

ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Saliha ÇETİNYOKUŞ KILIÇARSLAN, Meltem DOĞAN*

ELP (ELECTROLESS PLATING) TEKNİĞİ İLE SENTEZLENEN Pd-Ag MEMBRAN YAPISINA BANYO BİLEŞİMİNİN ETKİSİ

ÖZ

Membran hazırlama yöntemlerinden ELP (Electroless Plating) tekniği, basit ekipman kullanımı, ucuz ve kolay uygulanması yönleri ile öne çıkmaktadır. Bu çalışmada, ELP tekniği kullanılarak hazırlanan Pd-Ag kompozit membran yapısına kaplama banyosu bileşiminin etkileri araştırılmıştır. İki farklı Pd/Ag kütle oranına sahip kaplama banyosunda çalışmalar yürütülmüştür. Kaplama banyosunda PdCl₂, AgCl₂, Na₂EDTA, N₂H₄, NH₄OH ve saf su kullanılmıştır. Kaplama çalışmaları 35°C ve pH=10-11 aralığında yürütülmüştür. Pd/Ag kütle oranının "2" olduğu kaplama banyosunda ikinci kaplama basamağında, Pd/Ag kütle oranının "6" olduğu kaplama banyosunda ise ilk kaplama basamağında en yüksek kütle kazanım değerleri belirlenmiştir. Pd/Ag kütle oranının "6" olduğu banyoda sentezlenen membran yüzeyindeki kristalitik dallanmış oluşumlar Pd ve Ag metallerinin kaplanma hızlarındaki farklılık ile açıklanmıştır. Pd/Ag kütle oranının "2" olduğu kaplama banyosunda sentezlenen membran tabakasında yaklaşık %19 (kütlece) oranında Pd belirlenirken, bu değer kütle oranı "6" olan kaplama banyosu için yaklaşık %61'e yükselmiştir. Kütle oranının "6" olduğu banyoda elde edilen membran yüzeyinde Pd ve Ag'nin daha homojen dağıldığı belirlenmiştir. Kaplama banyosunda Pd/Ag oranı sabit tutularak toplam metal konsantrasyonunun artırılmasının membran bileşim ve yapısına etkisinin olmadığı, önemli parametrenin Pd/Ag oranı olduğu gösterilmiştir.

Anahtar kelimeler: ELP(electroless plating), Pd/Ag kompozit membran

EFFECT OF BATH COMPOSITION ON STRUCTURE OF Pd-Ag MEMBRANE SYNTHESIZED BY ELP (ELECTROLESS PLATING) TECHNIQUE

ABSTRACT

ELP (Electroless Plating), one of the membrane preparation techniques, stands out because of the usage of simple equipments, inexpensive and easy implementation. In this study, the effect of plating bath compositions on the structure of Pd-Ag composite membrane prepared by ELP technique was investigated. Experimental studies were carried out with two different Pd/Ag mass ratios of plating baths. PdCl₂, AgCl₂, Na₂EDTA, N₂H₄, NH₄OH and distilled water were used in plating bath. Plating studies were carried out in the pH range of 10-11 and at 35°C. The highest mass gain was determined at the second plating step for the membrane synthesized in bath with Pd/Ag ratio of "2" while it was determined at the first step for the membrane synthesized in plating bath with Pd/Ag ratio of "6". Branched crystalline formations on the surface of the membrane synthesized in bath with Pd/Ag ratio of "6" were explained by the difference in the rates of plating Pd and Ag metals. 19% (by mass) of Pd was determined on layer of the membrane synthesized in bath with Pd/Ag ratio of "2", this value increased up to about 61% for the membrane synthesized in bath with Pd/Ag mass ratio of "6". It was predicted that Pd and Ag distributed more uniformly on the surface of the membrane synthesized in bath with Pd/Ag mass ratio of "6". It was shown that increasing the total amount of metal by keeping Pd/Ag ratios constant did not affect the composition and the structure of the membranes. Pd/Ag ratio was shown to be important parameter.

Keywords: ELP(electroless plating), Pd/Ag composite membrane

Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Maltepe Ankara, 06570.

*E-posta: *meltem@gazi.edu.tr

Geliş: 16 Eylül 2014 **Düzeltilme:** 17 Kasım 2014 **Düzeltilme:** 13 Şubat 2015 **Kabul:** 13 Şubat 2015

1. GİRİŞ

Membranlar, yürütücü kuvvet etkisinde yüzeyle temas eden akışkan türlerinden birini veya birkaçını seçici olarak geçiren bariyerlerdir. Membran teknolojisi diğer ayırma tekniklerine göre daha ekonomik, verimliliği yüksek ve uygulaması kolay olduğundan son yıllardaki uygulamalarda yaygınca kullanılmaktadır. Membranlar organik ve inorganik membranlar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. İnorganik membran grubundan alüminyum oksit, silisyum karbür ve zirkonyum oksit gibi malzemeler yüksek kimyasal, termal (>800°C) ve mekanik kararlılık gerektiren uygulamalarda kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak, ürünlerden birinin veya birkaçının uzaklaştırılması ile denge limitasyonunun aşıldığı reaktör uygulamaları ve kontrollü reaktant ilavesi istenen uygulamalar verilebilir. Düşük sıcaklık ve aşırı asidik/bazik olmayan şartlarda çalışıldığında üretim giderleri inorganik membranlar kadar yüksek olmayan organik membranların (polisülfon, poliamit, polietilen vb.) kullanımı uygundur.

Ortamdan uzaklaştırılmak istenen gaz bileşen hidrojen olduğunda Pd temelli membran kullanımının yaygın olduğu görülmektedir. Membranın seçicilik ve geçirgenlik özelliklerinin geliştirilmesinde kompozit membran sentezi etkili bir yöntemdir. İki veya daha fazla tabakadan oluşan kompozit membranda, genellikle üstte seçici, altta ise gaz taşınımına direnç oluşturmayan gözenekli bir tabaka bulunmaktadır. Pd temelli metalik membranlar hidrojene karşı yüksek seçicilikleri ile tanınmaktadır, ancak bu membranların geçirgenliği oldukça düşüktür. Saf Pd membran kullanımında hidrojenin yapıda taşınması sırasında faz değişimine bağlı kırılmaların sebep olduğu problemler ortaya çıkmaktadır. Bu problemlerin aşılmasında farklı bir metalin membran yapısına eklenmesi önem kazanmaktadır (Zhang ve ark., 2011; Braun ve ark., 2011; Ryi ve ark., 2011). Kompozit membran sentezinde sol-jel, CVD (chemical vapor deposition), püskürtmeli piroliz ve ELP (electroless plating) yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır.

Membran sentez yöntemleri arasında ELP, her türlü yapı ve şekildeki desteğe uygulanabilmesi, kolay ve ucuz kaplama yapılabilme yönleri ile avantajlıdır. ELP yöntemi metalik tuz komplekslerinin destek üzerinde otokatalitik bir reaksiyonla indirgenmesi temeline dayanmaktadır. Destek üzerine kaplanan metal, sonraki reaksiyonlar için katalizör görevi görmektedir. Yürütülen literatür araştırmaları ELP yönteminde sentezlenen membran yapısına kaplama banyosu bileşimi, banyo sıcaklığı ve pH'ın önemli etkilerinin olduğunu göstermiştir. Yüksek kaplama banyosu sıcaklıklarında (50°C >) banyonun hızlı bir şekilde bozulduğu ve kaplamanın destek yüzeyi yerine beher çeperlerinde olduğu tespit edilmiştir. Kaplama banyosu için optimum sıcaklık aralığı 30-40°C olarak tespit edilmiştir (Doğan ve Kılıçarslan, 2008; Alvar ve ark., 2008). Cheng ve Yeung (2001)'in yaptığı çalışmada banyo bileşiminde indirgen olarak hidrazinin ve kompleks formların korunmasında EDTA'nın kullanımının avantajları gösterilmiştir. Düşük pH değerlerinde metal tuz komplekslerinin oluşmadığı ve kaplamanın başarısız olduğu gösterilmiştir (Lim ve Oyama, 2011; Altınışık ve ark., 2005). Literatür araştırması sonucu membran tabakasında istenen geçirgenlik ve seçicilik değerleri için Pd dışında bulunan metal oranının %20-30 (kütlece) olması gerektiği tespit edilmiştir (Tanaka ve ark., 2005).

Yürütülen çalışmada, literatürde incelenmediği tespit edilen toplam metal tuz miktarı ve Pd/Ag oranının membran yapısı ve bileşimine etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Sentez çalışmaları, desteklerin temizlenmesi, aktifleştirilmesi ve kaplanması olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen membranların bileşiminin belirlenmesinde ve yüzey morfolojisinin araştırılmasında SEM/EDS analizleri kullanılmıştır. Ayrıca sentezlenen membranların kütle ölçümüne dayalı analizleri de yürütülmüştür.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Membran kaplama çalışmaları Robu Glassfilter firmasından temin edilen gözenekli cam destekler (çap:3cm, kalınlık:3mm) üzerinde yürütülmüştür. Kaplama öncesinde cam destekler, 500°C'de 18 saat ısıl işleme tabi tutulmuştur. Bu işlem sonunda desteklerin belirlenen fiziksel özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Gözenekli cam desteğin fiziksel özellikleri

Yüzey alanı, m ² /g (BET)	8.0
Ortalama gözenek yarıçapı, nm	1,3×10 ³
Gözeneklilik (civa porozimetresi)	0,46

Kaplama çalışmaları üç aşamada gerçekleştirilmiştir: temizleme, aktifleştirme, kaplama. Bu basamakların yürütülmesinde izlenen yol aşağıdaki bölümlerde özetlenmiştir.

2.1. Desteklerin Temizlenmesi

Özellikle tabletlerde bulunabilecek organik kirliliklerin giderilmesi amacıyla destekler temizlenmiştir. Bu işlem, 4 basamakta gerçekleştirilmiştir:

- 0,1 N'lik NaOH çözeltisi içerisinde 30 dakika kaynatma,
- 0,1 N'lik HCl çözeltisi içerisinde 30 dakika kaynatma,
- 250 ml saf su içerisinde 30 dakika kaynatma,
- 110°C 'de 48 saat kurutma işlemi yapılmıştır.

2.2. Desteklerin Aktifleştirilmesi

ELP tekniğinde kaplama işlemi otokatalitik bir reaksiyon sonucu gerçekleşmektedir. Otokatalitik reaksiyonunun başlatıcısı Pd tanelerinin destek yapısına eklenmesi işlemi, aktifleştirme olarak adlandırılmaktadır. Aktifleştirme işlemine başlamadan önce, sadece kaplama yapılacak yüzey açıkta bırakılarak destekler teflon bant ile sarılmıştır. Aktifleştirme basamağı aşağıdaki denkleme göre gerçekleşmektedir.



Sn⁺² katyonu membran yüzeyi üzerinde adsorplanmakta ve bu partiküller aktifleştirme basamağı boyunca Pd⁺²'nin indirgenmesi için katalizleyici olarak rol almaktadır. Aktifleştirme çözeltisi miktarları, desteğin 1mm²'sine 0,13ml çözelti gelecek şekilde belirlenmiştir. 0,2N'lik HCl asit çözeltisinin 1L'si içerisinde 2gr SnCl₂ ve 0,15gr PdCl₂ içerecek şekilde iki ayrı çözelti hazırlanmıştır.

Aktifleştirme işlemi oda sıcaklığında üç basamakta gerçekleştirilmiştir. Sırasıyla destekler;

- Asidik SnCl₂ çözeltisi içerisinde 10 dakika,
- Asidik PdCl₂ çözeltisi içerisinde 10 dakika,
- Saf su içerisinde 10 dakika bekletilmiştir.

Aktifleştirme işleminin her basamağında çözeltiler yenilenmiş ve işlem 10 kez tekrar edilmiştir. Aktifleştirilen destekler, 110°C sıcaklıkta 72 saat kurutulmuştur. Desteğin aktifleştirmeden önceki ve sonraki görüntüsü Şekil 1'de verilmiştir. Aktifleştirme işleminden sonra desteğin siyaha yakın bir renk aldığı görülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 1. Aktifleştirme işlemi öncesi (a) ve sonrası (b) desteğin görünümü

2.3. Desteklerin Kaplanması

Aktifleştirme işleminden sonra kurutulmuş desteklerin kaplanması için, 0,13ml/mm² lik yükleme miktarında iki farklı kaplama banyosu çözeltisi hazırlanmıştır. Deneyde kullanılan kaplama banyosu bileşimleri Tablo 2’de verilmiştir.

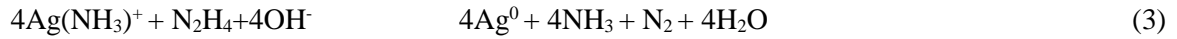
Tablo 2. Membran sentezinde kullanılan kaplama banyosu bileşimleri

Bileşenler	Pd/Ag oranı (kütlece)=2	Pd/Ag oranı (kütlece) =6
PdCl ₂	2,04 g/L	2,58 g/L
AgCl ₂	1,02 g/L	0,43 g/L
Na ₂ EDTA	15g/L	15 g/L
N ₂ H ₄	10 ml/L	10 ml/L
NH ₄ OH	650 ml/L	650 ml/L
Saf Su	340 ml/L	340 ml/L

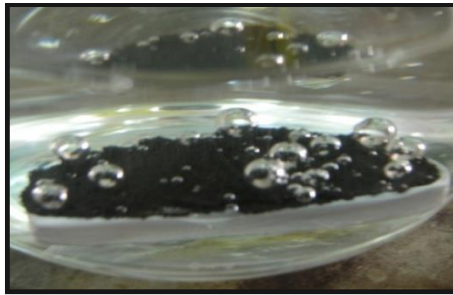
Kaplama banyosunda amonyum hidroksit fazlası, kaplama banyosunun kararlılığı ve pH kontrolü için gereklidir. Pd kaplama otokatalitik bir reaksiyondur. İndirgenme yükseltgenme reaksiyonları destek yüzeyinde aşağıda görülen reaksiyona göre gerçekleşmektedir.



Başlangıçta hidrazinin hidroksit iyonu ile reaksiyonundan azot gazı, su ve serbest elektronlar oluşmaktadır. Bu elektronlar, Pd⁺² iyonunu Pd metali halinde indirgemektedir. Pd metali destek üzerinde birikmekte, kaplama hızı Pd miktarının artışıyla artmaktadır. Pd kaplama için görülen benzer reaksiyonlar Ag metalinin indirgenmesinde de gerçekleşmektedir.



Yukarıdaki reaksiyonlardan da görüldüğü gibi kaplama sırasında oluşan azot gazı reaksiyonun devam ettiğinin bir göstergesidir. Şekil 2’de kaplamanın hızlı olduğu bir durumda kaplama yüzeyinde görülen azot baloncukları görülmektedir.



Şekil 2. Kaplama işlemi sırasında gözlemlenen azot gazı çıkışı

Deney düzeneği, beher, termometre, pH metre ve ısıtıcılı manyetik karıştırıcıdan oluşmaktadır. Kaplama işleminde önce PdCl₂, amonyak içinde tamamen çözülmüştür. Daha sonra üzerine ilgili miktarlarda AgCl₂, su ve EDTA ilave edilmiştir. İlgili karışım, bir ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerine alınmış, sıcaklığın 35°C’ de sabit kalması sağlanmıştır. Destek, istenilen sıcaklığa gelen banyo çözeltisi içerisine konulmuş ve üzerine hidrazin çözeltisi ilave edilmiştir. 5 dk aralıklarla pH değeri kontrol edilmiş, pH değerinin 10-11 aralığında tutulması için NH₄OH çözeltisinden yararlanılmıştır. Pd⁺² iyonu Pd metali halinde indirgenmiş, Pd ve Ag metali destek üzerinde birikmeye başlamıştır. Kaplama işlemi 4 kez tekrar edilmiştir. Her kaplama sonunda destek üzerindeki teflon bantlar çıkarılmış ve kurutma için etüvde (120°C) bekletilmiştir. Kurutma sonrasında kaplama kütleleri ölçülmüş ve kaydedilmiştir.

3. KÜTLE ÖLÇÜMÜNE DAYANAN ANALİZLER

Kütle ölçümüne dayanan analizler için diferansiyel kütle kazanımları hesaplanmıştır. Diferansiyel kütle kazanımı, aynı destek üzerinde tekrar edilen kaplama işlemlerinde yalnız ilgili kaplama basamağında yüzeye yüklenen metal miktarını ifade etmektedir. İlk kaplamada, diferansiyel kütle aktifleştirilmiş destek kütlesi temel alınarak belirlenmiştir.

$$\text{Diferansiyel kütle kazanımı} = \frac{W_i - W_{i-1}}{A} \quad (4)$$

W_i : i. basamakta destek+kaplamanın kütlesi, mg

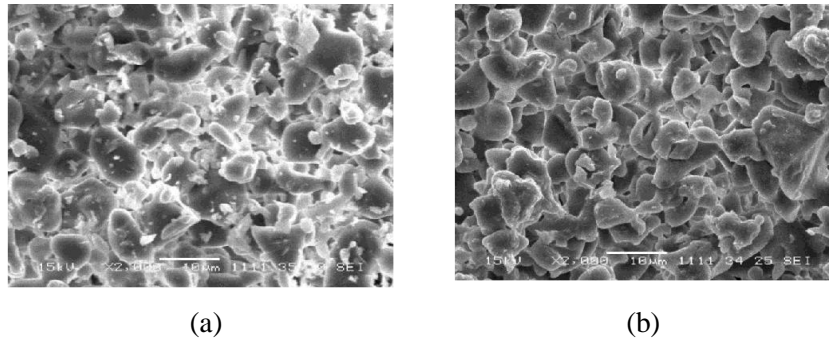
W_{i-1} : (i-1). basamakta destek+kaplamanın kütlesi, mg

A : kaplanan yüzey, cm²

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

4.1. Hazırlanan Membran Tabakasının Sem/ Eds Analizleri

Destek, kaplama çalışmalarında kullanılmadan önce temizleme ve aktifleştirme işlemlerine tabi tutulmuştur. Temizlenmiş ve aktifleştirilmiş desteklerin SEM fotoğrafları Şekil 3’de verilmiştir.



Şekil 3. Desteğin (a) ve aktifleştirilmiş desteğin (b) SEM fotoğrafları

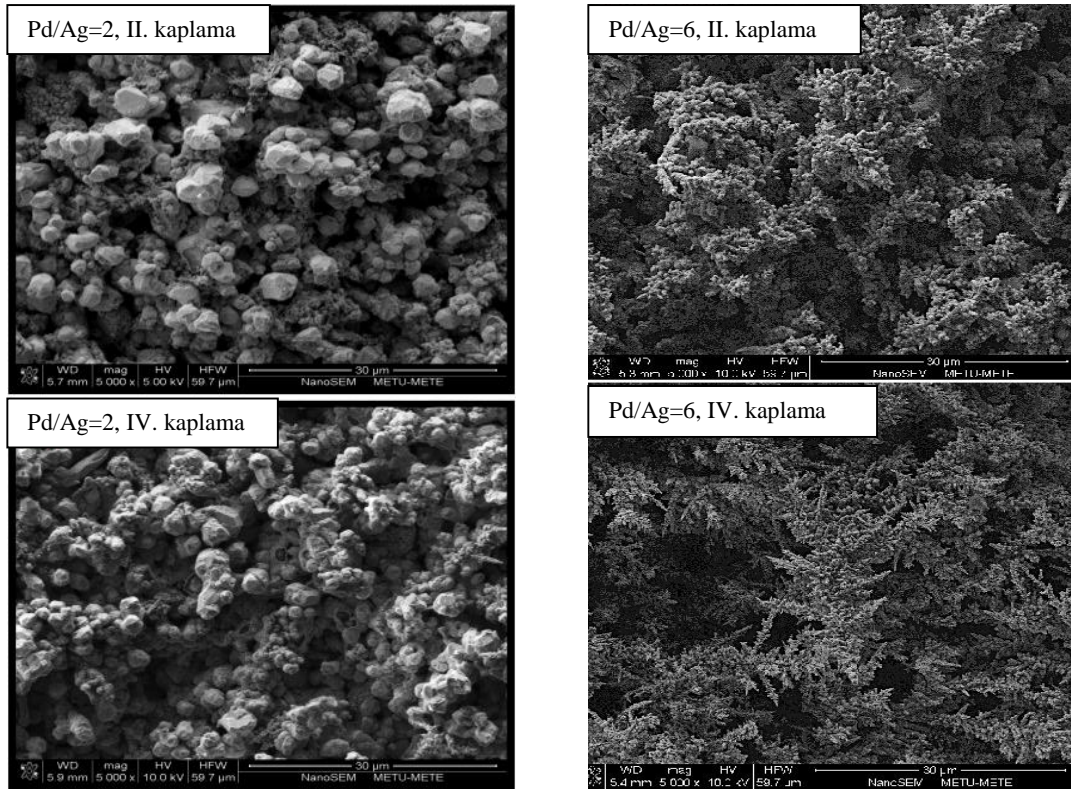
Şekil 3 incelendiğinde yüzey morfolojisinin aktifleştirme basamağından sonra önemli bir değişime uğramadığı görülmektedir. Yapıda bulunan S, Cl ve Fe gibi elementlerin aktifleştirme basamağından sonra yapıda kalmadığı tespit edilmiştir. Bu bileşenlerin zayıf bağlarından dolayı aktifleştirme çözeltisine geçtiği ve yapıdan ayrıldığı düşünülmektedir (Tablo 3).

Tablo 3. Destek ve aktifleştirilmiş desteğin yüzey bileşimi (EDS analizleri)

Destek		Aktifleştirilmiş Destek	
Bileşenler	Miktar (%)	Bileşenler	Miktar(%)
Al	3,64	Al	3,43
Si	95,94	Si	96,49
S	0,08	Zr	0,08
Cl	0,21		
Fe	0,04		
Zr	0,09		

EDS cihazında yüzeyden yaklaşık 1-2µm derinliğe kadar bileşim analizi yapılmaktadır. Aktifleştirme basamağında yüzeyde yoğun Pd yüklemesi beklenmemektedir. Aktifleştirme işlemi sonucu yüzeyde Pd tanelerinin görülmemesi Pd miktarının cihazın belirleyebileceği sınırın altında kalmasından dolayı olduğu düşünülmektedir. Aktifleştirme basamağında yükseltgenen Sn⁺⁴ iyonları ise çözeltiliye geçtiğinden yüzeyde tespit edilememiştir.

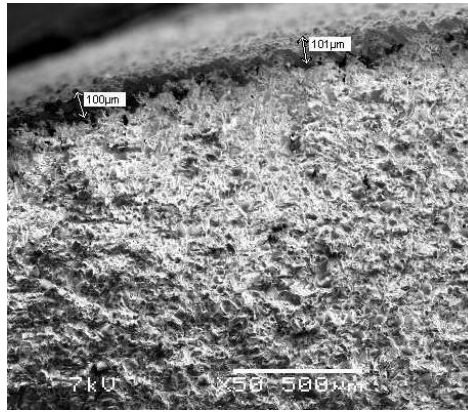
Sentez çalışmalarında her bir destek üzerinde toplam dört kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Her iki kaplama banyosunda hazırlanan membranlara ait SEM fotoğrafları Şekil 4' de verilmiştir.



Şekil 4. Farklı Pd/Ag kütle oranlarında sentezlenen membranların yüzey SEM fotoğrafları

Şekil 4’ de Pd/Ag kütle oranının “2” olduğu banyoda ikinci kaplama sonrası destek yüzeyinde ara ara gözlenen boşluklar dördüncü kaplama sonrası gözlenmemiştir. Ayrıca dördüncü kaplamada yüzeydeki tanecikler üzerinde yeni tanecik oluşumları görülmektedir. Pd/Ag kütle oranının “6” olduğu banyoda sentezlenen membran yüzeyinde kristalik dallanmış yapıların oluştuğu görülmektedir. Yürütülen literatür araştırmalarının desteklediği gibi membran yapısında gözlenen kristalik dallanmış yapı ortamdaki Ag varlığından kaynaklanmaktadır (Alvar ve ark., 2008). Dallanmış yapının, Ag ve Pd kaplanma hızlarının birbirinden farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Pd/Ag kütle oranının “2” olduğu banyoda sentezlenen membran yüzeyinde görülmeyen bu morfolojinin oluşmasına metal konsantrasyonlarındaki farklılığın neden olduğu düşünülmektedir.

Membran tabakalarının kesit fotoğrafları destek yüzeyinde yaklaşık 100µm’lik sıkı bir tabakanın oluştuğunu göstermiştir. Şekil 5’de örnek olarak Pd/Ag oranının “6” olduğu banyoda sentezlenen membran kesiti görülmektedir.



Şekil 5. Pd/Ag kütle oranının “6” olduğu banyoda sentezlenen membranın kesit SEM fotoğrafı

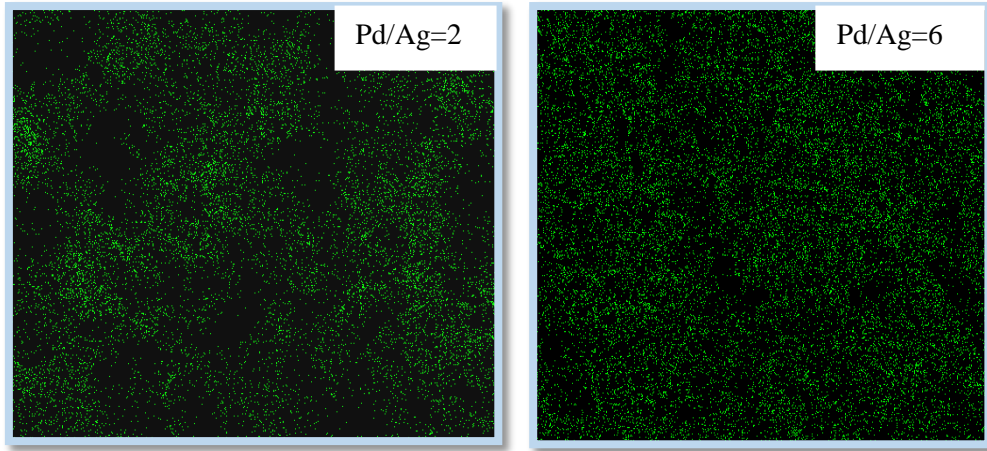
Membranlar üzerinde üç farklı noktadan EDS analiz ölçümleri alınmıştır. Membranlara ait yüzey bileşimleri Tablo 4’ de verilmiştir.

Tablo 4. Sentezlenen membranlara ait yüzey bileşimleri (EDS analizleri)

Pd/Ag kütle oranı=2						
	İkinci Kaplama Sonrası			Dördüncü Kaplama Sonrası		
	1.nokta	2.nokta	3.nokta	1.nokta	2.nokta	3.nokta
Si	3,95	3,02	3,23	3,23	2,50	0,52
Pd	18,33	15,61	18,05	18,05	21,69	15,68
Ag	77,71	81,37	78,72	78,72	75,81	83,80
Pd/Ag kütle oranı=6						
	İkinci Kaplama Sonrası			Dördüncü Kaplama Sonrası		
	1.nokta	2.nokta	3.nokta	1.nokta	2.nokta	3.nokta
Si	3,18	0,4	2,17	2,64	4,03	3,58
Pd	68,54	71,04	69,21	53,57	65,19	64,32
Ag	28,29	28,56	28,62	43,78	30,78	32,10

Bileşim değerlerinin birbirlerine yakınlığı kaplamanın homojen olduğunu göstermektedir. Ayrıca Pd/Ag kütle oranının “2” olduğu kaplama banyosunda sentezlenen membran yüzeyinde Ag birikiminin, Pd/Ag kütle oranının “6” olduğu kaplama banyosunda sentezlenen membran yüzeyinde ise Pd birikiminin daha yüksek olduğu görülmektedir. Literatür araştırmalarında, Ag oranının kütlece %20-30 olduğunda membranın hidrojen geçirgenliği açısından iyi sonuç verdiği belirtilmektedir. Birinci kaplama banyosunda sentezlenen membran yüzeyinde Ag oranı kütlece %75-80 olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, sentez çözeltisinde Pd miktarının artırılması gerektiğini göstermiştir. Pd/Ag kütle oranının “6” olduğu kaplama banyosunda sentezlenen membranda, ikinci kaplama sonrası dördüncü kaplamaya göre Ag ve Pd için daha homojen bir dağılımın gerçekleştiği gözlenmiştir. Ayrıca dördüncü kaplama sonrasında, Ag yüzdesinde artış meydana gelmiştir.

Sentezlenen membran yüzeylerinde (dördüncü kaplama sonrası) Pd, Ag ve Si metalleri için SEM/EDS analizleri ile haritalandırma yapılmıştır. Pd metali için yapılan haritalandırma örnek olarak Şekil 6’da verilmiştir.



Şekil 6. SEM/EDS analizleri ile belirlenen Pd haritalandırması (IV. kaplama sonrası)

Pd için verilen haritalandırma incelendiğinde Pd/Ag kütle oranının “6” olduğu banyoda sentezlenen membran yüzeyinde metal dağılımının daha homojen olduğu görülmektedir. Ag metalinin de Pd/Ag kütle oranının “6” olduğu kaplama banyosunda sentezlenen membran yüzeyinde daha homojen dağıldığı belirlenmiştir. Si için yapılan haritalandırma sonucu azda olsa destek yüzeyinde henüz kapanmayan noktalar olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 2’de verilen kaplama banyosu bileşimlerinden de görüldüğü gibi her iki banyoda da toplam metal tuzu miktarı sabit tutulmuştur (yaklaşık 3 g/L). Kaplama banyosunda ayrıca toplam metal miktarı iki katına çıkarılıp Pd/Ag oranı “6”da sabit kalacak şekilde çalışmalar yürütülmüştür. Sentezlenen membran yüzey SEM fotoğraflarının benzerliği yanında bileşim analizlerinin de benzer olması (Tablo 5) toplam metal miktarının artmasının yapıda önemli bir değişiklik yaratmadığını, önemli parametrenin Pd/Ag oranı olduğunu göstermiştir.

Tablo 5. Toplam metal konsantrasyonu değiştirilerek sentezlenen membranın yüzey bileşimi (EDS analizleri, dördüncü kaplama sonrası)

	Toplam metal miktarı=3 g/L*			Toplam metal miktarı=6 g/L		
	1. nokta	2. nokta	3. nokta	1. nokta	2. nokta	3. nokta
Si	2,64	4,03	3,58	2,11	3,62	4,02
Pd	53,57	65,19	64,32	63,40	62,31	59,53
Ag	43,78	30,78	32,10	34,49	34,07	36,45

*Tablo 4’de verilen değerlerdir.

4.2. Kütle Kazanımlarıyla İlgili Analizler

Pd/Ag kütle oranının “2” ve “6” olduğu her iki banyodaki sentez sırasında belirlenen diferansiyel kütle kazanım değerleri Tablo 6’ da verilmiştir.

Tablo 6. Kaplama basamaklarına ait diferansiyel kütle kazanımı değerleri

Kaplama basamak sayısı	Diferansiyel kütle kazanımı (mg/cm ²)	
	Pd/Ag kütle oranı=2	Pd/Ag kütle oranı=6
1	2,52	3,70
2	3,83	1,68
3	0,21	0,57
4	0,85	0,15

Pd/Ag kütle oranının “2” olduğu kaplama banyosunda, ilk kaplamada aktiveleştirilen yüzey üzerinde Pd’ dan çok Ag kaplandığı EDS analizleri ile görülmüştür. İkinci kaplama basamağında ise birinci kaplama basamağında yüzeyde bulunan Ag üzerine tekrar Ag kaplaması gerçekleşmiş ve bu kaplama basamağı maksimum kütle artışı göstermiştir. Üçüncü ve dördüncü kaplama basamaklarında görülen kütle azalışı, yüzeyde Ag taneciklerinin artık doygunluğa ulaşması sonucu kaplamanın gerçekleşme eğiliminde azalış meydana gelmesi ile açıklanmıştır. Pd/Ag oranının “6” olduğu kaplama banyosunda sentezlenen kaplamada ise aktiveleştirilmiş destek üzerine kaplanan Pd-Ag kütlelerinin birinci kaplama basamağında en fazla olduğu görülmüştür. Diğer kaplamalarda ise biriken Pd-Ag kütlelerinde giderek bir azalma gözlenmiştir. Literatür araştırmalarında kaplama banyosunda Pd taneleri miktarı arttıkça indüksiyon periyodunun azalacağından bahsedilmiştir. Bu bilgi doğrultusunda elde edilen sonuç değerlendirildiğinde, ilk kaplamada kullanılan Pd miktarı, indüksiyon periyodu süresinin azalmasını sağlamıştır. Bu sayede hızlandırma periyoduna daha kısa sürede ulaşıldığı için yüksek kütle kazanımı elde edilmiştir (Doğan ve Kılıçarslan, 2008).

TEŞEKKÜR

Çalışma Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) kapsamında 06/2012-21 nolu proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Altınışık, Ö., Doğan, M. and Doğu, G. (2005). Preparation and Characterization of Palladium Plated Porous Glass for Hydrogen Enrichment, *Catalysis Today* 105, 641-646.
- Alvar, E.N., Golmohammadi, M.R., Razaee, M., Alvar, H.N., Mardanloo, A., Nouhian, S.H. and Didari, M. (2008). Preparation and Thermal Treatment of Pd/Ag Composite Membrane on A Porous A-Alumina Tube by Sequential Electroless Plating Techique for H₂ Separation, *Journal of Natural Gas Chemistry* 17, 321-327.
- Braun, F., Tarniti, A. M. and Cornaglia, L. M. (2011). Optimization and Characterization of Electroless Co-deposited Pd-Ru Membranes: Effect of The Plating Variables on Morphology, *Journal of Membrane Science* 382, 252-261.
- Cheng Y.S. and Yeung K.L. (2001). Effects of Electroless Plating Chemistry on The Synthesis of Palladium Membranes, *Journal of Membrane Science* 182, 193-203.

- Dogan, M. and Kiliçarslan, S. (2008). Effects of Process Parameters on The Synthesis of Palladium Membranes, *Beam Interactions with Materials & Atoms* 266, 3458-3466.
- Lim, H., Oyama, S.T. (2011). Hydrogen Selective Thin Palladium-Copper Composite Membranes on Alumina Supports, *Journal of Membrane Science* 378, 179-185.
- Ryi, S. and Li, A. (2011). Ru/Pd Composite Membrane Fabricated by Electroless Plating for Hydrogen Separation, *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 9335-9340.
- Tanaka, D.A.P, Tanco, A.L., Niwa, S.N., Wakui, Y., Mizukami, F., Namba, T. and Suzuki, T.M. (2005). Preparation of Palladium and Silver Alloy Membrane on A Porous A- Alumina Tube Via Simultaneous Electroless Plating, *Journal of Membrane Science* 247, 21-27.
- Zhang, D., Zhou, S., Fan, Y., Xu, N. and He, Y. (2011). Preparation of Dense Pd Composite Membranes on Porous Ti-Al Alloy Supports by Electroless Plating, *Journal of Membrane Science*, 387-388, 24-29.