöntemiyle hazırlanması ve Karakterizasyonu	
5- Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar: Prof Dr. Muhsin Çiftçioğlu Yüksek Lisan Öğrencileri: Burek Aktaş, Gülnihal Yelken, Özgenç Ebil	
6- Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi, Gülbahçe Köyü, 35470 URLA	
7- Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: Ege Üniversitesi Araştırma Fonu Bornova- İZMİR	
<p>Öz (Abstract): Bu projede seramik membranların sol-jel yöntemleri ile hazırlanması ve karakterizasyonu incelenmiştir. Bir dizi parametrenin sol oluşturma reaksiyonlarına ve koşullarına etkileri, desteksiz membranlar ve jel parçalarının nitrojen adsorpsiyon-dezorpsiyon, TGA ve FTIR kullanılarak karakterizasyonu incelenmiştir. Seramik membranların gaz ayırma gibi endüstriyel uygulamalardaki performansı ve potansiyel kullanımı büyük oranda bu malzemelerin mikroyapı-gözenek ağının kontrollü tasarımındaki yetkinliğe bağlıdır.</p> <p>Belirli koşullar altında berrak titan solları ve jellerinin hazırlanmasının mümkün olduğu bulundu. Titan jel parçalarının dezorpsiyon gözenek boyutları 30-40 Å aralığında bulundu. Soldaki katı içeriği arttıkça gözenek boyutunun arttığı ve dağılımın genişlediği bulundu. Solların kararlılığının ve gözenek boyutunun H⁺/Ti oranındaki artışla azaldığı gözlemlendi.</p> <p>Desteksiz alümina membranların 600°C de ısıtılma işlemi hazırlanmasında peptize olmuş alümina solları kullanıldı. Berrak solların elde edilen desteksiz silika membranları 400°C de ısıtılma işlemi tabi tutuldu.</p> <p>Termogravimetrik analiz bohemit'in 425°C'da γ-Al₂O₃'ya dönüştüğünü gösterdi. Tüm alümina membranlar mezogözenekli membranlara özgü Tip IV izotermi gösterdi. Bütün izotermelerde P/P₀'nun 0.4-0.6 aralığında hızlı adsorpsiyon ve histerisis lupları gözlemlendi. BJH gözenek boyut dağılımlarının oldukça keskin olduğu ve 40-45 Å'nın üzerinde gözenek bulunmadığı gözlemlendi. En düşük BET yüzey alanına da sahip orta derecede asit içeren bir alümina soldan hazırlanan membranlarda dezorpsiyon gözenek boyut dağılımının genişlediği gözlemlendi. Bu membranların BET partikül boyutlarının 70-100 Å aralığında olduğu saptandı. Bu partikül boyut aralığı için tek boyutlu küresel paketlemelerde oluşabilecek boğaz-gözenek(kavite) boyutlarının deneysel olarak saptanan adsorpsiyon-dezorpsiyon gözenek boyutlarına yakın olduğu saptandı.</p> <p>Desteksiz silika membranları mikrogözenekli malzemelerde gözlenen ve histerisis luplarını içermeyen Tip I izotermelerini gösterdiler. Bulunan HK ortalama gözenek çapları 10 Å'dan küçüktü. Silika sollarındaki su içeriğinin gözenek boyutunu yükselttiği saptandı.</p> <p>Anahtar Kelimeler: : Sol-jel, seramik, membran, alümina, silika, titan, gözenek boyutu, adsorpsiyon dezorpsiyon</p>	
9- Proje ile ilgili Yayın/Tebliğlerle ilgili Bilgiler: 3 tane Yüksek Lisans Tezi	
10- Bilim Dalı Doçentlik B. Dalı Kodu: ISIC Kodu: Uzmanlık Alanı Kodu:	
11- Dağıtım(*): <input type="checkbox"/> Sınırlı <input checked="" type="checkbox"/> Sınırsız	
12- Raporun Gizlilik Durumu: <input type="checkbox"/> Gizli <input checked="" type="checkbox"/> Gizli Değil	