



**T.C.  
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KARBON DOLGULU SİKLOOLEFİN KOPOLİMER  
NANOKOMPOZİT GAZ AYIRMA MEMBRANLARIN  
HAZIRLANMASI**

**Merve DOĞU**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Kimyasal Teknolojiler Programı**

**Danışman**

**Yrd. Doç. Dr. Nevra ERCAN**

**Mart, 2015**

**İSTANBUL**

Bu çalışma 08/04/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

**Tez Jürisi:**



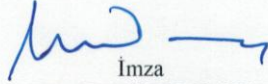
Yrd. Doç. Dr. Nevra ERCAN  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



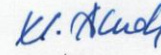
Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Ali DURMUŞ  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Yrd. Doç. Dr. Neslihan ALEMDAR  
Marmara Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliđinin 37921 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca her konuda destek ve ilgisini esirgemeyen, çalışmalarım esnasında bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Nevra ERCAN'a teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca bilgilerini ve desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ'e, Doç. Dr. Ali DURMUŞ'a ve değerli bölüm hocalarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen değerli arkadaşlarım Çiler KOÇYİĞİT, Murat TAMER, Alper KAŞGÖZ, Muharrem DEMİR, Çağrı AGİN'e ve her zaman yanımda olarak bana destek veren sevgili arkadaşlarım Begüm ALANALP, Eda Hazal BARAN, Elif ELİBOL, Öznur YOLAÇAN, Emel ENGİNTEPE ve Emel NUR'ateşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında emeği geçen herkese ve manevi olarakta olsa yanımda olan tüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumununun 112M122 numaralı projesi ile desteklenmiştir, bu nedenle TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak hayatımın her anında benimle olan, maddi ve manevi olarak beni destekleyen ve yardımcı olan sevgili aileme, gösterdikleri sonsuz sabır, özveri ve sevgiden dolayı varlıklarını, desteklerini her zaman bana hissettiren vevaklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim, babam Cahit DOĞU'ya, annem Hayriye DOĞU'ya ve abim Emre DOĞU'ya sonsuz sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım. Özellikle de tüm torunlarının okuyup, en iyi yerlere gelmesi için elinden gelen her şeyi yapmış olan ve okumayı, okutmayı çok seven, kendisini kaybetmiş olsakta her zaman gönlümüzde olan çok sevgili babaanneme sevgilerimi ve teşekkürlerimi iletirim.

Mart, 2015

Merve DOĞU

# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ.....	vii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ .....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY.....	xi
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL KISIMLAR .....</b>	<b>3</b>
2.1 KARBON ELEMENTİ.....	3
2.1. 1 Grafit.....	4
2.1.2 Grafit Türevleri .....	6
2.1.3 Grafen Sentez Yöntemleri .....	15
2.1.3.1 Mekanik Ayrıştırma.....	16
2.1.3.2 Grafitin Kimyasal Oksidasyon ve İndirgenmesi .....	16
2.1.3.3 Kimyasal Buhar Depozisyonu .....	17
2.1.3.4 Silisyum Karbür Yüzeyinde Epitaksiyel Büyütme .....	17
2.2 MEMBRANLAR.....	18
2.2.1 Polimer Esaslı Gaz Ayırma Membranları.....	19
2.2.2 Polimer/ İnorganik Nanokompozit Gaz Ayırma Membranları .....	22
2.2.3 Karmaşık Yapılı Polimer Matris Membranlar .....	23
2.2.4 Karmaşık Yapılı Gaz Ayırma Membranlarının Uygulama Alanları .....	27
2.2.5 Grafit ve Grafit Türevleri ile Hazırlanan Gaz Ayırma Membran Çalışmaları .....	29
2.3 SİKLOOLEFİN KOPOLİMER (COC) .....	33
2.3.1 COC'lerin Özellikleri .....	34
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM.....</b>	<b>36</b>
3.1 MALZEMELER.....	36
3.2 YÖNTEMLER .....	37

3.2.1 Grafit Oksitin (GO) Sentezi .....	37
3.2.2 Grafit Oksit- Oktadesilamin (GO-ODA) Modifiye Grafenlerinin Eldesi .....	38
3.2.3 İndirgenmiş Grafit Oksit (rGO) Eldesi .....	38
3.2.4 Grafit Oksit-Stearik Asit (GO-SA) Modifiye Grafenlerinin Eldesi .....	39
3.2.5 Nanokompozitlerin Hazırlanması .....	40
3.2.6 Örneklere Uygulanan Test ve Analiz Çalışmaları .....	41
<b>4. BULGULAR.....</b>	<b>46</b>
4.1 GRAFİT VE GRAFİT TÜREVLERİ .....	46
4.1.1 X Işını Kırınım Spektroskopisi (XRD).....	46
4.1.2 Fourier Dönüşüm Infrared Spektroskopisi (FTIR) .....	48
4.1.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) .....	51
4.1.4 Termogravimetrik Analiz .....	53
4.1.5 Temas Açısı Analizi .....	54
4.2 GRAFİT VE GRAFİT TÜREVLERİ İLE HAZIRLANAN NANOKOMPOZİT FİLMER .....	56
4.2.1 Hazırlanan Nanokompozit Filmlerin Morfolojisi .....	56
4.2.2 Gaz Geçirgenlik Sonuçları.....	60
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>69</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>73</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>83</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa No

Şekil 2.1: Farklı karbon allotroplarının kristal yapıları.....	4
Şekil 2.2: AAA, ABA ve ABC şeklinde istiflenme çeşitleri.....	5
Şekil 2.3: Grafitin kristal yapısı.....	6
Şekil 2.4: Grafit Oksit'in Yapısı.....	7
Şekil 2.5: Grafit oksitin farklı araştırmacılar tarafından önerilen yapıları.....	9
Şekil 2.6: İndirgenmiş grafit oksitin TEM görüntüleri.....	11
Şekil 2.7: Grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin gösterimi.....	11
Şekil 2.8: Tek tabakalı grafen yapısı.....	12
Şekil 2.9: Grafen sentez yöntemleri.....	15
Şekil 2.10: Membranlarda ayırmanın şematik gösterimi.....	19
Şekil 2.11: Polimer esaslı membranlarda gaz ayırmanın gösterimi.....	20
Şekil 2.12: Başlıca membran tiplerinin şematik gösterimi.....	21
Şekil 2.13: Farklı tipteki polimer-inorganik nanokompozit membranların yapısı.....	23
Şekil 2.14: (a) O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , (b) H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , (c) H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> ve (d) H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> gaz çiftleri için Robeson üst sınır eğrileri.....	24
Şekil 2.15: Karmaşık yapılı matris membranların şematik gösterimi. a) Simetrik yoğun karmaşık yapılı matris membranlar b) Karmaşık yapılı matris seçici yüzeye sahip asimetric içi boş elyaf.....	25
Şekil 2.16: Karmaşık yapılı matris membranlarda çeşitli nano boyutlu yapıların morfolojisi....	27
Şekil 2.17: Sikloolefin kopolimerin kimyasal yapısı.....	33
Şekil 2.18: TOPAS ürünü farklı tip ticari COC'lerin norbornen içeriğine göre camsı geçiş sıcaklığının değişimi.....	34
Şekil 2.19: TOPAS ürünü COC'lerin oksijen ve su buharı geçirgenlikleri.....	35
Şekil 3.1: Buz banyosunda bekleyen grafit çözeltisi ve hazırlanan parlak sarı renkli grafit oksit çözeltisi.....	37

<b>Şekil 3.2:</b> Grafit oksit oktadesilamin modifiye grafenin hazırlanışı. ....	38
<b>Şekil 3.3:</b> İndirgenmiş grafit oksitin hazırlanışı. ....	38
<b>Şekil 3.4:</b> Grafit, grafit oksit ve oktadesil amin/stearik asit modifiye grafit oksitlerin kimyasal gösterimi. ....	39
<b>Şekil 3.5:</b> Laboratuvar ölçekli çift vidalı ekstruder hattına ait fotoğraflar. ....	40
<b>Şekil 3.6:</b> Ekstruderin vidaları ve vida parçalarının dizilimi. ....	40
<b>Şekil 3.7:</b> Sıcak ve soğuk presler. ....	41
<b>Şekil 3.8:</b> ASTM D1434 yöntemine göre ölçüm yapan gaz geçirgenlik test sistemi. ....	42
<b>Şekil 3.9:</b> Maskelenen bir test örneğinin test hücresi üzerindeki görüntüsü. ....	42
<b>Şekil 3.10:</b> Emisyon taramalı elektron mikroskobu. ....	43
<b>Şekil 3.11:</b> FTIR cihazı. ....	44
<b>Şekil 3.12:</b> TG/DTA cihazı. ....	44
<b>Şekil 3.13:</b> Optik temas açısı ve yüzey gerilimi ölçüm cihazı. ....	45
<b>Şekil 4.1:</b> Grafit, grafit oksit ve indirgenmiş grafit oksit'in X-Işını kırınım desenleri. ....	46
<b>Şekil 4.2:</b> Grafit, GO-ODA ve GO-SA örneklerine ait X-Işını kırınım desenleri. ....	47
<b>Şekil 4.3:</b> Grafite ait FTIR spektrumu. ....	48
<b>Şekil 4.4:</b> Grafit oksite ait FTIR spektrumu. ....	49
<b>Şekil 4.5:</b> İndirgenmiş grafit oksite ait FTIR spektrumu. ....	49
<b>Şekil 4.6:</b> ODA modifiye grafit oksite ait FTIR spektrumu. ....	50
<b>Şekil 4.7:</b> SA modifiye grafit oksite ait FTIR spektrumu. ....	50
<b>Şekil 4.8:</b> a) Grafit ve b) grafit oksit'in SEM görüntüleri. ....	51
<b>Şekil 4.9:</b> rGO örneğine ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri. ....	52
<b>Şekil 4.10:</b> GO-ODA örneğine ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri. ....	52
<b>Şekil 4.11:</b> GO-SA örneğine ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri. ....	53
<b>Şekil 4.12:</b> G, GO, rGO, GO-ODA ve GO-SA örneklerine ait TGA termogramları. ....	53
<b>Şekil 4.13:</b> (a) COC, (b) G, (c) GO, (d) rGO, (e) GO-ODA ve (f) GO-SA örneklerinin temas açısı değerleri. ....	55
<b>Şekil 4.14:</b> Ağ. % 2 G içeren örneğe ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri. ....	56
<b>Şekil 4.15:</b> Ağ. % 2 GO içeren örneğe ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri. ....	57



<b>Şekil 4.16:</b> Ağ. % 2 rGO içeren örneğe ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.....	58
<b>Şekil 4.17:</b> Ağ. % 2 GO-ODA içeren örneğe ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri. ....	58
<b>Şekil 4.18:</b> Ağ. % 2 GO-SA içeren örneğe ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.....	59
<b>Şekil 4.19:</b> % 5 oranında grafit ve türevlerini içeren filmlerin H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> seçimlilikleri. ....	66
<b>Şekil 4.20:</b> % 5 oranında grafit ve türevlerini içeren filmlerin H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> seçimlilikleri. ....	66
<b>Şekil 4.21:</b> % 5 oranında grafit ve türevlerini içeren filmlerin H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> seçimlilikleri. ....	67
<b>Şekil 4.22:</b> Grafit ve türevleri ile hazırlanan örneklere ait Nielsen modeli ile hesaplanan dağılım oranları.....	68
<b>Şekil 5.1:</b> (Ağ.%5) grafit esaslı dolgu içeren kompozit yapıllı membranların H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> için seçici-geçirgenlik değeriinin literatürdeki benzer çalışmalara karşılaştırılması ve Robeson eğrisine göre konumları. ....	70
<b>Şekil 5.2:</b> (Ağ.%5) grafit esaslı dolgu içeren kompozit yapıllı membranların H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> için seçici-geçirgenlik değeriinin literatürdeki benzer çalışmalara karşılaştırılması ve Robeson eğrisine göre konumları.....	71
<b>Şekil 5.3:</b> (Ağ.%5) grafit esaslı dolgu içeren kompozit yapıllı membranların H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> için seçici-geçirgenlik değeriinin literatürdeki benzer çalışmalara karşılaştırılması ve Robeson eğrisine göre konumları.....	72

## TABLO LİSTESİ

	<b>Sayfa No</b>
<b>Tablo 2.1:</b> Grafen üretimde yaygın olarak kullanılan tekniklerin avantaj ve dezavantajları. ....	17
<b>Tablo 2.2:</b> Membran gaz ayırma proseslerinin başlıca uygulama alanları. ....	27
<b>Tablo 2.3:</b> Literatürde grafit ve türevleri ile hazırlanan nanokompozitlerin gaz geçirgenlik özellikleri. ....	31
<b>Tablo 3.1:</b> Kullanılan sikloolefin kopolimerin (Topas ® 5013) bazı fiziksel özellikleri. ....	36
<b>Tablo 3.2:</b> Grafitin (Fluka-50870) fiziksel özellikleri. ....	36
<b>Tablo 4.1:</b> G esaslı nanokompozit filmlerin gaz geçirgenlik ve seçimlilik değerleri. ....	60
<b>Tablo 4.2:</b> GO esaslı nanokompozit filmlerin gaz geçirgenlik ve seçimlilik değerleri. ....	61
<b>Tablo 4.3:</b> rGO esaslı nanokompozit filmlerin gaz geçirgenlik ve seçimlilik değerleri. ....	63
<b>Tablo 4.4:</b> GO-ODA esaslı nanokompozit filmlerin gaz geçirgenlik ve seçimlilik değerleri. ....	64
<b>Tablo 4.5:</b> GO-SA esaslı nanokompozit filmlerin gaz geçirgenlik ve seçimlilik değerleri. ....	65

## SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
<b>P</b>	:Geçirgenlik katsayısı
<b>D</b>	:Difüzyon katsayısı
<b>S</b>	:Çözünürlük katsayısı
<b><math>y_i</math></b>	:Gaz fazı faaliyet katsayısı
<b><math>y_{i(m)}</math></b>	:Malzemenin özelliklerine bağlı katsayı
<b><math>P_{i(sat)}</math></b>	: Buhar basıncı (doymuş)
<b><math>T_g</math></b>	:Camsı geçiş sıcaklığı
<b><math>\theta</math></b>	: Temas açısı
<b><math>E'</math></b>	: Elastik modül
<b><math>\alpha</math></b>	: Seçimlilik değerleri
<b><math>A_f</math></b>	:Dağılım oranı
<b><math>P_r</math></b>	: Relatif geçirgenlik
<b><math>\Phi_f</math></b>	: Hacim fraksiyonu

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<b>COC</b>	:Siklo olefin kopolimer
<b>GNP</b>	:Grafit nanotabakaları
<b>GO</b>	:Grafit oksit
<b>GO-ODA</b>	:Oktadesilamin modifiye grafit oksit
<b>GO-SA</b>	:Stearik asit modifiye grafit oksit
<b>HOPG</b>	:Yüksek oryantasyon pirolitik grafit
<b>NMR</b>	: Nükleer manyetik rezonans
<b>rGO</b>	:İndirgenmiş grafit oksit
<b>TEM</b>	:Geçirimli elektron mikroskobu

## **ÖZET**

### **YÜKSEK LİSANS TEZİ**

#### **KARBON DOLGULU SİKLOOLEFİN KOPOLİMER NANOKOMPOZİT GAZ AYIRMA MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI**

**Merve DOĞU**

**İstanbul Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nevra ERCAN**

Tez çalışması kapsamında, farklı yapıda grafit esaslı nano dolgular ile fiziksel özellikleri bakımından birçok ticari termoplastiklerden üstün özelliklere ve düşük gaz geçirgenliğine sahip yeni nesil poliolefin kopolimerlerden olan sikloolefin kopolimerin (COC) kullanımı ile kompozit yapıları gaz ayırma membranları hazırlanmıştır. Bu amaçla, öncelikle farklı yüzey fonksiyonel gruplara sahip grafit türevleri hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Daha sonra bu dolgular farklı oranlarda kullanılarak eriyik harmanlama yöntemi ile gaz ayırma membranı kullanım amaçlı kompozit yapıları polimer filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan filmlerin O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub> tekli gaz geçirgenlikleri ölçülüp, endüstriyel önemi olan gaz çiftleri için seçicilik özellikleri incelenmiştir.

Hammadde, ara-ürün ve nanokompozitlerin yapısal ve fiziksel özellikleri FTIR (Fourier Dönüşüm Infrared Spektroskopisi), XRD (X Işını Kırınım Spektroskopisi), TGA (Termogravimetrik Analiz), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve Temas Açısı Analizi yöntemleri ile incelenmiştir.

Yapılan FTIR ve XRD analizleri sonucunda, grafitten modifiye grafitlerin elde edildiği görülmüştür. SEM sonuçlarında ise rGO ve GO-ODA örneklerinde homojen ve nano boyutta bir dağılım görülmüştür. Özellikle GO-ODA örneğinde artan hidrofobikliğe bağlı olarak polimer-dolgu ara yüzey etkileşimleri de artmıştır.

Grafit ve türevlerine ait tüm nanokompozit bileşimlerde, artan dolgu miktarına bağlı olarak tüm gaz geçirgenlik değerleri azalmaktadır. En yüksek bariyer etkinin tüm dolgular için, en yüksek dolgu oranı (aė. % 5) kullanılan dolgu ile sağlandığı tespit edilmiştir. Hazırlanan tüm filmlerde azalan gaz geçirgenlik değerlerine bağlı olarak  $H_2/N_2$ ,  $H_2/CO_2$  ve  $H_2/CH_4$  ideal gaz seimliliklerinin saf polimere arttığı hesaplanmıştır. Özellikle nanokompozit membranların  $H_2/CO_2$  gaz çifti için Robeson st sınırının üstünde ve literatürde verilen farklı dolgular ile hazırlanan hibrit membranların birçoğundan da daha iyi gaz ayırma performansı gösterdiği belirlenmiştir.

Mart 2015, 95 Sayfa.

**Anahtar kelimeler:** Grafit, Modifiye Grafit Türevleri, Gaz Ayırma Membranları, Sikloolefin Kopolimer

## **SUMMARY**

**M.Sc. THESIS**

### **PREPARATION OF CYCLOOLEFIN COPOLYMER NANOCOMPOSITE GAS SEPERATION MEMBRANES FILLED WITH CARBON-BASED FILLERS**

**Merve DOĞU**

**İstanbul University**

**Institute of Graduate Studies in Science and Engineering**

**Department of Chemical Engineering**

**Supervisor: Asst. Prof. Dr. Nevra ERCAN**

In this thesis, composite-structured gas separation membranes were prepared using several types of graphite based nano fillers with new generation polyolefin copolymers that cyclic olefin copolymer (COC) has properties those are superior compared to commercial thermoplastics in terms of physical properties and lower gas permeability. For this purpose, at first graphite derivatives which have different surface functional groups were prepared and characterized. The modified nano fillers were incorporated in nanocomposite-structured polymer films those were prepared via melt processing method. Single gas( O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>) permeability values and ideal gas selectivity performances of membranes were quantified depending on the filler content and structural features of fillers.

Structural and physical properties of raw material, graphite derivatives and nanocomposite films were investigated by FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), XRD (X-Ray Diffraction Spectroscopy), TGA (Thermogravimetric Analysis), Contact Angle and SEM (Scanning Electron Microscopy) methods.

At the results of FTIR and XRD analyses, modified graphites are obtained from graphites. At the SEM results, it has been observed a homogeneous and nanosized distribution at rGO and GO-ODA samples. Especially at GO-ODA sample, polymer/filler interface interactions have been increased with increasing hydrophobicity.

At the all compositions of graphite and its derivatives, all the gas permeabilities have been decreased with the increasing filler amount. It was detected that the highest barrier impact has been provided with the highest filler amount of % 5. At all the films which had been prepared depending upon decreasing gas permeability, the ideal gas selectivity of  $H_2/N_2$ ,  $H_2/CO_2$  and  $H_2/CH_4$  have been increased with regard to none filler polymer. Especially for  $H_2/CO_2$  gas pair of nanocomposite membranes is above the Robeson upper limit and it has defined that it shows better gas separation performance most of the hybrid membranes which have been prepared with different fillers at literature.

March 2015,95 Pages.

**Keywords:** Graphite, Modified Graphite Derivatives, Gas Separation Membranes, Cyclo olefin copolymer.

## 1. GİRİŞ

Polimer esaslı gaz ayırma membranlarının üretimi, gaz geçirgenlik ve seçicilik özelliklerinin incelenmesi ve iyileştirilmesi çalışmaları, uzun yıllardır üzerinde yoğun çalışılan akademik araştırma alanlarından biridir. Günümüzde polimer esaslı (poliimid, polikarbonat, silikon kauçuk, polisülfon, etilselüloz, polianilin vs.) membranlar, havadan oksijen veya azot ayrılması, gaz hidrokarbonlardan karbon dioksit ( $\text{CO}_2$ ) ve hidrojen sülfür ( $\text{H}_2\text{S}$ ) ayrılması, havadan gaz hidrokarbonların ayrılması ve metan ( $\text{CH}_4$ ) veya amonyaktan ( $\text{NH}_3$ ) hidrojen ( $\text{H}_2$ ) ayrılması gibi endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Özellikle son yıllarda nanoteknoloji alanındaki üretim ve tanımlama yöntemlerinin gelişimi ile birlikte, yapısı nanometre boyutunda düzenlenmiş yoğun ya da karmaşık yapıya gaz ayırma membranları hazırlanmakta ve yapısal parametrelere bağlı olarak gaz geçirgenlik-seçicilik özellikleri incelenmektedir.

Kaynaklarda termoplastik esaslı gaz ayırma membranlarının gaz geçirgenlik ve seçicilik özelliklerini iyileştirmek amacıyla, yapıya zeolit ve elyaf gibi farklı dolguların ya da düşük molekül ağırlıklı çeşitli katkılar veya polimerlerin ilave edildiği çok bileşenli, karmaşık yapıya membranların üretimine ilişkin çalışmalar bulunmaktadır. Fakat polimer esaslı gaz ayırma membranlarında nano boyutlu karbon esaslı (karbon siyahı, grafit ve grafit türevleri, karbon nanotüpler vs.) fonksiyonel dolguların kullanımına ilişkin çok az sayıda çalışma bulunmaktadır.

Bu tez çalışmasında, farklı tipte karbon esaslı nano dolgular (grafit ve grafit türevleri) ve fiziksel özellikleri bakımından birçok ticari termoplastikten üstün özelliklere ve düşük gaz geçirgenliğine sahip yeni nesil poliolefin kopolimerlerinden olan sikloolefin kopolimerlerin (COC) kullanımı ile kompozit yapıya gaz ayırma membranları hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalarda öncelikle nano tabaka kalınlığına sahip ve yüzey özellikleri modifiye edilmiş grafit tabakaları, kimyasal yöntemlerle hazırlanıp karakterize edilmiştir. Daha sonra farklı oranlarda grafit ve türevleri kullanılarak



nanokompozit gaz ayırma membranları hazırlanmış, yapıya bağı olarak gaz geçirgenlik ve seçimlilik özellikleri incelenmiştir.

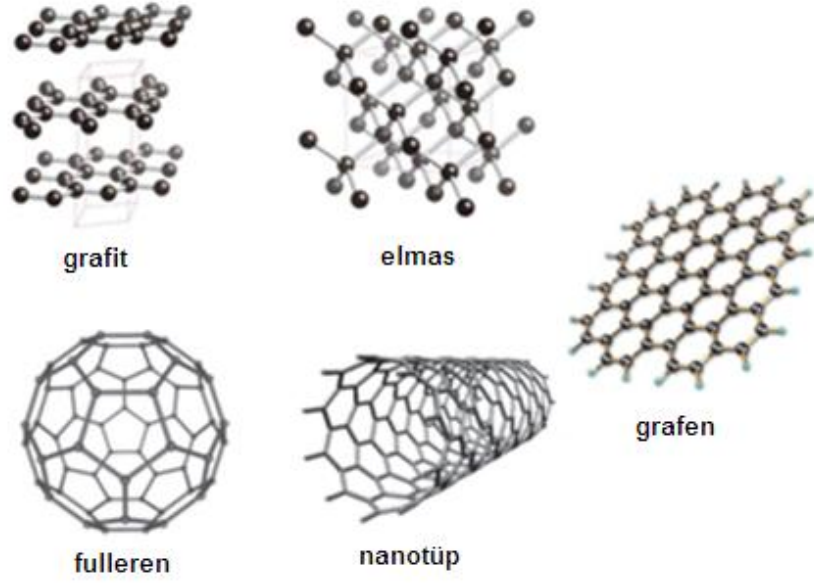
## 2. GENEL KISIMLAR

### 2.1 KARBON ELEMENTİ

Karbon kelimesi, latince “carbo”dan türetilmiştir. Bu kelime Romalılarda kömür (veya köz) anlamına gelmektedir. Doğada en çok bulunan dördüncü element olan karbon, kömür gibi çok değerli olmayan bir maddeden, en değerli maddelerden biri olan elmasa kadar çok farklı fiziksel özellikler sergileyen maddelerin temelini oluşturur. Karbondan yüksek dayanımlı lifler, en iyi kaydırıcı malzemelerden olan grafit, en güçlü kristal ve en sert malzeme olan elmas, temelde kristal yapılı olmayan bir ürün olan camsı karbon, en iyi gaz adsorplayıcılardan olan aktif karbon ve en iyi helyum gaz bariyerlerinden olan camsı karbon elde edilebilir. Bu çok farklı malzemelerin hepsi özellikleri açısından büyük farklılıklara sahip olsa da hepsinin de yapı taşı karbon elementidir [1].

Birçok elementten farklı olarak karbon, “çok biçimli” ya da “allotrop” olarak bilinen çeşitli malzeme formlarına sahiptir [1]. Atom kütlesi 12 olan karbon;  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$  şeklinde bağlar yapar. Karbonun 4 tane allotropu (amorf, grafit, elmas, fulleren) vardır [2]. Bu karbon allotropları fulleren ve nanoelmas gibi 0 boyutlu (0D); karbon nanotüpler gibi 1 boyutlu (1D); grafen gibi 2 boyutlu (2D); grafit ve elmas gibi 3 boyutlu (3D) karbon materyallerini içerir. Şekil 2.1’de görüldüğü gibibirçok allotropu olan karbon, bu özelliği ile bilinen elementler arasında tektir [3].

Elmas ve grafit arasındaki en önemli farklılık; elmasta karbon bağının  $sp^3$  (tetrahedral, dörtyüzlü) hibridleşme yaparken grafitte  $sp^2$  (trigonal, üç köşeli) hibridleşme yapmasıdır. Sonuç olarak; elmas üç boyutlu kristal yapıya, grafit ise her tabakada kovalent ve metalik bağlar bulunan karbon tabakalarına sahiptir [4].

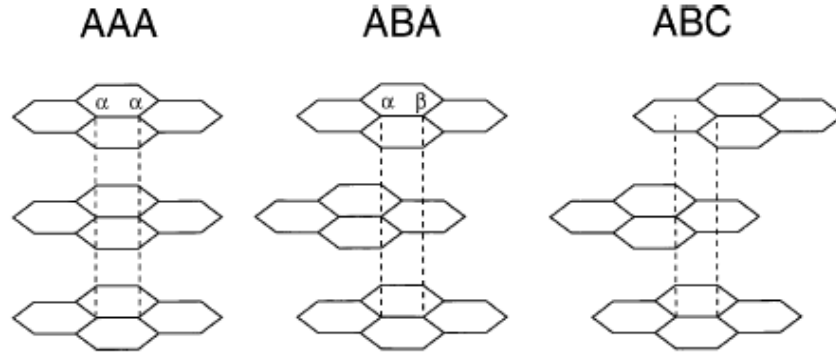


**Şekil 2.1:**Farklı karbon allotroplarının kristal yapıları.

Karbon yapılar, nanoteknolojinin gelişmesiyle odak noktası olmuştur. Nanoyapılar, nanomakineler ve nanorobotlar gibi nanosistemlerin oluşturulması fikri karbon yapıların önemini daha da artırmıştır. Oluşturulan nanobileşenler, yüksek alan-hacim oranına ve kimyasal reaksiyon gerçekleştirmek için geniş yüzey alanına sahiptirler ve bu avantajlı özellikleri ile sensör gibi birçok uygulama alanı için çok uygundur.

### 2.1.1 Grafit

Grafit, karbonun yaygın olarak bilinen allotroplarından en kararlı olanıdır. Grafit,  $sp^2$  hibridleşmesi yapmış karbon atomlarından ve istiflenmiş tabakalardan oluşan sonsuz üç boyutlu kristal yapı olarak tanımlanabilir. Her karbon atomu diğer üç karbon atomuna, bağ uzunluğu 1.42 Å olacak ve  $120^\circ$  lik açı yapacak şekilde bağlanmıştır. Tabakaların istiflenmesine bağlı olarak bu kristaller Şekil 2.2’de gösterildiği üzere heksagonal (AAA...), bernal (ABA...) veya romboedrik (ABC...) olabilir. Bu 3D kristallerinde, tabakalar van der Waals kuvvetleri yüzünden zayıf olarak birbirlerini etkilerler. Grafit kristalleri doğal olarak bulunabilir, ayrıca yüksek derecede yönlendirilmiş pirolitik grafit (HOPG) üretimi gibi termolitik prosesler tarafından yapay olarak sentezlenebilir [5].

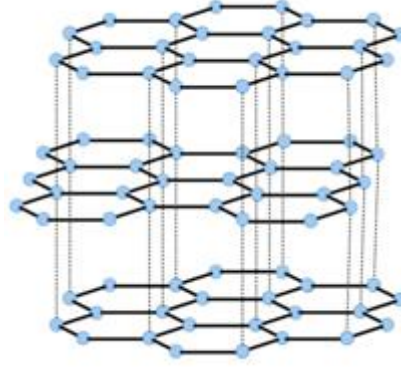


**Şekil 2.2:** AAA, ABA ve ABC şeklinde istiflenme çeşitleri.

Şekil 2.3'te gösterilen birden fazla tabakaya sahip olan grafit anizotropiktir. Tabakalar içinde iyi elektriksel ve ısı iletken olmakla birlikte tabakalara dik olarak zayıf elektriksel ve ısı iletkenliğe sahiptir. Elektriksel iletkenlik, grafitin elektrokimyasal elektrot olarak kullanılmasına olanak sağlar. Bu anizotropinin sonucu olarak, karbon tabakaları kolaylıkla birbirleri üzerinden kayar bu yüzden grafitin kaydırıcı özelliği vardır [4].

Saydam ve sert olan elmasın aksine grafit, ışığın geçmesine imkân vermeyen yumuşak bir maddedir. Bu yüzden de kurşun kalem yapımında kullanılır. Elmas ısıyı iletir, elektriği iletmezken grafit çok yüksek sıcaklıklara dayanabilir ve ısı yalıtkanı olarak kullanılır. Aynı zamanda elektriği çok iyi iletir. Bu özelliği ile pillerde, elektrotlarda kullanılmasının yanı sıra, ark lambalarında elektrot olarak kullanılır. Son zamanlarda, uzay kapsüllerinin ısı kalkanlarının yapımında da grafit kullanılmaktadır. Ayrıca grafit lastikte, otomobil balatalarında, kibritte ve motor yağlarında katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır [4].

Grafit, yığın halinde tabakalı yapıda bir malzemedir. Polimer kompozitlerde grafitin dolgu olarak kullanımı için polimer matris içinde tabakaları ayrılmış ve dağıtılmış olmalıdır. Doğal grafitin ayrışmasıyla elde edilen ve değişken tabaka kalınlığına sahip olan grafit nanotabakaları (GNP), iletken polimer kompozitlerde kullanılan metal ya da karbon esaslı elektriksel iletken takviye edici malzemeler arasında düşük maliyetli ve hafif olması nedeniyle alternatif olarak görülmektedir [3].

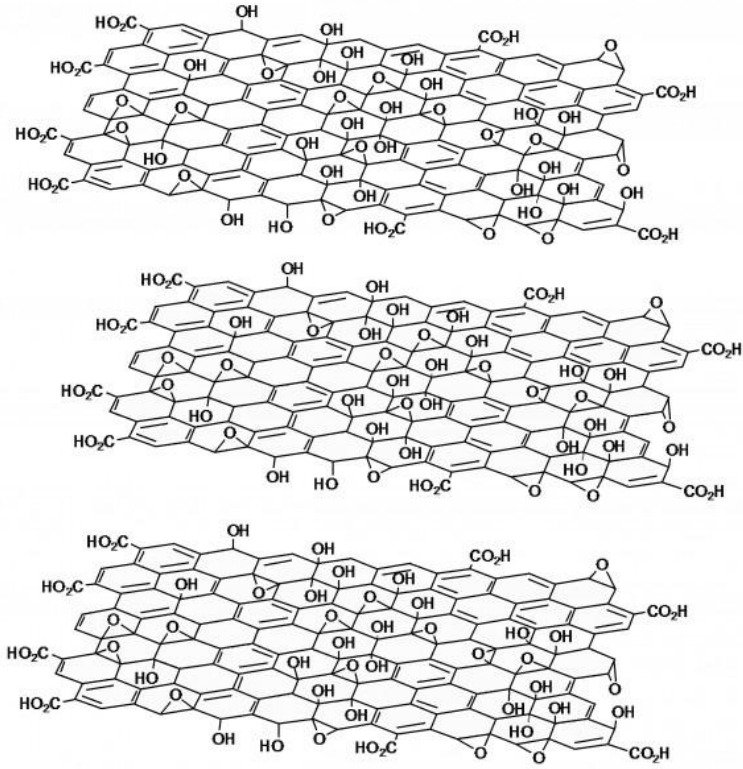


**Şekil 2.3:** Grafitin kristal yapısı.

### 2.1.2 Grafit Türevleri

Grafit oksit (GO), yapısı tam olarak aydınlatılmamış bir grafit türevidir. CO gerilme durumu (keto yapısı) ve OH gerilme durumunun (enol yapısı) incelenmesi sonucunda grafit oksitin grafitik yapıda dağıtılmış olan enol, keto ve epoksi gruplarını içerdiği kabul edilmektedir. Bu yapı  $C_8O_2(OH)_2$ 'in idealleştirilmiş ampirik bir formülündedir. Grafit oksit, yalıtkan olup elektriksel iletkenliği oksijen içeriğine bağlı olarak  $10^{-3}$ - $10^{-7} S.cm^{-1}$  arası değerdedir [4].

Grafit oksit için pek çok hazırlama metotları vardır. En eski oksidasyon metotları Staudenmaier metodu, Brodie metodu ve Hummers metodudur. Bunların hepsi de grafitin birinci dereceden bir grafit yarı aralanmış bileşiği oluşturmak üzere güçlü bir asit ile muamele edilmesini kapsar. Daha sonra bu bileşik güçlü bir yükseltgen madde ile okside edilir (Şekil 2.4). 1934'ten beri pek çok bilim adamı Hummers kimyasal oksidasyon metodunu, reaksiyon çevrimini kısaltmak ve reaksiyon verimini yükseltmek için modifiye etmiştir [6].



**Şekil 2.4:** Grafit Oksit'in Yapısı.

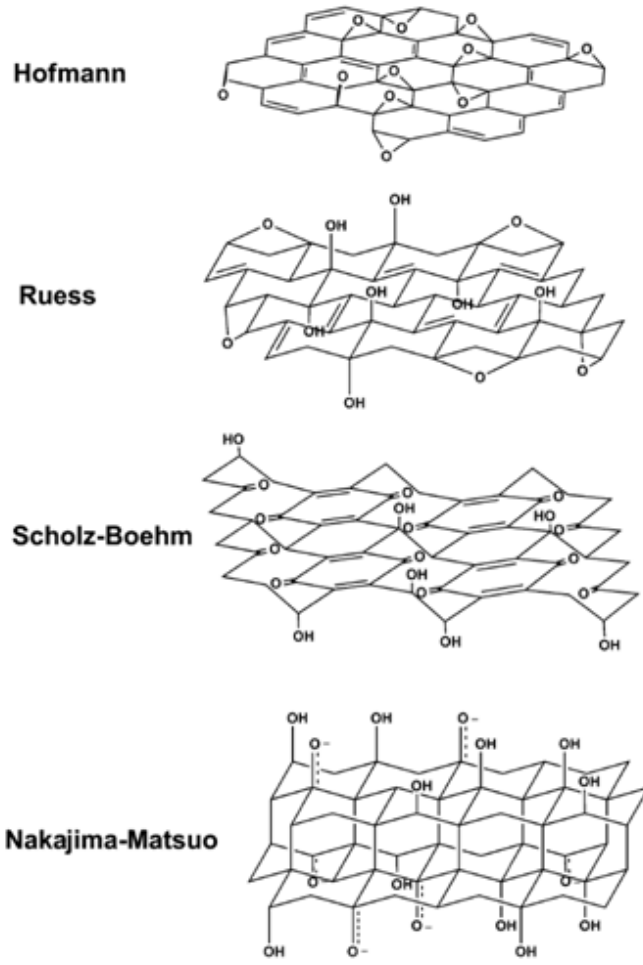
Grafit oksit, kimyasal modifikasyon haricinde Tang-Lau tarafından geliştirilen bir sentez yöntemiyle de elde edilir. Bu yöntemde kaynak glikozdur. Yöntem geleneksel olarak kullanılan yöntemle göre daha güvenli, basit ve çevre dostudur. Tang-Lau yönteminin diğer bir avantajı da grafit oksitte tabaka kalınlıkları kontrol edilebilir.

Grafit oksit, grafitte benzer bir tabakalı yapıya sahip olsa da grafit oksitteki karbon atomlarının düzlemi oksijen içeren gruplardan (epoksi, karboksil, hidroksil) oluşur. Bu gruplar sadece ara yüzey uzaklığını genişletmekle kalmaz aynı zamanda da grafit oksit tabakalarını hidrofilik yapar [7].

Bu oksitlenmiş tabakalar sayesinde ultrasonik karıştırma yapılarak grafit oksit suda ya da diğer polar çözücülerde dağıtılabilir. Eğer dağıtılmış tabakalar grafen gibi sadece bir karbon tabakasından meydana geliyorsa, bu tabakalar grafen oksit olarak adlandırılır [7].

Grafit oksit ilk olarak 1800'lerin ortalarında hazırlanmasına rağmen, stokiyometrik olmayan bileşimi ve güçlü bir nemçeker olması sebebiyle sahip olduğu bileşimi ve yapısı halen tartışma konusudur. Yıllar boyunca hem teorik hem de deneysel olarak grafit oksitin yapısını anlamaya yönelik önemli bir çaba harcanmıştır ve birkaç model önerilmiştir. Aslen 1939 yılında Hofmann ve Holst, grafit oksiti moleküler formülü  $C_2O$  olan düzlemsel karbon tabakalarından modifiye edilmiş epoksi (1,2-eter) gruplarından oluşan basit bir model olarak önermişlerdir. 1946 yılında Ruess, karbon tabakalarının aslında düzlemsel değil katlanmış tabakalı olduğunu ve oksijen içeren grupların, karbon iskeleti üzerinde gelişigüzel bir şekilde dağıtılmış 1 ve 3 numaralı karbon atomları arasında hidroksil ve eter gibi oksijen köprüleri olduğunu söylemiştir. Daha sonra, grafitik oksitin asidik özelliklerini açıklamak için Hofmann ve ark. modellerinde 1 ve 3 pozisyonlarında hidroksil ve eter köprüleri içeren enol ve keto tipindeki yapıları dahil etmişlerdir. 1969'da Scholz ve Boehm, katlanmış karbon tabakalarından oluşan yeni bir yapı önermiştir. Bu yapıda epoksi ve eter grupları, karbonil ve hidroksil grupları tarafından tamamen yer değiştirmiştir. Aynı anda Nakajima ve ark. grafit oksit için farklı bir model önermişlerdir [8]. Bu modelde,  $sp^3$  karbon-karbon bağları tabakalara dik olacak şekilde iki karbon tabakasının birbirine bağlanmasından oluşur ve karbonil ve hidroksil grupları hidrasyon derecesine bağlı olarak göreceli miktarlarda bulunur. Şekil 2.5'te görüldüğü gibi araştırmacıların önerdikleri GO yapıları birbirinden farklı olsa da temel olarak hidroksil, epoksi içerdiği belirlenmiştir.

Leaf ve ark. ise nükleer manyetik rezonans (NMR) çalışmaları neticesinde, oksitlenmemiş benzen halkalarına sahip düz aromatik bölgelerin gelişigüzel dağılıma ve  $C=C$ ,  $C-OH$ , eter grupları içeren altı üyeli alisiklik katlanmış tabakalı bölgelere sahip yapısal bir model önermişlerdir [8].



**Şekil 2.5:** Grafit oksitin farklı araştırmacılar tarafından önerilen yapıları.

Grafen oksit, grafitik asit olarak adlandırılmaktadır. Temel olarak düzlemi ve çevresi üstünde çeşitli oksijen taşıyan fonksiyonel gruplar içeren katlanmış ve iki boyutlu bir karbon tabakasıdır [9].

Grafen oksit, grafit oksitten ayrılmış bir veya daha fazla tabakanın düzenlenmesi ile oluşmuş bir yapıdır. Grafit oksit kimyasal olarak yüzeyinin C=O, C-OH ve -COOH gibi fonksiyonel gruplar taşıması yönünden grafit oksite benzerdir. Bu gruplar grafit oksite, hidrofilite, dağılılılık ve polimerlerle uyumluluk kazandırır [6].

Günümüzde, grafit oksit hazırlama metotları çoğunlukla ultrasonik dağıtma ve ısıl genişleme gibi yöntemlere dayanır. Ultrasonik dağıtma yöntemiyle, tabakalar çözeltide grafit oksitin koloidal süspansiyonunu oluşturmak üzere grafit oksitten ayrılabilir.



Süspansiyondaki grafit oksitin bu karbon tabakaları, negatif yükler taşırlar. Bu yüzden grafit oksitin tabakaları bir dış kuvvet yardımıyla ayrıldığında yükler arasındaki itici kuvvet, grafit oksitin tabakalarının koloidal süspansiyon oluşturmak üzere ayrılmasına neden olur.

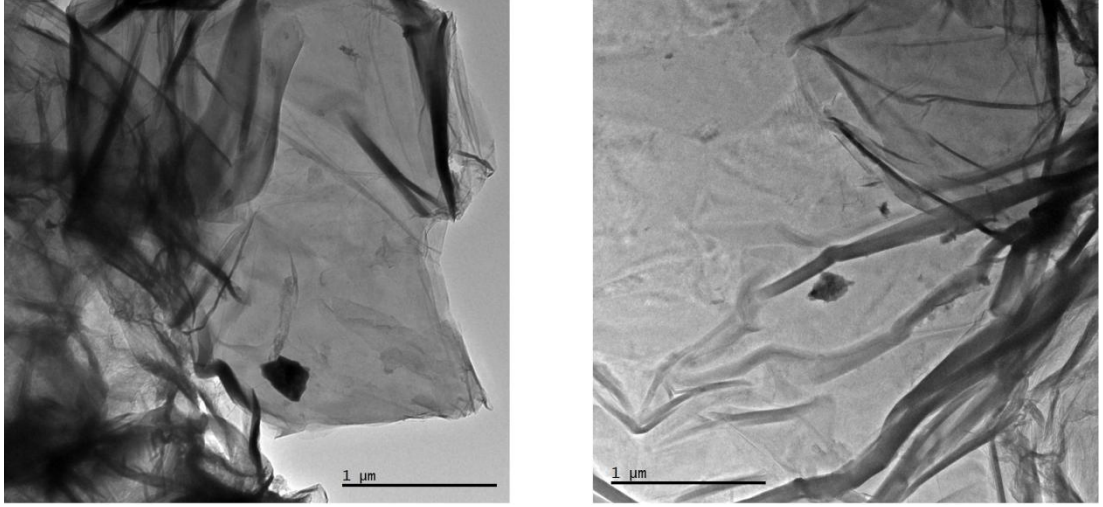
Isıl genleşme yöntemiyle tabakanın yüzeyleri üzerindeki epoksi ve hidroksi grupları, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O olarak ayrışır. Gaz çıkışının kuvveti, tabakalar arasındaki van der Waals kuvvetini aşar. Sonuç olarak grafit oksitin tabakaları genleşme yoluyla grafen oksitlere ayrılır [6].

Schniepp ve ark.tek tabakalı fonksiyonel grafen tabakaları üretmek üzere grafit oksiti ısı olarak ayırtmıştır. Yine McAllister ve ark.ise ısı ayrışma prosesinin mekanizmasını yorumlamış ve grafen için 550 °C olarak bulunan kritik ayrışma sıcaklığını elde eden bir hesapla yöntemini kabul etmişlerdir [6].

İndirgenmiş grafit oksit (rGO) genellikle kimyasal olarak türetilmiş grafenin bir çeşidi olarak bilinir. Fonksiyonelleştirilmiş grafen, kimyasal olarak modifiye edilmiş grafen veya indirgenmiş grafen olarak adlandırılabilirler [7].

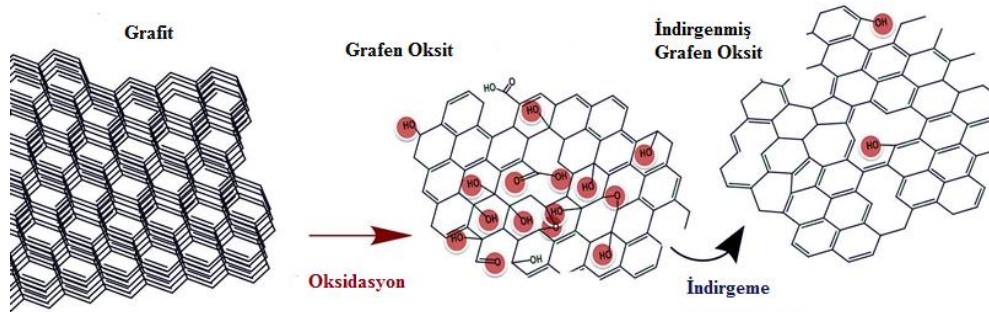
Herhangi bir indirgeme işleminde hedef, grafitin tabakalarının doğrudan mekanik ayrışma ile (örneğin seloteyp yöntemi) hem yapısal hem de özellikler olarak elde edilen bozulmamış grafene benzer grafen gibi malzemeleri üretmektir.

Şekil 2.6'dakiTEM görüntülerinde kırış kırış yapıya sahip olan indirgenmiş grafit oksitin morfolojisi görülmektedir.



**Şekil 2.6:** İndirgenmiş grafit oksitin TEM görüntüleri.

Artan fonksiyonel gruplar ve kusurlar, karbon düzleminin yapısını önemli ölçüde değiştirir. Bu yüzden, bugün bile hala rGO'yu basit olarak grafen diye adlandırmak özellikleri esasen grafene göre farklı olduğu için doğru değildir [7].



**Şekil 2.7:** Grafite, grafit oksit ve indirgenmiş grafit oksitin gösterimi.

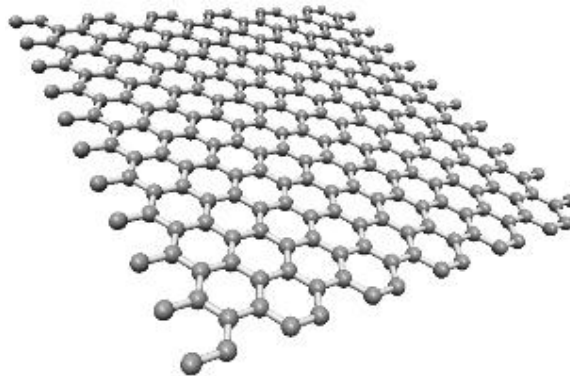
GO'dan rGO'nun eldesi uygulamalarında, literatürde rGO'nun ve türevlerinin olası uygulamalarını veren birçok çalışma (örneğin rGO/metal oksitler ve rGO kompozitler/polimer gibi) bulunmaktadır. Bu çalışmalarda elde edilen rGO'lar, iletken polimer kompozitlerde önemli bileşenler [10] saydam iletkenler [11,12] moleküler, elektrokimyasalveya biyokimyasal sensörler [13,14] elektrokimyasal katalizörler [15,16] lityum depolayıcı malzemeler [17,18] süperkapasitör elektrotlar [19,20] elektronik transistörler [21] olarak kullanılabilirlikleri incelenmiştir.

Grafit türevleri, farklı fonksiyonel grup taşıyan bileşikler ile de hazırlanabilir. Özellikle polimer kompozitlerde kullanılmak üzere organik fonksiyonelleştirme; amin, sülfonik asit, izosiyanat gibi bileşikler ile grafit oksite fonksiyonel gruplar aşılanabilir. Altın, gümüş, paladyum, platin gibi metal nanoparçacıklar ile inorganik fonksiyonelleştirme de yapılabilir.

Grafen karbon atomlarının  $sp^2$  bağları ile hibridizasyonu sonucu oluşan iki boyutlu bal peteği kafesi şeklinde düzenlenmiş tek tabakalı karbon atomlarının oluşturduğu yapıdır [22].

İlk grafen çalışmalarından biri olan 1947 yılında P. R. Wallace tarafından yapılan "tek katmanlı yapı" dediği grafen çalışmasında grafenin enerji-bant yapısını incelemiştir. Bu çalışmasıyla iki boyutlu olan grafenin elektronik özellikleri aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Grafenin keşfi, 2004 yılında Manchester Üniversitesi'nden Prof. Dr. Andre K. Geim ve Prof. Dr. Konstantin Novoselov'un başarılı bir şekilde 17 atom kalınlığında saf grafen tabakasını izole etmeleriyle başlamıştır. Bu çalışmada grafitten küçük bir parça madde kaldırmak için selobant kullanarak oldukça basit bir yöntemle grafeni sentezlemişlerdir. Bu yöntem haricinde, farklı fiziksel ve kimyasal yöntemlerle de grafen sentezlenebilir. Grafenin geniş ölçekte ticari olarak üretimi ile ilgili araştırmalar son günlerdeki araştırmaların en önemlileri arasında yer almaktadır. Grafenin yapısı Şekil 2.8'de gösterilmiştir.



Şekil 2.8: Tek tabakalı grafen yapısı.

Grafen, doğada bilinen en yumuşak elementlerden biri olan grafitin yapıtaşıdır. Grafitte, karbon atomları üst üste yığılmış levhalar halindedir. Karbonun bir allotropu olan grafenin yapısı bir bal peteği kristal yapısında yoğun bir şekilde paketlenmiş karbon atomlarının tek atom kalınlığındaki tabakalarından oluşur. Bu iki boyutlu, tek atom kalınlığındaki grafen tabakası, bir başka grafen tabakasına van der Waals kuvveti ile bağlanmıştır. Grafen bu yapısıyla karbon esaslı malzemelerin yeni bir üyesi olmuştur. İyi elektrik, mekanik, ısı ve gaz bariyer özellikleri nedeniyle grafen, özellikle polimer nanokompozitlerin gelişiminde umut veren bir dolgu maddesi olarak düşünülmektedir. Bununla birlikte, saf grafen dolgu olarak yüksek üretim maliyeti ve polimerlerle bağlanma için fonksiyonel grupların eksikliği nedeniyle direkt kullanılamaz. Bu sebeple de birçok çalışma polimerlerle grafen oksit (GO) kullanılarak kompozit hazırlama üzerine yoğunlaşmıştır [23].

Grafen, üstün fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmasıyla oldukça dikkat çeken bir malzemedir. Grafenin elektron taşıma özellikleri eşsizdir. Bu özelliği elektrik akımının ışık hızına yaklaşan süratle akmasına izin veren yüksek bir taşıyıcı olmasını sağlar. Bunun sonucunda da daha hızlı bilgisayarlar, performansı yüksek elektronik aygıtlar üretmenin önü açılmıştır.

En ince materyal olarak bilinen grafen, ayrıca yüksek yük taşıma mobilitesi, yüksek mekanik mukavemet, mükemmel termal iletkenlik, geniş ve spesifik yüzey alanı, kimyasal kararlılık, iyi elektriksel ve optiksel özellikler gibi üstün özelliklere sahiptir. Bu özellikleriyle mükemmel bir takviye edici malzeme olarak düşünülmekte ve hem akademik, hem de endüstriyel alanda kullanılmaktadır [24].

Grafenin en çok dikkat çeken bir başka özelliği ise mekanik olarak göstermiş olduğu dayanıklılıktır. Young modülü olarak da bilinen uygulanan kuvvete bağlı olarak malzemenin elastik şekil değiştirmesinin bir ölçüsü olan elastisite modülü grafende de incelenmiştir. Kusursuz grafende Young modülü 1,0 TPa ve kırılma kuvveti 130 GPa olarak bildirilmiştir. Hidrojen ile indirgenmiş grafen oksitten elde edilen kimyasal modifiye grafenin standart değeri 0,15 TPa olarak hesaplanırken 0,25 TPa elastik modülü ölçülmüş ancak kırılma kuvveti belirlenememiştir. Grafenin sahip olduğu bu mekanik dayanıklılık özelliği onu şimdiye kadar bilinen en sağlam malzeme olan

çelikten bile yaklaşık 100 kat daha güçlü yapmaktadır. Bu nedenle son zamanlarda otomotiv ve uçak endüstrisinde oldukça önemli bir malzeme olarak incelenmektedir.

Grafen, nanokompozit sentezi, mikroelektriksel cihazların üretimi, lityum iyon pilleri, güneş pilleri, transistörler, kataliz gibi uygulamaların yanı sıra, biyosensörler ve biyoelektronikler gibi malzemelerde de kullanılmaktadır. Ayrıca grafen, bilgisayarlarda ve dokunmatik ekranlı cihazlarda, ultrakapasitörlerde, elektronik kâğıt ve bükülebilir iletişim cihazları gibi çok farklı ileri mühendislik uygulamalarında kullanılmaktadır [24,25].

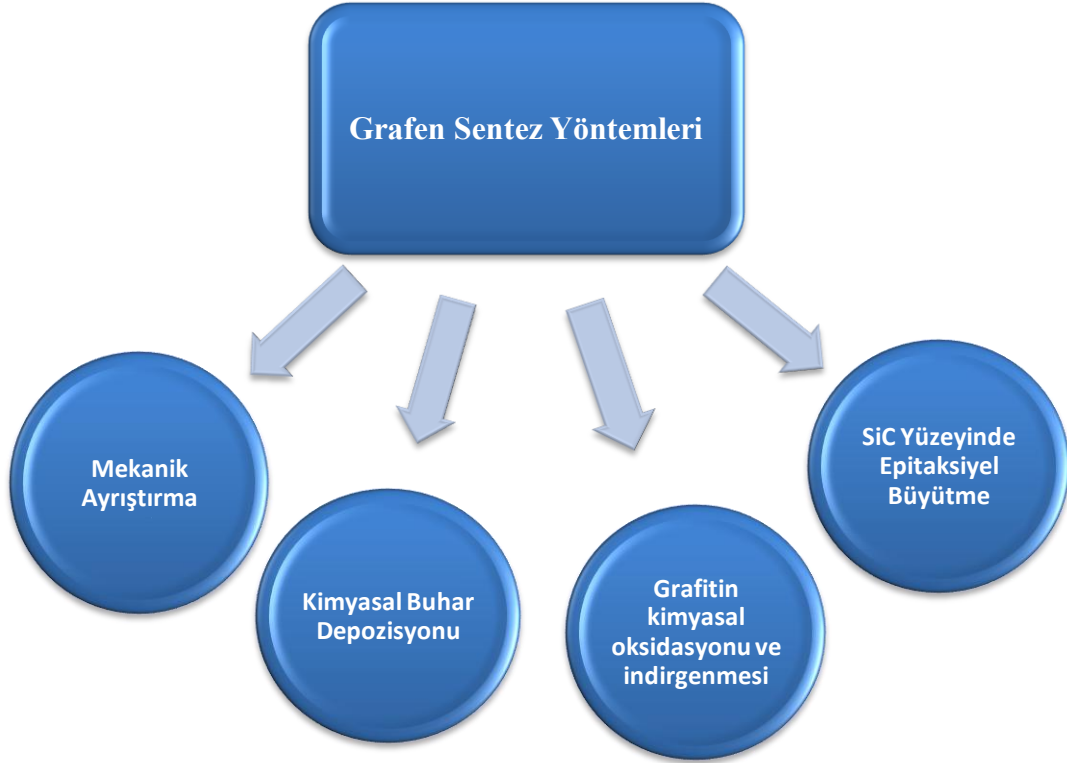
Tekساس Üniversitesi'nde araştırmacılar, normal pillerden daha kapasiteli elektrik depoları olan ultrakapasitörleri grafen tabanlı olarak imal etmeyi başarmışlardır. Bu gelişme hayata geçirilirse, şarjlı pille çalışan cihazlar yanında, rüzgârsız veya güneşsiz günler için büyük miktarda enerji depolama yöntemleri arayan yenilenebilir enerji endüstrisi için de çok faydalı olacaktır.

Pil teknolojisinde olduğu gibi hidrojen depolamada da grafen malzemesi oldukça önemli roller üstlenmektedir. Artan küresel ısınma ve fosil yakıtların gün geçtikçe azalması araştırmacıları yeni arayışlara itmektedir, grafen esaslı malzemelerin, hidrojenin verimli bir şekilde depolanıp elektrik enerjisi gereken yerlerde kullanılması için oldukça yoğun araştırmalar yürütülmektedir.

Grafen vücut içerisinde bulunan iyonik sıvılarda yapısı bozulmadan kalabildiğinden dolayı biyolojik uygulamalar için de yenilikçi bir malzeme niteliğindedir. Biyonik kulaklar, biyonik gözlerin grafen teknolojilerinin geliştirilmesi ile mümkün olacağı düşünülmektedir [25].

### 2.1.3 Grafen Sentez Yöntemleri

Grafen sentezi için değişik yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlere 2004 yılında keşfedilen mekanik ayrıştırma yöntemi önderlik etmiştir. Şekil 2.9’da grafen sentez yöntemleri şematik olarak gösterilmiştir.



**Şekil 2.9:** Grafen sentez yöntemleri.

Grafen hakkındaki çoğu araştırma mikromekanik ayrıştırma, grafit oksitin kimyasal indirgenmesi, grafitin sıvı faz ayrılması, epitaksiyel büyüme ve grafit oksitin kimyasal ya da termal dağılması gibi yöntemleri de içine alan tek grafen tabakasının üretimi için etkili sentez teknikleri geliştirme üzerine odaklanmıştır. Belirtilen üretim yöntemleri arasında grafitin oksitleyicilerle etkileştirilmesiyle üretilen GO’in kimyasal ya da termal indirgenmesi en çok tercih edilen yöntemdir. Bu yöntem ile bir veya birkaç grafen tabakasının üretilmesi sağlanır.

### **2.1.3.1 Mekanik Ayrıştırma**

Grafen, ilk olarak 2004 yılında HOPG (yüksek oryantasyon pirolitik grafit)'nin mekanik ayrışması ile izole edilmiştir. Bu çalışmalarıyla Novoselov ve ekibi, 2010 Fizik Nobel Ödülü'ne layık görülmüşlerdir. Novoselov ve ekibi yapıştırıcı bantı HOPG üzerine yapıştırıp çekerek ve banta aktarılan grafitte tekrar başka bant yapıştırmak ve bu işi sürekli yapmak kaydıyla grafenin izole edildiğini göstermişlerdir. Bu çalışmayla mekanik ayrıştırma yönteminde ayrıştırma yoluyla grafenin tekrarlanabilir sentezi ilk olarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde grafen yapısı yapıştırıcı içeriği ile kısmen kirlenmektedir. Mikromekanik ayrıştırmada başlangıçta yüksek kaliteli tek kristal grafit kaynağı kullanılırsa elde edilen grafenin elektriksel ve yapısal kalitesi en yüksek olmaktadır ancak bu yöntemle büyük ölçekli üretim mümkün değildir [26].

### **2.1.3.2 Grafitin Kimyasal Oksidasyon ve İndirgenmesi**

1957 yılında  $H_2SO_4$ ,  $NaNO_3$  ve  $KMnO_4$  karışımını kullanarak hızlı ve etkili bir proses olan Hummers metodu geliştirilmiştir. Bu yöntemde kimyasal olarak grafit, grafit oksite yükseltgenir ve grafen, grafit oksitin hidrazin gibi güçlü bir indirgeyici ile indirgenmesi sonucu elde edilebilir [27].

Grafit oksitin indirgenmesi için termal ve kimyasal birçok yaklaşım öne sürülmüştür. Genellikle kimyasal ve termal indirgeme metotlarının kendine göre avantajları vardır. Kimyasal indirgeme metotlarında grafit oksit sulu ortamda indirgenebilir, elde edilen indirgenmiş grafen oksitler yapısında birçok organik fonksiyonel gruplar ya da nano yapılar barındırır. Üzerinde bulunan bu yapılar ile indirgenmiş grafen oksitin özelliklerini değiştirmekte kullanılabilir. Termal indirgemedeki indirgeme düzeyi uygulama sıcaklığı, bekleme süresi gibi parametreler ile kontrol edilebilmektedir. Kimyasal indirgemedeki en çok ve yaygın olarak kullanılan indirgeme bileşiği hidrazindir. Termal indirgeme metodu ile elde edilen malzemenin termogravimetrik analizde (TGA) kütle kayıplarının genellikle 150 ve 600°C civarında olduğu gözlenmiştir. Epoksi ve hidroksil gruplarının 150°C aralığında diğer grupların ise 600°C yapıdan uzaklaştığı düşünülmektedir.

### 2.1.3.3 Kimyasal Buhar Depozisyonu

Bu yöntemde, alt tabaka olarak silisyum ve bakır gibi bazı metaller kullanılır. Temel olarak, belirli bir sıcaklıkta tavlama yapılmasının ardından, tabakanın bulunduğu ortamdan metan ve hidrojen gazları geçirilerek, hidrojenin katalizlemesiyle metandan gelen karbon atomlarının metal yüzeyi ile reaksiyonu sağlanır ve bu şekilde grafen sentezlenir. Bu metot ile yüksek kalitede ve büyük miktarlarda grafen üretmek mümkündür [28].

### 2.1.3.4 Silisyum Karbür Yüzeyinde Epitaksiyel Büyütme

Grafen senteziyle ilgili yöntemlerden birisinin de tek kristal silisyum karbür'ün (SiC) grafitlenmesi ve metal alttaşlar üzerinde büyütülmesi olduğu bildirilmiştir. Yüksek kalitede tek tabaka grafen üretmek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem kullanılarak epitaksiyel grafen, SiC tek kristal yüzeylerden Si'un desorpsiyonu ve Ru, Ni ve Cu gibi bazı geçiş metalleri üzerinde karbonun bir yüzey çökmesi ile sentezlenmektedir [29].

Tablo 2.1'de temel olarak grafen üretmede en çok kullanılan üç yöntem karşılaştırılmıştır. Bu yöntemler birbirleri ile kıyaslandığında belirli avantaj ve dezavantajlara sahiptirler. Ancak GO kullanılarak grafen elde edilmesinde indirgenmenin kontrolünün sağlanması ve herhangi bir sıcaklık ve basınç uygulamasını gerektirmemesi bu tekniği daha ön plana çıkarmaktadır.

**Tablo 2.1:**Grafen üretmede yaygın olarak kullanılan tekniklerin avantaj ve dezavantajları.

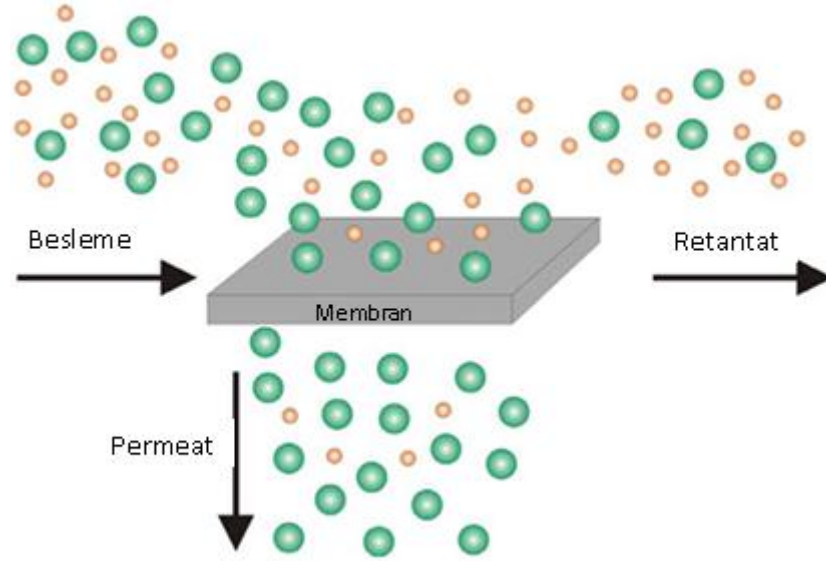
Teknik	Avantajları	Dezavantajları
<b>Mekanik Ayrıştırma</b>	Düşük maliyet ve uygulama kolaylığı Özelekipmana ihtiyaç duyulmaması SiO <sub>2</sub> kalınlığının en iyi geçirgenlik için ayarlanabilmesi	Pürüzlü, düz olmayan filmler oluşması Büyük ölçekli üretim için uygun olmaması
<b>Epitaksiyel Büyütme</b>	Çoğunlukla düzenli filmlerin oluşması Büyük yüzey alanlı sentez yapılabilmesi	Morfolojisi ve adsorpsiyon enerjisinin kontrol edilme zorluğu Yüksek sıcaklık gerektirmesi
<b>Grafitin oksidasyon ve indirgenmesi</b>	Basit olarak pul halinde dökülebilmesi Süspansiyonun çok yönlü kullanılabilmesi Hızlı uygulanabilmesi	Kolloidal dağılımlarının kırılabilir olması Veriminin düşük olması



## 2.2 MEMBRANLAR

Polimer esaslı membranlar ile gaz ayrımı, membran teknolojisinde hızlı bir şekilde büyüyen alanlardan biridir. Bununla birlikte, halen kullanılan polimerik membran malzemeler, endüstriyel ölçekte, belirli gaz çiftleri için düşük seçicilik özellikleri nedeniyle kullanımları sınırlıdır. Yeni nesil uygulamalarda yüksek seçicilik özelliğine sahip geniş sıcaklık aralığında kullanılacak karmaşık yapıya polimer esaslı membranlar tercih edilmektedir. Oysaki karmaşık yapıya polimer esaslı membranların endüstriyel uygulamalarda ve gazların ayrılmasında, diğer geleneksel ayırma metotlarına göre kullanımı artmıştır. Membran ekonomisi taşıma özellikleri ile yakından ilgilidir: geçirgenlik, ayırma performansını etkilerken seçicilik ise ayırma etkinliğini etkiler. İdeal bir membranın yüksek seçicilik ve yüksek geçirgenlik göstermesi beklenir. Ancak polimerler kullanılarak yapılan membranlarda geçirgenlik ya da seçicilik arasında bir seçim söz konusudur [30].

Membranlar, seçici bir şekilde ayırmanın ve taşımının gerçekleştirildiği engeller olarak tanımlanabilir. Ayırma işlemi membranın hem kimyasal, hem de fiziksel doğasıyla belirlenmekte ve basınç farkı, derişim (kimyasal potansiyel) farkı, elektriksel potansiyel fark ve sıcaklık farklarından biri veya birkaçının kombinasyonu ile oluşturulan itici kuvvetle gerçekleşmektedir. Ayırma işlemini gözenekli membranlar boyut, şekil ve yük ayrımına göre; gözeneksiz membranlar ise sorpsiyon ve difüzyon modeline göre kontrol ederler. Membran performansı seçicilik ve akı parametreleriyle belirlenir. Basit bir gaz ayırma membran prosesinin şematik gösterimi Şekil 2.10'da verilmiştir [31,32].

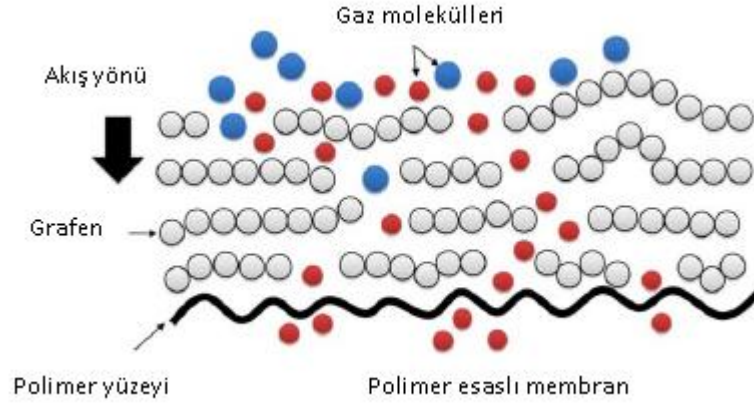


Şekil 2.10: Membranlarda ayırmanın şematik gösterimi.

### 2.2.1 Polimer Esaslı Gaz Ayırma Membranları

Polimer esaslı gaz ayırma membranlarının üretimi, gaz geçirgenlik ve seçicilik özelliklerinin incelenmesi ve iyileştirilmesi çalışmaları, uzun yıllardır üzerinde yoğun olarak çalışılan akademik araştırma ve endüstriyel uygulama alanlarından biridir.

Gaz ayırımında kullanılan polimerik membranlar, Şekil 2.11’de gösterildiği gibi akı yoğunluğuna ve seçiciliğe bağlı olarak gözenekli ve gözeneksiz membranlar olarak 2 sınıfa ayrılır. Gözenekli bir membran, polimer matris boyunca gözeneklerin birbirine bağlanması ile rastgele dağıtılmış yüksek oranda boşluklu bir yapıya sahiptir. Gözenekli membranlarda gaz ayırma prosesi, esasen permeatın ve permeatın moleküler büyüklüğü, gözenek büyüklüğü ve polimerin gözenek büyüklüğü dağılımı gibi polimer membran özelliklerinin bir fonksiyonudur. Gaz ayırmada kullanılan gözenekli membranlar yüksek akılar gösterir, fakat düşük seçicilik sağlar [33].



**Şekil 2.11:** Polimer esaslı membranlarda gaz ayırmanın gösterimi.

Gözeneksiz membranlar ise genellikle gaz ayırmada kullanılır. Bu tür membranlar yüksek seçicilik veya gaz karışımlarından gazların ayrımını sağlar fakat permeat akışı genellikle düşüktür. Gözeneksiz bir membranın önemli bir özelliği de benzer büyüklükteki gazların, polimer içinde çözünürlükleri önemli derecede farklı olsa bile ayırma gerçekleştirmesidir [32,33].

Gözeneksiz membranlarda gaz ayırma mekanizması, gözenekli membranlardan farklıdır. Gözeneksiz bir membran boyunca gazın transferi genellikle çözelti-difüzyon mekanizması ile anlatılır.

Günümüzde kullanılan ticari polimerik membranlar, çözelti-difüzyon mekanizmasına göre çalışır. Çözelti-difüzyon mekanizması, üç adımdan meydana gelir: (1) adsorbsiyon ya da sınırdaki adsorbsiyon, (2) membran boyunca aktive edilmiş difüzyon ve (3) desorpsiyon veya evaporasyon. Yoğun membranlarda geçirgenlikteki farklılıklar yalnızca çeşitli gaz türlerinin difüzyon hızlarındaki farklılıklardan kaynaklı değildir. Polimerin içerisindeki gaz türlerinin fizikokimyasal etkileşimlerindeki farklılıklarda gaz geçirgenlikte önemli bir parametredir. Çözelti-difüzyon modeli bir membran içerisindeki basıncın tekdüze olduğunu varsayar. Bu yüzden membran boyunca kimyasal potansiyel değişimi sadece konsantrasyondaki değişimdir. Çünkü bu mekanizma gaz ayırmada polimerik membranlardaki geçirgenliği kontrol eder [34].

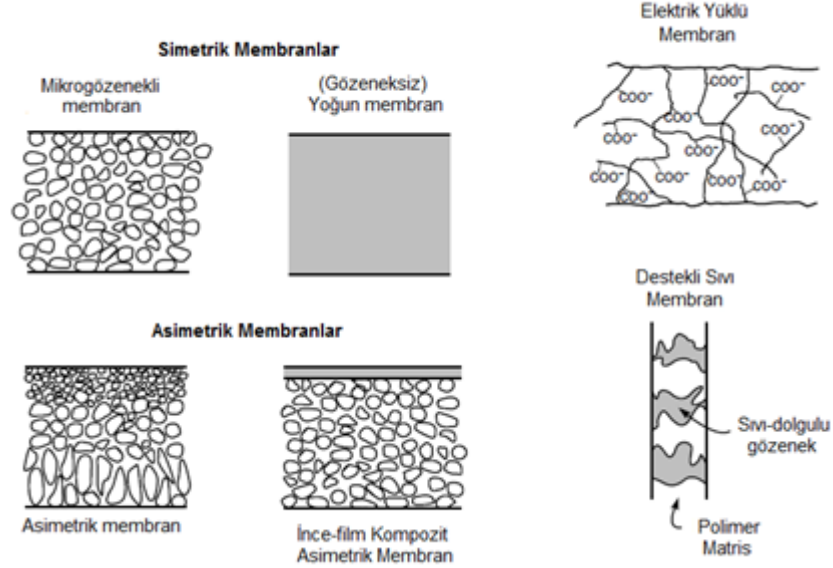
$$P = D \times S \quad (2.1)$$

Burada P geçirgenlik katsayısı, D difüzyon katsayısı ve S çözünürlük katsayısıdır. Geçirgenlik katsayısı, ayrıca aşağıdaki denklem ile de ifade edilebilir:

$$P_i^G = \frac{d_i y_i}{y_{i(m)} P_{i(sat)}} \quad (2.2)$$

$P_i$  geçirgenlik katsayısı,  $d_i$  difüzyon katsayısı,  $y_i$  gaz fazı faaliyet katsayısı,  $y_{i(m)}$  malzemenin özelliklerine bağlı katsayı,  $p_{i(sat)}$  buhar basıncı (doymuş).

Membranlar çok farklı kimyasal yapıya sahip olabilmelerine rağmen mikro gözenekli, homojen, iyon değiştirici ve asimetrik olmak üzere dört gruba ayrılabilir. Başlıca membran tipleri Şekil 2.12'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.12: Başlıca membran tiplerinin şematik gösterimi.

Mikro gözenekli bir membran yapısal ve fonksiyonel olarak geleneksel filtrelere benzerler. Bununla beraber, 0.01-10 µm çap aralığındaki küçük gözenek boyutlarıyla filtrelerden ayrılırlar [35,36]. Elde edilmiş yöntemlerine bağlı olarak farklı mikro gözenekli yapılar mevcuttur. Bunlar arasında en ilgi çekici olanları sinterlenmiş membranlar, gerdirilmiş membranlar, kapiler gözenekli membranlar ve faz dönüşüm membranlarıdır.

Homojen membranlar yoğun membranlar olarak tanımlanmaktadır. Bu tip membranlar boyunca taşınım sadece difüzyon değil aynı zamanda kimyasal türlerin membran içindeki çözünürlükleriyle de ilgilidir. Geçirgenliği belirleyen parametreler; membranın kimyasal yapısı, membranın tipi ve kalınlığıdır.

İyon değiştirici membranlar yoğun veya mikro gözenekli olabilir, ancak çoğunlukla çok ince mikro gözeneklere sahiptir ve gözenek duvarları pozitif veya negatif yüklü iyonlar taşır. Sabit yükünışaretine bağlı olarak anyonik, ya da katyonik olarak adlandırılırlar.

İnce film polimerik kompozit membranlar kullanarak havadan oksijen veya azot ayrılması (silikon kauçuk, polisülfon, etilselüloz, polianilin membranlar), hidrokarbonlardan CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>S ayrılması (selüloz asetat, polisülfon, polieterimid membranlar), havadan hidrokarbon buharlarının ayrılması (silikon kauçuk membranlar) veya CH<sub>4</sub> veya NH<sub>3</sub>'den H<sub>2</sub> ayrılması (polisülfon membranlar) gibi uygulamalar mevcuttur [33].

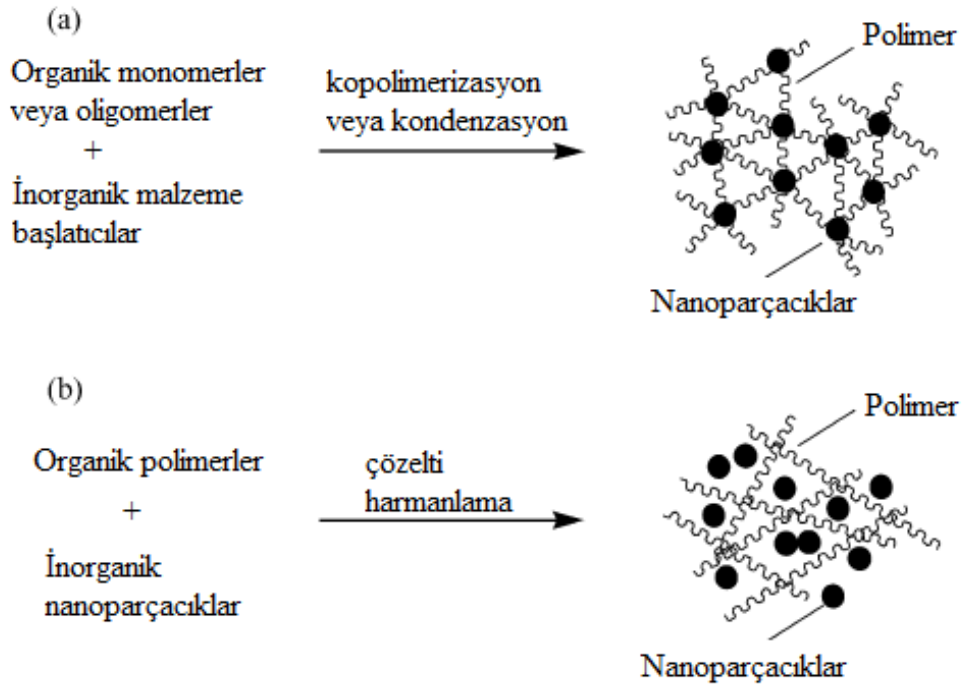
### **2.2.2 Polimer/ İnorganik Nanokompozit Gaz Ayırma Membranları**

Son yıllarda gelişen malzeme teknolojisine paralel olarak polimer esaslı gaz ayırma membranlarının performansları artmıştır [33,37]. Poliimidler (PI) ve çapraz bağlı polietilen glikol (PEG) gibi yeni polimerik membran malzemeler geliştirilmiş ve endüstride kullanılmaya başlanmıştır [38-41].

Bir polimerin kimyasal yapısının modifikasyonları sırasında seçiciliğin düşmesi geçirgenliğin artmasına ya da tam tersi duruma yol açar [37]. Diğer taraftan karbon moleküler elek gibi inorganik membran malzemelerdeki ayırma molekül boyutundaki farklılıklara dayanır ve bu membranlar oldukça dikkat çekici gaz geçirgenlik ve ayırma performansları gösterir [42,43]. Bununla birlikte, halen moleküler elek membranların kırılma yapıları nedeniyle geniş membranlar üretmek zor ve pahalıdır [33,44]. Bu

amaçla, polimerlerin taşıyıcı olduğu karmaşık yapı, gaz ayırma/seçicilik özellikleri yüksek matris membranlar üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır.

Şekil 2.13'te gösterildiği üzere, polimer-inorganik nanokompozit membranlar yapılarına göre iki çeşide ayrılabilir; (a) kovalent bağlar ile bağlı polimer ve inorganik fazlar ve (b) van der Waals kuvvetleri ya da hidrojen bağları ile bağlı polimer ve inorganik fazlar [45].



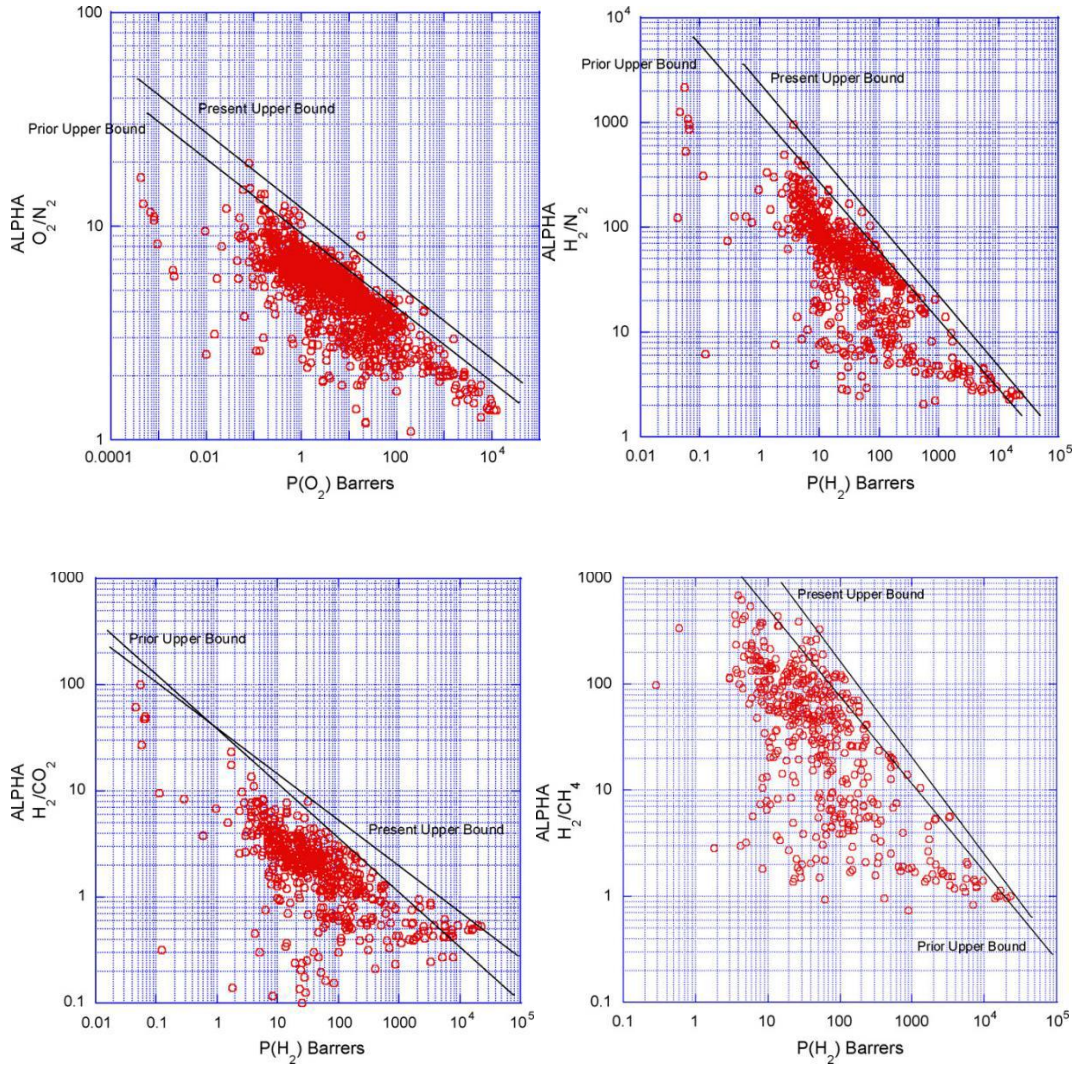
Şekil 2.13: Farklı tipteki polimer-inorganik nanokompozitmembranların yapısı.

### 2.2.3 Karmaşık Yapılı Polimer Matris Membranlar

Robeson 1991'de kapsamlı bir literatür çalışması sonucu polimerik membranların gaz seçiciliği ve geçirgenliği arasında ters bir ilişki olduğunu ortaya koymuştur [30]. Genel olarak yüksek geçirgenlik gösteren polimerler düşük seçiciliklere sahipken, yüksek seçici polimerler yine aynı davranışı göstererek düşük geçirgenlik değerlerinde sahiptir. Polimerlerin gaz ayırma özelliklerini iyileştirmek için yapılan tüm çalışmalara rağmen güncel polimerik membranların seçicilik-geçirgenlikleri büyük oranda Robeson eğrisi ile sınırlıdır. Ticari olarak ayrımı önemli olan bazı gaz çiftleri için gaz ayırma performansını gösteren ve üst sınır eğrisi olarak adlandırılan grafikler ilk defa 1991'de hazırlanmış, 2008'de tekrar Robeson tarafından revize edilmiştir [30]. O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ayrımı için çeşitli membran malzemelerinin performansı Şekil 2.14'te verilmiştir. Polimerik



malzemeler için, şekilde “üst-sınır” içeren geçirgenlik ve seçimlilik arasında genel bir denge vardır.



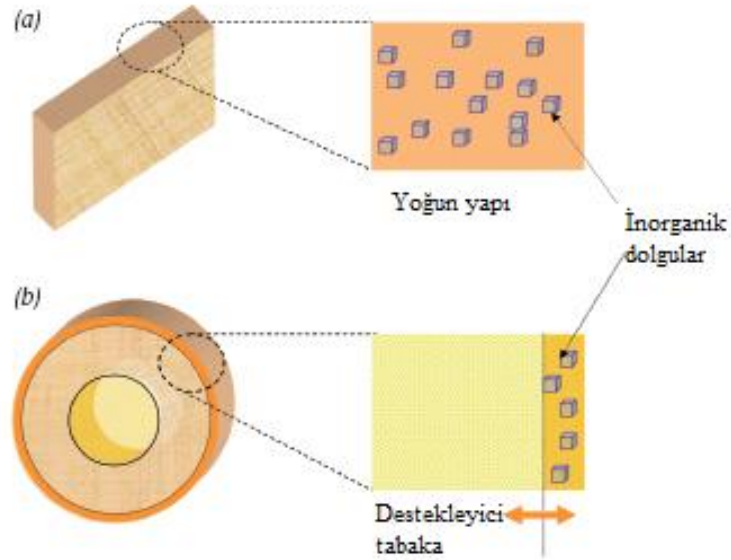
**Şekil 2.14:** (a) O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, (b) H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, (c) H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ve (d) H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gaz çiftleri için Robeson üst sınır eğrileri.

İnorganik malzemeler polimerlere göre üst sınır limitinin oldukça üzerinde yer almaktadır [46,47]. Şekil ve boyut seçici olan zeolit, karbon moleküler elek gibi malzemeler gaz moleküllerini “moleküler elek mekanizması” prensibine göre ayırır ve yapıdaki dar gözenek dağılımı sonucu polimerlere göre üstün seçicilik gösterirler. Ayrıca bu inorganik malzemelerin termal ve kimyasal kararlılıkları oldukça yüksektir. Tüm bu avantajlarına rağmen günümüz teknolojisinde inorganik malzemeler ile geniş yüzey alanlı membran yapımı zor, maliyeti oldukça yüksek ve işletim sırasında içsel kırılma gibi sorunlar yaşanabilmektedir. Bu nedenle inorganik membranların endüstride kullanımı yüksek sıcaklıkta gerçekleşen gaz ayırma uygulamaları ve yakıt

hücreleri için saf hidrojen eldesi ile sınırlıdır. Günümüzde paladyum esaslı membranlar ultra saf hidrojen üretimi için kullanılan tek inorganik materyaldir [48]. Ancak maliyetinin çok fazla olması nedeniyle sınırlı kullanımları vardır.

İnorganik ve polimerik malzemelerden elde edilecek karmaşık yapı (MMMs) membranlar, yüksek performanslı yeni membran malzemeleridir.

Şekil 2.15'te gösterildiği üzere bu membranlar, organik polimer ve inorganik parçacık fazlarından oluşmaktadır. Yoğun fazı bir polimer iken, dağılmış faz ise zeolit, karbon moleküler elekler ya da nano boyutlu parçacıklar gibi inorganik parçacıkları göstermektedir. Karmaşık yapı membranların, daha yüksek seçicilik ve/veya yüksek geçirgenlik sağlayacağı düşünülmektedir. İnorganik membranlardaki kırılganlık durumu, sürekli matris olarak daha esnek polimerlerin kullanılmasıyla giderilebilir [48].



**Şekil 2.15:** Karmaşık yapı matris membranların şematik gösterimi. a) Simetrik yoğun karmaşık yapı matris membranlar b) Karmaşık yapı matris seçici yüzeye sahip asimetrik içi boş elyaf.



Gaz ayrımı için karmaşık yapılı matris membranlar konusunda ilk araştırma 1970'li yıllarda yapılmıştır. Bu çalışmada Paul ve Kemp, polimer matrisleri olan polidimetilsiloksan (PDMS) içerisine zeolit 5A eklenmesiyle difüzyon zaman gecikmesinde çok geniş artışlara sebep olduğunu bulmuşlardır. Fakat bu gecikme, kararlı hal geçirgenliğinde sadece küçük etkiler yaratmıştır [48].

Son 20 yıl içerisinde, endüstride ve akademik alanda gaz ayrımı için yoğun karmaşık yapılı matris membranlar kullanılmaktadır. İstenilen ayırma için uygun bir inorganik fazın seçilimi önemli bir husustur. Tipik inorganik dolgular; zeolitler, karbon moleküler elekler, aktive edilmiş karbonlar, gözeneksiz silika, C60 (fulleren) ve grafitir. Dolgu çeşitleri, gözenek boyutu, Si/Al oranı, katyonlar ve aktivasyon sıcaklıkları gibi özellikler karmaşık yapılı matris membranların performansını etkilemektedir [48].

Karmaşık yapılı matris membranlar; havadan oksijen ayrımı ( $O_2/N_2$ ), doğal gaz ayrımı ( $CO_2/CH_4$ ), hidrojen geri kazanımı ( $H_2/CO_2$ ,  $H_2/N_2$  ve  $H_2/CH_4$ ) ve hidrokarbon ayrımı (etilen/etan, n-bütan/ $CH_4$ ) gibi çeşitli gaz ayrımlarında incelenmektedir.

Şekil 2.16'dakarmaşık, kompozit yapılarında polimer/parçacık etkileşimleri görülmektedir. 1.durum, ideal morfolojik yapıyı göstermektedir. Budurumda, polimer ile dolgu ara yüzeyi arasında boşlukların olmadığı söylenebilir. 2. durum, polimer zincirlerinin dolgu yüzeyinden ayrılması sebebiyle oluşan ara yüzey boşluklarını göstermektedir. 3. durumda, dolgu yüzeyi ile direkt etkileşimde olan polimer zincirleri, yığın halindeki polimer zincirlerine kıyasla katılaşabilmektedir. 4. durum ise dolgunun yüzey gözeneklerinin kısmen katılaşmış polimer zincirleri ile kapandığı durumdur [48].



Şekil 2.16: Karmaşık yapıli matris membranlarda çeşitli nano boyutlu yapıların morfolojisi.

#### 2.2.4 Karmaşık Yapılı Gaz Ayırma Membranlarının Uygulama Alanları

Gaz ayırma membranları ticari olarak geniş kullanım alanlarına sahiptir. Gaz ayırma membranlarının uygulama alanları Tablo 2.2’de gösterilmektedir.

Tablo 2.2: Membran gaz ayırma proseslerinin başlıca uygulama alanları.

Gaz Karışımı	Uygulama Alanları
$O_2/N_2$	Havadan azot eldesi Oksijence zenginleştirilmiş hava eldesi
$H_2$ /Hidrokarbonlar	Rafineride $H_2$ kazanımı
$H_2/CO$	Sentez gazında $H_2$ oranı ayarlama
$H_2/ N_2$	Amonyak üretim tesislerinde $H_2$ kazanımı
$CO_2/$ Hidrokarbonlar	Atık gazların arıtılması
$H_2O/$ Hidrokarbonlar	Doğal gazdan su giderme
$H_2O/$ Hava	Hava kurutma
$H_2S/$ Hidrokarbonlar	Asitli gazlardan $H_2S$ uzaklaştırılması
$He/N_2$	Helyum kazanımı
Hidrokarbonlar/ Hava	Hidrokarbon kazanımı-kirlilik kontrolü

- ***Hidrojen Ayırma***

İlk membran esaslı gaz ayırma sistemleri, amonyak gazı akımlarından hidrojen ayrılmasında kullanılmıştır. CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> gibi gazlardan hidrojen ayrılması, hidrojenin helyum dışındaki diğer bütün moleküllerden daha yüksek difüzyon katsayısına sahip olması nedeniyle, polimer esaslı membranlarla kolaylıkla gerçekleştirilebilir. İlk hidrojen membran gaz ayırma sistemlerinde polisülfon veya selüloz asetat membranlar kullanılmıştır, fakat zamanla poliimid, poliaramid veya bromlanmış polisülfon gibi polimerler kullanılmaya başlanmıştır [35]. Nagai ve ark. politrimetilsililpropin kullanarak hazırladıkları karmaşık yapılı gaz ayırma membranlarda H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> gaz çiftleri için seçicilik değerlerini incelemiştir. % 10 mol oranında fenil propin içeren politrimetilsililpropin membranın yüksek geçirgenlik ve iyi kararlılık gösterdiğini bulmuşlardır. H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> seçiciliğini 2.5, H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçiciliğini 0.953 ve H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> seçiciliğini ise 0.538 bulmuşlardır [49].

- ***Oksijen Zenginleştirme***

Membran teknolojisinde çok büyük gelecek vaat eden diğer bir uygulama yüksek saflıkta O<sub>2</sub>(> % 90) ve oksijence zenginleştirilmiş hava (% 30-40 O<sub>2</sub>) elde edilmesidir. Bu alanda membran prosesinin karşısındaki en büyük rakip adsorpsiyondur. Özellikle tıp alanında oksijen üreten küçük, portatif üniteler hem taşınabilir olmaları hem de depolamanın getirdiği sakıncaları önlemeleri açısından tercih edilmektedir. Oksijence zenginleştirilmiş hava ayrıca yanma proseslerinde verimi arttırmak üzere kullanılmaktadır. Li ve ark. ise aromatik poliimidler kullanarak hazırladıkları gaz ayırma membranlarında O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gaz çifti için seçicilik değerlerini tespit etmişlerdir. H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> geçirgenlik sabitleri, 10 atm basınç altında ve ortam sıcaklığından 150 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda hesaplanmıştır. O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> seçiciliğini 19,8 bulmuşlardır [50].

- ***Yüksek Saflıkta Azot Eldesi***

Bu alanda membran teknolojisinin en büyük rakipleri krayojenik destilasyon ve adsorpsiyondur. Ancak bu yöntemlerde enerji harcaması çok yüksek olduğundan, krayojenik esaslı olmayan adsorpsiyon ve membran teknikleri tercih edilmektedir. Gıda maddelerinin depolanması ve nakliyesi esnasında inert atmosferde tutulması gerekliliği membran teknolojisinin bu alandaki önemini arttırmıştır. Son çalışmalar membran teknolojisi ile iki veya üç kademeli proseslerde % 99.95 saflıkta azot elde etmenin

mümkün olduğunu göstermektedir. Senthilkumar ve ark. modifiye edilmiş polidimetilsiloksan kullanarak hazırladıkları karmaşık yapılu gaz ayırma membranlarda CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> seçiciliğini incelemiştir. Yapılan analizler sonucunda, fonksiyonelleştirilmiş polidimetilsiloksan ile hazırlanmış filmlerde geçirgenlik değerinde çok fazla bir düşüş olmadan yüksek seçimlilik değerleri elde etmişlerdir. CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> seçiciliğini 34,2 bulmuşlardır[51].

Wang ve ark. ise kopoliimid kullanarak hazırladıkları gaz ayırma membranlarında N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gaz çifti için seçicilikleri incelemiştir. N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçiciliğini 4.43 bulmuşlardır [52].

- ***Asidik Gazların Ayrılması***

Bu alandaki en yaygın uygulama başlıca metan ve CO<sub>2</sub> ihtiva eden gaz karışımlarından CO<sub>2</sub> ayrılmasıdır. Bu tür gazlar genellikle çöp depolama sahalarından ve petrol çıkarma sahalarından gelmektedir. Tipik bir petrol çıkarımında CO<sub>2</sub> geri kazanma sistemi Shell firması tarafından detaylı bir şekilde çalışılmıştır. Bu çalışmada % 95 saflıkta CO<sub>2</sub> ve % 98.5 saflıkta CH<sub>4</sub> elde edilebileceği gösterilmiştir. Bu konudaki en büyük potansiyel ise doğal gaz saflaştırılmasındadır. Doğal gaz kaynaklarının genellikle % 50'si CO<sub>2</sub> olup membran esaslı gaz ayırma için çok uygundur. Bu alanda da daha seçici ve daha yüksek verimlilik gösteren membranların hazırlanması membran teknolojisinin ekonomisini geliştirecektir [35]. Hazhisuka ve ark. polianilin filmlerin yüksek CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçimlilik değerlerini tespit etmiştir[53].

### **2.2.5 Grafit ve Grafit Türevleri ile Hazırlanan Gaz Ayırma Membran Çalışmaları**

Literatürde grafit ve türevlerinin kullanıldığı, gaz geçirgenlik özelliklerinin incelendiği çalışmalar bulunmaktadır.

Grafit ve türevleri tabakalı yapıda, gaz geçirmeyen malzemelerdir. Grafenin aromatik halkaları arası mesafeden en küçük gaz molekülü olan H<sub>2</sub> ve He gazları, 1-5 atm basınç uygulansa dahi geçememektedir. Bunch ve ark. yaptığı çalışmada, grafenin sentez yöntemine göre gaz bariyer özelliğinin değiştiğini, örneğin CVD yöntemiyle hazırlanan grafenlerin yüzeyindeki kusurların, gaz bariyer özelliğini olumsuz etkilediğini göstermiştir. Gaz geçirimsiz grafit tabakalarının, yüksek gaz geçirgenliğine sahip

polimerlerin bu özelliklerini iyileştirmek amacıyla kullanılabileceği literatürde birçok çalışmada gösterilmiştir[54,55].

Jung-Tsai Chen ve ark. polivinil alkol(PVA) ve grafen oksit(GO) kullanarak yaptıkları saydam, gaz bariyer filminin O<sub>2</sub> geçirgenliğini incelemiştir. Hacimce % 0.07 GO içeren filmlerin gaz geçirgenliği % 75 düştüğünü bildirmişlerdir. Bu mükemmel gaz bariyer özelliğini de GO'nun PVA matris içerisinde homojen dağılmış olmasına ve oluşturulan PVA kristalleri/GO özgün hibrit yapısına bağlı olduğunu belirtmişlerdir [56].

Benzer bir çalışmada, Hye Min Kim ve ark. hazırladıkları polivinil alkol (PVA)/grafen oksit (GO) ve PVA/indirgenmiş grafen oksit (rGO) kompozitlerinin oksijen geçirgenliğini incelemiştir. Buna göre PVA/rGO kompozitinin oksijen geçirgenliği, saf PET filminkinden 86 kat daha düşük bulmuşlardır. Yaptıkları bu çalışma ile GO'nun kendisinin iyi bir gaz bariyer olduğunu ve hidrazin monohidrat ile indirgeme sonucu bu bariyer özelliğinin iyileştiğini göstermişlerdir [57].

PVA ile yapılan başka bir çalışmada ise Hua-Dong Huang ve ark. PVA/grafen oksit nanotabakaları ile nanokompozitler hazırlamışlardır. Bu nanokompozit filmlerde hacimce % 0.72 grafen oksit nanotabakaları içerdiğinde O<sub>2</sub> geçirgenliği % 98 oranında azalmıştır. Bu da grafen oksit nanotabakalarının gaz geçirmemesine, tabakaların tamamen açılmasına, homojen dağılmasına ve yüksek oranda oryantasyonuna ayrıca PVA matrisi ve grafen oksit nanotabakaları arasındaki etkileşimlere bağlanmıştır [58].

Bu üç çalışmada temelde benzer olmalarına rağmen, Chen ve ark. diğerlerinden farklı olarak izotermal kristalizasyon uygulayarak filmlerin gaz bariyer özelliğini geliştirmeye çalışmıştır. Kim ve ark. indirgemedeki hidrazin monohidrat kullanarak bariyer özelliğini geliştirmeyi amaçlamışlardır. Huang ve ark. ise yüksek bariyer özellikte bir film elde etmek için basit ve çevresel bir yöntem tercih etmişlerdir.

Pinto ve ark. poli laktik asit (PLA) ile grafen oksit (GO) ve grafen nanotabakaları (GNP) ile hazırladıkları nanokompozit ince filmlerin O<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> geçirgenliklerini incelemiştir. Hazırlanan filmlerin O<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> geçirgenliklerinin sırasıyla % 64 ve % 75 azaldığını göstermişlerdir [59].

Huang ve ark. çalışmalarında poli laktik asitten çevre dostu ambalaj için grafen oksit nanotabakalarını poli laktik asit matrisi içerisinde dağıtmıştır. Hazırlanan filmlerin O<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> geçirgenliklerinin azaldığını göstermişlerdir [60].

Gavgani ve ark. poliüretan ve indirgenmiş grafen oksit kompozitlerini hazırlayarak bunların oksijen geçirgenliklerini incelemişlerdir. Hazırlanan filmlerin O<sub>2</sub> geçirgenliğinin % 90 azaldığını bildirmişlerdir. [61].

Wang Xing ve ark. grafen /stiren bütadien kauçuk (SBR) nanokompozitlerini hazırlamış ve bu filmlerin oksijen geçirgenliklerini incelemişlerdir. Grafen miktarının artırılmasıyla oksijen geçirgenliğinin önemli ölçüde azaldığını belirtmişlerdir [62].

Ren ve ark. dodesil amin ile fonksiyonelleştirilmiş grafen oksit (DA-GO) ve indirgenmiş grafen oksit (DA-rGO) kullanarak bunları yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) matris içerisinde disperse edip nanokompozitler hazırlamışlardır. Hazırlanan filmlerin oksijen geçirgenliklerinde % 62,3 azalma olduğunu bulmuşlardır [63].

Ping'an Song ve ark. indirgenmiş grafen nanotabakalarının polipropilen matriste dağıtmış ve oksijen geçirgenliklerini incelemişlerdir. Hazırlanan filmlerin O<sub>2</sub> geçirgenliğinin % 73 azaldığını bildirmişlerdir [64].

Ji ve ark. indirgenmiş grafen oksit ve polimetilmetakrilat (PMMA) kullanarak hazırladıkları kompozit (PTC) filmlerin N<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> geçirgenliklerini incelemişlerdir. Hazırlanan filmlerin N<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> geçirgenlikleri sırasıyla % 93 ve % 91 azalmıştır [65].

**Tablo 2.3:**Literatürde grafit ve türevleri ile hazırlanan nanokompozitlerin gaz geçirgenlik özellikleri.

Polimer	Dolgu(%) ağ.	% Gaz	
		Geçirgenliğinde	Ref.
		İyileşme [O <sub>2</sub> ]	
PVA	Grafit oksit (0.15/0.3)	71	[58]
PLA	Grafit oksit (0/0.2)	64	[60]
PLA	Grafen nanotabakaları (0/0.2)	64	[60]
PU	İndirgenmiş grafit oksit (0/2)	90	[62]
PMMA	Grafen oksit (0/55)	91	[66]

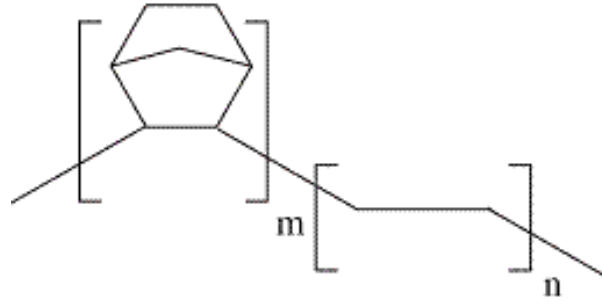
R. Checchetto ve ark. düşük yoğunluklu polietilen ve grafit nanotabakalarının kullanarak hazırladıkları kompozit filmlerin oda sıcaklığında CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> geçirgenliklerini incelemişlerdir. Grafit tabakalarının etrafında, polimer tabakasının katılması nedeniyle ölçülen tüm gaz geçirgenlik değerlerinin düştüğünü bildirmişlerdir [66].

Hyunwoo Kim ve ark. grafit tabakalarını (grafit oksit, izosiyanat ile muamele edilmiş grafit oksit- iGO ve termal olarak indirgenmiş grafit oksit-TRG) termoplastik poliüretan matriste dağıtmış ve N<sub>2</sub> geçirgenliklerini incelemişlerdir. GO ve iGO (ağ. % 3) ile hazırlanmış kompozitlerde yüksek dağılım oranına bağlı olarak düşme gözlenmiş, bu yüzdede dağıtılmış karbon tabakaları içeren bu polimerik membranların gaz bariyer olarak kullanılabileceğini, ayrıca TRG ile hazırlanan örneklerin gaz geçirgenlik değerlerinde önemli bir değişim gözlenmediğini belirtmişlerdir [67].

Kang ve ark. grafen oksit ve elastomerler kullanarak hazırladıkları nanokompozitlerin N<sub>2</sub> geçirgenliğini incelemişlerdir. Hazırlanan filmlerin N<sub>2</sub> geçirgenlik katsayısı % 55 oranında azalmıştır. Grafen oksit/karboksillendirilmiş akrilonitril bütadien kauçuğu ile hazırlanan nanokompozitlerin gaz bariyer özelliklerindeki bu iyileşmenin, yüksek dağılım oranına sahip grafen oksitlerin matris içerisinde mükemmel dağılımından kaynaklandığını bildirmişlerdir [68].

### 2.3 SİKLOOLEFİN KOPOLİMER (COC)

Sikloolefin kopolimer (COC) olefinler ile halkalı yapıdaki norbornen monomerinin kopolimerizasyonu ile üretilmiş ve yeni nesil olefin kopolimerleri sınıfında değerlendirilen yüksek oranda amorf polimerlerdir. COC yüksek termal ve mekanik dayanıklılık, düşük su buharı ve gaz geçirgenliği gibi özellikler göstermektedir. Bu yapıların fiziksel özellikleri yapıdaki norbornen ve olefin oranına göre değişir. Örneğin; yapıdaki norbornen oranına bağlı olarak COC'lerin camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 78 ile 180 °C arasında değişebilmektedir [69].



Şekil 2.17: Sikloolefin kopolimerin kimyasal yapısı.

COC'ler yapılarındaki norbornen miktarına bağlı olarak amorf ya da yarı-kristalin yapıları polimerlerdir. COC'ler, bilinen ticari poliolefin homopolimer (HDPE, LDPE, LLDPE, PP, PEX vs.) ve kopolimerlerde (PPRc, aşılı poliolefinler vs.) görülmeyen; mükemmel şeffaflık, düşük nem içeriği ve dayanımı, üstün mekanik dayanım ve boyutsal kararlılık, yüksek camsı geçiş sıcaklığı ve yüksek ısı bozunma sıcaklığı gibi birçok üstün fiziksel özelliğe sahiptir.

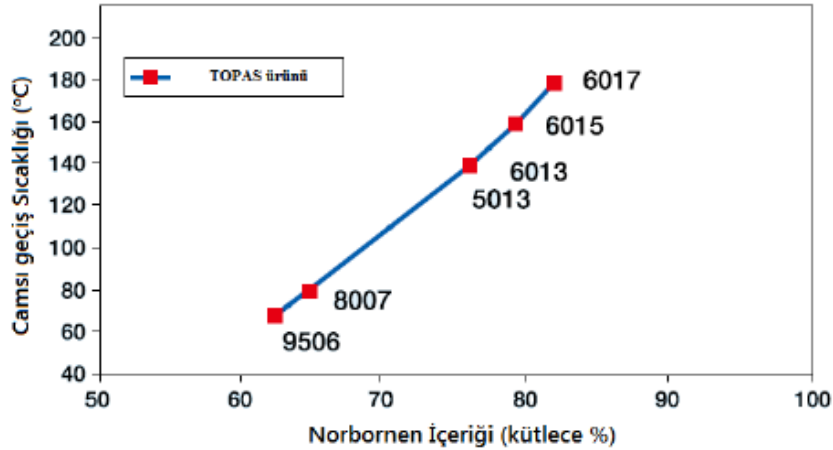
Sikloolefin kopolimerlerin; amorf yapıları ve oldukça şeffaf olmaları, ayrıca yoğunluğunun cam yoğunluğunun yaklaşık yarısı olması ve yine cama oranla yüksek kırılma dayanımı nedeniyle optik amaçlı kullanımları oldukça yaygındır. Örneğin; lenslerde, veri depolama araçları (CD, VCD) üretiminde, LCD (*liquid crystal display*) ekranların dijital ışıklı pano/panellerinde, optik filmlerde vs. özel kullanıma sahiptir. Ayrıca, gıda ambalaj malzemelerinde, medikal ve diğer elektronik cihazların bazı parçalarında da kullanılmaktadır. Yüksek ısı dayanımları nedeniyle, COC'den üretilen parçalara, ısı (otoklavlama) ve radyasyon ile sterilizasyon yapılabilmektedir [70,71].



Sikloolefin kopolimerleri, poliolefin sentezinde, özellikle metalosen katalizörlerin kullanımıyla üretilen moleküler yapısı düzenlenmiş yeni nesil poliolefinlerin üretim teknolojisi ile birlikte geliştirilmiş yeni polimerlerdendir. COC sentezi ilk olarak Kaminsky tarafından çalışılmış ve yayınlanmıştır. Sikloolefin teknolojisi konusundaki öncü çalışmalarda, polinorbornen yapısında, yani tamamen sikloolefin gruplarından oluşan bir poliolefinin erime sıcaklığının 600 °C'nin üzerinde olduğu belirtilmiştir. Fakat yeni nesil bu malzemeler, işlenebilirlik özelliğine de sahip olmaları amacıyla sikloolefin homopolimer yapıdan çok etilen, propilen gibi monomerlerle birlikte kopolimerler olarak üretilmekte ve kullanılmaktadır [69].

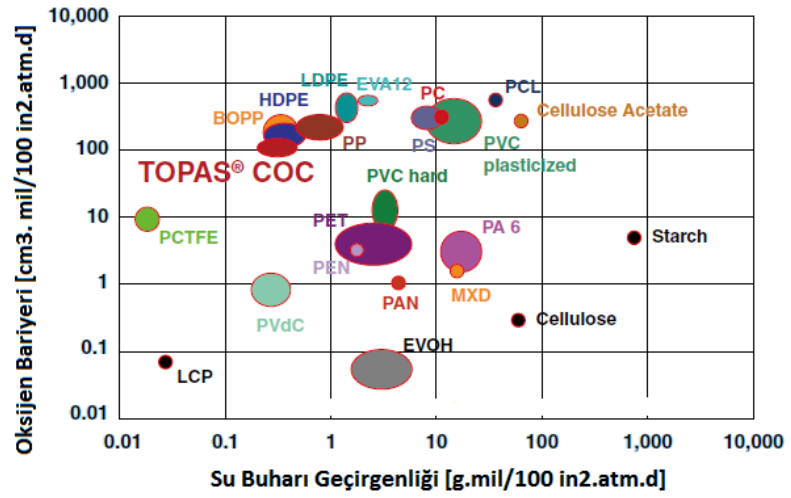
### 2.3.1 COC'lerin Özellikleri

COC'ler, düz zincirli poliolefin kopolimerlere göre yapısında buldukları halkalı yapılar sayesinde daha yüksek camsı geçiş sıcaklığına ( $T_g$ ) sahiptirler. Ayrıca ticari uygulamalarda yapıdaki halkalı grupların miktarı ayarlanarak istenilen camsı geçiş sıcaklığına sahip polimerler elde edilebilir. Şekil 2.18'de TOPAS marka ticari COC'lerin yapılarındaki norbornen oranına bağlı olarak camsı geçiş sıcaklıklarının değişimleri verilmiştir [72].



Şekil 2.18: TOPAS ürünü farklı tip ticari COC'lerin norbornen içeriğine göre camsı geçiş sıcaklığının değişimi.

COC'lerde gaz geçirgenlikleri yapılarındaki norbornen oranına bağlı olarak değişim göstermektedir. Yapıdaki norbornen oranı arttıkça serbest hacim artmakta ve gaz geçirgenlikleri de genel olarak artmaktadır. Ayrıca bu yapılar çok yüksek su buharı bariyer özelliğine sahiptir ve medikal ve paketleme alanlarında bariyer özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla çalışmalar devam etmektedir. Şekil 2.19'da TOPAS ürünü COC'lerin ve endüstride kullanılan diğer polimerlerin O<sub>2</sub> ve su buharı geçirgenlikleri verilmiştir [72].



Şekil 2.19: TOPAS ürünü COC'lerin oksijen ve su buharı geçirgenlikleri.

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1 MALZEMELER

Bu tez çalışmasında polimer matris olarak Topas Advanced Polymers'in TOPAS® 5013 ticari adı ile üretilen sikloolefin kopolimer (COC) kullanılmıştır. Kullanılan polimerin bazı fiziksel özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

**Tablo 3.1:**Kullanılan sikloolefin kopolimerin (Topas ® 5013) bazı fiziksel özellikleri.

Camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) (°C)	134
MVR <sup>a</sup> (ml/10 dak.)	48
HDT <sup>b</sup> (°C)	127
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	1.02
Kopma uzaması (%)	1.7
Işık geçirgenliği (%)	91.4

<sup>a</sup> Hacimsel eriyik akış sayısı (ISO 1133, 260 °C, 2.16 kg)

<sup>b</sup> Isıl defleksiyon (eğilme) sıcaklığı (0.45 MPa)

Denemelerde, grafit(Fluka-50870) ve sülfat asidi, hidrojen peroksit, sodyum nitrat, potasyum permanganat, hidroklorik asit, oktadesilamin, stearik asit, etanol,sodyum borohidrür ve sodyum karbonat (Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Grafitin bazı fiziksel özellikleri Tablo 3.2' de verilmiştir.

**Tablo 3.2:**Grafitin (Fluka-50870) fiziksel özellikleri.

Yoğunluk(g/cm <sup>3</sup> )	2.24
Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	10-20
Tanecik boyutu (µm)	1-2
Safılık (%)	99,9

## 3.2 YÖNTEMLER

### 3.2.1 Grafit Oksitin (GO) Sentezi

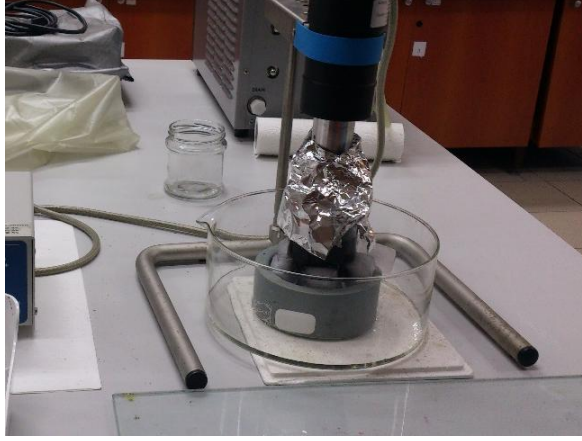
Grafit oksit eldesinde modifiye Hummers yöntemi kullanılmıştır [73]. Denemelerden önce grafit etüvde 100 °C’de 24 saat bekletilerek kurutulmuştur. 4 g grafit üzerine 200 ml sülfat asidi ilave edildikten sonra mekanik karıştırıcıda homojen bir grafit süspansiyonu sağlanmıştır. Daha sonra buz banyosunda karışıma 8 g sodyum nitrat ilave edilerek karıştırma işlemine devam edilmiştir. Karıştırma esnasında, 20 g potasyum permanganat çok küçük porsiyonlar halinde ve sıcaklık kontrol edilerek grafit süspansiyonuna ilave edilmiş ve sıcaklığın 15 °C’yi aşmamasına dikkat edilmiştir. Bu şekilde koyu kahverengi bir karışım elde edilmiş, daha sonra buz banyosu kaldırılarak karışım 30 °C’ de, 3 saat daha karıştırılmıştır. Üç saatlik karıştırma sonunda, 200 ml destile su üzerine karışım (buz banyosuyla sıcaklık kontrol edilerek) ilave edilmiş ve 30 dk.daha karıştırılmıştır. Bu süre sonunda karıştırma işlemine devam edilerek 40 ml. ağı. %30’luk H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yavaşça ilave edilerek reaksiyona girmeyen KMNO<sub>4</sub>’lerin indirgemesi sağlanmıştır. Elde edilen açık parlak sarı renkli karışım süzölmüş, takiben 800 ml %5’lik HCl çözeltisi ve destile su ile yıkanıp, kurutulmuştur.



**Şekil 3.1:**Buz banyosunda bekleyen grafit çözeltisi ve hazırlanan parlak sarı renkli grafit oksit çözeltisi.

### 3.2.2 Grafit Oksit- Oktadesilamin (GO-ODA) Modifiye Grafenlerinin Eldesi

Elde edilen grafit oksitin 400mg'ı, 1600mg ODA içeren 400ml etanolde 2 saat ultrasonik karıştırılmış ve elde edilen GO-ODA santrifüjde etanolle iyice yıkanarak alınmıştır. Vakumda kurutulan grafit oksit- oktadesilamin modifiye grafenleri, 150 °C de 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuştur [74].



Şekil 3.2: Grafit oksit oktadesilamin modifiye grafenin hazırlanışı.

### 3.2.3 İndirgenmiş Grafit Oksit (rGO) Eldesi

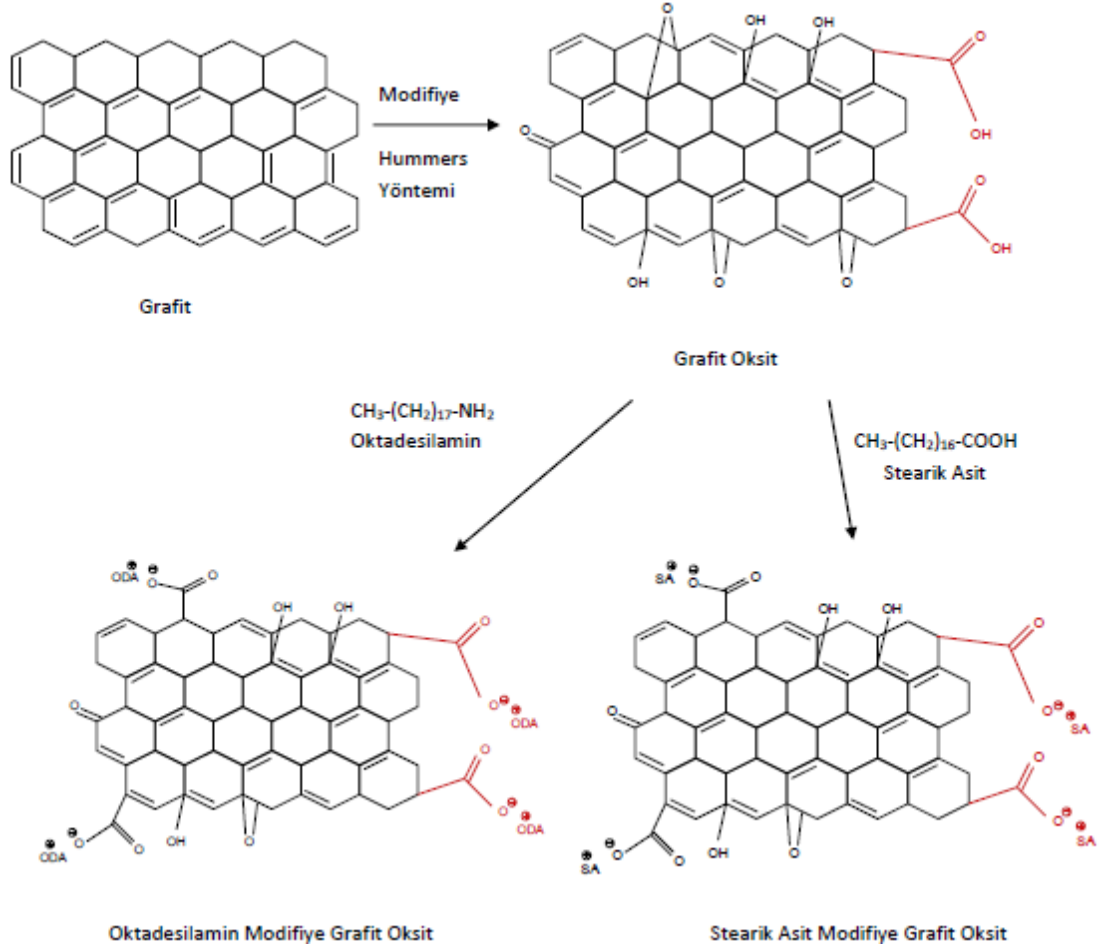
500 mg GO, 100 ml suda disperse edilmiştir. Daha sonra pH sodyum karbonat ile 11'e ayarlanarak, içerisine 2500 mg sodyum borohidür ( $\text{NaBH}_4$ ) konulup ve sıcaklık 80 °C ye getirilmiş ve ~5-6 saat reflüks altında yağ banyosunda karıştırılmıştır. Elde edilen rGO, santrifüjde çöktürülerek alınmış ve vakumda kurutulmuştur [75].



Şekil 3.3:İndirgenmiş grafit oksitin hazırlanışı.

### 3.2.4 Grafit Oksit-Stearik Asit (GO-SA) Modifiye Grafenlerinin Eldesi

Grafit oksitin 200mg'ı 100 ml etanolde dağıtılmıştır. Daha sonra yağ banyosunda sıcaklığı 70 °C ye getirilerek, içerisine 50 ml etanolde 600mg stearik asit bulunan çözelti katılmış ve reflüks altında 70 °C de 10 saat karıştırılmıştır. Son olarak GO-SA, santrifüjde çöktürülerek alınıp vakumda kurutulmuştur [76].



**Şekil 3.4:** Grafit, grafit oksit ve oktadesil amin/stearik asit modifiye grafit oksitlerin kimyasal gösterimi.

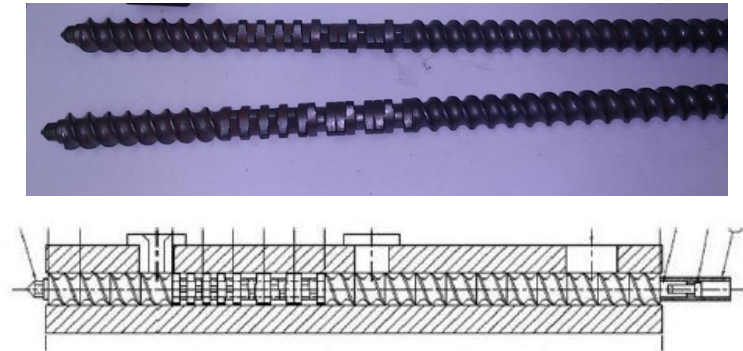
### 3.2.5 Nanokompozitlerin Hazırlanması

Kompozitler eriyik harmanlama yöntemine göre Rondol marka, 10 mm vida çaplı, 200 mm vida uzunluğunda ( $L/D=20$ ), vida konfigürasyonu ayarlanabilir (*segmented screw*) eş yönlü (*co-rotating*) ve iç-içe dönen (*intermeshing*) çift vidalı ekstruderde hazırlanmıştır. Şekil 3.5'te çift vidalı ekstruder hattı fotoğrafları görülmektedir.



Şekil 3.5: Laboratuvar ölçekli çift vidalı ekstruder hattına ait fotoğraflar.

Vidalar, polimerin kararlı bir eriyik oluşturduğu kovan bölgesinde etkin bir dolgu dağılımı sağlayabilmek amacıyla, kafa çıkış bölgesine yakın kısımda 3 adet 4 parçalı ve  $60^\circ$  açılı hemen ardından da 2 adet 4 parçalı ve  $90^\circ$  açılı karıştırma segmentleri, diğer bölgelerde ise taşıyıcı parçalar diziliminde kullanılmıştır. Şekil 3.6'da da vidalar ve vida parçalarının dizilimi görülmektedir.



Şekil 3.6: Ekstruderin vidaları ve vida parçalarının dizilimi.

Örnekler hazırlanmadan önce bütün dolgu çeşitleri ve polimerler 60 °C de 24 saat bekletilerek kurutulmuştur. Daha sonra “polimer-dolgu” kuru karışımı olarak belirlenen bileşim oranına göre tartılan örnekler ekstruderden geçirilerek kesicide granül haline getirilmiştir. Ekstruder kovan sıcaklıkları girişten kafa çıkış bölgesine (*die*) doğru 120-185-200-200-200 °C olarak ayarlanmış ve 65 devir/dakika vida hızında çalışılmıştır.

Ağırlıkça % 0.5, 1, 1.5, 2, 3 ve 5 oranında nano dolgu içeren örnekler hazırlanmıştır. Belirtilen bileşimlerde hazırlanan nanokompozitlerden daha sonra sıcak ve soğuk presler kullanılarak gaz geçirgenlik ölçümlerinde kullanılmak üzere filmler hazırlanmıştır. Şekil 3.7’de kullanılan sıcak ve soğuk presler görülmektedir.



Şekil 3.7: Sıcak ve soğuk presler.

### 3.2.6 Örneklere Uygulanan Test ve Analiz Çalışmaları

- **Gaz Geçirgenlik Ölçümleri**

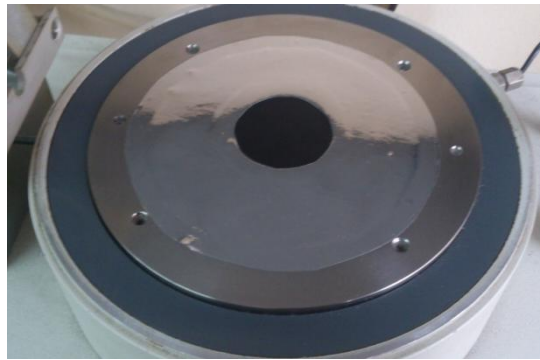
Pres ile hazırlanan filmlerin O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub> gaz geçirgenlikleri Şekil 3.8’de görülen Brugger GDP C-2000 cihazıyla ölçülmüştür. Cihaz “sabit hacim–değişken basınç” prensibine göre (ASTM D1434 standartına göre) çalışmaktadır.





**Şekil 3.8:**ASTM D1434 yöntemine göre ölçüm yapan gaz geçirgenlik test sistemi.

Tüm gaz geçirgenlik ölçümleri %99,8 saflıkta O<sub>2</sub>, %99,9 saflıkta N<sub>2</sub>, %99,8 saflıkta CO<sub>2</sub>, %99,5 saflıkta CH<sub>4</sub> ve % 99,9 saflıkta H<sub>2</sub> kullanılarak oda sıcaklığındaki nem ortamında ve sabit sıcaklıkta ( $25 \pm 2$  °C) yapılmıştır. Test numunelerinin kalınlıkları numune üzerindeki farklı yerlerden ölçülerek ortalama değer alınmıştır. Testlerde kalınlık farklanmasının en fazla %5 olduğu numuneler kullanılmıştır. Ayrıca tek bir numunedeki kalınlık farklanmasını en aza indirmek için test örneğinin yüzey alanı yapışkanlı alüminyum folyo (P=0) ile maskelenerek uygun alana küçültülmüştür. Örneklerin kalınlıkları yaklaşık  $100 \pm 5$  µ'dur. Daha düşük kalınlıktaki örneklerin, gaz geçirgenlik ölçümü sırasında uygulanan vakum (1 saat ön vakum ve 3 saat ölçüm) nedeniyle kırıldıkları gözlenmiştir.Şekil 3.9'da maskelenen bir test örneğinin test hücresi üzerindeki görüntüsü yer almaktadır.



**Şekil 3.9:** Maskelenen bir test örneğinin test hücresi üzerindeki görüntüsü.

- ***Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi***

Hazırlanan modifiye grafitlerin ve hazırlanan nanokompozitlerin mikroyapı özelliklerinin belirlenmesi ve morfolojik analizleri Şekil 3.10'da görülen emisyon taramalı elektron mikroskobunda (FE-SEM, FEI Quanta FEG 450) gerçekleştirilen görüntü çekimleri ile yapılmıştır.



**Şekil 3.10:** Emisyon taramalı elektron mikroskobu.

- ***X-Işını Kırınım Spektroskopisi (XRD)***

Hazırlanan modifiye grafit örnekleri Bruker marka X-ışını kırınım spektroskopisinde 2-60° arası 1° lik tarama ile çekilmiştir.

- **Fourier Dönüşüm Infrared Spektroskopisi (FTIR)**

Hazırlanan modifiye grafit örnekleri Şekil 3.11’de görülen Bruker, Alpha-P marka (ATR) modüle germanyum kristalli FTIR’da  $4500-500\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı arasında çekilmiştir.



Şekil 3.11: FTIR cihazı.

- **Termogravimetrik analiz**

Hazırlanan modifiye grafit örnekleri Şekil 3.12’de görülen Linsesis STA PT 1750 modelinde termogravimetrik analiz cihazıyla  $20-800\text{ }^{\circ}\text{C}$  arası  $20^{\circ}\text{C/dk.}$ ’da hava ortamında çekilmiştir.



Şekil 3.12: TG/DTA cihazı.

- *Temas Açısı Analizi*

Hazırlanan modifiye grafit örneklerin yüzey hidrofilitesini incelemek amacıyla Şekil 3.13'de görülen KSV Attension THETA marka optik temas açısı ve yüzey gerilimi ölçüm cihazı kullanılmıştır. Örneklerin temas açıları ölçümlerinde ultra saf su kullanılmıştır.



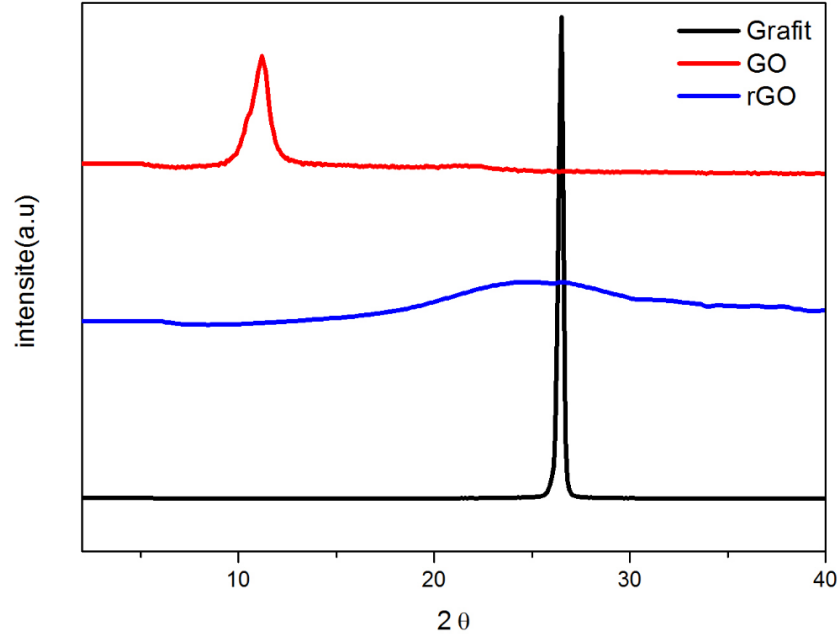
**Şekil 3.13:** Optik temas açısı ve yüzey gerilimi ölçüm cihazı.

## 4. BULGULAR

### 4.1 GRAFİT VE GRAFİT TÜREVLERİ

#### 4.1.1 X Işını Kırınım Spektroskopisi (XRD)

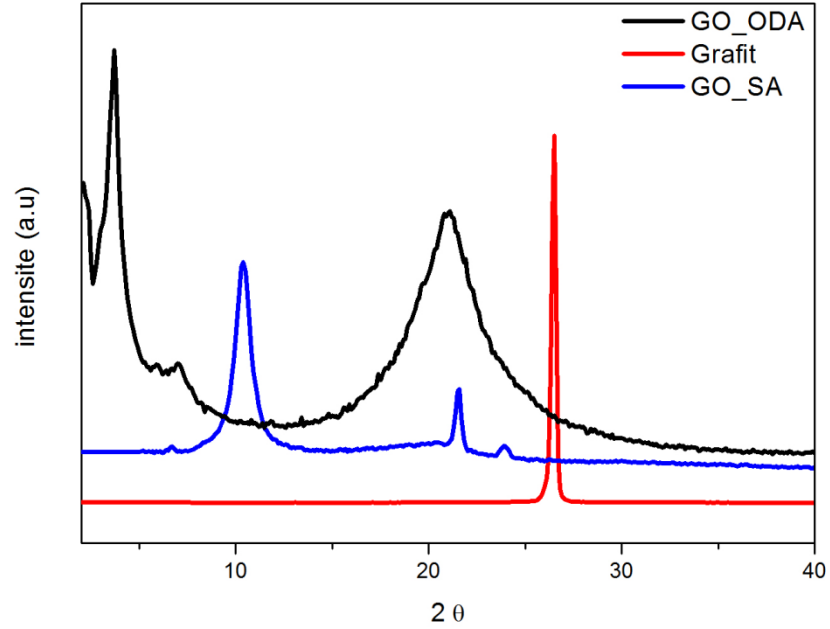
Grafit, grafit oksit (GO) ve indirgenmiş grafit oksit (rGO) X-Işını kırınım desenleri Şekil 4.1’de verilmiştir. Bragg eşitliği ile örneklerin saçılma açlarına karşılık gelen tabaka mesafeleri ( $d_{001}$ ) hesaplanmıştır.



**Şekil 4.1:** Grafit, grafit oksit ve indirgenmiş grafit oksit’in X-Işını kırınım desenleri.

Grafite ait karakteristik kırınım piki  $2\theta=26.6^\circ$  de gözlenmiş, oksidasyon işleminden sonra bupikin, grafit oksitte  $2\theta=11.2^\circ$  ye gerilediği görülmüştür. Bragg eşitliğine göre, grafitte tabakalar arası mesafe 0.335 nm iken, oksidasyon işlemi ile tabakalar arasına oksijen taşıyan (hidroksil, karboksil ve epoksi) fonksiyonel grupların ve su moleküllerinin girmesi ile tabakalar arası mesafenin grafit oksitte 0.790 nm’ye genişlediği hesaplanmıştır. Ayrıca, kırınım deseninde, GO’da oksitlenmeyen grafitin bulunmadığı da gözlenmiştir. Kimyasal indirgeme ile grafit oksit tabakalarının taşıdığı

fonksiyonel grupların birçoğunun uzaklaşması ile  $2\theta=25.2^\circ$  'de geniş bir pik gözlenmiş, tabakalar arası mesafe 0,353 nm olarak hesaplanmıştır. İndirgenmiş grafit oksit'in XRD kırınım deseni saf grafit'e benzemekle birlikte, grafitte gözlenen pikten çok daha geniş olduğu, yani kristal yapının önemli oranda bozulduğu ve tabakaların büyük oranda dağıldığı görülmektedir[77]. Shin ve ark. 2009 yılında yapmış olduğu çalışmada Brodie metodu ile elde edilmiş grafit oksit, polietilen tereftalat (PET) film yüzeyi üzerinde biriktirilmiş ve filmler sodyum borohidrit çözeltisine daldırılarak grafit oksitten indirgenmiş grafit oksit elde edilmişlerdir. Bu tez çalışmasında hazırlanan rGO ile benzer sonuçlar elde edilmiş ve etkili indirgeme reaksiyonlarına bağlı olarak GO' ya ait pikin kaybolduğu grafit'e benzer kırınım deseni elde edildiği bildirilmiştir [78].

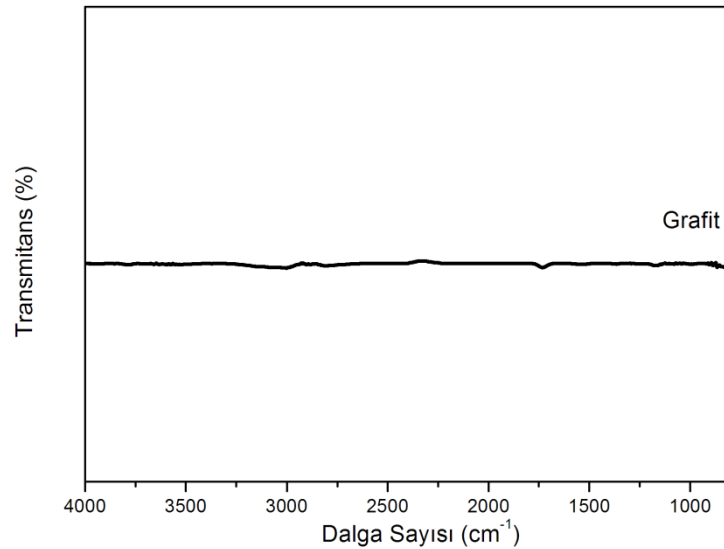


**Şekil 4.2:** Grafit, GO-ODA ve GO-SA örneklerine ait X-Işını kırınım desenleri.

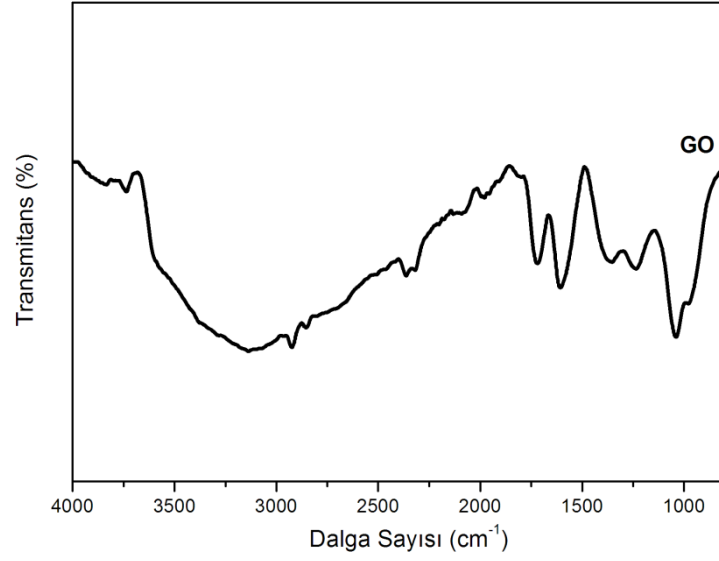
Şekil 4.2'de ise G, GO-ODA ve GO-SA örneklerine ait XRD kırınım desenleri verilmiştir. GO-ODA örneğine ait XRD deseninde (001) düzlemine ait pik ( $2\theta = 3.7^\circ$ ), (002) düzlemine ait pik ( $2\theta = 21^\circ$ ) olarak ölçülmüş, oktadesil amin ile yüzey aşılama sonucu GO-ODA'nın tabakalar arası mesafenin 0,790nm'den 2,385 nm'ye genişlediği görülmüştür. Ancak, Pang ve ark. çalışmasında da belirtildiği gibi, uzun aşılama reaksiyonu süresi neticesinde grafen tabakalarının tekrardan yığılım yaptığı tespit edilmiştir [79]. GO-SA örneğinde (001) düzlemine ait pik ( $2\theta = 10.4^\circ$ ) ve (002) düzlemine ait pik ( $2\theta = 22^\circ$ ) olarak ölçülmüştür. Stearik asit ile grafit oksit yüzeyinin aşılama sonucu tabakalar arası mesafenin 0.790 nm'den 0.85 nm'ye genişlediği gözlenmiştir.

#### 4.1.2 Fourier Dönüşüm Infrared Spektroskopisi (FTIR)

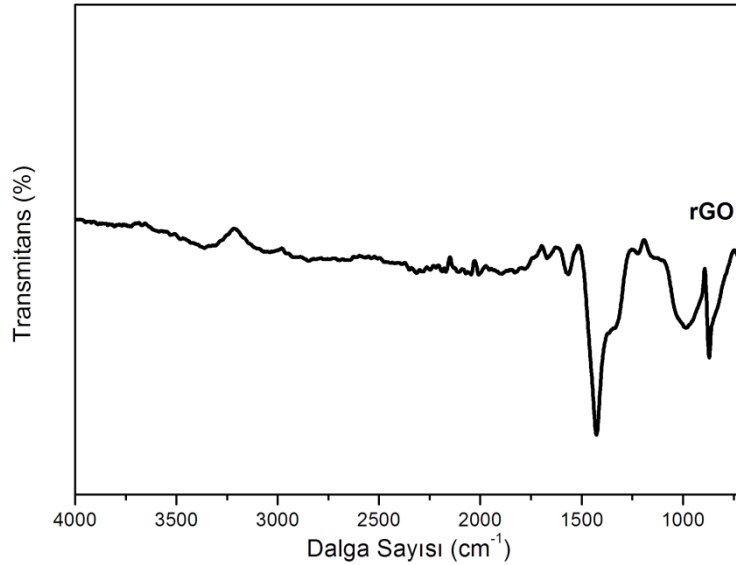
Şekil 4.3'te grafit, Şekil 4.4'te grafit oksit ve Şekil 4.5'te indirgenmiş grafit oksite ait FTIR spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.3: Grafite ait FTIR spektrumu.



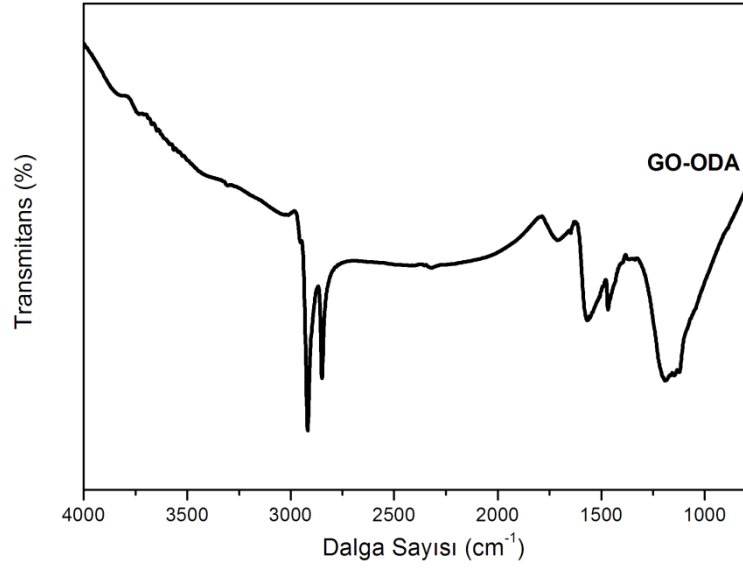
Şekil 4.4: Grafit oksite ait FTIR spektrumu.



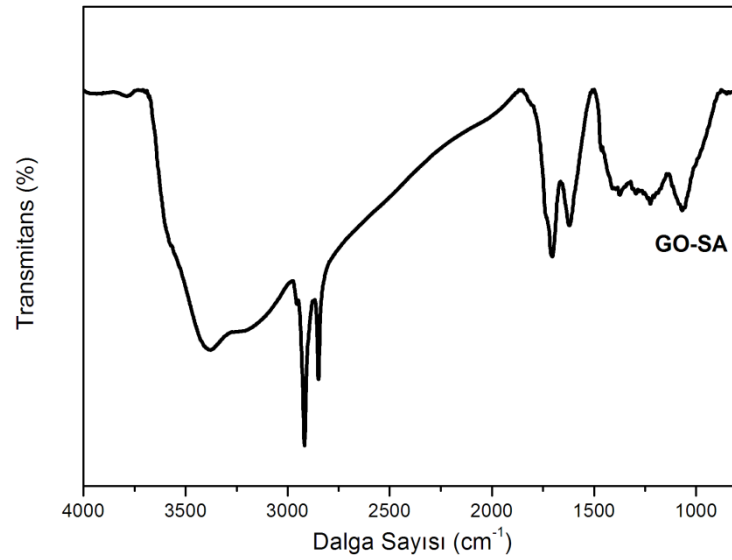
Şekil 4.5: İndirgenmiş grafit oksite ait FTIR spektrumu.

FTIR spektrumlarında, grafitte ait herhangi bir pik gözlenmezken, kuvvetli asitlerle oksitlenme reaksiyonları sonucu, grafit oksitte  $3400\text{ cm}^{-1}$ 'de O-H gerilme titreşimleri açıkça görülmektedir.  $1720\text{ cm}^{-1}$ 'de C=O gerilme titreşimleri ve  $1060\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O gerilme titreşimleri gözlenmiştir. İndirgeme işlemi neticesinde, grafit oksit tabaka yüzeylerine bağlı bulunan hidroksil ve karboksil gruplarının uzaklaştırıldığı tespit edilmiş ve sadece epoksi gruplarına ait ( $1420\text{ cm}^{-1}$ ) gerilme titreşimleri görülmektedir.





Şekil 4.6: ODA modifiye grafit oksite ait FTIR spektrumu.



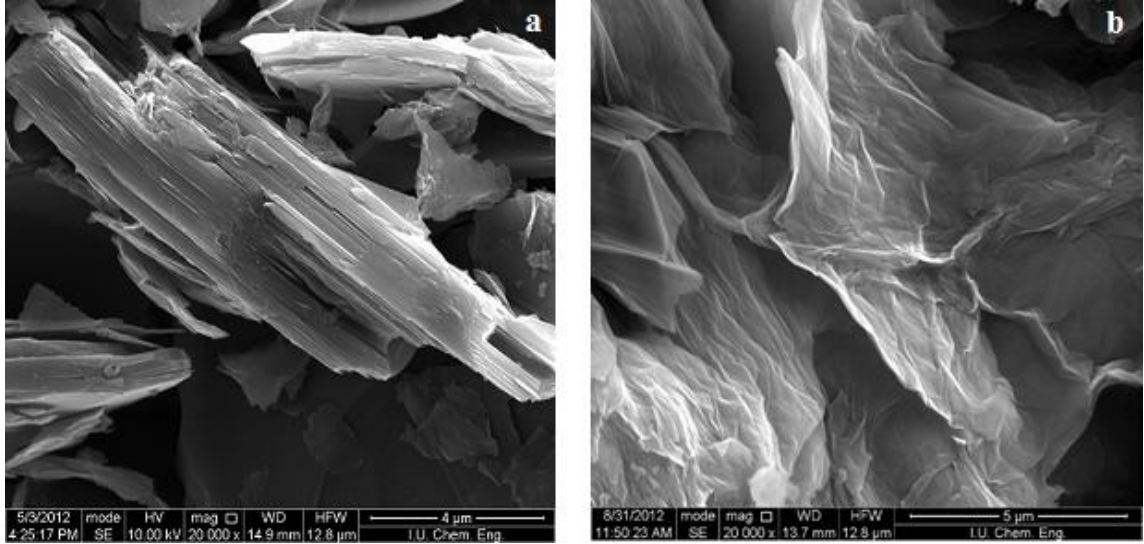
Şekil 4.7: SA modifiye grafit oksite ait FTIR spektrumu.

Şekil 4.6'da GO-ODA ve Şekil 4.7'de GO-SA toz örneklerine ait FTIR Spektrumları verilmiştir. GO-ODA örneğinde, grafit oksit tabakalarının oktadesil amin ile reaksiyon sonucu (karbonil bağları-amid) oluşan  $2920\text{ cm}^{-1}$ 'de  $-\text{CH}_2$  gerilme piki,  $1576\text{ cm}^{-1}$ 'de amid N-H bükülme piki,  $1440\text{ cm}^{-1}$ 'de amid C-N gerilme pikleri gözlenmiştir. Ayrıca, GO-ODA örneğinde O-H gerilme titreşimleri görülmezken, C=O gerilme titreşimlerinin şiddetinin azaldığı tespit edilmiştir [80].

GO-SA örneğinde ise  $2920\text{ cm}^{-1}$  ve  $2850\text{ cm}^{-1}$ 'de stearik asitte bulunan  $-\text{CH}_3$  ve  $-\text{CH}_2$  gruplarına ait gerilme titreşimleri görülmektedir. Li ve ark. yaptığı çalışmada da belirtildiği gibi, stearik asite ait karakteristik piklerin kayması, GO'da bulunan hidroksil grupları ile stearik asitin karboksil grupları arasındaki etkileşimden ileri gelmektedir [81]. GO'da bulunan epoksi grupları ile stearik asitin reaksiyonu neticesinde olması beklenen ester pikleri  $1715\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ) ve  $1210\text{ cm}^{-1}$  ile  $1050\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{O}$ )' de görülmüştür.

#### 4.1.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

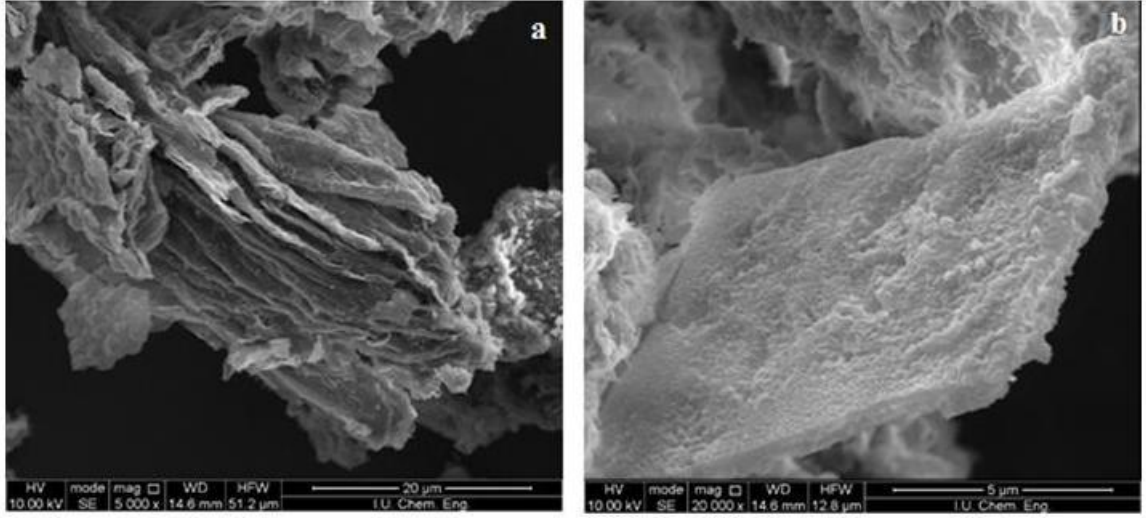
Grafit ve grafit türevlerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.8-4.11'de verilmiştir. Şekil 4.8'a'dagrafitiniki boyutlu tabaka yığışımı yapıları görülmektedir.



Şekil 4.8:a) Grafit ve b) grafit oksit'in SEM görüntüleri.

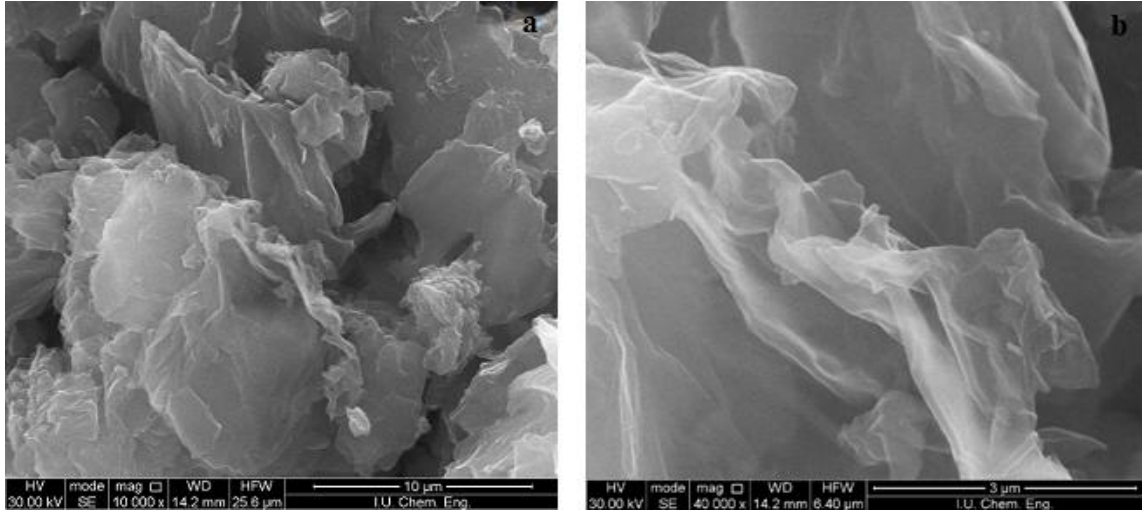
Grafit taneciğinin uzunluğunun yaklaşık  $13.5\mu\text{m}$  ve kalınlığının ise  $2-4\mu\text{m}$  olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.8b'de ise XRD sonuçlarına paralel olarak grafit oksitin tabakalar arası mesafelerinin arttığı ve tabaka yığışım kalınlıklarının mikron altı boyuta düştüğü görülmektedir.

Şekil 4.9'da indirgeme işlemi sonucunda rGO'nun  $600-750\text{ nm}$ 'de kalınlığında tabakalar yığışım halinde görülmektedir. Ayrıca indirgeme işlemi ile uzaklaşan fonksiyonel gruplar nedeniyle rGO yüzeyinin pürüzlülüğü açıkça görülmektedir.

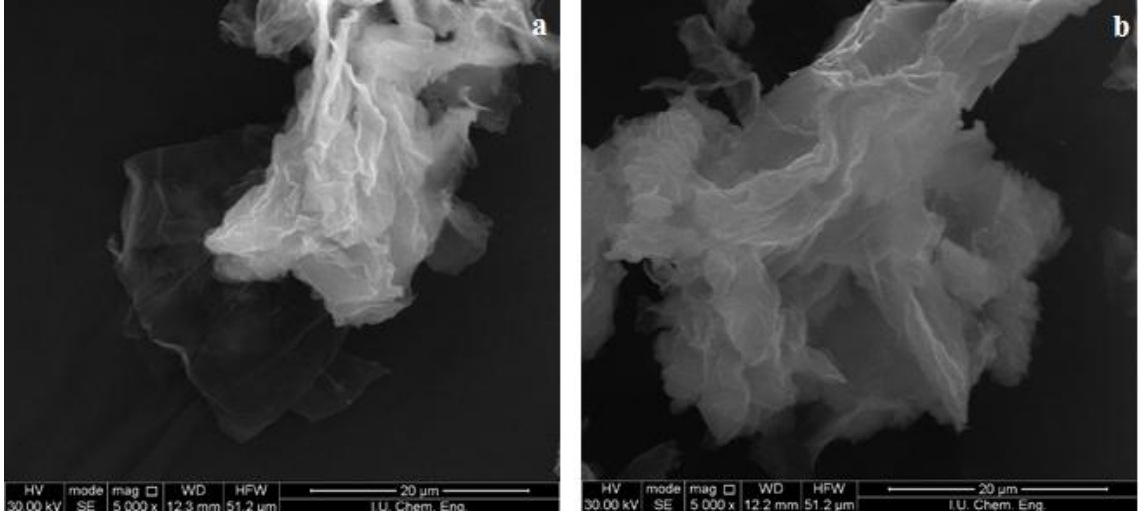


**Şekil 4.9:** rGO örneğine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.

Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de GO-ODA ve GO-SA örneklerinin SEM fotoğraflarında nano boyutlu şeffaf ve bükümlü tabakalar net olarak gözlenmektedir. Örneklerin tabaka kalınlıklarının 1 µm'den daha düşük olduğu ve yüzeylerinin rGO'ya göre daha pürüzsüz olduğu görülmektedir.



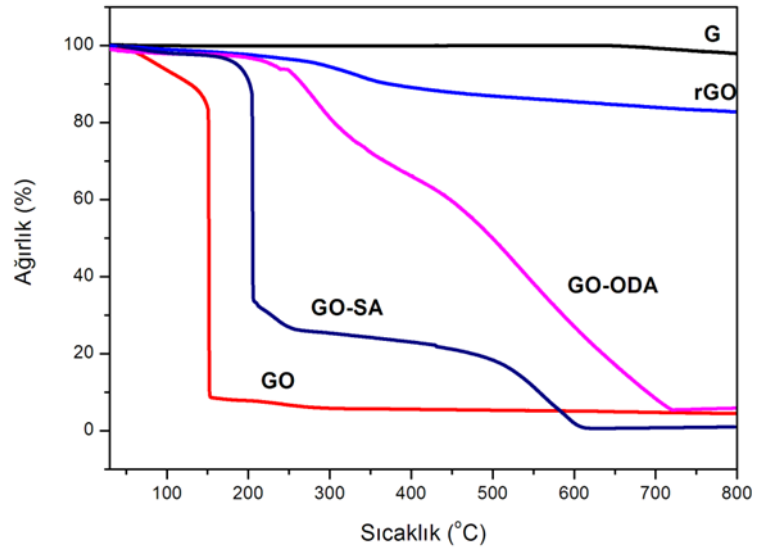
**Şekil 4.10:** GO-ODA örneğine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.



Şekil 4.11:GO-SA örneğine ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.

#### 4.1.4 Termogravimetrik Analiz

Şekil 4.12’de grafit (G), grafit oksit (GO), indirgenmiş grafit oksit (rGO), oktadesilamin modifiye grafit oksite (GO-ODA) ve stearik asit modifiye grafit oksite (GO-SA) ait TGA termogramları görülmektedir.

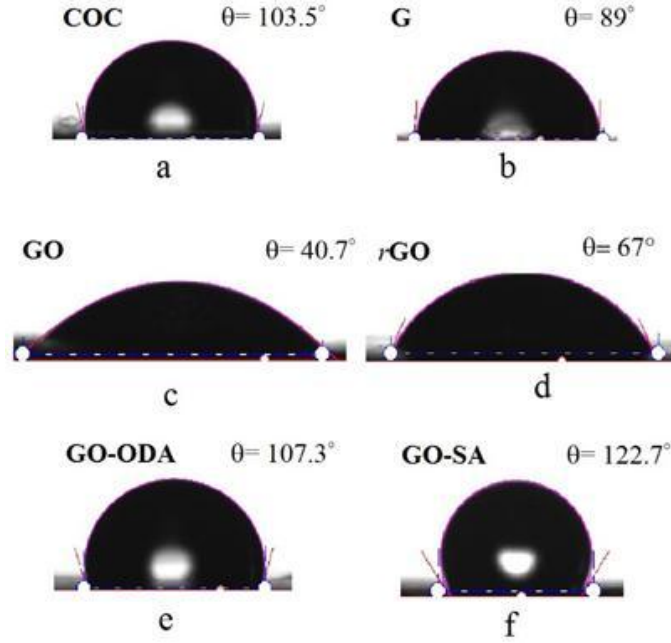


Şekil 4.12: G,GO,rGO, GO-ODA ve GO-SA örneklerine ait TGA termogramları.

Grafite ait termogramda 800 °C'ye kadar önemli bir kütle kaybı gözlenmezken, grafit oksitte 70-150 °C arasında adsorbe edilmiş suyun uzaklaşmasından kaynaklanan %6 kütle kaybı gözlenmiştir. 150 °C'nin üzerinde ise, yapıda bulunan oksijen taşıyan grupların (hidroksil, epoksi, karboksil) bozunmasından kaynaklanan ikinci bir kütle kaybı gözlenmiştir. Oksijen taşıyan grupların NaBH<sub>4</sub> ile uzaklaştırılması neticesinde rGO'nun grafitte benzer ısı davranış gösterdiği, 300°C'ye kadar önemli bir ağırlık kaybı olmadığı görülmüştür. rGO'nun 800°C'de toplam kütle kaybı % 18 olarak hesaplanmıştır. Hidrofobik yapılarından ötürü GO-ODA ve GO-SA'nın su adsorplamadığı ve 200°C'ye kadar kütlelerinin sabit kaldığı tespit edilmiştir. GO-ODA'da 230-450 °C arasında yapıda bulunan amin gruplarının bozunması görülmektedir [82]. Literatürde belirtildiği gibi stearik asitin ısı bozunması 200°C başlamakta ve 300°C'de tamamen bozunduğu bilinmektedir [83]. GO-SA örneğinde 30-200°C arası herhangi bir ağırlık kaybı gözlenmemiş ancak yaklaşık 200°C'de stearik asitin ısı bozunması açıkça görülmektedir. GO-SA'da 550°C'nin üzerinde kütlelerinin sabit kaldığı görülmektedir.

#### **4.1.5 Temas Açısı Analizi**

Membran hazırlamada kullanılan polimer ve nano dolgu örneklerine ait temas açıları ve su damlasının yüzeye değdiği andaki görüntüleri Şekil 4.13'te verilmiştir. Malzeme yüzeyine suyun temas açısının büyüklüğü, malzemenin kimyasal yapısına bağlı olarak yüzeyinin hidrofobik veya hidrofilik olmasının bir ölçütüdür.  $\theta = 0-90^\circ$  temas açısına sahip örneklerin hidrofilik yapıda olduğu, daha büyük temas açısına ( $\theta = 90-180^\circ$ ) sahip malzemelerin ise hidrofobik yapıda olduğu bilinmektedir [84].



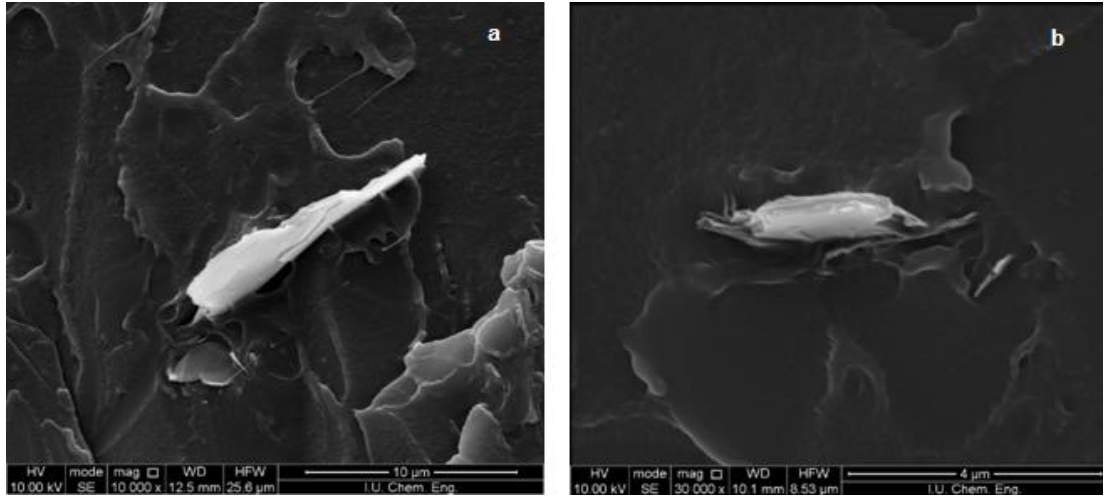
**Şekil 4.13:** (a) COC, (b) G, (c) GO, (d) rGO, (e) GO-ODA ve (f) GO-SA örneklerinin temas açısı değerleri.

COC'ye ait temas açısı  $103.5^\circ$  olarak ölçülmüş, hidrofobik özellikte olduğu görülmüştür. Grafitin statik temas açısı ise  $89^\circ$  olarak ölçülmüştür. Literatürde, oda sıcaklığında yapılan ölçümlerde grafitte ait temas açısı  $83-92^\circ$  arasında değiştiği bildirilmiştir [85]. Oksidasyon işlemiyle GO yapısında bulunan oksijen içeren gruplarla GO'nun hidrofilik olduğu ve temas açısının  $40.7^\circ$  'ye gerilediği görülmektedir. İndirgeme işleminden sonra ise, yapıdan hidroksil ve karboksil gruplarının uzaklaşmasıyla rGO'nun temas açısı  $67^\circ$  olarak ölçülmüştür. Ancak FTIR spektrumuna da görüldüğü gibi yapıda bulunan epoksi gruplarının tamamen uzaklaşmadığı, rGO'nun tamamen hidrofobik karakterde olmadığı görülmektedir. GO'ya amin ve stearik asit gruplarının aşılması neticesinde yapıların hidrofobik olduğu ve temas açılarının  $90^\circ$  üzerinde olduğu görülmektedir. GO-ODA'ya ait temas açısı  $107.3^\circ$  ve GO-SA ya ait temas açısı  $122.7^\circ$  olarak ölçülmüştür. GO-ODA ve GO-SA örneklerinin yüzey modifikasyonlarının gerçekleştiği görülmüştür.

## 4.2 GRAFİT VE GRAFİT TÜREVLERİ İLE HAZIRLANAN NANOKOMPOZİT FİLMLELER

### 4.2.1 Hazırlanan Nanokompozit Filmlerin Morfolojisi

Grafit ve modifiye grafitler ile hazırlanan nanokompozit filmlerde örneklerin morfolojik yapıları ve dolgu dağılımları SEM ile incelenmiştir. Şekil 4.14- 4.18'de ağ. % 2 dolgu içeren örneklere ait SEM görüntüleri farklı büyütme oranlarında verilmiştir. Şekil 4.14'de, 10 µm uzunluğunda ve 1.5–2 µm genişliğinde yığışım halinde grafit partikülü görülmektedir. Grafit tabakalarının eriyik harmanlama neticesinde, Şekil 4.8a'da görülen örnekten daha küçük boyutlara bölüdüğü, ancak tabakaların tamamen ayrılmadığı ve polimer-dolgu arasında ara yüzey etkileşiminin çok zayıf olduğu görülmektedir.

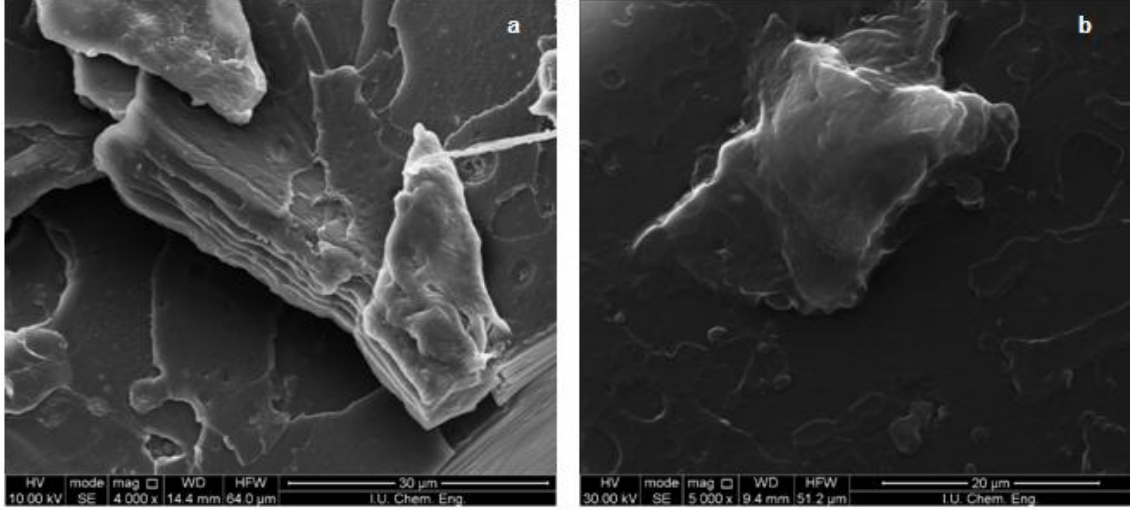


Şekil 4.14: Ağ. % 2 G içeren örneğe ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.

Benzer şekilde GO içeren örnekte de polimer-dolgu arasındaki polarite farklılığı neticesinde ara yüzey etkileşimlerinin zayıf olduğu Şekil 4.15'de görülmektedir. Grafit tabakalarının oksidasyon neticesinde aralandığı ancak ekstrüzyon ile tabakaların polimer içerisinde homojen dağıtılamadığı ve polimer-dolgu arasında boşluklar oluştuğu gözlemlenmiştir. Literatürde grafit oksit ve farklı polimerler kullanılarak hazırlanan nanokompozit örneklerinde de görüldüğü gibi dolgu-polimer ara yüzey etkileşimlerinin zayıf olması ve buna bağlı olarak dolgunun polimer içerisinde homojen dağılmadığı ve yığışım halinde bulunduğu bildirilmiştir [86]. Li ve ark. tarafından farklı oranlarda GO kullanarak hazırlanan polistiren esaslı nanokompozitlerde benzer



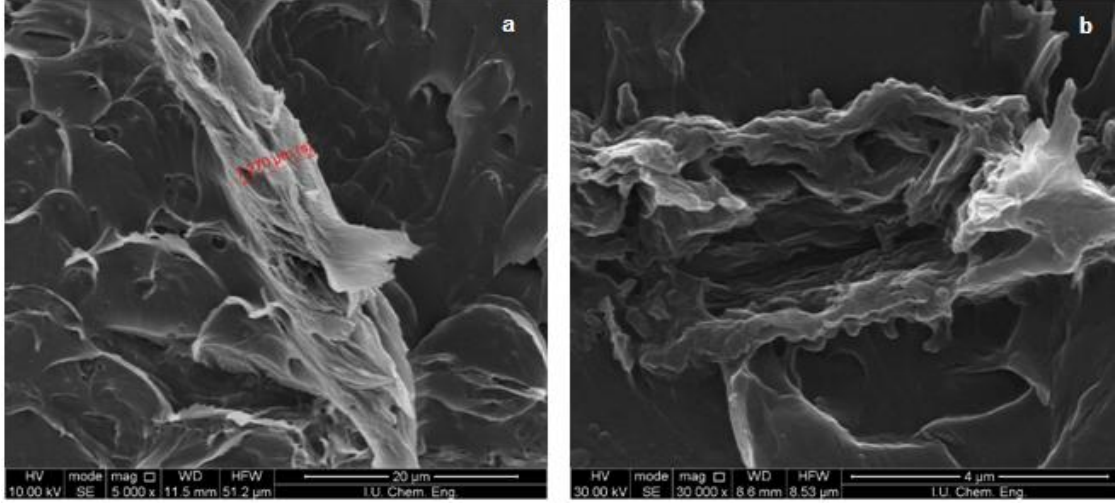
şekilde, GO tabakalarının yığılım halinde bulunduğu bildirilmiştir. 2012'de Cheng ve ark. tarafından yayınlanan çalışmada, polar bir polimer olan polivinil alkol (PVA)-grafit oksit nanokompozitlerinde ise polimer-dolgu uyumluluğu nedeniyle, GO tabakalarının matris içerisinde homojen dağıldığı belirtilmiştir [87].



Şekil 4.15: Ağ. % 2 GO içeren örneğe ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.

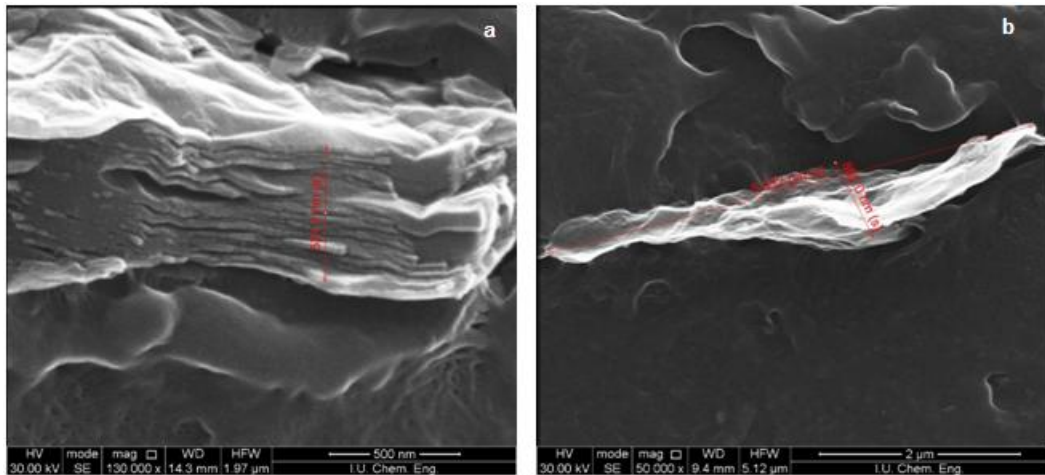
rGO ile hazırlanan nanokompozitin farklı büyütme oranlarında SEM fotoğrafları Şekil 4.16 'da verilmiştir. İndirgenmiş grafit oksit tabakalarının polimer içerisinde homojen ve nano boyutta dağıldığı açıkça görülmektedir. Ayrıca polimer-dolgu ara yüzey etkileşiminin diğer iki örnekten daha yüksek olduğu da tespit edilmiştir. Nanokompozitlerde fiziksel özellikleri etkileyen önemli bir parametre olan dağılım oranı, beklenildiği gibi grafit ve grafit oksit ile hazırlanan örneklerde rGO'ya göre daha düşüktür. SEM görüntülerine göre rGO'nun dağılım oranı ( $A_f=110$ ) olarak hesaplanmaktadır.





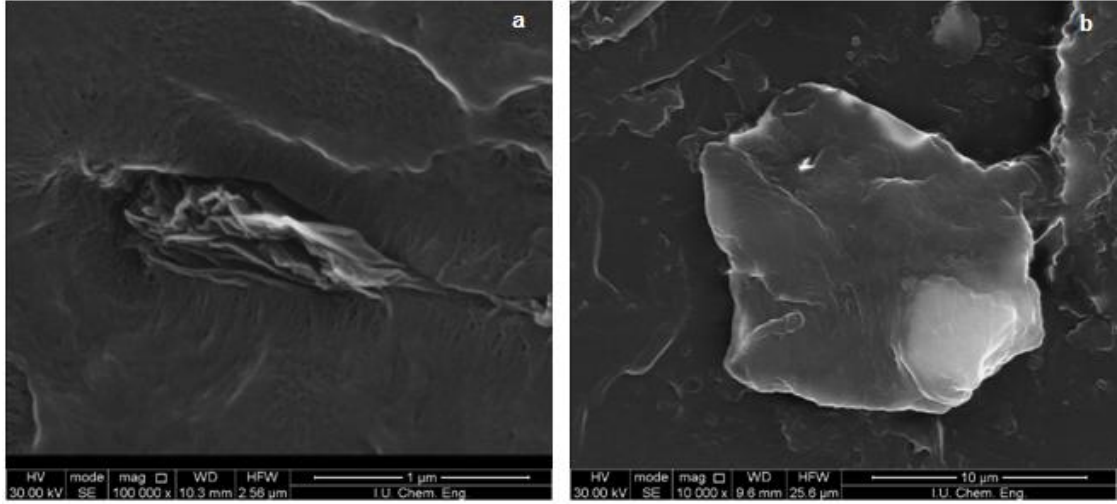
Şekil 4.16: Ağ. % 2 rGO içeren örneğe ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.

Şekil 4.17’de GO-ODA ile hazırlanan nanokompozit örneğine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri verilmiştir. GO'nun ODA ile aşılması neticesinde artan hidrofobikliğe bağlı olarak polimer-dolgu ara yüzey etkileşiminin arttığı, GO-ODA tabaka kalınlıklarının nano boyutta olduğu ( $4 \mu\text{m}$ ) ve tabakaların polimer içerisinde homojen dağıldığı ve dolgunun polimer içerisine gömüldüğü görülmektedir. Yüzey modifikasyonu neticesinde GO-ODA'nın dağılımı diğer üç dolguya göre daha yüksek olduğu söylenebilir. SEM görüntülerine göre GO-ODA'nın dağılım oranı ( $A_f=120$ ) olarak hesaplanmaktadır.



Şekil 4.17: Ağ. % 2 GO-ODA içeren örneğe ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.

Şekil 4.18’de GO-SA ile hazırlanan nanokompozit film örneğine ait SEM görüntüsü verilmiştir. GO-SA tabakalar arası mesafenin genişlediği ancak polimer içerisinde homojen dağılmadığı, yığılım (yaklaşık  $1.5\mu\text{m}$  uzunluğunda ve  $500\text{ nm}$  genişliğinde) halinde bulunduğu, ayrıca polimer dolgu ara yüzeyinde boşluklar olduğu görülmüştür.



Şekil 4.18: Ağ. % 2 GO-SA içeren örneğe ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.

2012 yılında yayımlanan çalışmada, Kuila ve ark. lineer alçak yoğunluklu polietilen (LLDPE) içerisinde grafit esaslı dolguların polimer içerisinde homojen dağılımlarını sağlamak ve polimer nanokompozitin fiziksel özelliklerini iyileştirmek için yaptıkları çalışmada, grafit oksitin yüzeyine apolar bileşiklerin aşılması ile polimer-dolgu ara yüzey etkileşimlerini arttırdığını ve buna bağlı olarak nanokompozitlerin artan dolgu miktarına bağlı olarak mekanik özelliklerinin iyileştiğini ve termal dayanımlarının arttığını belirtmişlerdir [80].

#### 4.2.2 Gaz Geçirgenlik Sonuçları

Farklı oranlarda grafit ve modifiye grafitlerle hazırlanan nanokompozit filmlerin tekli gaz geçirgenlik değerleri ve O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gaz çiftleri için ideal seçimlilik değerleri Tablo 4.1- Tablo 4.5 'te verilmiştir.

**Tablo 4.1:**G esaslınanokompozit filmlerin gaz geçirgenlik ve seçimlilik değerleri.

Dolgu G	P (cc.100μ/m <sup>2</sup> .gün.bar)					Seçimlilik değerleri (α)					
	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>
ağ. %											
-	55.6	291.6	281.1	6880	38.6	5.2	5.1	7.3	123.7	178.2	24.5
0.5	52.1	274.4	280.9	6650	35.5	5.29	5.41	7.91	128.2	187.6	23.7
1	49.1	267	278.1	6555	31.4	5.49	5.73	9.02	134.9	212.4	23.6
1.5	47.8	266	276	6497	26.8	5.63	5.83	10.24	137.4	241.3	23.5
2	48.4	265.1	271.2	6441	24.5	5.52	5.66	11.16	134.4	265.1	23.7
3	47.7	262.8	270.1	6424	23.5	5.56	5.71	11.42	135.9	271.8	23.8
5	45.7	252	268.9	6236	22.7	5.55	5.93	12.03	137.6	279.3	23.2

Tablo4.1'de görüldüğü gibi, grafit kullanılan nanokompozit filmlerde ölçüm yapılan tüm gazlar için gaz geçirgenlik değerleri artan dolgu miktarına bağlı olarak azalmaktadır. Gaz geçirimsiz grafit tabakalarının, filmlerde dolambaçlı yol (*turtoisty pathway*) oluşturarak filmlerde gaz geçirgenlik değerlerini düşürdüğü görülmektedir. Grafit tabakalarının bu etkisi özellikle en büyük moleküler çapa sahip olan metanda (3,8Å) daha belirgin olduğu, ağ. %5 oranında grafit ilavesinin gaz geçirgenlik değerini %41,2 oranında düşürdüğü hesaplanmıştır. Grafit ile hazırlanan örneğe ait SEM görüntüsünde de görüldüğü gibi, polimer-dolgu ara yüzey etkileşimlerinin zayıf olması ve grafit tabakalarının matris içinde yığılımlar halinde bulunması neticesinde bu gazgeçirgenlik değerlerinin en yüksek dolgu oranında dahi çok fazla azalmadığı görülmektedir. Checchetto ve ark. tarafından yayınlanan çalışmada, ağ. %3 ve 5 oranında grafit içeren LLDPE esaslı nanokompozit filmler hazırlanmış ve sıcaklığa bağlı olarak gaz geçirgenlik değerleri ölçülmüştür. Artan dolgu oranına bağlı olarak gaz geçirgenlik değerleri (N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>) için azaldığı belirtilmiştir [88].

Hazırlanan nanokompozit yapıları membran filmlerin tekli gaz geçirgenlik değerlerinden ideal gaz seçimlilikleri hesaplanmış ve Tablo 4.1'de verilmiştir. Grafitin kullanıldığı membranların O<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> gaz geçirgenlik değerleri dolgu miktarına göre sırasıyla % 13,5 – 4,3 oranında azaldığı görülmektedir ve bu gaz çiftleri için ideal seçimlilik değerlerinde ( $\alpha$  O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ve  $\alpha$  CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) büyük bir değişim gözlenmemiştir. Oysaki H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> için etkili bir seçimlilik söz konusudur. Saf polimerin H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> seçimliliği 123,7 iken dolgu miktarı arttıkça ideal seçimlilik değerinin arttığı, %5 grafit dolgusu ile seçimlilik değerinin 137,6'ya yükseldiği görülmektedir. Benzer şekilde H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçimliliği COC için 178,2 iken artan dolgu miktarına bağlı olarak artmış ve %5 dolgu için 279,3 olarak hesaplanmıştır.

**Tablo 4.2:** GO esaslı nanokompozit filmlerin gaz geçirgenlik ve seçimlilik değerleri.

Dolgu GO	P (cc.100 $\mu$ /m <sup>2</sup> .gün.bar)					Seçimlilik değerleri ( $\alpha$ )					
	ağ. %	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
-	55.6	291.6	281.1	6880	38.6	5.2	5.1	7.3	123.7	178.2	24.5
0.5	48.3	272.3	279.3	6707	35.2	5.64	5.78	7.93	138.86	190.54	24.01
1	45.1	266.8	277.2	6540	30.6	5.92	6.15	9.06	145.01	213.73	23.6
1.5	42.4	264.5	273.7	6456	26.1	6.24	6.46	10.49	152.26	247.36	23.6
2	40.5	262.3	269.1	6407	24.2	6.48	6.64	11.12	158.20	264.75	23.8
3	35.7	260.5	264.5	6390	22.3	7.30	7.41	11.86	178.99	286.55	24.2
5	32.0	256.9	262.9	6209	20.8	8.03	8.22	12.64	194.03	298.51	23.6

Tablo 4.2 'de GO ile hazırlanan filmlerin gaz geçirgenlik ve ideal seçimlilik değerleri verilmiştir. Grafit oksit ile hazırlanan filmlerin gaz geçirgenlikleri, grafit ile hazırlanan filmlerin geçirgenlik değerlerinden daha düşük olduğu görülmektedir. Filmlerin azot ve metan için geçirgenlik değerleri (ağ %5 dolgu) sırasıyla % 42 ve %46 oranında azaldığı hesaplanmıştır. Yarı-aralanmış GO tabakalarının polimer içerisinde bariyer engeller oluşturması ve gaz difüzyon yolunu uzatması ile nanokompozit filmlerin gaz geçirgenlik değerlerini düşürdüğü görülmüştür. GO ile hazırlanan benzer bir bariyer film çalışmasında, grafit oksit-karboksillenmiş akrilonitril bütadien kauçuk nanokompozitlerinde azot geçirgenlik değerleri artan dolgu miktarına bağlı olarak azaldığı bildirilmiştir. Eş anlı polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan filmlerde, ağ. % 2 oranında GO kullanılması durumunda, azot geçirgenliğinin %55 azaldığı bildirilmiştir.

Ayrıca bu çalışmada GO ile polimer matrislerde bariyer etkisi bilinen ve nanokompozitlerde dolambaçlı yol oluşumunu sağlayan nano boyutlu kil ile (hacimce % 3,59 kil)hazırlanan filmlerin, azot geçirgenlik değerleri karşılaştırılmıştır.Aynı oranda grafit oksit ve kil kullanılan nanokompozit filmlerin azot geçirgenliği ölçülmüş, grafit oksit ile hazırlanan filmlerin gaz geçirgenlik değerlerinin daha düşük olduğugörülmüştür. Bunun sebebinin, grafit oksitte, yapılan oksidasyon işlemi sonucu tabakalar arasına oksijen taşıyan fonksiyonel grupların girmesiyle tabakalar arası açılmış ve kile göre daha iyi bariyer özellik kazandırılmış olduğu bildirilmiştir[68].

GO esaslı filmlerin ideal seçimlilik değerleri incelendiğinde bütün bileşimlerdeki filmlerin tüm gaz çiftleri için seçimlilik değerlerinin arttığı görülmektedir. Grafitte etkili olmayan  $O_2/N_2$  ve  $CO_2/N_2$  ayırma etkinliklerinin GO esaslı filmlerde, artan dolgu miktarına bağlı olarak yaklaşık %50 oranında arttığı görülmektedir. Ancak COC-GO filmlerinin bu değer ile bu gaz çiftleri için gaz ayırma membranı olarak performansı yeterli olmadığı söylenebilir. Literatürde  $O_2/N_2$  ve için yüksek seçimliliğe sahip karbon nanotüp esaslı çapraz bağlanmış polieter-blok-amid kullanılarak hazırlanmış membranların seçimlilik değerleri sırasıyla  $O_2/N_2$  gaz çifti için saf polimerde 5,1 iken %2 dolgu oranıyla 7,1'e yükselmiştir.  $CO_2/N_2$  gaz çifti için ise seçimlilik değeri saf polimerde 56,9 iken % 2 dolgu katılmasıyla 83,2 olarak hesaplanmıştır [89]. Grafit esaslı filmlerde olduğu gibi GO esaslı nanokompozit filmlerde de etkili  $H_2/N_2$ ve  $H_2/CH_4$  seçimliliği hesaplanmıştır.  $H_2/N_2$  seçimliliği 123,7'den 194'e ve  $H_2/CH_4$  seçimliliği 178,2'den 298,5'e artmıştır. Benzer şekilde Weng ve ark. tarafından yapılan karbon nanotüp/PBNPI membranlarda da  $H_2/CH_4$ gaz çifti için seçimlilik değerinin arttığını gözlemlemişlerdir [90].

**Tablo 4.3:** rGO esaslı nanokompozit filmlerin gaz geçirgenlik ve seçimlilik değerleri.

Dolgu rGO	P (cc.100 $\mu$ /m <sup>2</sup> .gün.bar)					Seçimlilik değerleri ( $\alpha$ )					
	ağ. %	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
-	55.6	291.6	281.1	6880	38.6	5.2	5.1	7.3	123.7	178.2	24.5
0.5	49.6	270	278.7	6604	34.8	5.44	5.62	8.01	133.15	189.77	23.7
1	43.1	266.5	274.4	6533	30.1	6.18	6.37	9.12	151.58	217.04	23.8
1.5	41.9	265.6	270.1	6403	25.9	6.34	6.45	10.43	152.82	247.22	23.7
2	39.2	262.5	265.1	6345	24.1	6.70	6.76	11.00	161.86	263.28	23.9
3	33.5	259.7	263.5	6252	21.7	7.75	7.87	12.14	186.63	288.11	23.7
5	30.5	255.2	261.3	6197	19.2	8.37	8.57	13.61	203.18	322.76	23.7

Tablo 4.3'terGO ile hazırlanan filmlerin gaz geçirgenlik değerleri ve iseadl seçimlilik değerleri verilmiştir. G ve GO ile hazırlanan filmlerle mukayese edildiğinde, tüm gazlar için gaz geçirgenlik değerlerinin daha düşük olduğu açıkça söylenebilir. rGO ile hazırlanan filmlerdeki bu azalma eğiliminin, tabakalarının COC içerisinde homojen dağılması ve polimer-dolgu ara yüzey etkileşimlerinin diğer iki dolgudan daha iyi olması ve boşluklar oluşmaması nedeniyle olduğu düşünülmektedir. rGO'nun en etkili bariyer etkisi, azot ve metan gazları için görülmektedir. Saf COC için 55,6 cc.100 $\mu$ /m<sup>2</sup>.day.barolarak ölçülen azot gazı geçirgenlik değeri % 5 dolgu ilavesi ile 30,5'e düşmüş, metan için geçirgenlik değerleri % 50 oranında azalarak 19,2cc.100 $\mu$ /m<sup>2</sup>.day.bar'a düşmüştür. Literatürde rGO ile hazırlanan polimer nanokompozit filmlerin gaz geçirgenlik değerleri ile mukayese edildiğinde benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Yan tarafından yayınlanan çalışmada doğal kauçuğa % 6 phr oranında ilave edilen rGO ile hazırlanan filmlerin O<sub>2</sub> geçirgenlik değerlerinin %40 azaldığı bildirilmiştir [91].

rGO esaslı filmlerin ideal seçimlilikleri ise aynı GO esaslı filmlerde olduğu gibi tüm gaz çiftleri için artmıştır. Ancak en belirgin seçimlilik değerlerinde artışın olduğu gaz çiftleri ve H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>'tür. Buna göre H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> seçimliliği saf polimer için 123,7 iken dolgu miktarı arttıkça ideal seçimlilik değerinin arttığı, %5 indirgenmiş grafit oksit dolgusu ile seçimlilik değerinin 203,1'e yükseldiği görülmektedir. Benzer şekilde H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>seçimliliği saf polimerde 178,2 iken, % 5 dolgu katılmasıyla 322,7'ye yükselmiştir.

**Tablo 4.4:** GO-ODA esaslı nanokompozit filmlerin gaz geçirgenlik ve seçimlilik değerleri.

Dolgu GO-ODA	P (cc.100µ/m <sup>2</sup> .gün.bar)					Seçimlilik değerleri ( $\alpha$ )					
	ağ. %	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
-	55.6	291.6	281.1	6880	38.6	5.2	5.1	7.3	123.7	178.2	24.5
0.5	40.1	266	276.2	6565	33.8	6.63	6.89	8.17	163.72	194.23	23.8
1	38.3	265.3	270.9	6529	28.1	6.93	7.07	9.64	170.47	232.35	24.1
1.5	34.6	262	266.5	6376	23.5	7.57	7.70	11.34	184.28	271.32	23.9
2	31.3	257.7	263.7	6272	20.3	8.23	8.42	12.99	200.38	308.97	23.8
3	28.7	253.2	255.3	6184	17.2	8.82	8.90	14.84	215.47	359.53	24.2
5	24.2	248.1	247.3	6086	15.1	10.25	10.22	16.38	251.49	403.05	24.6

GO-ODA ile hazırlanan filmlerin gaz geçirgenlik değerleri Tablo 4.4'te verilmiştir. Dolgu-polimer ara yüzey etkileşimlerini arttırmak amacıyla hazırlanan amin modifiye grafit oksitlerin tabakalarının tüm gazlar için etkili bariyer olduğu özelliklesidik CO<sub>2</sub> üzerinde GO-ODA'ların adsorplayıcı etkisi açıkça görülmektedir. CO<sub>2</sub>, GO-ODA yüzeyinde, amin molekülleri ile etkileşerek, amonyum karbamat oluşturur [92].



Saf polimere göre ağ. %5 oranında GO-ODA kullanılması durumunda, gaz geçirgenlikleri N<sub>2</sub> için % 56.5, O<sub>2</sub> için % 15, CO<sub>2</sub> için % 12, H<sub>2</sub> için % 11,5, CH<sub>4</sub> için % 61 oranında azaldığı hesaplanmıştır. Bu sonuçlara polimer-dolgu ara yüzey etkileşimlerinin iyi olması ve dolgunun polimer matris içinde homojen dağılmış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

GO-ODA esaslı filmlerde tüm gaz çiftleri için seçimlilik değerlerinin saf polimere göre oldukça arttığı görülmektedir. O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> için ideal seçimlilik değerlerinin sırasıyla %97, %100 ve % 124 arttığı belirlenmiştir. Diğer dolgularda da olduğu gibi GO-ODA esaslı nanokompozit filmlerde de en etkili seçimlilikler H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gaz çiftleri için hesaplanmıştır. H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> seçimliliği 123,7'den 251,4'e ve H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçimliliği 178,2'den 403'e artmıştır.

**Tablo 4.5:** GO-SA esaslı nanokompozit filmlerin gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri.

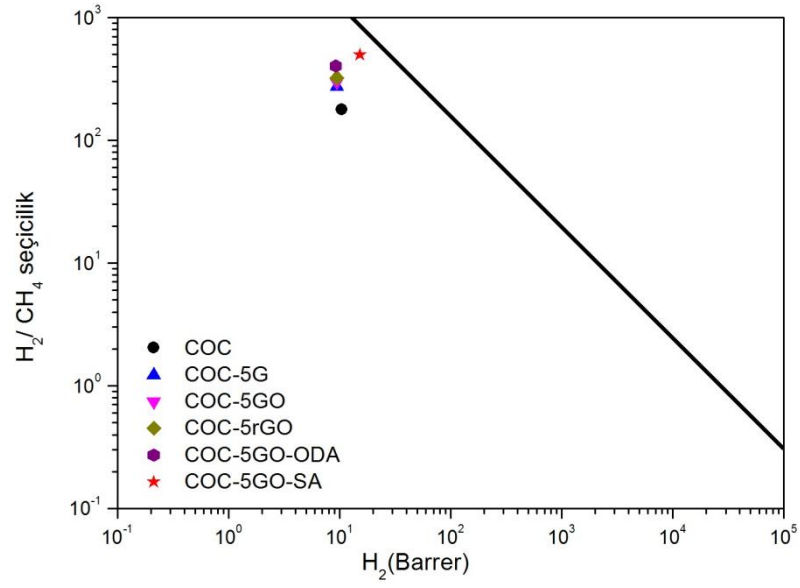
Dolgu GO- SA	P (cc.100 $\mu$ /m <sup>2</sup> .gün.bar)					Seçicilik değerleri ( $\alpha$ )					
	ağ. %	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
-	55.6	291.6	281.1	6880	38.6	5.2	5.1	7.3	123.7	178.2	24.5
0.5	48.7	270.3	278.7	11159	38.1	5.55	5.72	6.47	229.14	258.91	40.0
1	43.5	268.1	271.7	11038	37.7	6.16	6.25	7.21	253.75	292.79	40.6
1.5	39.6	264.3	269.4	10917	33.5	6.67	6.80	8.04	275.68	325.88	40.5
2	37.7	260.3	267.1	10802	30.4	6.90	7.08	8.79	286.53	355.33	40.4
3	34.1	257.1	259.3	10384	25.9	7.54	7.60	10.01	304.52	400.93	40.05
5	30.3	253.7	252.1	10010	20.1	8.37	8.32	12.54	330.36	498.01	39.7

GO-SA esaslı nanokompozit filmlerin gaz geçirgenlik değerleri Tablo 4.5'te verilmiştir. Şekil 4.18'de görüldüğü gibi dolgunun polimer içerisinde yarı aralanmış tabakalı yapıda dağılmış olması ve dolgu-polimer ara yüzey etkileşiminin zayıf olması ve yapışmanın az olması nedeniyle en küçük moleküler çapa sahip H<sub>2</sub> gazının bu boşluklardan geçtiği ve geçirgenlik değerinin saf polimer göre arttığı düşünülmektedir. Dolgu oranının artmasıyla GO-SA tabakalarının polimer içinde yığılması ile tüm gaz geçirgenlik değerlerinin düştüğü gözlenmiştir.

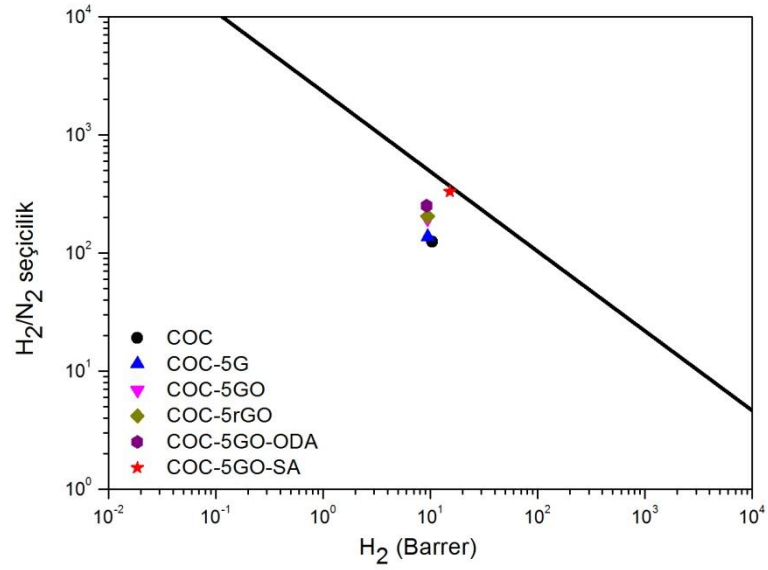
GO-SA esaslı filmlerde en yüksek seçicilikler H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gaz çiftleri için elde edilmiştir. H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> seçiciliği 123,7'den 330,3'e ve H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçiciliği 178,2'den 498'e artmıştır. Artan H<sub>2</sub> geçirgenliğine bağlı olarak H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçicilik değeri saf polimere göre %180 artarken, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> seçiciliği ise saf polimere göre %167 artmıştır.

Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21 'de %5 oranında G, GO, rGO, GO-ODA ve GO-SA içeren filmlerin sırasıyla H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> seçicilik değerleri için Robeson eğrileri çizilmiştir.

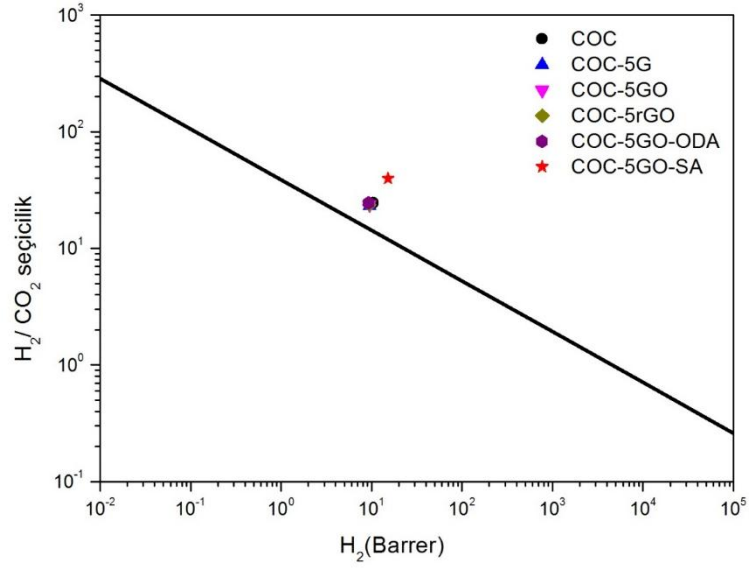




**Şekil 4.19:** % 5 oranında grafit ve türevlerini içeren filmlerin  $H_2/CH_4$  seçimlilikleri.



**Şekil 4.20:** % 5 oranında grafit ve türevlerini içeren filmlerin  $H_2/N_2$  seçimlilikleri.

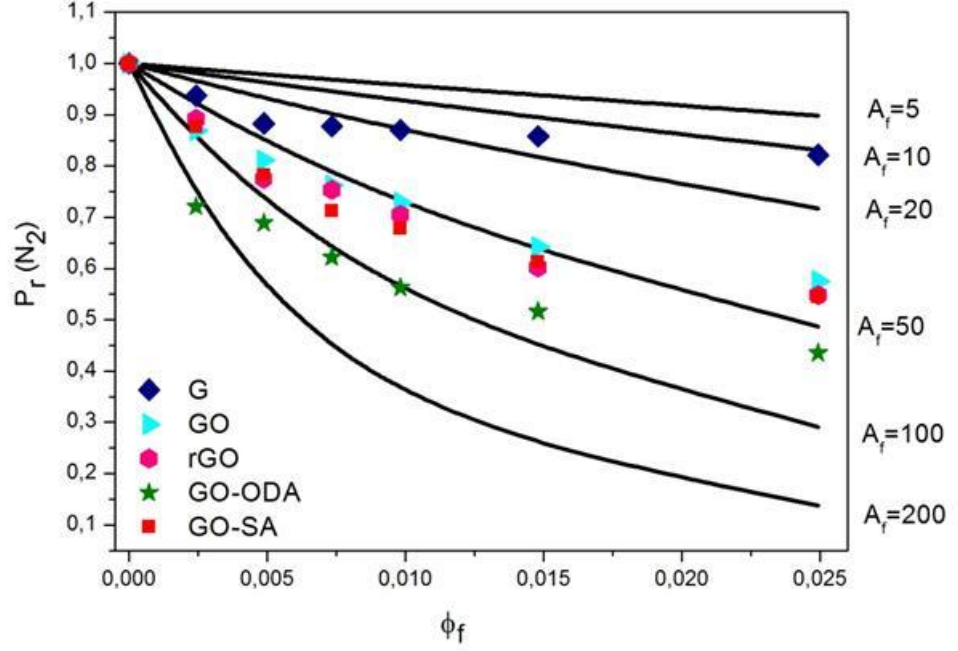


**Şekil 4.21 :** % 5 oranında grafit ve türevlerini içeren filmlerin H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> seçicilikleri.

Grafiklerde de görüldüğü üzere sırasıyla en yüksek seçiciliklerin elde edildiği % 5 oranındaki grafit ve türevlerinin kullanıldığı filmlerde, Robeson sınırına yakın seçicilik değerleri elde edilmektedir. Özellikle de % 5 oranında GO-SA içeren filmlerde H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçiciliği için Robeson üst sınırına çok yakın bir değer bulunmuştur, aynı filme ait H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> seçiciliğinde ise Robeson eğrisinin hemen üzerinde bir değer elde edilmiştir. Bunun nedeni GO-SA örneğinde, hazırlanan % 5 oranındaki nanokompozit membran yapısında dolgu-polimer ara yüzey etkileşiminin zayıf olması nedeniyle oluşan bu boşluklardan, en küçük moleküler çapa sahip H<sub>2</sub> gazının geçmesi ile H<sub>2</sub> gazı geçirgenlik değeri artmış, buna karşılık daha büyük moleküler çapa sahip CH<sub>4</sub> gazı geçirgenlik değeri düşmüştür. Böylece elde edilen seçicilik değeri diğer tüm örneklerden daha yüksek yani Robeson sınırına yakındır. H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> seçiciliği için ise Robeson sınırının üzerinde değerler bulunmuştur.

Şekil 4.22'de grafit ve türevleri ile hazırlanan örneklere ait Nielsen modelinin uygulanmasıyla elde edilen dağılım oranları ( $A_f$ ) verilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde N<sub>2</sub> relatif geçirgenliği için GO-ODA örneği ile hazırlanan filmlerin en yüksek dağılım oranı gösterdiği görülmektedir. Bunun sebebi, yapılan modifikasyonlarla GO-ODA tabakaları arası açılmış, polimer-dolgu arasındaki polarite benzerliği sayesinde tabakaların polimer matris içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür,

böylelikle homojen olarak dağılmış bu tabakalardan geçen gazın dolambaçlı yolun uzaması sebebiyle geçirgenlik değeri düşmüş ve iyi bir gaz bariyeri elde edilmiştir.



Şekil 4.22: Grafit ve türevleri ile hazırlanan örneklere ait Nielsen modeli ile hesaplanan dağılım oranları.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında öncelikle modifiye grafitler hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Grafit ve modifiye grafitler kullanılarak eriyik harmanlama yöntemi hazırlanan sikloolefin kopolimer esaslı kompozit membranların yapısal ve fiziksel özellikleri incelenmiştir.

XRD sonuçları incelendiğinde, oksidasyon işlemi sonucunda grafit oksit tabakaları arası grafitte göre açılmış ve özellikle oktadesil amin ile yüzey aşılama sonucu GO-ODA'nın tabakaları grafit oksite göre oldukça açıldığı belirlenmiştir.

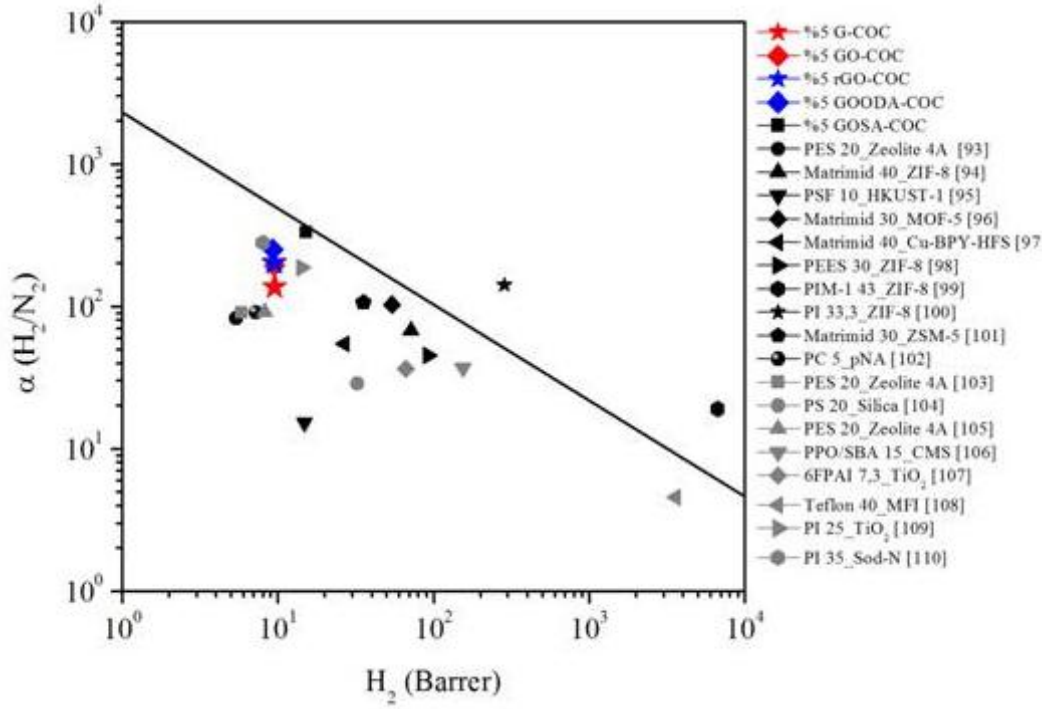
FTIR sonuçları incelendiğinde ise, grafitten, modifiye grafitlerin elde edildiği görülmüştür.

SEM sonuçlarında ise hazırlanan nanokompozit filmlerde grafit ve grafit oksit içeren örneklere ait görüntülerde polimer- dolgu arayüzey etkileşimini olmadığı ya da polarite farklılığı nedeniyle zayıf olduğu görülmüştür. GO-SA örneklerinin de dolgunun homojen dağılmadığı, yığılım halinde bulunduğu ve polimer dolgu ara yüzeylerinde boşluklar olduğu görüntülenmiştir. rGO ve GO-ODA örneklerinde ise homojen ve nano boyutta bir dağılım görülmektedir. Özellikle GO-ODA örneğinde artan hidrofobikliğe bağlı olarak polimer-dolgu ara yüzey etkileşimleri de artmıştır.

Grafit, grafit oksit, indirgenmiş grafit oksit ve amin modifiye grafit oksitlerinkullanıldığı tüm film bileşimlerinde, artan dolgu miktarına bağlı olarak tüm gaz geçirgenlikleri azalmaktadır. En yüksek bariyer etkinin en yüksek dolgu oranı(ağ. %5)ile sağlandığı görülmüştür. Stearik asit ile modifiye edilen grafit oksit ile hazırlanan film örneklerinde ise, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> gazların geçirgenlik değeri düşmüş ancak polimer-dolgu ara yüzeyinde oluşan boşluklar nedeniyle H<sub>2</sub> geçirgenlik değerlerinin arttığı görülmüştür.

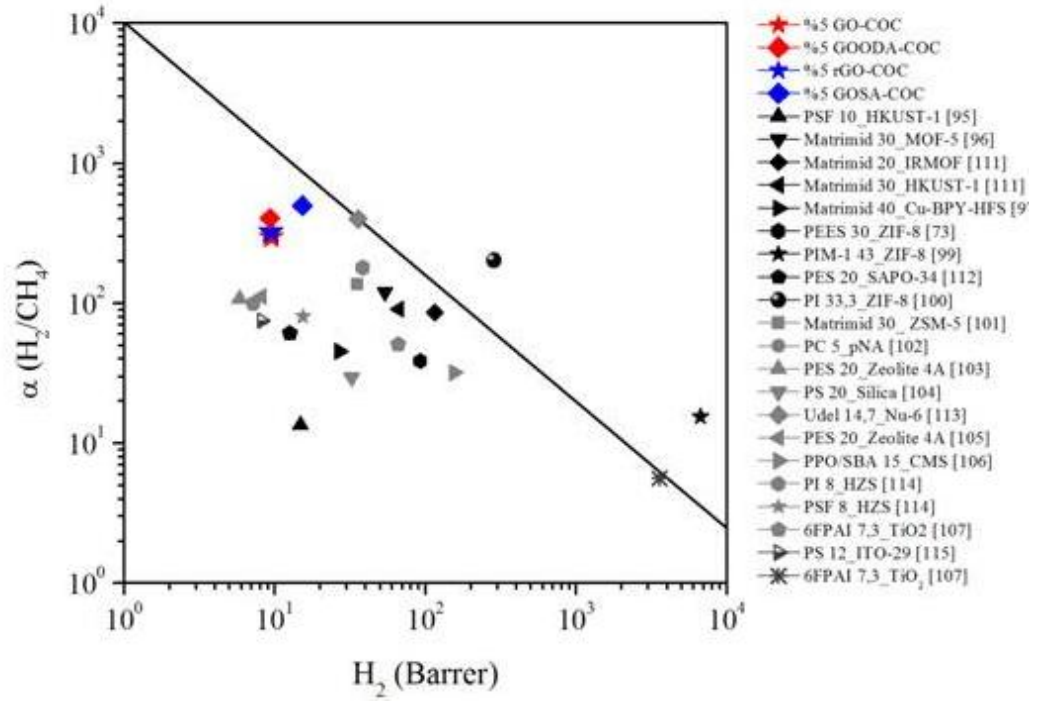
Hazırlanan tüm filmlerde azalan gaz geçirgenlik değerlerine bağlı olarak H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçiciliklerinin saf polimere arttığı hesaplanmıştır. O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>,

CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> seçiciliklerinde ise etkili bir iyileşme görülmemiştir. Şekil 5.1'de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gaz çifti için seçici-geçirgenlik değerleri verilmiş ve literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılarak, Robeson eğrisine göre konumları belirtilmiştir. Ayırma etkinliği bilinen, farklı yapılardaki dolgular ile hazırlanan membranlardan daha yüksek etkinliğe sahip oldukları görülmektedir.

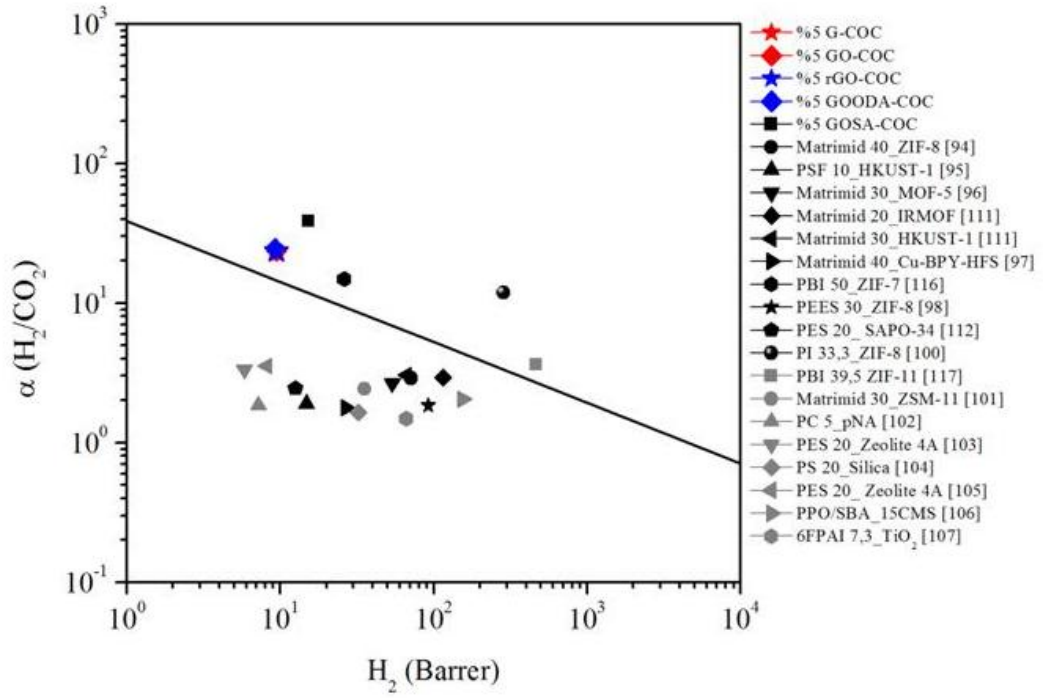


**Şekil 5.1:** (Ağ.%5) grafit esaslı dolgu içeren kompozit yapıları için seçici-geçirgenlik değerlerinin literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılması ve Robeson eğrisine göre konumları.

Şekil 5.2 ve Şekil 5.3'te H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> gaz çiftleri için seçici-geçirgenlik değerleri verilmiş ve literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılarak, Robeson eğrisine göre konumları belirtilmiştir.



**Şekil 5.2:** (Ağ.%5) grafit esaslı dolgu içeren kompozit yapıları membranların  $H_2/CH_4$  için seçici-geçirgenlik değerlerinin literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılması ve Robeson eğrisine göre konumları.



**Şekil 5.3:** (Ağ.%5) grafit esaslı dolgu içeren kompozit yapıları membranların  $H_2/CO_2$  için seçici-geçirgenlik değerlerinin literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılması ve Robeson eğrisine göre konumları.

Benzer şekilde ayırma etkinliği bilinen, farklı yapılarıdaki (metal organik kafes yapıları, karbon moleküler elekler, zeolit vb.) dolgular ile hazırlanan membranlardan daha yüksek etkinliğe sahip oldukları görülmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1]. Pierson, H.O.,1993, *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes Properties, processing and applications*, Noyes Publications, New Jersey.
- [2].Llobet, E., 2013, Gas sensors using carbon nanomaterials: A review, *Sensors and actuators B: Chemical*, 179, 32-45.
- [3]. Sengupta, R.,Bhattacharya, M., Bandyopedhyay, S. and Bhowmick, A.K., 2011, A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites, *Progress in polymer science*, 36 (5), 638-670.
- [4]. Chung, D.D.L.,2002, Graphite Review, *Journal of material science*, 37, 1475-1489.
- [5].Terrones, M.,Botello-Mendez, A.R., Campos-Delgado, J., Lopez-Urias, F., Vega-Cantu, Y.I., Rodriguez-Macias, F.J., Elias, A.L., Munoz-Sandoval, E., Cano-Marquez, A.G., Charlier, J. and Terrones, H., 2010, Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications, *Nano today*, 5, 351-372.
- [6]. Sun, H.,Yang, Y. and Huang, Q., 2011, Preparation and structural variation of graphite oxide and graphene oxide, *Taylor & Francis group*, 128 (1), 163-170.
- [7]. Pei, S. and Cheng, H., 2012, The reduction of graphene oxide, *Carbon*, 50 (9), 3210-3228.
- [8]. Chen, D.,Feng, H. and Li, J., 2012, Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications, *Chemical reviews, ACS publications*, 112 (11), 6027-6053.
- [9]. Gao, W., 2013,*Handbook of nanomaterials*, Springer, London, New York, ISBN: 978-3-642-20594-8.
- [10]. Stankovich, S.,Dikin, D.A., Dommett, G.H.B., Kohlhaas, K.M., Zimney, E.J., Stach, E.A., Piner, R.D., Nguyen, S.T. and Ruoff, R.S., 2006,Graphene-based compositematerials, *Nature*, 442,282-286.
- [11]. Becerril, H.A.,Mao, J., Liu, Z., Stoltenberg, R.M., Bao, Z. and Chen, Y.,2008,Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors, *ACS nano*, 2 (3), 463-470.



- [12]. Choi, K.S., Park, Y., Kwon, K., Kim, J., Kim, C.K., Kim, S.Y., Hong, K. and Lee, J., 2011, Reduced graphite oxide-indium tin oxide hybrid materials for use as a transparent electrode, *Journal of the electrochemical society*, 158(8), J231-J235.
- [13]. Gilje, S., Han, S., Wang, M., Wang, K.L. and Kaner, R.B., 2007, A chemical route to graphene for device applications, *Nano letters*, 7(11), 3394-3398.
- [14]. Han, T.H., Huang, Y., Tan, A.T.L., Dravid, V.P. and Huang, J., 2011, Steam etched porous graphene oxide network for chemical sensing, *Journal of the american chemical society*, 133(39), 15264-15267.
- [15]. Wang, K., Ruan, J., Song, H., Zhang, J.L., Wo, Y., Guo, S.W. and Cui, D.X., 2011, Biocompatibility of graphene oxide, *Nanoscale research letters*, 6, 8.
- [16]. Chen, W., Yan, L. and Bangal, P.R., 2010, Chemical reduction of graphene oxide to graphene by sulfur-containing compounds, *The journal of physical chemistry C*, 114 (47), 19885-19890.
- [17]. Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F.M., Sun, Z., De, S., McGovern, I.T., Holland, B., Byrne, M., Gun'Ko, Y.K., Boland, J.J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A.C. and Coleman, J.N., 2008, High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite, *Nature nanotechnology*, 3, 563-568.
- [18]. Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S.K., Colombo, L. and Ruoff, R.S., 2009, Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils, *Science*, 324(5932), 1312-1314.
- [19]. Wang, Y.B., Kurunthu, D., Scott, G.W. and Bardeen, C.J., 2010, Fluorescence quenching in conjugated polymers blended with reduced graphitic oxide, *Journal of physical chemistry C*, 114(9), 4153-4159.
- [20]. Lu, X., Dou, H., Gao, B., Yuan, C., Yang, S., Hao, L., Shen, L. and Zhang, X., 2011, A flexible graphene/multiwalled carbon nanotube film as a high performance electrode material for supercapacitors, *Electrochimica acta*, 56(14), 5115-5121.
- [21]. Kim, B.J., Kang, M.S., Pham, V.H., Cuong, T.V., Kim, E.J., Chung, J.S., Hur, S.H. and Cho, J.H., 2011, Low-voltage solution-processed graphene transistors based on chemically and solvothermally reduced graphene oxide, *Journal of materials chemistry*, 21(34), 13068-13073.
- [22]. Hsiao, M., Liao, S., Yen, M., Liu, P., Pu, N., Wang, C. and Ma, C.M., 2010, Preparation of covalently functionalized graphene using residual oxygen-containing functional groups, *ACS applied materials & interfaces*, 2 (11), 3092-3099.
- [23]. Kang, H., Zuo, K., Wang, Z., Zhang, L., Liu, L. and Guo, B., 2014, Using a green method to develop graphene oxide/elastomers nanocomposites with combination

of high barrier and mechanical performance, *Composites science and technology*, 92, 1-8.

- [24]. Xu, M., Fujita, D., Sagisaka, K., Watanabe, E. and Hanagata, N., 2011, Production of extended single-layer graphene, *ACS nano*, 5 (2), 1522- 1528.
- [25]. Park, S., Lee, K., Bozoklu, G., Cai, W., Nguyen, S.T. and Ruoff, R.S., 2008, Graphene oxide papers modified by divalent ions-enhancing mechanical properties via chemical cross-linking, *ACS nano*, 2 (3), 572- 578.
- [26]. Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V. and Firsov, A.A., 2004, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 306 (5696), 666-669.
- [27]. Hummers, W.S. and Offeman, R.E., 1958, Preparation of graphitic oxide, *Journal of the american chemical society*, 80 (6), 1339-1339.
- [28]. Obraztsov, A.N., Obraztsova, E.A., Tyurnina, A.V. and Zolotukhin, A.A., 2007, Chemical vapor deposition of thin graphite films of nanometer thickness, *Carbon*, 45 (10), 2017-2021.
- [29]. Luo, F., Liu, N., Wu, H., Liu, Y., Zhang, C. and Chen, J., 2008, One-step ionic liquid-assisted electrochemical synthesis of ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphite, *Advanced functional materials*, 18 (10), 1518-1525.
- [30]. Robeson, L.M., 1991, Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, *Journal of membrane science*, 62 (2), 165-185.
- [31]. Singh, R., 1998, Industrial membrane separation processes, *Chemtech*, 28 (4), 33-44.
- [32]. Mulder, M., 1997, *Basic principle of membrane technology*, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands.
- [33]. Pandey, P. and Chauhan, R.S., 2001, Membranes for gas separation, *Progress in polymer science*, 26, 853-893.
- [34]. Kim, S., 2007, *High permeability / High diffusivity mixed matrix membranes for gas separations*, Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia.
- [35]. Baker, R.W., 2004, *Membrane technology and applications*, Second Edition, John Wiley & Sons Ltd., England.
- [36]. Cardew, P.T. and Le, M.S., 1998, *Membrane processes: A technology guide*, Athenacum Press Ltd., England.
- [37]. Maier, G., 1998, Gas separation with polymer membranes, *Angewandte chemie internationale edition*, 37, 2960-2974.

- [38]. Staudt-Bickel, C. and Koros, W.J., 1999, Improvement of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation characteristics of polyimides by chemical crosslinking, *Journal of membrane science*, 155, 145–154.
- [39]. Patel, N.P., Miller, A.C. and Spontak, R.J., 2004, Highly CO<sub>2</sub>-permeable and selective membrane derived from crosslinked poly(ethylene glycol) and its nanocomposites, *Advanced functional materials*, 14, 699–707.
- [40]. George, S.C. and Thomas, S., 2001, Transport phenomena through polymeric systems, *Progress in polymer science*, 26, 985–1017.
- [41]. Freeman, B.D. and Pinnau, I., 1999, Polymeric materials for gas separations, *ACS symposium series*, 733, 1–27.
- [42]. Morooka, S. and Kusakabe, K., 1999, Microporous inorganic membranes for gas separation, *MRS bulletin*, 24, 25–29.
- [43]. Tsapatis, M. and Gavalas, G.R., 1999, Synthesis of porous inorganic membranes, *MRS bulletin*, 24, 30–35.
- [44]. Zimmerman, C.M., Singh, A. and Koros, W.J., 1997, Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations, *Journal of membrane science*, 137, 145–154.
- [45]. Ai, X. and Hu, X., 2003, Study on organic–inorganic hybrid membranes, *Huaxue jinzhan*, 16, 654–659.
- [46]. Feuters, A.B. and Centeno, T.A., 1999, Preparation of supported carbon molecular membranes, *Carbon*, 37, 679–84.
- [47]. Kim, Y.K., Lee, J.M., Park, H.B. and Lee, Y.M., 2004, The gas separation properties of carbon molecular sieve membranes derived from polyimides having carboxylic acid groups, *Journal of membrane science*, 235, 139–46.
- [48]. Chung, T., Jiang, L.Y., Li, Y. and Kulprathipanja, S., 2007, Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation, *Progress in polymer science*, 32, 483–507.
- [49]. Nagai, K., Higuchi, A. and Nakagawa, T., 1995, Gas permeability and stability of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne-co-1-phenyl-1-propyne) membranes, *Journal of polymer science part B: Polymer physics*, 33, 289–298.
- [50]. Li, Y., Wang, X., Ding, M. and Xu, J., 1996, Effects of molecular structure on the permeability and permselectivity of aromatic polyimides, *Journal of applied polymer science*, 61, 741–748.
- [51]. Senthilkumar, U. and Reddy, B.S.R., 2007, Polysiloxanes with pendent bulky groups having amino-hydroxy functionality: structure–permeability correlation, *Journal of membrane science*, 292, 72.

- [52]. Wang, L., Cao, Y., Zhou, M., Ding, X., Liu, Q. and Yuan, Q., 2008, The gas permeation properties of 6FDA-2,4,6-trimethyl-1,3-phenylenediamine (TMPDA)/1,3-phenylenediamine (mPDA) copolyimides, *Polymer bulletin*, 60, 137.
- [53]. Hachisuka, H., Ohara, T., Ikeda, K. and Matsumoto, K., 1995, Gas permeation property of polyaniline films, *Journal of applied polymer science*, 56, 1479.
- [54]. Berry, V., 2013, Impermeability of graphene and its applications, *Carbon*, 62, 1-10.
- [55]. Compton, O.C., Kim, S., Pierre, C., Torkelson, J.M. and Nguyen, S.T., 2010, Crumpled graphene nanosheets as highly effective barrier property enhancers, *Advanced materials*, 22, 4759-4763.
- [56]. Chen, J., Fu, Y., An, Q., Lo, S., Zhong, Y., Hu, C., Lee, K. and Lai, J., 2014, Enhancing polymer/graphene oxide gas barrier film properties by introducing new crystals, *Carbon*, 75, 443-451.
- [57]. Kim, H.M., Lee, J.K. and Lee, H.S., 2011, Transparent and high gas barrier films based on poly(vinyl alcohol)/ graphene oxide composites, *Thin solid films*, 519, 7766-7771.
- [58]. Huang, H., Ren, P., Chen, J., Zhang, W., Ji, X. and Li, Z., 2012, High Barrier graphene oxide nanosheet/ poly(vinyl alcohol) nanocomposite films, *Journal of membrane science*, 409-410, 156-163.
- [59]. Pinto, A.M., Cabral, J., Tanaka, D.A.P., Mendes, A.M. and Magalhaes, F.D., 2013, Effect of incorporation of graphene oxide and graphene nanoplatelets on mechanical and gas permeability properties of poly (lactic acid) films, *Wiley library, society of chemical industry*, 62, 33-40.
- [60]. Huang, H., Ren, P., Xu, J., Xu, L., Zhong, G., Hsiao, B. and Li, Z., 2014, Improved barrier properties of poly (lactic acid) with randomly dispersed graphene oxide nanosheets, *Journal of membrane science*, 464, 110-118.
- [61]. Gavgani, J.N., Adelnia, H. and Gudarzi, M.M., 2014, Intumescent flame retardant polyurethane/reduced graphene oxide composites with improved mechanical, thermal, and barrier properties, *Journal of material science*, 49, 243-254.
- [62]. Xing, W., Tang, M., Wu, J., Huang, G., Li, H., Lei, Z., Fu, X. and Li, H., 2014, Multifunctional properties of graphene/rubber nanocomposites fabricated by a modified latex compounding method, *Composites science and technology*, 99, 67-74.
- [63]. Ren, P., Wang, H., Huang, H., Yan, D. and Li, Z., 2014, Characterization and performance of dodecyl amine functionalized graphene oxide and dodecyl amine

- functionalized graphene/ high-density polyethylene nanocomposites: A comparative study, *Journal of applied polymer science*, 131, 39803.
- [64]. Song,P., Yu,Y., Zhang,T., Fu,S., Fang,Z. and Wu,Q., 2012, Permeability, viscoelasticity, and flammability performances and their relationship to polymer nanocomposites, *Industrial & engineering chemistry research*, 51, 7255- 7263.
- [65]. Ji,W., Chang,K., Lai,M., Li,C., Hsu,S., Chuang,T., Yeh,J. and Liu,W., 2014, Preparation and comparison of the physical properties of PMMA/thermally reduced graphene oxides composites with different carboxylic group content of thermally reduced graphene oxides, *Composites: Part A*, 65, 108-114.
- [66]. Checchetto,R., Miotello,A., Nicolais,L. and Carotenuto,G., 2014, Gas transport through nanocomposite membrane composed by polyethylene with dispersed graphite nanoplatelets, *Journal of membrane science*, 463, 196- 204.
- [67]. Kim,H., Miura,Y. and Macosko,C.W., 2010, Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity, *Chemistry of materials*, 22, 3441- 3450.
- [68]. Kang, H., Zuo,K., Wang,Z., Zhang,L., Liu,L. and Guo,B., 2014, Using a green method to develop graphene oxide/elastomers nanocomposites with combination of higher barrier and mechanical performance, *Composites science and technology*, 92, 1-8.
- [69]. Seydewitz,V., Krumova,M., Michler,G.H., Park,J.Y. and Kim,S.C.,2005, Morphology and micromechanical behaviour of ethylene cycloolefin copolymers, *Elsevier,Oxford, ROYAUME-UNI*, 46, 5608-5614.
- [70].Kaşgöz, A., 2012,*Karbon dolgulu sikloolefin kopolimer (COC) kompozitlerinin reolojik davranışlarının incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- [71]. Akın,D.,2013, *Karbon dolgulu siklo-olefin kopolimer (COC) kompozitlerin elektriksel ve mekanik özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- [72]. TopasAdvanced Polymers, 2006, *Cyclic Olefin Copolymers (COC) Packaging Brochure*.
- [73]. Bai,S., Shen,X., Zhong,X., Liu,Y., Zhu,G., Xu,X. and Chen,K., 2012, One-pot solvothermal preparation of magnetic reduced graphene oxide-ferrite hybrids for organic dye removal, *Carbon*, 50, 2337-2346.
- [74]. Lin,Z., Liu,Y. and Wong,C., 2010, Facile fabrication of superhydrophobic octadecylamine-functionalized graphite oxide film, *Langmuir article, american chemical society*, 26, 16110- 16114.
- [75].Chua, C.K. and Pumera,M.,2013, Reduction of graphene oxide with substituted borohydrides, *Journal of materials chemistry A*, 1, 1892-1898.

- [76]. Li, B., Liu, T., Hu, L., Wang, Y. and Nie, S., 2013, Facile preparation and adjustable thermal property of stearic acid- graphene oxide composite as shape-stabilized phase change material, *Chemical engineering journal*, 215-216, 819-826.
- [77]. Yang, J., Bai, L., Feng, G., Yang, X., Lv, M., Zhang, C., Hu, H. and Wang, X., 2013, Thermal reduced graphene based poly(ethylene vinyl alcohol) nanocomposites: Enhanced mechanical properties, gas barrier, water resistance, and thermal stability, *Industrial & engineering chemistry research*, 52, 16745-16754.
- [78]. Shin, H., Kim, K.K., Benayad, A., Yoon, S., Park, H. K., Jung, I., Jin, M.H., Jeong, H., Kim, J.M., Choi, J. and Lee, Y.H., 2009, Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance, *Advanced functional materials*, 19, 1987-1992.
- [79]. Pang, H., Piao, Y., Cui, C. and Bao, Y., 2013, Preparation and performance of segregated polymer composites with hybrid fillers of octadecylamine functionalized graphene and carbon nanotubes, *Journal of polymer research*, 20, 304.
- [80]. Kuila, T., Khanra, P., Mishra, A.K., Kim, N.H. and Lee, J.H., 2012, Functionalized-graphene/ethylene vinyl acetate co-polymer composites for improved mechanical and thermal properties, *Polymer testing*, 31, 282-289.
- [81]. Li, B., Liu, T., Hu, L., Wang, Y. and Nie, S., 2013, Facile preparation and adjustable thermal property of stearic acid-graphene oxide composite as shape-stabilized phase change material, *Chemical engineering journal*, 215-216, 819-826.
- [82]. Lin, Z., Liu, Y. and Wong, C., 2010, Facile fabrication of superhydrophobic octadecylamine-functionalized graphite oxide film, *Langmuir article*, 26, 16110-16114.
- [83]. Han, S.J., Lee, H., Jeong, H.M., Kim, B.K., Raghu, A.V. and Reddy, K.R., 2014, Graphene modified lipophilically by stearic acid and its composite with low density polyethylene, *Journal of macromolecular science, part B: Physics*, 53, 1193-1204.
- [84]. Yuan, Y. and Lee, T.R., 2013, *Contact angle and wetting properties*, Surface science techniques, In: Bracco, Gianangelo, Holst, Bodil (Eds.), Chapter 1, Springer, Berlin Heidelberg, ISBN: 978-3-642-34243-1, 3-34.
- [85]. Morcos, I., 1970, On contact angle and dispersion energy of the cleavage graphite/water system, *Journal of colloid and interface science*, 34 (3), 469-471.
- [86]. Li, W., Tang, X., Zhang, H., Jiang, Z., Yu, Z., Du, X. and Mai, Y., 2011, Simultaneous surface functionalization and reduction of graphene oxide with

octadecylamine for electrically conductive polystyrene composites, *Carbon*, 49, 4724-4730.

- [87]. Cheng, H.K.F., Sahoo, N.G., Tan, Y.P., Pan, Y., Bao, H., Li, L., Chan, S.H. and Zhao, J., 2012, Poly(vinyl alcohol) nanocomposites filled with poly(vinyl alcohol)-grafted graphene oxide, *ACS applied materials & interfaces*, 4, 2387-2394.
- [88]. Checchetto, R., Miotello, A., Nicolais, L. and Carotenuto, G., 2014, Gas transport through nanocomposite membrane composed by polyethylene with dispersed graphite nanoplatelets, *Journal of membrane science*, 463, 196-204.
- [89]. Murali, R.S., Sridhar, S., Sankarshana, T. and Ravikumar Y.V.L., 2010, Gas permeation behavior of Pebax-1657 nanocomposite membrane incorporated with multiwalled carbon nanotubes, *Industrial & engineering chemistry research*, 49, 6530-6538.
- [90]. Weng, T., Tseng, H. and Wey, M., 2009, Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotube/PBNPI nanocomposite membrane for H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation, *International journal of hydrogen energy*, 34, 8707-8715.
- [91]. Yan, N., Buonocore, G., Lavorgna, M., Kaciulis, S., Balijepalli, S.K., Zhan, Y., Xia, H. and Ambrosio, L., 2014, The role of reduced graphene oxide on chemical, mechanical and barrier properties of natural rubber composites, *Composites science and technology*, 102, 74-81.
- [92]. Dibenedetto, A., Aresta, M. and Narracci, M., 2002, Carbon dioxide capture by amines: Increasing the efficiency by amine structure modification, *Fuel chemistry division preprints*, 47 (1), 53.
- [93]. Li, Y., Guan, H.M., Chung, T.S. and Kulprathipanja, S., 2006, Effects of novel silane modification of zeolite surface on polymer chain rigidification and partial pore blockage in polyethersulfone (PES)-zeolite A mixed matrix membranes, *Journal of membrane science*, 275 (1-2), 17-28.
- [94]. Ordonez, M.J.C., Balkus, K.J., Ferraris, J.P. and Musselman, I.H., 2010, Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid mixed-matrix membranes, *Journal of membrane science*, 361 (1-2), 28-37.
- [95]. Car, A., Stropnik, C. and Peinemann, K.V., 2006, Hybrid membrane material with different metal-organic framework (MOFs) for gas separation, *Desalination*, 200 (1), 424-426.
- [96]. Perez, E.V., Balkus, Jr. K.J., Ferraris, J.P. and Musselman, I.H., 2009, Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations, *Journal of membrane science*, 328, 165-173.

- [97]. Zhang, Y.F., Musseman, I.H., Ferraris, J.P. and Balkus, K.J., 2008, Gas permeability properties of Matrimid<sup>®</sup> membranes containing the metal-organic framework Cu-BPY-HFS, *Journal of membrane science*, 313 (1-2), 170-181.
- [98]. Yang T., Xiao Y. and Chung, T.S, 2011, Poly-/metal-benzimidazole nano-composite membranes for hydrogen purification, *Energy and environmental science*, 4, 4171-4180.
- [99]. Nik, O.G., Chen, X.Y. and Kaliaguine, S., 2012, Functionalized metal organic framework- polyimide mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation, *Journal of membrane science*, 412-413, 48-61.
- [100]. Wijenayake, S.N., Panapitiya, N.P., Versteeg, S.H., Nguyen, C.N., Goel, S., Balkus, K.J., Musselman, I.H. and Ferraris, J.P., 2013, Surface cross-linking of ZIF-8/ polyimide mixed matrix membranes (MMMs) for gas separation, *American institute of chemical engineers*, 52 (21), 6991-7001.
- [101]. Zhang, Y., Balkus, K.J., Musselman, I.H. and Ferraris, J.P., 2008, Mixed-matrix membranes composed of Matrimid and mesoporous ZSM-5 nanoparticles, *Journal of membrane science*, 325 (1), 28-39.
- [102]. Sen, D., Kalıpcılar H. and Yilmaz, Y., 2007, Development of polycarbonate based zeolite 4A filled mixed matrix gas separation membranes, *Journal of membrane science*, 303 (1), 194-203.
- [103]. Li, Y., Krantz, W.B. and Chung, T.S., 2007, A novel primer to prevent nanoparticle agglomeration in mixed matrix membranes, *American Institute of Chemical Engineers*, 53 (9), 2470-2475.
- [104]. Ahn, J., Chung, W.J., Pinnau, I. and Guiver, M.D., 2008, Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation, *Journal of membrane science*, 314 (1), 123-133.
- [105]. Huang, Z., Li, Y., Wen, R., Teoh, M.M. and Kulprathipanja, S., 2005, Enhanced gas separation properties by using nanostructured PES-zeolite 4A mixed matrix membranes, *Journal of applied polymer science*, 101 (6), 3800-3805.
- [106]. Wenga, T.H., Tseng, H.H. and Wey M.Y., 2010, Fabrication and characterization of poly(phenylene oxide)/SBA-15/carbon molecule sieve multilayer mixed matrix membrane for gas separation, *International journal of hydrogen energy*, 35 (13), 6971-6983.
- [107]. Hu, Q., Marand, E., Dhingra S., Fritsch, D., Wen, J. and Wilkes G., 1997, Poly(amide-imide)/TiO<sub>2</sub> nano-composite gas separation membranes: Fabrication and characterization, *Journal of membrane science*, 135 (1), 65-79.



- [108]. Golemme, G., Bruno, A., Manes, R. and Muoio, A., 2006, Preparation and properties of superglassy polymers-zeolite mixed matrix membranes, *Desalination*, 200 (1), 440-442.
- [109]. Kong, Y., Du, H., Yang, J., Shi, D., Wang, Y., Zhang, Y. and Xin, W., 2002, Study on polyimide/TiO<sub>2</sub> nanocomposite membranes for gas separation, *Desalination*, 146 (1), 49-55.
- [110]. Li, D., Zhu, H.Y., Ratinac, K.R., Ringer, S.P. and Wang, H., 2009, Synthesis and characterization of sodalite-polyimide nanocomposite membranes, *Microporous and mesoporous materials*, 126 (1), 14-19.
- [111]. McCulloch, C.L.B., 2006, Metal organic framework-polymer mixed matrix membranes, United States Patent, UOP LLC, US.
- [112]. Karatay, E., Kalıpcılar, H. and Yılmaz, L., 2010, Preparation and performance assessment of binary and ternary PES-SAPO 34-HMA based gas separation membranes, *Journal of membrane science*, 364 (1), 75-81.
- [113]. Gorgojo, P., Uriel, S., Tellez, C. and Coronas, J., 2008, Development of mixed matrix membranes based on zeolite Nu-6(2) for gas separation, *Microporous and mesoporous materials*, 115 (1), 85-92.
- [114]. Zornoza, B., Esekile, O., Koros, W.J., Telleza, C. and Coronas, J., 2011, Hollow silicalite-1 sphere-polymer mixed matrix membranes for gas separation, *Separation and purification technology*, 77 (1), 137-145.
- [115]. Coterillo, C.C., Soto, J., Jimare, M.T., Valencia, S., Corma, A., Tellez, C. and Coronas, J., 2012, Preparation and characterization of ITQ-29/polysulfone mixed-matrix membranes for gas separation: Effect of zeolite composition and crystal size, *Chemical engineering science*, 73, 116-122.
- [116]. Yang, T., Xiao, Y. and Chung, T.S, 2011, Poly-/metal-benzimidazole nanocomposite membranes for hydrogen purification, *Energy and environmental science*, 4 (10), 4171-4180.
- [117]. Li, L., Yao, J., Wang, X., Cheng, Y.B. and Wang, H., 2014, ZIF-11/polybenzimidazole composite membrane with improved hydrogen separation performance, *Journal of applied polymer science*, 131 (22), 41056-41062.

## ÖZGEÇMİŞ



### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Merve DOĞU
Uyruğu	T.C.
Doğum tarihi, Yeri	1989, Fatih/İstanbul
Telefon	0535 8106637
E-mail	mdogu89@hotmail.com
Web adres	-

### Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı/ Kimyasal Teknolojiler Programı	2015
Lisans	İ.Ü. Mühendislik Fakültesi/ Kimya Mühendisliği Bölümü	2012
Lise	Şehremini Lisesi (Yabancı Dil Ağırlıklı)	2007

### Makaleler / Bildiriler

Doğu M., Ercan N., Durmuş A., Kaşgöz A., "Modifiye Grafenlerin Hazırlanması Ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi", 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-11), ESKİŞEHİR, TÜRKİYE, 2-5 Eylül 2014, ss.274-275