

SOL-JEL METODU İLE ALÜMİNA MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI

Ahmet HELVACI , Ö. Faruk EMRULLAHOĞLU

Afyon Kocatepe Üniversitesi Uşak Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümü , Afyon

ÖZET

Endüstride ayırma işlemlerinde kullanılan yöntemlerden biriside membranlardır. Üzerinde en çok çalışılan seramik membranlardan biri de altlıklı alümina membranlardır. Altlığın çok ince olan selektif tabakanın mekanik mukavemetini artırmaktır. Seramik membranların klasik yöntemlerle üretimi mümkün olmamaktadır. Kimyasal bir yöntem olan sol-jel yöntemiyle, seramik membranlar hazırlanabilmektedir. Sol-jel yöntemi ile kaplama kalınlığının ve üretilen membranlarda gözenek boyutunun istenilen değerlerde tutulması mümkündür.

Bu çalışma alüminyum metalinden başlayarak altlıklı alümina membran hazırlanmasını içermektedir. Alüminyum metali $HgCl_2$ katalizörlüğünde izopropil alkol ile tepkimeye sokularak alüminyum izopropoksit elde edilmiştir. Alüminyum izopropoksit, su ile hidroliz edilmiş ve peptizasyon sonucu böhmit ($AlOOH$) üretilmiştir. Böhmitten hazırlanan solüsyon kil altlıklara daldırma metodu ile kaplanarak selektif tabaka oluşturulmuştur. Selektif tabaka kaplanmış numuneler kurutularak $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 saat sinterlenmiştir.

Yapılan karakterizasyon çalışmaları neticesinde selektif tabakaların $\gamma\text{-}Al_2O_3$ fazında olduğu tespit edilmiş ve Sol-jel metodu kullanılarak kil altlıklı alümina membran hazırlanmıştır

Anahtar Kelimeler : Membran , Seramik , Sol-jel , Hazırlanması

PREPARATION OF ALUMINA MEMBRANES BY SOL-GEL METHOD

ABSTRACT

One of the industrial separation method is membrane processes which is type of filtration process. One of the most studied ceramic membrane type is supported alumina membranes. Due to the low mechanical strength of very

thin films, supports must be used. Sol-gel method provides production of ceramic membranes. Coating thickness and pore size can be controlled by sol-gel method.

This study contains production of supported alumina membranes. Aluminum isopropoxide was produced by reaction between aluminum metal and izoprophanol with catalyst action of HgCl₂. Boehmite (AlOOH) was produced from izopropoxide after hydrolyses and peptization steps. Clay supports were coated with solutions which were produced from boehmite, by dipping method and selective films were produced. Selective film was produced after jellatation by drying and sintering.

After the characterization studies, it was found that, selective film was composed from γ -alumina and clay supported alumina membranes were produced by using sol-gel method.

Keywords : Membrane , Ceramic , Sol-gel , Preparation

1.GİRİŞ:

Son yıllarda teknolojideki hızlı ilerleme; kullanılacak malzemelerin aranan özellik ve performanslarında da artışa neden olmuştur. Malzeme bilim ve mühendisliği bu gelişmelere paralel olarak hızla ilerlemekte olup, hem gelişen teknolojilerin ihtiyacı olan malzemeler üretilmekte, hem de geliştirilen yeni malzemeler sayesinde teknolojik alanda bazı gelişmeler olmaktadır [1]. Seramik malzemeler alanında kullanılan başlangıç tozlarının daha ince ve saf, daha reaktif ve düşük sıcaklıklarda sinterlenebilir olması istenmektedir. Ayrıca klasik üretim metotlarıyla üretilmesi ve şekillendirilmesi mümkün olmayan malzemelere (örn. kaplama ve fiberler) olan ihtiyacın artması ile bunların imalini mümkün kılacak olan üretim yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır [2]. Tüm bu zorlayıcı etkiler sonucunda, seramik malzemeler alanında son yıllarda hızla gelişen bir konuda “Sol-Jel” yöntemidir. Bu yöntem bir kimyasal yöntemdir ve bir veya daha fazla komponent içeren süspansiyonların jelleşebildiği tüm sistemlerde uygulanabilmektedir [2].

2. GENEL BİLGİLER:

Sol-jel yönteminin endüstriyel kullanım alanı bulduğu alanların başında kaplamalar gelmektedir. Bunun nedeni, sol-jel yöntemiyle

yapılan kaplama işleminin kolay olması, uygun kompozisyon eldesinin sağlanması, kaplama tabakasının gözenek boyutunun ve gözenek dağılımının kontrol edilebilir olmasıdır [3].

Kabaca iki fazı birbirinden ayıran yarı geçirgen engeller olarak tanımlayabileceğimiz membranlar katı ve sıvı şekilde olabilir. Membranlar sıvı-sıvı, gaz ve sıvı-katı gibi karışımların ayrılmasında ve hatta kimyasal reaksiyonları katalizlenmede kullanılabilirler [4].

Klasik membranlar iri tanelerin çözüldüğüden süzülmesi amacıyla kullanılmaktadır. Bu amaçla önceleri gözenek boyutu ve kimyasal özellikleri kontrol edilebilen sentetik ve polimerik membranlar üretilmiştir. Fakat polimerik malzemelerin ısıya karşı dayanımlarının azlığı (< 250 °C), kimyasal etkilere, özellikle organik çözücülere karşı dayanıksızlığı ve mekanik mukavemetinin sınırlı olması nedeniyle yüksek ısı ve kimyasal dayanıklılık gerektiren yerlerde membran olarak kullanılamazlar. İşte bu nedenle inorganik malzemelerden membran imali üzerinde son yıllarda en çok çalışılan konulardandır. Özellikle cam ve seramik membranlar üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Seramik membranlar; yüksek ısı ve basınçta kullanım, bakterilere, korozyon ve sürtünmeye dayanım, uzun ömür gibi nedenlerle polimerik membranlara göre üstün özellik gösterirler. Üzerinde en çok çalışılan seramik membranlardan biri de alümina esaslı seramik membranlardır.

İyi bir membranda aranan özellikler yüksek kütle akısı ve selektivitedir. Kütle akısını yüksek tutmak için, membran mümkün olduğunca ince olmalıdır. Çünkü membran kalınlığıyla kütle akısı ters orantılıdır. Yine gözenekliliğin artmasıyla kütle akısı artmaktadır. Ayrıca selektivite (seçicilik) kullanılan membranın düzenli boyuta sahip gözenekler içermesiyle artar. Difüzyon membranlarında ayırma, ayrılacak madde tane büyüklüğüne bağlı olarak sağlandığı için, porlar mümkün olduğunca birbirine yakın boyutta olmalıdır.

Seramik membranlarda da ayırma difüzyon temeline dayanır ve gözeneklerin boyutlarının mümkün olduğunca eşit olması istenir. Aksi takdirde ayırma sağlanamaz. Kütle akısını artırmak amacıyla çok ince olması gereken seramik membranlar, mekanik dayanımı ve kullanım

alanlarını artırmak için genellikle altlıklı imal edilirler. Altta bir poröz destek (altlık) vardır ve üzeri selektif tabaka ile kaplanır. Altlıklar selektif tabaka ile aynı malzemelerden yapıldığı gibi farklı malzemelerden de yapılabilir. Selektif tabaka ve altlık farklı malzemeden yapılmış ise bu tür membranlara kompozit membran denir.[5,6]

3. MATERYAL VE YÖNTEM :

Bu çalışmada altlık olarak kil seçilmiştir ve çalışma alüminyum metalinden çıkılarak sol-jel metoduyla kil altlıklı alümina membran imalini içermektedir.

Altlıklı alümina membran eldesi için yapılan deneysel çalışmalar iki ana aşamada yürütülmüştür. Alüminyum metalinden çıkılarak alüminyum alkoksit ve alüminyum alkoksitten de böhmit elde edilmiştir. Elde edilen böhmit, solüsyon halinde kil altlıklara kaplanmış, kurutularak sinterlenmiş ve alümina esaslı membran imal edilmiştir. Kaplama yöntemi olarak daldırma metodu kullanılmıştır. Bu çalışmalarda aşağıda sayılan sıra izlenmiştir.

- 1- Alüminyum alkoksit eldesi
- 2- Alkoksitten böhmit eldesi
- 3- Altlıkların hazırlanması
- 4- Selektif tabaka için kaplama solüsyonunun hazırlanması
- 5- Altlıkların selektif tabaka ile kaplanması
- 6- Selektif tabakaların kurutulması ve sinterlenmesi

3.1. Deneyslerde Kullanılan Malzemeler :

Deneysel çalışmalarda aşağıdaki malzemeler kullanılmıştır.

- 1- Alüminyum metali talaş halinde Seydişehir Alüminyum Tesisleri % 99,5 saflığında Etial-5 kod numaralı mamulü.
 - 2- İzopropanol: Atabay, C_3H_7OH , 60.09 gr/mol $d=0.76$ kg/lt
 - 3- Hidroklorik asit: Merck, HCl , 36.46 gr/mol $d=1.19$ kg/lt
 - 4- Nitrik asit: Merck, HNO_3 , 63.01 gr/mol $d=1.40$ kg/lt
 - 5- Civa klorür: Merck, $HgCl_2$, 217.50 gr/mol
 - 6- Polivinilalkol (PVA): Merck, $(-C_2H_4)_n$, 72000 gr/mol.
- Alüminyum metalinin safsızlıklarını belirlemek için iki farklı

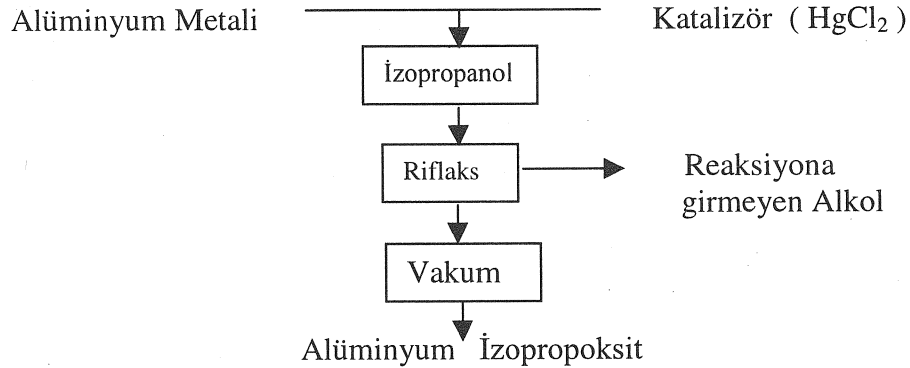
numunenin, atomik absorpsiyon spektrometresiyle elemental analizi yapılmış ve Tablo1 'de sonuçları verilmiştir.

Tablo 1 : Alüminyum metalinin spektral analiz neticeleri.

Element	Fe	Si	Ti	Mn	Zn	Cu	Mg
Etial-5	0.29	0.11	0.009	0.003	0.007	< 0.01	< 0.01
Etial-5	0.29	0.10	0.009	0.003	0.007	< 0.01	< 0.01

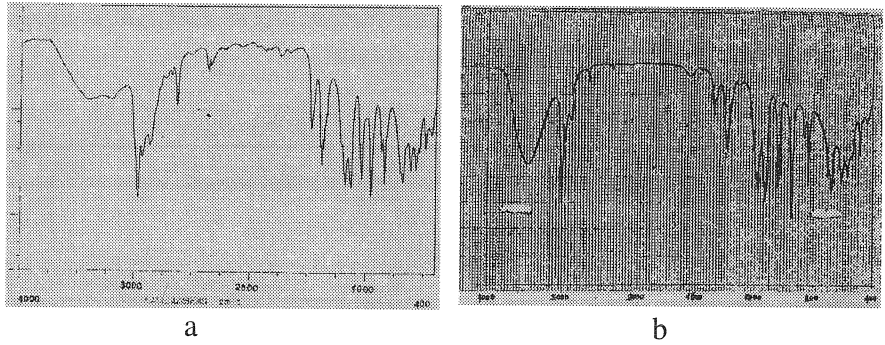
3.2. Deneysel Çalışmalar:

Alkoksit Eldesi: Alkoksit olarak alüminyum izopropoksit elde edilmiştir. İlk olarak alüminyum metal, susuz izopropanol ile birlikte reaksiyon kabına (balona) beslenmiştir ve ortamdan argon gazı geçirilmiştir. Sıcaklık 82°C 'ye getirilmiş ve yaklaşık 6 saat süre ile sistem bu sıcaklıkta sabit tutulmuştur. Reaksiyon tamamlandıktan sonra alkoksiti saflaştırmak için destile edilmiştir. Ayrıca alüminyum alkoksit eldesinde izlenen prosedür Şekil 1'de şematik olarak verilmiştir.



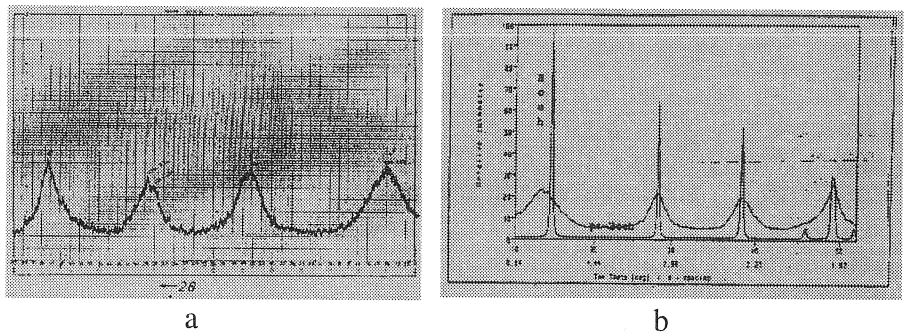
Şekil 1 : Alüminyum izopropoksit eldesi

Elde edilen alkoksitin (alüminyum izopropoksit) yapı analizi için IR spektrumu alınmış ve referans (Merck) alüminyum izopropoksit ile mukayesesi yapılmıştır. Şekil 2'da üretilen alüminyum izopropoksitin IR spektrumu ve literatürden bulunan referans alüminyum izopropoksitin IR spektrumu verilmektedir. Spektrumlardan anlaşılacağı gibi üretilen alkoksit oldukça safdır.



Şekil 2: a) Elde edilen Al-alkoksitin b) Referans Al-alkoksitin IR spektumu

Alkoksitten Böhmit Eldesi : Hidrolizde alkoksit /su molar olarak 1/100, asit olarak HCl seçilmiştir. Oluşan jel petri kaplarına dökülmüş, oda sıcaklığında kurumaya bırakılmış ve böhmit elde edilmiştir. Böhmit tozunun yapısını incelemek amacıyla XRD spektrumları alınmıştır. Şekil 3 'de Böhmitin X ışınları difraktogramı ile literatürden elde edilen böhmitin X ışınları difraktogramı verilmektedir. Ayrıca sıcaklığa bağlı olarak ağırlık kaybını tespit etmek için böhmitin DTA - TG analizleri yapılmıştır. Bu analizin sonuçları Tablo 2'de özetlenmiştir. Yine böhmitin faz dönüşümlerini görmek amacıyla 500, 900, 1100, 1200 °C 'de kalsine edilmiş numunelerin X ışınları difraktogramları alınmıştır. 500°C 'de kalsine edilmiş numunenin tamamen γ -Al₂O₃ fazında olduğu görülmüştür.

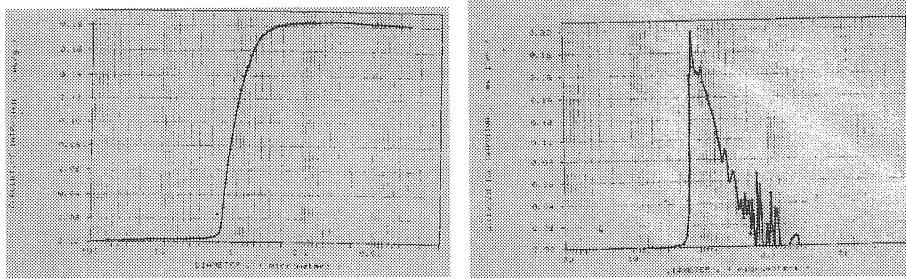


Şekil 3: a) Elde edilen böhmitin b) Literatürden bulunan böhmitin X ışınları difraktogramı

Tablo 2 : Belirli sıcaklıklarda böhmitte oluşan ağırlık kayıpları

Sıcaklık Aralığı (°C)	% Ağırlık Kaybı	Sıcaklık Aralığı (°C)	% Ağırlık Kaybı
80 – 100	3.92	400 – 450	4.17
100 – 150	4.17	450 – 500	1.50
150 – 200	3.0	500 – 550	0.83
200 – 250	2.0	550 – 600	0.67
250 – 300	1.83	600 – 1400	2.42
300 – 350	2.91	Toplam	30.42
350 – 400	3.0		

Altlıkların Hazırlanması : Altlıkların hazırlanmasında Uşak Seramik Fabrikası imali yer karolarından yararlanılmıştır. Gözenek boyutunun tespiti amacıyla seçilen iki altlığın Hg-porozimetresinde analizleri yapılmıştır. Şekil 4’de birinci altlığın gözenek boyutu dağılımları diferansiyel ve kümülatif olarak verilmiştir. Altlıklarda ortalama gözenek boyutu $\approx 0.75 \mu\text{m}$ olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4:Altlıkların Hg porozimetresiyle yapılan gözenek boyut analizi

Selektif Tabaka İçin Kaplama Solüsyonunun Hazırlanması : Altlıkların selektif tabaka ile kaplanmasında daldırma metodu kullanılmıştır. Altlıklar selektif tabaka solüsyonuna elle daldırılmıştır. Sol ile kaplanmış olan altlıklar daha sonra kurutulularak sinterlenmiştir. Kaplama solüsyonunda böhmitin PVA ’ya oranı 3/2 olarak tutulmuştur ve ortam HCl ile asitlendirilmiştir.

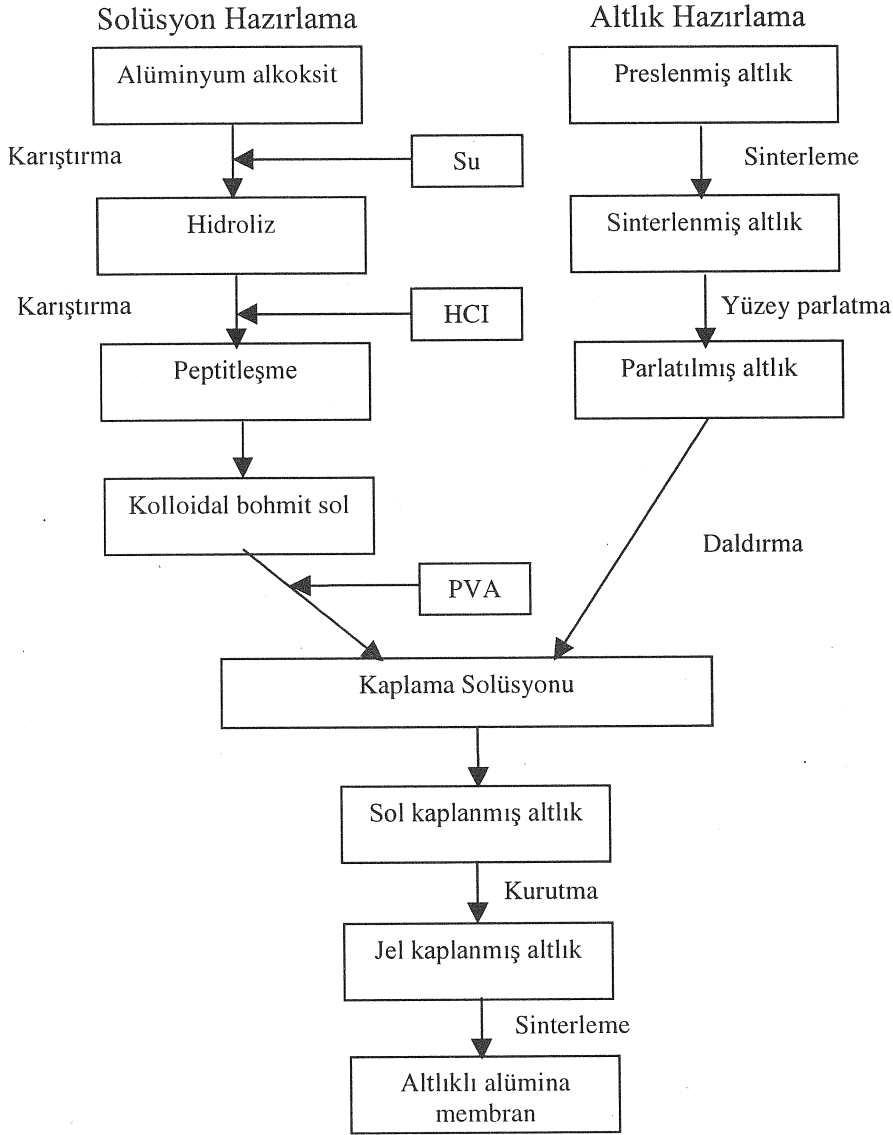
Selektif Tabakalarının Kurutulması ve Sinterlenmesi : İdeal kurutma şartlarını belirleyerek çatlaksız jel elde etmek amacıyla bir dizi deney yapılmıştır. Bu deneyler dört ana grup halinde yapılmıştır. Bu deneylerin sonuçları Tablo 3’de verilmiştir. Ayrıca bu numune gruplarından alınan örneklerin taramalı elektron mikroskop (SEM) ile incelemeleri yapılmış ve fotoğrafları çekilmiştir.

İdeal kurutma şartlarında kurutulan ve çatlaksız olarak elde edilen numuneler 600°C’de kalsine edilmiştir. Fırın oda sıcaklığından başlayarak 10 °C/saat sıcaklık artışıyla 200 °C ’ye kadar ısıtılmış ve daha sonra fırın ısı rejimi 10 °C/10 dakika olarak ayarlanmıştır. Bu son sıcaklıkta membran tabakaları 3 saat süreyle kalsine edilmiştir. Bu çalışmaları kapsayan alkoksit üretiminden altlıklı membranın üretimine kadar aşamalar Şekil 5 ’da şematik olarak gösterilmiştir.

Tablo 3: Kaplanmış altlıkların kurutulmasının incelenmesi

Numune Grubu	Kurutma ortamının			Sonuç
	Sıcaklığı (°C)	% Nemi	Kur. Süresi (h)	
1	Oda	30-35	48	Çatlak var
2	40 50 60 70 80	Her sıcaklık için sabit %40	Her sıcaklık için sabit 6 saat	Çatlak var
3	Sabit 40 °C	Sabit %40	68 saat	Çatlak var
4	Her nem oranı için sabit 40 °C	80 70 60 50 40	Her nem oranı için sabit 6 saat	Çatlak yok

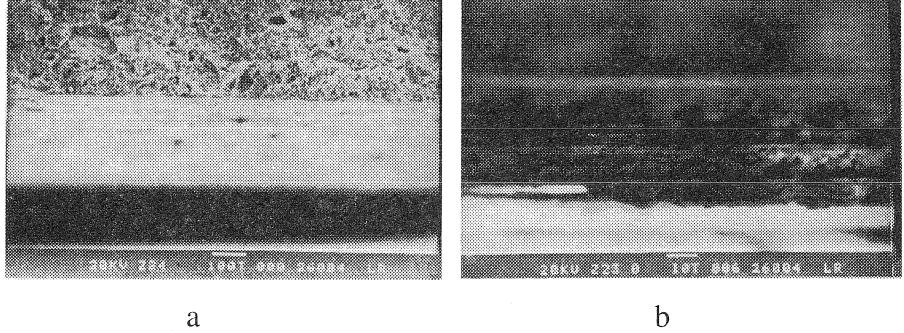
Üretilen altlıklı membranın karakterizasyonu : Kaplanmış, kurutulmuş ve 600°C ’de 3 saat kalsine edilerek elde edilen altlıklı membranların yüzeyinde çatlak olup olmadığı incelenmiştir. Çatlaksız olarak elde edilen alümina membran tabakalarının homojenliğini,



Şekil 5 : Sol-Jel metodu ile altıklı Alümina membran eldesi

kaplama kalınlığını ve destek-selektif tabaka bağlantısını görmek amacıyla SEM (Taramalı Elektron Mikroskop) ile incelenmiştir.

Bu amaçla altlıklılı alümina membranının kırık yüzeyden mikroyapı fotoğrafları çekilmiştir. Şekil 6.a membranın kırık yüzeyini göstermekte ve görüldüğü gibi kaplama kalınlığı homojen olarak 25-28 µm civarındadır. Şekil 6.b membranın kırık yüzeyden selektif tabakasını göstermektedir.



Şekil 6: a) Membran kırık yüzeyinin b) Selektif tabakanın SEM mikroyapı fotoğrafları

SONUÇLAR

- Alüminyum metalinden çıkarak alüminyum alkoksit üretilmiştir. Üretilen alkoksit oldukça saftır. Argon gazı ortamında alüminyum metali + izopropil alkol $HgCl_2$ katalizörlüğünde tepkimeye sokularak alüminyum izopropoksit elde edilmiştir.
- Alüminyum izopropoksit sıcak su ile hidroliz edilmiş ve HCl ile peptize edilerek böhmit solüsyonu elde edilmiştir. Solüsyon ısıtılarak konsantre jele dönüştürülmüş ve böhmit ($AlOOH$) elde edilmiştir. Daha sonra kurutularak böhmit tozu elde edilmiştir.
- Membran sisteminde kullanılan kil altlıkların hacimce ~%20 gözenek içeriği bulunmuştur. Altlıkların 0.1-2 µm arasında değişen por boyutları tespit edilmiş ve ortalama por boyutu 0.75 µm olarak bulunmuştur.

- Altlıkların selektif tabaka ile kaplanmasında kullanılan daldırma yönteminden başarılı sonuç alınmıştır. Ayrıca kaplamanın detek üzerinde tutunmasını kolaylaştıran PVA gibi bağlayıcıların katkısı ve homojen bir sol hazırlanması önemlidir.
- Kil altlık üzerine sol-jel yöntemi ile kaplanan selektif tabakaların kurutulması ve sinterlenmesi çok önemlidir. Dikkat edilmesi gereken en önemli husus kaplanmış solüsyonun çatlaksız olarak kurutulabilmesidir. Bu nedenle kurutma özel olarak nemlendirilmiş ve sıcaklığı ayarlanabilir ortamda yapılmalıdır. Kurutulmuş altlıklı membranın çok yavaş bir ısı rejimi ile sinterlenmesi gerekir.
- Böhmit tozu + PVA kullanılarak sol-jel metodu ile hazırlanmış solüsyon kil altlık üzerine kaplanmış ve 600°C 'de 3 saat kalsine edilerek altlıklı alümina membran hazırlanmıştır.

KAYNAKLAR:

1. Günay V, Seramik Malzemelerin Sol-jel yöntemi ile Üretimi, 5. Denizli Malzeme Sempozyumu (7,8,9 Nisan 1993)
2. Avcı G G , Günay V, İnce Oksit Filmlerin Hazırlanması ve Membran Amaçlı Kullanımı, 1990
3. Avcı G G, Günay V, Baykara T, Seramik Membranların Hazırlanması ve Karakterizasyonu
4. Yoldaş B E, Alümina Sol-gel Preparation From Alkoxides, The Amer. Cer. Soc. Bull. 54(1975)
5. A.F.M. Leenars and A.J. Burggraaf, The Preparation and Characterization of Alumina Membranes with Ultrafine Pores, J.Of. Coloidal and Int. Sci. Vol.105, May 1985
6. T. Okubo, M.Watanabe, K.Kusakabe, S.Morooka, Preparation of Alumina Thin Membrane by Sol-gel Prosesing and Its Characterization by Gas Permeation, J.of Materials Sci. 25(1990)

