



**T.C.**  
**KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



**GRAFEN OKSİT NANOTABAKALARIN  
PLAZMA YÜZEY MODİFİKASYONLARI VE  
YAĞ-SU AYRIMI İÇİN ULTRAFİLTRASYON  
MEMBRAN ÜRETİMİNDE KULLANILMASI**

**Furkan TURGUT**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Aralık-2019**  
**KONYA**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Furkan TURGUT tarafından hazırlanan "Grafen Oksit Nanotabağaların Plazma Yüzey Modifikasyonları ve Yağ-Su Ayrımı İçin Ultrafiltrasyon Membran Üretiminde Kullanılması" adlı tez çalışması 23/12/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

**Başkan**  
Prof. Dr. Mustafa KARAMAN

**Danışman**  
Prof. Dr. Mustafa KARAMAN

**Üye**  
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

**Üye**  
Prof. Dr. Mahmut KUŞ

### İmza

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN  
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi Bilimler Araştırmalar Projeleri (BAP) Kordinatörlüğü tarafından 191016027 nolu proje ile desteklenmiştir.

## TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.



İmza

Furkan TURGUT

Tarih: 23/12/2019

# ÖZET

## YÜKSEK LİSANS TEZİ

### GRAFEN OKSİT NANOTABAKALARIN PLAZMA YÜZEY MODİFİKASYONLARI VE YAĞ-SU AYIRIMI İÇİN ULTRAFİLTASYON MEMBRAN ÜRETİMİNDE KULLANILMASI

**Furkan TURGUT**

**Konya Teknik Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Mustafa KARAMAN**

**2019, 62 Sayfa**

**Jüri**

**Prof. Dr. Mustafa KARAMAN  
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ  
Prof. Dr. Mamut KUŞ**

Bu tez çalışmasında fonksiyonel polimerik ince filmler grafen oksit (GO) nano tabakalar üzerine çevre dostu bir teknik olan plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi (PECVD) ile kaplanmıştır. Yüzeyi ince polimerik film kaplı GO nano tabakalar yağ-su ayırımı için kullanılacak gelişmiş yüzey özelliklerine sahip ultrafiltrasyon (UF) membran üretimi için kullanılmıştır. Fonksiyonel polimer kaplamalar olarak hidrofobik özellikte poli(hekzaflorobütil akrilat) (PHFBA) ve hidrofilik özellikte poli(dietilaminoetil metakrilat) (PDEAEMA) çalışılmıştır. Kaplanan filmlerin kimyasal yapıları FTIR ve XPS analizleri ile açığa çıkarılmıştır. Fonksiyonel ince filmler ile kaplanmış GO katkılı ultrafiltrasyon membranlarının yağ-su ayırımı performansını açığa çıkarmak için su akış hızı ve yağ tutma testleri yapılmıştır. Hidrofilik PDEAEMA-GO nano tabakaları ile katkılanmış membranlarda, hidrofobik PHFBA-GO nano tabakalar ile katkılanmış olan membranlara göre yağ-su ayırımı, kirlilik önleyici direnç ve su geri kazanım oranı bakımından daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu durumun PDEAEMA-GO ile polimer matris etkileşiminin daha iyi olmasının yanı sıra, modifiye edilmiş GO nanotabakalar arasındaki aglomerasyonun azalmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. PDEAEMA-GO ile katkılanan membranların saf su akışı değerlerinin modifiye edilmemiş GO ile katkılanmış membranlara göre %85 daha yüksek olduğu; bununla birlikte yağ giderme hızının ise neredeyse değişmediği sonucuna ulaşılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** PECVD, Grafen Oksit, Ultrafiltrasyon, Yağ-Su Ayırımı, Yüzey Modifikasyonu

## **ABSTRACT**

### **MS THESIS**

# **PLASMA SURFACE MODIFICATION OF GRAPHENE OXIDE NANOSHEETS AND THEIR USAGE IN THE PRODUCTION OF ULTRAFILTRATION MEMBRANES FOR OIL-WATER SEPARATION**

**Furkan TURGUT**

**Konya Technical University  
Institute of Graduate Studies  
Department of Chemical Engineering**

**Advisor: Prof. Dr. Mustafa KARAMAN**

**2019, 62 Pages**

**Jury**

**Prof. Dr. Mustafa KARAMAN  
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ  
Prof. Dr. Mahmut KUŞ**

In this work, an environmentally friendly surface modification method based on plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) was employed to deposit functional polymeric thin films onto graphene oxide (GO) nanosheets which were subsequently used to develop ultrafiltration (UF) membrane with improved surface properties for oily solution treatment. Two different monomers, namely hexafluorobutyl acrylate (HFBA) and diethylaminoethyl methacrylate (DEAEMA) were individually used to modify GO via PECVD method and the results from instrumental analyses confirmed the successful deposition of respective functional material onto the nanomaterials. All the developed membranes were characterized with a series of analytical instruments to support the findings of membrane filtration performance. The results indicated that the membrane incorporated with DEAEMA-GO (coated with hydrophilic polymer) could achieve better results in terms of oil rejection, antifouling resistance and water recovery rate than the membrane incorporated with HFBA-GO (coated with hydrophobic polymer). This is due to the reduced agglomeration between modified GOs as well as better interaction of hydrophilic-coated GOs with polymer membrane. Compared to the pure water flux of the membrane incorporated with unmodified GO, the membrane incorporated with DEAEMA-GO achieve approximately 85% higher value with oil removal rate remained almost unchanged.

**Keywords:** PECVD, Graphene Oxide, Ultrafiltration, Oil/Water Separation, Surface Modification

## ÖNSÖZ

“Yağ-Su Ayırımı İçin Fonsiyonelleştirilmiş Grafen Oksit İle Nanokompozit Ultrafiltrasyon Membran Yapımı” adlı tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, desteğini eksik etmeyen, üzerimde büyük emeği olan saygı değer hocam Prof. Dr. Mustafa KARAMAN’a,

Deneysel çalışmalarında beni destekleyen Malezya Teknoloji Üniversitesi öğretim üyesi Doç. Dr. Lau Woei Jye’ye ve doktora öğrencisi Chun Yew Chong’a,

Araştırmalarımdayardımlarını esirgemeyen saygı değer arkadaşlarım Büşra ŞİMŞEK’e ve Emre ÇITAK’a,

Aynı çalışma ortamını paylaştığım saygı değer Octopus grubu üyeleri Arş. Gör. Zahide TOSUN’a, Arş. Gör. Duygu YANARDAĞ’a, Emine SEVGİLİ’ye, Dr. Öğr. Üyesi Mehmet GÜRSOY’a, Hüseyin ŞAKALAK’a, Bilal İSTANBULLU’ya, Yunus YARTAŞI’na, Ahmet GENÇ’e ve Kurtuluş YILMAZ’a,

Manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve her zaman yanımda olan saygı değer arkadaşlarım Pınar ULUSOY’a, Gözde ALİOSMANOĞLU’na, Recep ALTINOK’a, Uğurcan PAŞALI’ya, Muhammed Hüseyin ORHAN’a, Ozan YILMAZ’a, Enis ÖDEK’e ve Mert ALPER’e,

Yapmış olduğum karakterizasyon ve analiz çalışmalarımdayardımlarını esirgemeyen Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezindeki saygı değer arkadaşlarıma ve personele,

Tez çalışmamı destekleyen Konya Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Bilimsel Araştırmalar Koordinatörlüğü’ne,

Tüm hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan sevgili annem Meltem TURGUT’a ve sevgili babam Muzaffer TURGUT’a sonsuz minnetimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Furkan TURGUT  
KONYA-2019

# İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>v</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>vi</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>vii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR</b> .....	<b>ix</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. Membranların Tarihsel Gelişimleri .....	3
1.2. Membran Tipleri .....	5
1.2.1. İzotropik Membranlar .....	5
1.2.1.1. Mikroporlu Membranlar .....	5
1.2.1.2. Gözenekli Olmayan Yoğun Membranlar.....	6
1.2.1.3. Elektrik Yüklü Membranlar.....	6
1.2.2. Anizotropik Membranlar .....	7
1.2.3. Seramik, Metal ve Sıvı Membranlar.....	7
1.3. Membran Prosesleri .....	8
1.4. Ultrafiltrasyon .....	11
1.4.1. Ultrafiltrasyon Membranların Karakterizasyonu.....	11
1.4.2. Ultrafiltrasyon Membranları ve Modülleri .....	12
1.4.2.1. Ultrafiltrasyon Membran Materyalleri.....	12
1.4.2.2. Ultrafiltrasyon Modülleri.....	13
1.4.2.3. Ultrafiltrasyon Membran Uygulamaları .....	14
1.4.2.3.1. Yağ-Su Emülsiyonları.....	15
1.5. Grafen ve Grafen Oksit.....	16
1.5.1. Grafen .....	16
1.5.1.2. Grafen'in Özellikleri.....	17
1.5.2. Grafen Oksit.....	18
1.5.2.1. Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen Oksit Hazırlanması ve Sentezi....	19
1.5.2.2. Grafen Oksitin ve İndirgenmiş Grafen Oksit'in Yüzey Fonksiyonelleşmesi.....	22
1.5.2.3. Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen Oksitin Özellikleri.....	23
1.5.2.4. Su Arıtımında Grafen Oksit.....	23
1.6. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD).....	24
1.6.1. Buhar Biriktirme Prosesleri .....	25
1.6.1.1. Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi (PVD).....	26
1.6.2. Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi (PVD) Çeşitleri .....	27
1.6.3. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD).....	27
1.6.4. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD) Çeşitleri .....	30
1.6.4.1. Konvansiyonel (Termal) CVD.....	30
1.6.4.2. Düşük Basınç CVD (LPCVD).....	31
1.6.4.3. Plazma Destekli CVD (PECVD) .....	31
1.6.4.4. Sıcak Filament Destekli CVD (HWCVD).....	33

1.6.5. Polimerik İnce Filmlerin Kimyasal Buhar Biriktirme Tekniği ile Üretimi ..	33
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>	<b>35</b>
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>38</b>
3.1. Grafen Oksit Sentezi, Modifikasyonu ve Karakterizasyonu .....	38
3.1.1. Grafen Oksit Sentezi.....	38
3.1.2. Grafen Oksitin PECVD ile Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu.....	39
3.3. Membran Performans Değerlendirmesi.....	42
3.3.1. Yağlı Çözeltinin Hazırlanması.....	42
3.3.3. Anti-kirlenme Testi.....	44
<b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>45</b>
4.1. Grafen Oksit'in Modifikasyon Öncesi ve Sonrası Karakterizasyonu.....	45
4.2. Membran Karakterizasyonu.....	49
4.3. Membran Performans Değerlendirmesi.....	51
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>55</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>56</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>62</b>



## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

Å	: Angstrom
A <sub>m</sub>	: Toplanan süzüntü hacmi (L)
°C	: Santigrat derece
C <sub>f</sub>	: Besleme çözeltisindeki yağ içeriği (ppm)
C <sub>p</sub>	: Süzüntü çözeltisindeki yağ içeriği (ppm)
cm	: Santimetre
cm <sup>2</sup>	: Santimetrekare
cos θ	: Kosinüs teta açısı
dk	: Dakika
eV	: Elektro volt
g	: Gram
GHz	: Gigahertz
h	: Uzunluk (mm)
J	: Akı (L/m <sup>2</sup> .hr.bar)
kWh	: Kilowatt saat
m <sup>2</sup>	: Metrekare
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
m/s	: Hız
mtorr	: Militor
MW	: Megawatt
nm	: Nanometre
ppm	: Milyonda bir birim
psi	: İnç başına libre
R	: Membranın yağ reddi
R <sub>eff</sub>	: Efektif por çapı (mm <sup>2</sup> )
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
sccm	: Akış birimi
t	: Zaman (s)
Δt	: Zaman (h)
TPa	: Terapascal
ΔV	: Hacim (L)
W	: Watt
1D	: 1 boyutlu
2D	: 2 boyutlu
3D	: 3 boyutlu
μm	: Mikrometre
η	: Dinamik viskozite (kg/m.s)
γ <sub>L</sub>	: Yüzey gerilimi (mN/m)
θ	: Temas açısı

## Kısaltmalar

ABD	: Amerikan Doları
ATR	: Zayıflatılmış Toplam Yansıma
BaCl <sub>2</sub>	: Baryum Klorür
BSA	: Sığır Serum Albümini
C	: Karbon
CaCl <sub>2</sub>	: Kalsiyum Klorür
CH <sub>3</sub>	: Metil Grubu
CNT	: Karbon Nano Tüp
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
DC	: Doğrusal Akım
DEAEMA	: Dietilaminoetil Metakrilat
F	: Flor
FRR	: Membran Akısı
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GHz	: Gigahertz
GO	: Grafen Oksit
HCl	: Hidroklorik Asit
HFBA	: Heksafloro Bütilakrilat
HMO	: Sulu Manganez Oksit
HWCVD	: Sıcak Tel Kimyasal Buhar Biriktirme
ITO	: İndiyum Kalay Oksit
K	: Potasyum
KCl	: Potasyum Klorür
KMnO <sub>4</sub>	: Potasyum Permanganat
LPCVD	: Düşük Basınç Buhar Biriktirme
MgCl <sub>2</sub>	: Magnezyum Klorür
MHz	: Megahertz
N	: Azot
NaBH <sub>4</sub>	: Sodyum Borhidrür
NaCl	: Sodyum Klorür
NaNO <sub>3</sub>	: Sodyum Nitrat
NMP	: N-Metil-2-Pirolidon
O	: Oksijen
PECVD	: Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
PES	: Polietersülfon
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme
PVP	: Polivinilpirolidon
PWP	: Saf Su Geçirgenliği
RF	: Radyo Frekansı
rGO	: İndirgenmiş Grafen Oksit
S	: Kükürt
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
Si	: Silikon
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	: Silisyum Nitrür
SiO <sub>2</sub>	: Silikon Dioksit
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
TiO <sub>2</sub>	: Titanyum Dioksit
UF	: Ultrafiltrasyon

UV : Ultraviyole  
XPS : X-ray Fotoelektron Spektroskopisi  
XRD : X Işını Difraktometresi



## 1. GİRİŞ

Madencilik, tekstil, gıda, petrokimyasallar ve metal-çelik endüstrisi gibi birçok endüstride meydana gelen, tüm dünyada oldukça yaygın bir kirlenici olan yağlı atık sular, günümüzde ciddi bir küresel çevre sorunudur. Örnek verilecek olursa, tipik bir maden işletmesi günde 140,000 litre yağla kirlenmiş su üretmektedir. Aynı zamanda, deniz üzerinden yapılan nakliyelerde veya petrol üretimi sırasında sık sık meydana gelen petrol sızıntıları-dökülmeleri, deniz ortamı ve ekolojisi için potansiyel bir felaket olup değerli doğal kaynaklar için zararlı bir atıktır. Bu sorunu gidermek için, bugüne kadar çeşitli yağ-su ayırma yöntemleri ve yeni malzemeler üzerine çalışılmıştır. Yapılan çalışmalar büyük umutlar vaat etmiş olsalar da birçoğu çeşitli avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Pratik membran uygulamalarının zorlu taleplerini karşılayabilecek malzemeler hala geliştirilme aşamasındadır. Bu duruma bağlı olarak, yüksek miktarlarda yağ-su karışımlarını (emülsiyonlar dahil), yüksek verim ve akı oranlarıyla saflaştırmak için uygun maliyetli, çevre dostu, geri dönüştürülebilir-yeniden kullanılabilir materyallerin, kolay ve etkili yağ-su ayırma teknolojilerinin daha da geliştirilmesine yüksek talep bulunmaktadır. Son yıllarda klasik ayırma tekniklerine oranla daha yüksek arıtma verimi sağlayan membran prosesleri kullanılmaya başlanmıştır. Bu prosesler az uygulama alanına ihtiyaç duyması, düşük atık-çamur üretimleri, ilave kimyasal maddelerin kullanılmaması gibi nedenlerden dolayı büyük avantajlara sahiptirler. Bu talepler ve avantajlar doğrultusunda maliyet ve verimlilik göz önünde bulundurulduğunda ultrafiltrasyon membranlar en yaygın çalışma konularının başında yer almaktadır (Gupta ve ark., 2017).

Membranlar eleme ve difüzyon mekanizmaları kombinasyonu ile bir sıvı içinde belirli türlerin ayrılmasına izin veren seçici birer bariyer görevi görmektedirler. Farklı çözünen ve çözücü madde moleküllerini seçici ince bir bariyer üzerinden ayırım işlemi yapmaktadırlar. Aynı zamanda geniş bir partikül boyut aralığı ve molekül ağırlıkları üzerinden parçacıkları ve molekülleri ayırabilmektedirler. Gözenek boyutuna göre büyükten küçüğe doğru sıralanılacak olursa membranlar mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz olmak üzere temel dört sınıfta toplanabilmektedir. Yağ-su ayırma işleminde ultrafiltrasyon membranlarının kullanılmasının sebebi ise ultrafiltrasyon membranların ayırma işlemini molekül ağırlığı engelleme prensibine göre

yapmasıdır. Ultrafiltrasyon membranları yağ moleküllerini geçirmemektedir (Ong ve ark., 2014).

Grafen, hekzagonal yapı içerisinde düzenli karbon atomlarının  $sp^2$  hibritleşmesi yaptığı ve tek katmanlı bir karbon allotropudur. Potansiyel uygulama alanları ile de günümüzde araştırılan en önemli materyallerden birisidir. İki boyutlu, tek atom kalınlığında olması ve kuvvetli bağ yapısı ile eşsiz moleküler bir yapı olan grafen, çok iyi elektrik, elektrokimyasal, optik, termal mekanik, esneklik, saydamlık ve kimyasal olarak inertlik gibi özelliklere sahiptir. Farklı yapılarda, fonksiyonel özelliklerde ve boyutlarda grafen materyallerinin geliştirilmesi özellikle polimer kompozit çalışmalarında farklı uygulamalar için ilgi alanı oluşturmaktadır. Grafen yüzeyinde bulunan polar gruplar, polimer matrisler ile uyumluluğu geliştirmektedir. Modifiye Hummers yöntemi ile elde edilen grafen türevi (grafen oksit), yüzeyinde fonksiyonel gruplar bulundurması sebebiyle (-OH, -COOH, epoksi) grafen tabanlı materyal-kompozit üretiminde kullanılmaktadır (Yazıcı ve ark., 2016).

Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) metodu bir reaktör içerisinde vakum ortamında bulunan gazların, bir plazma kaynağı yardımıyla oluşturulan elektriksel alan ile birlikte iyonize edilerek katı bir alan üzerine ince film oluşturulmasına dayanmaktadır (Gürsoy ve Karaman, 2017). Bu bilgiler ışığında Hummers metodu ile sentezlenen grafen türevi grafen oksit nanopartiküller PECVD metodu kullanılarak dietilaminoetilmetakrilat (DEAEMA) ve hekzaflorobütakrilat (HFBA) monomerleri ile fonksiyonize edilmiştir. Fonksiyonize edilen grafen oksit nanopartiküller ile nanokompozit (karma matris membran) oluşturularak ultrafiltrasyon membranların üretimi yapılmıştır. Hummers metodu ile sentezlenen ve fonksiyonize edilen grafen oksit nanopartiküllerin ve nanokompozit ultrafiltrasyon membranların yapısal özellikleri özellikleri Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), X-ışını Difraktometresi (XRD), X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ve Raman Spektroskopisi (RAMAN) analiz teknikleri ile incelenmiştir. Morfolojik özellikleri ise Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) cihazları kullanılarak incelenmiştir. Üretilen nanokompozit ultrafiltrasyon membranların yağ-su ayırımı performansı, su akış hızı ve yağ tutma testleri yapılmıştır.

## 1.1. Membranların Tarihsel Gelişimleri

Membran olgularının sistematik çalışmaları on sekizinci yüzyıl filozof bilim adamlarına kadar izlenebilir. Örneğin, Abbe Nolet, 1748'de suyun bir diyaframdan geçirgenliğini tanımlamak için “osmosis” kelimesini kullanmıştır. On dokuzuncu ve yirminci yüzyılın başlarında membranların endüstriyel veya ticari kullanımı yoktur, ancak fiziksel / kimyasal teoriler geliştirmek için laboratuvar araçları olarak kullanılmıştır. Örneğin, Traube ve Pfeffer tarafından membranlarla yapılan çözelti ozmotik basıncının ölçümleri, Van't Hoff tarafından 1887'de ideal seyreltilmiş çözeltilerin davranışını açıklayan limit yasasını geliştirmek için kullanılmıştır; bu çalışma doğrudan Van't Hoff denklemine yönlendirmiştir. Aynı zamanda, tamamen seçici bir yarı geçirgen membran konsepti, Maxwell ve diğerleri tarafından gazların kinetik teorisinin geliştirilmesinde kullanılmıştır (Klimontovich, 1983).

Eski zamanlarda membran araştırmacıları, domuzların, sığırların veya hayvanların mesaneleri ve hayvan bağırsağından yapılan sosis kılıfları gibi, mevcut olan her tür diyaframı denemişlerdir. Daha sonra kollodion (nitroselüloz) membranları tercih edildi, çünkü bunlar tekrar üretilebilir hale getirilebilmiştir. 1907'de Bechhold, kabarcık testi ile belirlediği, dereceli gözenek boyutundaki nitroselüloz membranları hazırlamak için bir teknik geliştirmiştir (Bechhold, 1907). Diğer membran üzerinde çalışmalar yapanlar, özellikle Elford (Elford, 1937), Zsigmondy, Bachmann (Zsigmondy ve Bachmann, 1918), Ferry (Ferry, 1936), Bechhold'un tekniğini geliştirmişlerdir ve 1930'ların başında mikro gözenekli kolodion membranları ticari olarak temin edimştir. Takip eden 20 yıl boyunca, bu erken mikrofiltrasyon membran teknolojisi, özellikle selüloz asetat olmak üzere diğer polimerlere genişletilmiştir. Membranlar, II. Dünya Savaşı'nın sonunda içme suyunun testinde ilk önemli uygulamalarını bulmuşlardır. Almanya'da ve Avrupa'nın başka yerlerinde büyük topluluklara hizmet eden su kaynaklarının kesilmesi ve acil olarak içilebilir su güvenliğini test etmek için membran filtreler ihtiyacı duyulmuştur. ABD Ordusu tarafından desteklenen bu filtrelerin geliştirilmesi için yapılan araştırma çalışmaları, daha sonra ABD'nin ilk ve hala en büyük mikrofiltrasyon membran üreticisi olan Millipore Corporation tarafından kullanılmıştır.

1960'a gelindiğinde modern membran biliminin unsurları geliştirilmiştir, ancak membranlar sadece birkaç laboratuvarda küçük ölçekli olarak ve özel endüstriyel uygulamalar için kullanılmıştır. O yıllarda önemli bir membran endüstrisi bulunmamakta ve tüm endüstriyel uygulamalar için toplam yıllık membran satışları 20 milyon ABD

Dolarını aşmamıştır. Membranlar ayırma prosesi olarak yaygın şekilde kullanılmasını engelleyen dört sorundan muzdariptir: güvenilirmez, çok yavaş, fazla seçici ve çok pahalı olmaları. Bu sorunların her birine yönelik çözümler son 30 yıl içerisinde geliştirilmiştir ve membran bazlı ayırma işlemleri artık daha yaygın hale gelmiştir (Baker, 2012).

Membran ayırmasını, bir laboratuvardan endüstriyel bir prosese dönüştüren seminal keşif, 1960'ların başlarında hatasız, yüksek, anizotropik ters osmoz membranları yapmak için yapılan Loeb-Sourirajan sürecinin geliştirilmesiydi (Loeb, 1962). Bu membranlar, mekanik mukavemet sağlayan çok daha kalın fakat daha geçirgen bir mikro gözenekli destek üzerinde ultra ince, seçici bir yüzeyden oluşturulmuştur. İlk Loeb-Sourirajan ters osmoz membranının akışı mevcut olan herhangi bir membrandan 10 kat daha yüksekti ve ters ozmozun potansiyel olarak pratik bir tuzlu su arıtma yöntemi olmasını sağlamıştır.

Bu endüstriyel membran uygulamalarının geliştirilmesiyle eş zamanlı olarak, tıbbi ayırma işlemlerinde, özellikle de yapay böbreklerde, membranların bağımsız bir şekilde gelişimi görülmüştür. W.J. Kolf (Kolff ve ark., 1944), 1945'te Hollanda'daki ilk başarılı yapay böbreği göstermiştir. Büyük çapta kullanım teknolojisinin yeniden kazanılması neredeyse 20 yıl sürmüş, ancak bu gelişmeler 1960'ların başlarında tamamlanmıştır. O zamandan beri, yapay organlarda membranların kullanılması yaşam için önemli bir prosedür haline gelmiştir. Şimdi her yıl 800.000'den fazla insan yapay böbrekler kullanmakta ve her yıl bir milyondan fazla insan açık kalp ameliyatı geçirmekte, bu da membran kan oksijenatörünün gelişmesiyle mümkün olmaktadır. Kullanılan bu cihazların satışı, dönemin toplam endüstriyel membran ayırma pazarını rahat bir şekilde geçmektedir. Membranların bir başka önemli medikal uygulaması kontrollü ilaç dağıtım sistemleri içindir. Bu alandaki önemli figür, 1966'da bu ürünleri geliştirmeye adanmış bir şirket olan Alza'yı kuran Alex Zaffaroni olmuştur. Alza ve rakiplerinin geliştirdiği membran teknikleri, ilaç endüstrisinde ilaç salınım verimliliğini ve güvenliğini artırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır (Baker, 2012).

1960'tan 1980'e kadar olan dönem, membran teknolojisinin durumunda önemli bir değişiklik yaratmıştır. Orjinal Loeb-Sourirajan tekniğine dayanarak, yüksek performanslı membranlar yapmak için arayüzey polimerizasyonu ve çok katmanlı kompozit döküm ve kaplama dahil olmak üzere diğer membran oluşum süreçleri geliştirilmiştir. Bu işlemleri kullanarak, birkaç şirket tarafından 0.1 µm veya daha az seçici tabakaları olan membranlar üretilmektedir. Ayrıca membranların paketleme yöntemleri geniş alan sarmal sargılı, içi boş, kapiller, kılcal - plaka ve çerçeve modülleri de geliştirilmiştir ve membran stabilitesinin artırılmasında ilerlemeler kaydedilmiştir. 1980 yılına

gelindiğinde, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters osmoz ve elektrodiyaliz, tüm belirlenmiş prosesler dünya genelinde büyük şirketler tarafından kurulmuştur.

1980'lerde görülen asıl gelişme, endüstriyel membran gazı ayırma proseslerinin ortaya çıkmasıyla olmuştur. İlk büyük gelişme 1980 yılında ortaya çıkan, hidrojen ayırımı için Monsanto Prizma membranıyla yapılmıştır (Henis ve Tripodi, 1980). Birkaç yıl içinde Dow, azotu havadan ayırmak için sistemler üretmekteydi ve Cynara - Separex de karbondioksiti doğal gazdan ayırma sistemlerinin üretimini yapmaktaydı. Gaz ayırma teknolojisi hızla gelişmekte ve genişlemektedir ve önümüzdeki yıllarda daha da önemli büyümeler yaşanacağını garantisini vermektedir. 1980'lerin son gelişimi, küçük bir Alman mühendislik firması olan GFT'nin ilk alkollü su arıtma sistemlerinin alkolden arındırılması için tanıtılmasıydı. Şimdilerde 100'den fazla etanol ve izopropanol pervaporasyon dehidrasyon tesisi kurulmuştur. Diğer pervaporasyon uygulamaları erken ticari aşamadadır (Baker, 2012).

## **1.2. Membran Tipleri**

Temelde bir membran, onunla temas eden kimyasal türlerin nüfuzunu düzenleyen, ayrı ve ince bir arayüzden oluşmaktadır. Bu arayüz moleküler olarak homojen olabilir, yani bileşim ve yapı içinde tamamen tek biçimli olabilmektedir; örneğin nihai boyutlarda delikler, gözenekler içeren veya bir miktar katmanlı yapıdan oluşan kimyasal olarak ya da fiziksel olarak heterojen bir yapıya sahip olabilmektedir. Filtre tanımı membranın tanımını karşılamaktadır, ancak konvansiyonel olarak, filtre terimi genellikle 1-10 µm'den büyük partikül süspansiyonlarını ayıran yapılarla sınırlanmaktadır (Baker, 2012).

### **1.2.1. İzotropik Membranlar**

#### **1.2.1.1. Mikroporlu Membranlar**

Mikro gözenekli bir membran, geleneksel bir filtreye yapı olarak çok benzerdir ve aynı işlevi görmektedir. Rasgele dağılmış, birbirine bağlı gözenekli, sert, yüksek oranda boşluklu bir yapıya sahiptir. Bununla birlikte, bu gözenekler son derece küçük olmalarından dolayı, 0.01 ila 10 µm çapında olduğundan geleneksel bir filtreden farklıdır. En büyük gözeneklerden daha büyük olan tüm parçacıklar membran tarafından tamamen reddedilmektedir.



En büyük gözeneklerden daha küçük, fakat en küçük gözeneklerden daha büyük olan parçacıklar, membranın gözenek büyüklüğü dağılımına göre kısmen reddedilmektedir. En küçük gözeneklerden çok daha küçük parçacıklar membrandan geçmektedir. Bu nedenle, çözünenlerin mikro gözenekli membranlarla ayrılması temel olarak moleküler boyut ve gözenek boyut dağılımının bir fonksiyonudur. Genel olarak, sadece büyüklükle farklılık gösteren moleküller, örneğin ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyonda, mikro gözenekli membranlarla etkili bir şekilde ayrılabilir (Baker, 2012).

### **1.2.1.2. Gözenekli Olmayan Yoğun Membranlar**

Gözenekli olmayan yoğun membranlar, geçirgenlerin bir basınç, konsantrasyon veya elektriksel potansiyel gradyanının itici gücü altında difüzyonla taşındığı yoğun bir ilmeden oluşmaktadır. Bir karışımın çeşitli bileşenlerine ayrılması, membran içindeki difüzyon ve çözünürlükleriyle belirlenen membrandaki taşıma hızlarıyla doğrudan ilgilidir. Bu nedenle, gözeneksiz yoğun membranlar, membran malzemesindeki konsantrasyonları (çözünürlükleri) önemli ölçüde farklılık gösterirse, benzer büyüklükteki nüfuzları ayırabilmektedir. Çoğu gaz ayırma, pervaporasyon ve ters osmoz membranları, ayırma işlemi gerçekleştirmek için gözenekli olmayan yoğun membranlar kullanılmaktadır. Genellikle bu membranlar akıyı iyileştirmek için anizotropik bir yapıya sahiptir.

### **1.2.1.3. Elektrik Yüklü Membranlar**

Elektrik yüklü membranlar yoğun veya mikro gözenekli olabilir ancak gözenek duvarları pozitif veya negatif yüklü iyonları sabitlenmiş halde tutulduğunda, en yaygın şekilde mikro gözeneklidir. Pozitif yüklü iyonları olan bir membran, anyon değiştirme membranı olarak anılır, çünkü yuvarlak yüzeyle sıvıda anyonları bağlamaktadır. Benzer şekilde, negatif yüklü iyonları içeren bir membran katyon değişim membranı olarak adlandırılmaktadır. Yüklü membranlarla ayrılma, temelde, membran yapısının sabitlenmiş iyonları ile aynı yükteki iyonların dışlanması ve gözenek büyüklüğüyle çok daha az miktarda elde edilmesiyle sağlanmaktadır. Ayırma çözeltilerindeki iyonların yükü ve konsantrasyonundan etkilenmektedir. Örneğin, monovalent iyonlar iki değerli iyonlardan daha az etkili bir şekilde hariç tutulmaktadır ve yüksek iyonik kuvvetli çözeltilerde

seçicilik azalmaktadır. Elektroliz çözeltilerinde elektrolit çözeltileri işlemek için elektrik yüklü membranlar kullanılmaktadır (Baker, 2000).

### **1.2.2. Anizotropik Membranlar**

Bir türün bir membrandan taşınma hızı, membran kalınlığı ile ters orantılıdır. Membran ayırma işlemlerinde ekonomik nedenlerden dolayı yüksek taşıma oranları istenmektedir; bu nedenle, membran mümkün olduğu kadar ince olmalıdır. Genellikle film üretim teknolojisi, mekanik olarak güçlü, hatasız filmlerin üretimini yaklaşık 20 µm kalınlığa kadar sınırlamaktadır.

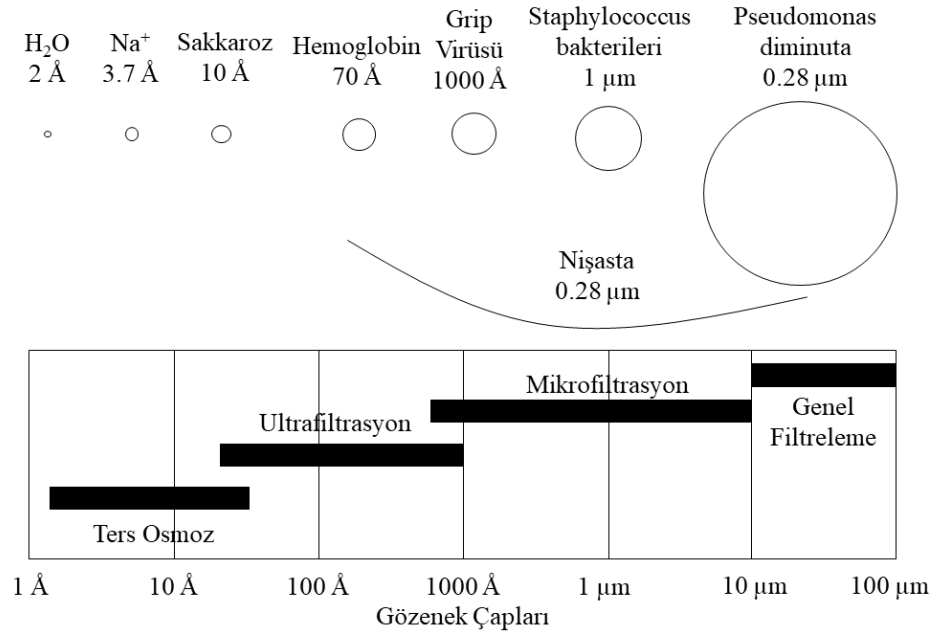
Anizotropik membran yapıları üretmek için yeni membran üretim tekniklerinin geliştirilmesi, son 30 yıl boyunca membran teknolojisinin ana buluşlarından biridir. Anizotropik membranlar, çok daha kalın, gözenekli bir alt yapı üzerinde desteklenen oldukça ince bir yüzey katmanından oluşmaktadır. Yüzey katmanı ve alt yapısı tek bir işlemde veya ayrı olarak oluşturulabilmektedir. Kompozit membranlarda, katmanlar genellikle farklı polimerlerden yapılmaktadır. Membranın ayırma özellikleri ve geçirgenlik oranları sadece yüzey tabakası tarafından belirlenmekte; altyapı mekanik bir destek olarak işlev görmektedir. Anizotropik membranların sağladığı yüksek mekaniksel avantajları, neredeyse tüm ticari işlemlerde kullanacak kadar mükemmeldir (Baker, 2012).

### **1.2.3. Seramik, Metal ve Sıvı Membranlar**

Membran malzemelerinin organik polimerler olduğu ve aslında ticari olarak kullanılan membranların büyük çoğunluğunun polimer bazlı olduğu anlaşılmaktadır. Bununla birlikte, son yıllarda polimer malzemeler kullanılmadan oluşturulan membranlara ilgi artmıştır. Özel bir mikro gözenekli membran sınıfı olan seramik membranlar, solvent direnci ve termal stabilite gerektiren ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon uygulamalarında kullanılmaktadır. Yoğun metal membranlar, özellikle de paladyum membranlar, hidrojenin gaz karışımlarından ayrılması için kullanılmakta ve taşıyıcı ile kolaylaştırılmış taşıma işlemleri için desteklenen sıvı filmler geliştirilmektedir.

### 1.3. Membran Prosesleri

Endüstriyel membran ayırma işlemleri için geliştirilmiş dört farklı ayırma prosesi, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters ozmoz ve elektrodializdir. Bu proseslerin hepsinin temel bir ayırma prensibi bulunmaktadır ve endüstriyel membran ayırma işlemi pazarına deneyimli firma tarafından hizmet verilmektedir.



**Şekil 1.1.** Herbir membran türü için gözenek çapları ve geçirebilecekleri maddelerin göreceli büyüklükleri

Basınçla çalışan membranlı su ayırma işleminin kullandığı membran çeşitleri; ters ozmoz, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon Şekil 1.1’de gösterilmektedir. Ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon, temel olarak ayırma prensibi giderek artan gözenek boyutları aracılığıyla moleküler eleme olması bakımından benzerdir. Mikrofiltrasyon membranlarının çapları 0.1 ile 10 µm arasında olan koloidal partikülleri ve bakterileri tutmaktadır. Ultrafiltrasyon membranları, proteinler gibi çözünmüş makromolekülleri çözeltilerden ayırmak için kullanılabilir. Ters ozmoz membranlarıyla ayırma mekanizması oldukça farklıdır. Ters ozmoz membranlarında, gözenekler 3 ile 5 Å çapından o kadar küçüktür ki membranı oluşturan polimer zincirlerinin termal hareket aralığı içindedirler. Bu membranlarda ki kabul edilen taşıma mekanizmasına çözelti difüzyon modeli denmektedir. Bu modele göre çözücüler, membran malzemesi içerisinde

çözünerek ve konsantrasyon farkını kullanarak membranın içine nüfuz etmektedir. Ayırışma, çözünürlükteki farklılıklar ve membrandaki farklı çözünebilir maddelerin hareketliliği nedeniyle oluşmaktadır. Ters osmozun temel uygulaması acı yeraltı suyunun veya deniz suyunun tuzdan arındırılmasıdır (Baker, 2012).

Her ne kadar ters osmoz, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon kavramsal olarak benzer prosesler gibi görünsede, gözenek çapındaki (veya görünür gözenek çapındaki) fark, membranların kullanımında önemli farklar yaratmaktadır. Bu durum membranların içinden geçen basit bir sıvı akışı, membranların  $d$  çapındaki bir dizi silindirik kapiler gözenek olarak tanımlamaktır. Gözeneklerden geçen sıvı akışı ( $q$ ), Poiseuille'in yasası (Sutera ve Skalak, 1993) gereği şöyledir:

$$q = \frac{\pi d^2}{128\mu\ell} \cdot \Delta p \quad (1.1)$$

Denklem 1.1'de  $\Delta p$  gözenek boyunca basınç farkını,  $\mu$  sıvı viskozitesini ve  $\ell$  gözenek uzunluğunu ifade etmektedir. Birim membran alanı başına düşen akış, gözeneklerden geçen tüm sıvı miktarlarının toplamıdır ve şu şekilde hesaplanmaktadır:

$$J = N \cdot \frac{\pi d^2}{128\mu\ell} \cdot \Delta p \quad (1.2)$$

Burada  $N$ , membranın santimetrekaresi başına gözeneklerin sayısıdır.

Eşit gözenek alanı ve gözenekliliğe ( $\varepsilon$ ) sahip membranlar için, santimetre kare başına gözenek sayısı gözenek çapının ters karesiyle orantılıdır. Bu açıklamaya dayanarak,

$$N = \varepsilon \cdot \frac{4}{\pi d^2} \quad (1.3)$$

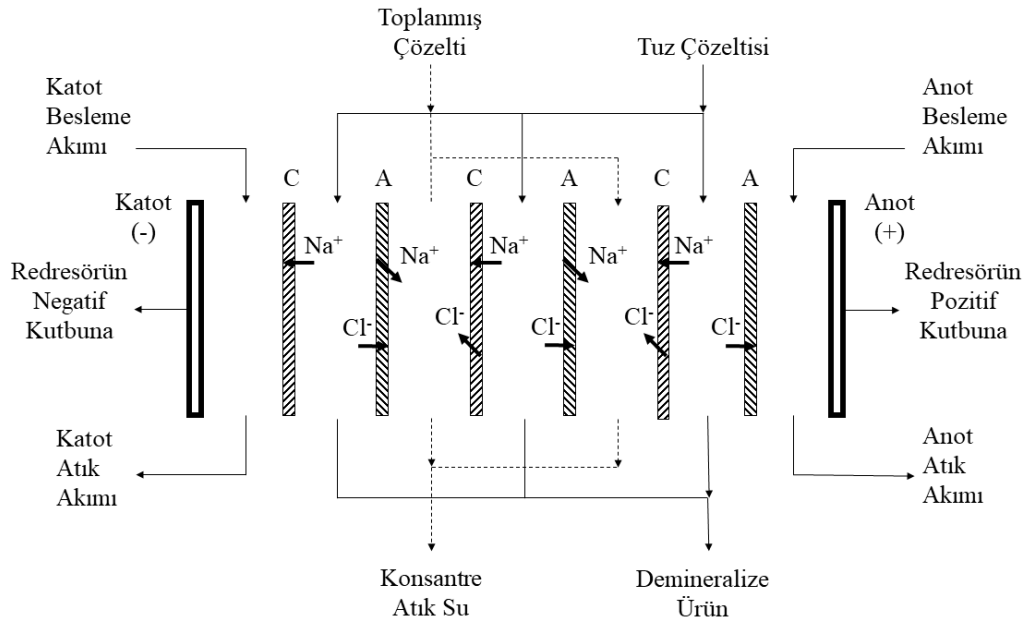
Denklem 1.3' elde edilmektedir. Denklemler 1.2 ve 1.3'ü birleştirilerek membran akışı,

$$J = \frac{\Delta p \varepsilon}{32\mu\ell} \cdot d \quad (1.4)$$

Denklem 1.4'te ifade edildiği gibi hesaplanmaktadır.

Bir mikrofiltrasyon membranının tipik gözenek çapı 10,000 Å'dır. Mikrofiltrasyon gözeneklerinin çapı, ortalama ultrafiltrasyon gözeneginden 100 kat daha büyüktür ve ters ozmoz membranlarında gözeneklerin çapından 1000 kat daha büyüktür. Akılar bu gözenek çaplarının karesiyle orantılı olduğu için, mikrofiltrasyon membranlarının birim basınç farkı ( $J / \Delta p$ ) başına düşen akışkanlık, ters ozmoz membranlardan çok daha yüksek olan ultrafiltrasyon membranlarınınkinden çok daha yüksektir. Bu farklılıklar, çalışma basıncını ve bu membranların endüstriyel olarak kullanılma şeklini önemli ölçüde etkilemektedir.

Son olarak geliştirilmiş membran prosesi, elektriksel yüklü membranların iyonları, elektriksel potansiyel farkının itici gücü altında sulu çözeltilerden ayırmak için kullanıldığı elektrodializ prosesidir. Bu proses, filtre pres prensibi üzerine inşa edilmiş ve her biri bir çift anyon ve katyon değişim membranı tarafından oluşturulan birkaç yüz ayrı hücre içeren bir elektrodializ yığını kullanmaktadır. Elektrodializin temel uygulaması acı yeraltı suyunun tuzdan arındırılmasıdır. Bununla birlikte, gıda endüstrisinde, örneğin peynir altı suyunu deiyonize etmek için endüstriyel kullanım, kirlilik kontrol uygulamalarında kullanıldığı gibi artmaktadır. Sürecin bir şeması Şekil 1.2'te gösterilmektedir.



**Şekil 1.2.** Elektrodializ işleminin şematik gösterimi (C: Katyon değişim membranı, A: Anyon değişim membranı)

## 1.4. Ultrafiltrasyon

### 1.4.1. Ultrafiltrasyon Membranların Karakterizasyonu

Ultrafiltrasyon membranları genellikle Loeb-Sourirajan işlemi ile yapılan anizotropik yapılardır. İnce gözenekli bir yüzey katmanına veya çok daha açık bir mikro gözenekli alt-tabaka üzerinde desteklenen bir yüzeye sahiptirler. İnce gözenekli yüzey katmanı ayırımı gerçekleştirirken mikro gözenekli substrat mekanik güç sağlar. Ultrafiltrasyon membranlar, farklı boyutlardaki çözünmüş makromoleküller arasında ayırım yapmaktadır ve genellikle farklı moleküler ağırlıklarına sahip makromoleküllerin ayrılmasıyla karakterize edilmektedir. Ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon ilişkili işlemlerdir. İkisi arasındaki fark, membranın gözenek boyutundan kaynaklanmaktadır. Mikrofiltrasyon membranları daha büyük gözeneklere sahiptir ve 0.1-10 µm aralığında partikülleri ayırmak için kullanılırken ultrafiltrasyonun genellikle 10 ila 1000 Å gözenek çapına sahip membranlarla sınırlı olduğu kabul edilmektedir.

Laboratuvar ölçeğinde ultrafiltrasyon deneyleri küçük, karıştırmalı mekanizmayla veya bir devridaim sistemine bağlı akış mekanizmasıyla gerçekleştirilmektedir. Ultrafiltrasyon deneyleri genellikle 100 psi'nin altındaki basınçlarda yapıldığından, plastik bileşenler kullanılabilir. Karıştırılmış parti hücreleri genellikle hızlı deneyler için kullanılmaktadır, ancak akışlı sistemler sistematik işler için tercih edilmektedir. Akış sistemlerinde, besleme çözeltisi sabit bir bileşimde daha kolay bir şekilde muhafaza edilebilmektedir ve membran kirlenmesini kontrol etmek için gereken zar yüzeyindeki türbülans yüksek ve kolay bir şekilde tekrar üretilebilmektedir. Bu durum, güvenilir karşılaştırmalı ölçümlerin yapılmasını sağlamaktadır.

Ultrafiltrasyon membranlarının ayırımı, genellikle çözünen moleküllerin ağırlıkları ile karakterize edilmektedir fakat bazı faktörler, bu membranların geçirgenliği etkilemektedir. Önemli bir örnek, tutulacak olan molekülün şeklidir. Membran alıkoyma ölçümleri, polidekstran, poli (etilen glikol) veya poli (vinil pirolidon) gibi doğrusal, suda çözünür moleküller ile gerçekleştirildiğinde, ölçülen reddetme, aynı molekül ağırlığına sahip proteinler için ölçülen reddetmeden çok daha düşüktür. Doğrusal, suda çözünür polimer moleküllerin, membran gözeneklerinden geçebileceğine inanılmaktadır. Bununla birlikte protein molekülleri, hidrojen bağlarıyla bir arada tutulan sıkıca sarılmış küresel sarmallar halinde çözeltide bulunur. Bu küresel moleküller, membran gözeneklerinden geçecek şekilde deforme olamaz ve bu nedenle reddedilmektedir. Ultrafiltrasyon

membranları, pepsin (MW 35 000) ve sitokrom *c* (MW 13 000) kadar küçük olan küresel protein moleküllerine önemli bir red göstermektedir, ancak ortalama 100 000'den daha büyük bir moleküler ağırlığa sahip, esnek bir doğrusal polidekstran için tamamen geçirgendir (Baker, 2012).

Besleme çözeltisinin pH'ı, özellikle polielektrolitler olmak üzere, ultrafiltrasyon membranlarından geçirgenliği etkileyen başka bir faktördür. Örneğin, poli (akrilik asit) genellikle pH 5 ve üzerindeki ultrafiltrasyon membranları tarafından çok iyi reddedilmektedir, ancak aynı membran boyunca pH 3 ve altındaki pH değerlerinde tamamen geçirgendir. pH ile reddedilme davranışındaki bu değişiklik, poliasitin konfigürasyonundaki değişiklik ile ilgilidir. pH 5 ve üzerindeki çözeltilerde poli (akrilik asit) iyonlaştırılır. İyonize formda, polimer omurgası boyunca negatif yüklü karboksil grupları birbirlerini iter; polimer bobin daha sonra çok uzar ve hemen hemen esnektir. Bu formda, molekül, bir ultra-ince membranın küçük gözeneklerine kolayca nüfuz edememektedir. pH 3 ve altındaki pH değerlerinde, poli (akrilik asit) polimer omurgası boyunca karboksil gruplarının tümü protonlanmaktadır. Elde edilen nötr molekül çok daha esnektir ve membran gözeneklerinden geçebilmektedir (Baker, 2012).

## **1.4.2. Ultrafiltrasyon Membranları ve Modülleri**

### **1.4.2.1. Ultrafiltrasyon Membran Materyalleri**

Günümüzün ultrafiltrasyon membranlarının çoğu, Loeb-Sourirajan prosesinin türevleriyle yapılmaktadır. Membran yapımı için poliakrilonitril, poli (vinil klorür) - poliakrilonitril kopolimerler, polisülfon, poli (eter sülfon), poli (viniliden florür), bazı aromatik poliamidler ve selüloz asetat gibi sınırlı sayıda malzeme kullanılmaktadır. Genel olarak, daha hidrofilik membranlar tamamen hidrofobik materyallerden oluşan malzemelerden daha fazla kirlenmeye karşı dirençlidir. Bu nedenle poli (vinil piroldon) veya poli (vinil metil eter) gibi suda çözünebilir polimerler sıklıkla polisülfon veya poli (viniliden florür) gibi hidrofobik polimerler için kullanılan membran döküm çözeltilerine eklenmektedir. Membran döküm adımı sırasında, suda çözünür polimerin çoğu membrandan süzülmemektedir ve membran yüzeyini hidrofilik hale getirmek için yeterli miktarda kalmaktadır (Baker, 2012).

Membran yüzeyindeki yük önemlidir. Birçok koloidal malzeme karboksil, sülfonik veya diğer asit gruplarından hafif bir negatif yüke sahiptir. Eğer membran yüzeyi

de hafif bir negatif yüke sahipse, koloidal jel tabakasının membrana yapışması azalmaktadır, bu durum da yüksek bir akının korunmasına yardımcı olmaktadır ve membran tıkanmasını önlemektedir. Hafif bir pozitif yükün membran üzerindeki etkisi tam tersidir. Yüklenme ve hidrofilik karakter, membran malzemesinin kimyasal yapısının bir sonucu olabilmektedir. Kimyasal aşılama veya yüzey prosesi ile önceden oluşturulmuş bir membran yüzeyine uygulanabilmektedir. Uygun proses, uygulamaya ve besleme çözeltisine bağlıdır (Porter, 1989).

#### **1.4.2.2. Ultrafiltrasyon Modülleri**

Ultrafiltrasyon membranlarının tasarımını etkileyen iki ana sebep vardır. Bu sebepler: Konsantrasyon polarizasyonunu ve membran tıkanmasını kontrol etmektir. Ticari olarak başarılı olan ilk ultrafiltrasyon sistemleri boru biçimli ve plaka - çerçeve modüllerine dayanmaktadır. Yıllar geçtikçe, bu modül tasarımlarında birçok iyileştirme yapılmıştır ve hala kirlenme önleyici çözümler için kullanılmaktadır. Spiral sargılı ve kılcal modüllerin düşük maliyeti, boru ve plaka - çerçeve sistemlerinin yerini bu düşük maliyetli modüllerle değiştirmiştir. Ultra saf su üretmek için kullanılan ultrafiltrasyon işlemi gibinispeten kirlenmeyen uygulamalarda, spiral sargılı modüller evrensel olarak kullanılmaktadır. Spiral sarımlı ve kılcal modüller, peynir altı suyunun ultrafiltrasyonu ve elma suyunun arıtılması gibi bazı gıda uygulamalarında da kullanılmaktadır.

Büyük çaplara sahip olmaları nedeniyle, boru şeklindeki ultrafiltrasyon modülleri, diğer modül tipleri kullanıldığında hızla kirletebilecek solüsyonları ayırma işleminden geçirmek için kullanılabilir. Elektro kaplama boyama işlemi, lateks çözeltilerin konsantrasyonu veya yağ-su emülsiyonlarının ayrılması, kirlenme direnci ve boru şeklindeki modüllerin temizleme kolaylığı gibi birtakım zorlu uygulamalarda yüksek maliyet, hacim ve enerji tüketimi sebebiyle diğer modüllere göre daha zahmetlidir. Tipik bir boru şeklindeki modül sisteminde, 5-8 ft uzunluğunda borular seri halde manifoldlanmaktadır. Besleme çözeltisi, modül dizisi boyunca 2-6 m / s hızlarında sirküle edilmektedir. Bu yüksek çözelti hızı, modül başına 2-3 psi veya modül yığını için 10-30 psi basınç düşüşüne neden olmaktadır. Yüksek sirkülasyon hızı ve sonuçta ortaya çıkan basınç düşmesinden dolayı büyük pompalar gerekmektedir, bu yüzden boru şeklindeki modüller herhangi bir modül tasarımında en yüksek enerji tüketimine sahiptir. Çoğu boru şeklindeki ultrafiltrasyon tesisi, üretilen 1000 galon süzüntü için 30-100 kWh enerji kullanmaktadır. 0,06 ABD Doları / kWh elektrik enerjisi maliyeti göz önünde



bulundurulduğunda, 1000 galon süzüntü başına 2 - 6 ABD Doları enerji maliyetine karşılık gelmektedir (Baker, 2012).

İlk tübüler membran modüllerinin çapı 1 inçti. Sonrasında, daha yüksek enerji verimine ve yüzey alanına sahip membran modülleri, tek bir kabın içine dört ile altı küçük çaplı tüpler yerleştirilerek üretilmiştir. Tipik borulu modüllerin maliyetleri çok değişkendir, genellikle 200 - 500 ABD Doları / m<sup>2</sup> arasındadır. 20. yüzyılın sonlarında seramik boru modülleri tanıtılmıştır; bu membranlar daha pahalıdır ve tipik olarak 1000 ile 2000 ABD Doları / m<sup>2</sup> arasındadır (Günther ve ark., 1996).

Son zamanlarda ultrafiltrasyon uygulamalarında spiral sarmallı modüllerin kullanımı artmıştır. Bu tasarım, ters osmoz modüllerinin bulunduğu sistemler için geliştirilmiştir. Geçmişte spiral sargılı modüller, elektronik ya da ilaç endüstrisi için ultra saf suyun hazırlanması gibi temiz suların ultrafiltrasyonu ile sınırlandırılmıştır. Geliştirilmiş ön işlem ve modül ayırıcı tasarımları günümüzde bu modüllerin peynir altı suyu gibi daha yüksek kirlenme önleyici çözümler için kullanılmasını sağlamaktadır (Baker, 2012).

### 1.4.2.3. Ultrafiltrasyon Membran Uygulamaları

Ultrafiltrasyonun endüstriyel atık su arıtımında yaygın olarak kullanılması düşünülmekteydi. Fakat bu düşünce gerçekleştirilememiştir. Ultrafiltrasyon işlemi, bu uygulama için genel olarak kullanılamayacak kadar pahalıdır, ancak endüstriyel genel fabrika kanal akımı ile karıştırılmadan önce, belirli kaynaklardan gelen küçük konsantrasyonlu atık fabrika akışlarını arıtmak için kullanılmaktadır. Ultrafiltrasyon, ayrılacak bileşenlerin değerinin, işlem maliyetini dengelemek için yeterli olması durumunda da kullanılmaktadır. Ultrafiltrasyon işleminden geçirilmiş konsantrasyonlu atıkların yüksek değerli bir ürün üretmek için, gıda, elektronik endüstrisinde ve ultra saf su üretiminde kullanılmaktadır.

Ultrafiltrasyon tesislerinin maliyeti, kurulum yapılacak alanın büyüklüğüne, işlenecek çözelti türüne ve gerçekleştirilecek ayırmaya bağlı olarak büyük ölçüde değişmektedir. Genel olarak, ultrafiltrasyon tesisleri ters osmoz sistemlerinden çok daha küçüktür. Tipik akış oranları, ortalama ters osmoz tesisinin onda biri, günde 10 000–100 000 gal / gün'dür (Glueckstern ve Arad, 1984). 10 000–100 000 gal / gün besleme çözeltisini işleyen tipik tesisler için sermaye maliyeti 2 - 5 ABD doları gal / gün kapasitesi aralığındadır. İşletim maliyetleri normalde membran tasarımında değişim maliyetleri

yaklaşık % 30–50 ve devridaim pompaları için enerji maliyetleri sistem tasarımına bağlı olarak % 20-30 arasında olacak şekilde 3-4 / 1000 ABD doları / gün kapasiteli olmaktadır (Eykamp, 1995).

Mevcut ultrafiltrasyon prosesi piyasası yaklaşık 200 milyon ABD Doları / yıl'dır. Çeşitli ultrafiltrasyon uygulamalarının her biri, her özel sektöre için özel modüller ve sistem tasarımları kullanmaktadır. Sonuç olarak, birçok özel tasarım sistem ters osmoza kıyasla yüksek maliyetlerdir. İlk büyük başarılı uygulama, otomobil tesislerinde elektro kaplama boyasının geri kazanılmasıdır. Daha sonra, gıda endüstrisinde (Breslau ve ark., 1988; Noble ve Stern, 1995), ilk olarak peynir üretiminde, daha sonra elma ve diğer meyve sularının üretiminde ve daha yakın zamanda, bira ve şarap üretiminde birçok önemli uygulama geliştirilmiştir. Endüstriyel atık su ve proses suyu arıtımı büyüyen bir uygulamadır, ancak yüksek maliyetler büyümeyi sınırlamaktadır. İlk tesislerin tümü tübüler veya plaka - çerçeve sistemleriydi, ancak daha ucuz kılcal modüller ve özel olarak yapılandırılmış spiral sargılı modüller günümüzde daha yaygın olarak kullanılmaktadır (Caro ve ark., 2000).

#### 1.4.2.3.1. Yağ-Su Emülsiyonları

Yağ-su emülsiyonları, metal işleme işlemlerinde yağlama ve soğutma sağlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Ultrafiltrasyon prosesi, sıvıların geri dönüşümünde yaygın bir şekilde uygulanmasına rağmen, fazla miktarda kullanılmış sıvı atık üretmektedir. Yağ bileşenini geri kazanmak ve suyun güvenli bir şekilde boşaltılmasını sağlamak için ultrafiltrasyon kullanmak, ekonomik açıdan mantıklıdır ve bu uygulama geniş endüstriyel kullanım aralığını kapsamaktadır. Otomobil fabrikaları, çelik haddehaneler ve tel fabrikaları gibi büyük otomatik işlemlerde merkezi bir ultrafiltrasyon sistemi, günde 100.000 gal atık emülsiyonu işleyebilmektedir. Bunlar seri olarak birkaç ultrafiltrasyon besleme ve boşaltma aşaması kullanarak sürekli çalışan nispeten karmaşık uygulama alanlarıdır. Diğer taraftan, saatte yalnızca birkaç galon emülsiyon işleyen tekli makinelere tahsis edilmiş bir çok küçük sistemler bulunmaktadır. Küçük sistem kullanıcıları için başlıca ekonomik itici güç, kaçınılması gereken atık nakliyesi maliyetidir. Daha büyük sistemler için geri kazanılan yağın ve ilgili kimyasalların değeri önemli olabilmektedir. Her iki durumda da, yüksek kirlenme potansiyeli ve değişken emülsiyon yağların bileşimi nedeniyle borulu veya kapiler fiber modülleri kullanılmaktadır. Seyreltilmiş karışımın oluşturulması için kullanılan emülsiyon, metal

kıymıkların çıkarılması için filtrelenmektedir. Daha sonra yeniden kullanılmak üzere deşarj edilebilen veya yeniden kullanılabilen bir seyreltik karışım üreten feed and bleed ultrafiltrasyon sisteminde dolaştırılmaktadır. (Baker, 2012).

## 1.5. Grafen ve Grafen Oksit

### 1.5.1. Grafen

Karbon, elmas, grafit ve amorf karbon gibi birçok farklı formda bulunmaktadır. Elmas ve grafit, eski zamanlardan beri iyi bilinen karbon allotroplarıdır. Üçüncü karbon şekli olan Fulleren, 1985'te Kroto ve arkadaşları (Kroto ve ark., 1985) tarafından keşfedilmiş ve karbon nanotüpleri (CNT'ler) 1991 yılında Iijima (Iijima, 1991) tarafından keşfedilmiştir. Daha sonra bilim ve teknoloji topluluklarında bu malzemeler çok önemli hale gelmiştir. Bu gelişmelerin sonucunda, üç boyutlu (3D) (elmas ve grafit), bir boyutlu (1D; CNT'ler) ve sıfır boyutlu (0D; fullerenler) allotropları bilinmekteydi. 1991 yılında CNT'lerin iki boyutlu (2D) bir grafen tabakasının yuvarlanmasıyla oluşturulmuş olmasına rağmen, 3D grafitik kristalden tek bir tabaka ile, grafen izolasyonu oldukça zor bir işlemi ve 2004 yılına kadar deneysel araştırma çalışmaları ile ilgili her türlü girişime zorluk çıkarmaktaydı. Grafen, grafit, CNT'ler ve fullerenler de dahil olmak üzere bazı karbon allotroplarının temel yapısal elementidir. Fulleren tamamen “bucky ball” denilen küresel şekiller şeklinde karbondan oluşurken, CNT'ler boru şeklinde düzenlere sahiptir. Yirmi yıldan daha uzun süredir fulleren ve CNTs tabanlı malzemeler, elektronik, piller, süper kapasitörler, yakıt hücreleri, elektrokimyasal sensörler, biyosensörler ve tıbbi uygulamalar gibi çeşitli araştırma alanlarında ve geniş çaplı uygulamalarda kullanılmıştır (Ray, 2015).

Günümüzde grafen, 2004 yılında Andre Geim ve arkadaşları tarafından hazır bulunan grafit kullanılarak bir yara bandı yardımıyla kolay ve başarılı bir şekilde üretilmesinden sonra popüler bir malzeme haline gelmiştir. Grafen, yoğun şekilde paketlenmiş bal peteği kristal kafesi olan tek katmanlı bir  $sp^2$  bağlı karbon atomu tabakası içerir. Yüksek yüzey alanı, oda sıcaklığı Hall etkisi, ayarlanabilir bant boşluğu, mükemmel elektriksel ve termal iletkenlik gibi olağanüstü özellikleri, çeşitli kompozit malzemelerin hazırlanmasında aktif malzeme olarak kullanımı için çok yönlü kullanım alanları sunmaktadır (Novoselov ve ark., 2004). Grafen ve kompozit malzemelerin yapısını, hazırlanmasını, özelliklerini ve uygulamalarını gözden geçirmek için çok sayıda

araştırmalar yapılmıştır (Allen ve ark., 2009; Geim, 2009; Neto ve ark., 2009; Rao ve ark., 2009). Günümüzde grafen, en popüler malzemelerden biridir ve üstün özellikleri nedeniyle çeşitli cihazlara ve uygulamalara kullanılabilir.

### 1.5.1.2. Grafen'in zellikleri

Grafen içindeki C-C bağının bağ uzunluğu 1.42 Å'dir. Grafen içinde bulunan belirli bir katmanda güçlü bir bağ C-C bağı bulunurken katmanlar arasında zayıf bir bağ bulunmaktadır. Tek bir grafen tabakasının spesifik yüzey alanı ~ 2630 m<sup>2</sup> / g'dir (Stoller ve ark., 2008). Grafen, ~ 0-0.25 eV bant aralığı değerine sahip, benzersiz ve olağanüstü optik özelliklere (>% 97.7 geçirgenlik) sahiptir (Zhang ve ark., 2009). Diğer etkileyici özellikler arasında yüksek taşıyıcı mobilite (200.000 cm<sup>2</sup> / Vs) (Geim ve Novoselov, 2010) ve yüksek Young modülü (1.0 TPa) bulunmaktadır. Grafen ve kompozit malzemeleri, olağanüstü iletkenlik özelliklerinden dolayı yarı iletken olarak kullanılabilir. Grafen, diğer tüm önemli grafitik allotrop formlarının yapı taşı olarak göz önünde bulundurulmuştur: fullenen grafenin "bucky ball" şeklidir, CNT grafenin yuvarlanmış halidir ve grafit ise yığın halde bulunan grafen halidir. Enoki ve arkadaşları (Enoki ve Kobayashi, 2005), elektronik ve manyetik cihazlardaki muhtemel uygulamalar için spin glass state, manyetik switching ve edge-state spin gas probing gibi nanografinin benzersiz manyetik özelliklerini araştırmıştır. Chen, S. ve arkadaşları (Chen ve ark., 2012), grafenin termal özellikleri üzerindeki izotop etkileri hakkında kısa deneysel çalışmalar yapmış ve <sup>12</sup>C ve <sup>13</sup>C oranlarının, grafenin termal iletkenliğinde önemli bir rol oynadığını bulmuşlardır (Chen ve ark., 2012). Grafenin tüm bu olağanüstü özellikleri, gerçek uygulamalar için doğal bir kaynak olmuştur.

Potansiyel özelliklerden bazıları şunlardır:

- Yüksek Young modülü ~ 1000 Gpa bulunmaktadır,
- Etkili nem bariyerine sahiptir,
- Bakıra benzer elektriksel iletkenliği vardır,
- Bakırdan dört kat daha düşük yoğunluğa sahiptir,
- Isı iletkenliği bakırın beş katı byklğindedir,
- Esasen açılmış bir CNT'dir; ~ 2500 m<sup>2</sup> / g geniş yüzey alanı bulunmaktadır,
- elikten daha düşük yoğunluğ sahip, ancak 50 kata kadar daha güçlü olabilir.

Bununla birlikte, farklı işlemlerde grafenin sentezi ile ilgili ve farklı substratlarda yetiştirilen / sentezlenen hızlı bir referans için, avantajları / dezavantajları dahil olmak üzere farklı ölçümler kullanarak farklı özelliklerinin çalışmaları Tablo 1.1'de listelenmiştir (Soldano ve ark., 2010).

**Tablo 1.1.** Grafen'in avantajları ve dezavantajları

	<b>Avantajlar</b>	<b>Dezavantajlar</b>
Mekanik eksfoliasyon	(i) Düşük maliyetli ve kolay, (ii) Özel bir donanıma gerek yok, (iii) SiO <sub>2</sub> kalınlığı daha iyi kontrast için ayarlanmış	(i) Rastgele tabaka oluşumu, (ii) Düzensiz filmler (iii) İş gücü yoğun (büyük ölçekli üretime uygun değildir)
Epitaksiyel büyüme	(i) Çoğunlukla film hal (herhangi bir yöntemle) (ii) Büyük ölçekli alan	(i) Morfoloji ve adsorpsiyon enerjisinin zor kontrolü (ii) Yüksek sıcaklık süreci
Grafen oksit	(i) Basit yükseltme (ii) Süspansiyonun çok yönlü kullanımı (iii) Hızlı işlem	(i) Kolloidal dispersiyonun kırılma stabilitesi (ii) Grafene indirgeme sadece kısmidir

### 1.5.2. Grafen Oksit

Grafit oksit, grafitinkine benzer bir katmanlı yapıya sahiptir, ancak grafit oksit içindeki karbon atomlarının dizilimi, sadece ara tabaka mesafesini genişletmekle kalmamakta, aynı zamanda atomik kalın tabakaları hidrofilik yapan, oksijen içeren gruplar tarafından yoğun bir şekilde dekore edilmektedir. Bu oksitlenmiş tabakalar, ultrason işlemi ile su içinde pul pul dökülebilmektedir. Eksfoliye edilmiş tabakalar grafen gibi sadece bir veya birkaç karbon atomu tabakası içeriyorsa, bu tabakalara grafen oksit (GO) adı verilmektedir (Novoselov ve ark., 2004). Dolayısıyla GO, ucuz ve bol bulunabilen, grafit kristallerinin oksidasyonu yoluyla karbon, hidrojen ve oksijen moleküllerini içeren tek atomik katmanlı bir malzemedir. Suda dağılılabılır ve işlenmesi kolaydır. En önemlisi, GO yapısında bulunan oksijen içeren grupların çıkarılması ve konjuge bir yapının geri kazanılmasıyla (kısmen) grafen benzeri tabakalara indirgenebilmektedir. İndirgenen GO (rGO) tabakalar genellikle bir tür kimyasal olarak türetilmiş grafen olarak kabul edilmektedir. Fonksiyonelleştirilmiş grafen, kimyasal olarak değiştirilmiş grafen, kimyasal olarak dönüştürülmüş grafen veya indirgenmiş grafen

gibi rGO'ya farklı isimler verilmiştir. (Eda ve Chhowalla, 2010). GO iki önemli özelliğe sahiptir: hammadde olarak pahalı olmayan grafit ve yüksek verimli, uygun maliyetli kimyasal yöntemler kullanılarak üretilmekte ve yüksek hidrofiliğe sahip, sulu kolloid oluşturabilen, kompozit malzemesi olarak kolayca kullanılabilir bir malzemedir. Grafen tabakaları, sadece trigonal olarak bağlanmış  $sp^2$  karbon atomlarından oluşur ve mikroskobik dalgalanmalarının yanı sıra mükemmel şekilde yassı halde bulunmaktadır. (Lui ve ark., 2009). Dekore edilmiş GO tabakaları, kısmen grafen düzleminin üstünde veya altında yer değiştiren, tetrahedral olarak bağlı  $sp^3$  karbon atomlarından oluşur (Schniepp ve ark., 2006). Yapı deformasyonu ve kovalent olarak bağlı fonksiyonel grupların varlığı nedeniyle, GO plakaları atomik olarak pürüzlüdür (Mkhoyan ve ark., 2009; Paredes ve ark., 2009). Bazı araştırmacılar (Gómez-Navarro ve ark., 2007; Kudin ve ark., 2008; Paredes ve ark., 2009; Gómez-Navarro ve ark., 2010) GO yüzeyini incelemiş ve oksijenin varlığından dolayı oldukça kusurlu bölgeler gözlemlemişlerdir. Bir araştırmada, GO'daki grafen benzeri bal peteği örgüsünün düzensiz olmasına rağmen (yani, fonksiyonel gruplara bağlı karbon atomları hafifçe yer değiştirdiği gözlemlenmiştir) korunduğunu, fakat GO içindeki birim hücrenin toplam büyüklüğünün grafeninkine benzer kaldığını göstermiştir (Pandey ve ark., 2008). Bu nedenle GO, karbon atomlarının çoğunun  $sp^2$  hibritleşmesini koruduğu, okside olmamış bölgelerle birleştirilmiş, oksijen içeren fonksiyonel gruplarla, oksitlenmiş alanların rastgele bir dağılımı olarak tanımlanabilir.

### 1.5.2.1. Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen Oksit Hazırlanması ve Sentezi

Grafit, milyonlarca grafen katmanından oluşan üç boyutlu (3D) bir karbon esaslı malzemedir, oysa grafit oksit biraz farklıdır. Grafitin kuvvetli oksitleyici ajanlarla okside edilmesiyle, grafit yapıya oksijenli fonksiyonellikler katılmaktadır, bu durum sadece katman ayrılmasını genişletmekle kalmaz, aynı zamanda materyali hidrofilik hale getirmektedir (suda dağılabilmektedirler).

Grafit oksitin bu özelliği, sonikasyon kullanılarak su içinde pul pul dökülmesini sağlamaktadır, sonuçta GO olarak bilinen birkaç katmanlı tek katmanlı grafen üretilmektedir. GO sentezi için birçok modern prosedür, ilk önce grafitlerin sülfürik asit içindeki manganat başına bir potasyum çözeltisi ile oksitlendiği Hummers tarafından bildirilen metoda dayanmaktadır (Hummers Jr ve Offeman, 1958; Kim ve ark., 2010). Hidrazin genellikle GO'nun indirgenmesinde kullanılmaktadır (Gilje ve ark., 2007).

Bununla birlikte, hidrazin oldukça toksik bir malzemedir ve GO'yu azot heteroatomları ile fonksiyonel hale getirebilmektedir (Shin ve ark., 2009); bu sebeplerden dolayı,  $\text{NaBH}_4$  (Lightcap ve Kamat, 2012), askorbik asit (Fernández-Merino ve ark., 2010) ve HI dahil hidrazine alternatifler (Moon ve ark., 2010; Pei ve ark., 2010), GO'nun indirgenmesinde kullanılmıştır. GO, ince bir film veya sulu bir çözelti içerisinde indirgenmektedir. GO etkili bir şekilde oksidasyon işleminin bir yan ürünüdür, çünkü oksitleyici maddeler grafit ile reaksiyona girdiğinde, grafit katmanları arasındaki aralıkları arttırılmaktadır. Tamamen oksitlenmiş bileşik daha sonra su gibi bir baz çözeltide dağıtılabilir ve daha sonra GO üretilebilir. Grafit oksit ve GO kimyasal olarak çok benzerdir, fakat yapısal olarak çok farklıdır. Grafit oksit ve GO arasındaki temel fark, bileşiklerin ayrı atomik katmanları arasındaki suyun oluşturduğu aralıklar tarafından meydana gelen eşler arası boşluktur. Oksidasyon işleminin neden olduğu bu artan boşluk, aynı zamanda  $\text{sp}^2$  bağlanma ağını da bozmaktadır, bu durum da hem grafit oksidin hem de GO'nun genellikle elektriksel olarak yalıtkan olduğu anlamına gelmektedir. GO zayıf bir iletken, ancak ışık, ısı ya da kimyasal indirgeme ile işlemi, bilinen bozulmamış grafenin çoğu özelliğini geri kazanabilmektedir.

Grafit oksidi GO'ya dönüştürmek için birkaç yöntem mümkündür. En yaygın teknikler sonikasyon, karıştırma veya ikisinin bir kombinasyonunun kullanılmasıdır. Sonikasyon, grafit oksidin eksfoliyasyonu için daha çok zaman kazandırabilmekte ve grafenin pul pul dökülmesinde oldukça başarılı olmaktadır. Fakat bununla birlikte, grafen pullarına ağır hasar verebilmekte, grafen pullarının yüzey büyüklüğünde mikrondan nanometreye indirgeyebilmekte ve ayrıca çok çeşitli grafen plaka boyutları da üretebilmektedir. Grafit oksit ve GO arasındaki temel farklardan biri ise katman sayısıdır. Grafit oksit, GO dispersiyonunda çok katmanlı bir sistem olmasına rağmen, birkaç pul tabakası ve bir tek pul tabakası bulunabilmektedir (Ray, 2015).

GO'nun rGO üretimi için indirgenmesi son derece önemli bir süreçtir çünkü üretilen rGO'nun kalitesi üzerinde büyük etkisi vardır. Bu nedenle, rGO'nun bozulmamış grafene yapı açısından ne kadar benzeyeceğini belirlemektedir (Chuang ve ark., 2014). Mühendislik çalışmalarında, enerji depolamak gibi endüstriyel uygulamalar için büyük miktarlarda grafen kullanmak zorunda kaldıkları büyük ölçekli operasyonlarda, rGO istenen kalite ve seviyelerde yeterli miktarda grafen oluşturmada nispeten kolaylığı nedeniyle en belirgin çözümdür. Hepsisi kimyasal, termal veya elektrokimyasal araçlara dayanan yöntemler olmasına rağmen, indirgemenin gerçekleştirilebileceği birkaç yol bulunmaktadır. Bu tekniklerden bazıları, bozulmamış grafene benzer şekilde çok yüksek

kalitede rGO üretebilmekte, ancak gerçekleştirmek için karmaşık veya zaman alıcı olabilmektedir.

Geçmişte, bilim insanları GO'den rGO aşağıdaki yöntemleri kullanarak oluşturmuşlardır:

- GO'nun hidrazin hidrat ile işlenmesi ve çözeltinin 24 saat 100 °C'de tutulması,
- GO'yu birkaç saniye boyunca hidrojen plazmasına maruz bırakmak,
- GO'yu, xenon flaş tüpleri tarafından üretilenler gibi güçlü bir nabız ışığına maruz bırakma,
- GO'nun farklı süreler boyunca farklı derecelerde distile suda ısıtılması,
- Üre gibi bir genleşme azaltıcı ajanla GO'nun birleştirilmesi ve daha sonra ürenin indirgeyici gazların salınması için çözeltinin ısıtılması, ardından soğutulması,
- Bir fırında GO'nun çok yüksek seviyelere doğrudan ısıtılması,
- Doğrusal tarama voltametrisidir.

Kimyasal indirgeme kullanarak GO'yu indirgemek, ölçeklendirilebilir bir yöntemdir. Fakat üretilen rGO sıklıkla yüzey alanı ve elektronik iletkenlik açısından nispeten düşük verimlerle sonuçlanmıştır. 1000 °C veya daha yüksek sıcaklıklarda GO'nun termal olarak indirgenmesi, bozulmamış grafeninkine yakın çok yüksek bir yüzey alanına sahip olduğu gösteren rGO'yu oluşturur. Isıtma işlemi, basınç yükseltildikçe ve karbondioksit salındığında grafen plakalarının yapısına zarar vermektedir. Bu durum aynı zamanda GO'nun kütleinde önemli bir düşüşe, kusurlara ve boşluklar yaratmaya neden olmakta ve potansiyel olarak üretilen rGO'nun mekanik dayanımı üzerinde de bir etki oluşturmaktadır. GO'nun elektrokimyasal indirgenmesi, yapı olarak bozulmamış grafen ile neredeyse aynı olan çok yüksek kaliteli rGO ürettiğini gösteren bir yöntemdir. Bu işlem, indiyum kalay oksit (ITO) veya cam gibi çeşitli substratların çok ince bir GO tabakası ile kaplanmasını içerir. Sonrasında, elektrotlar substratın her bir ucuna yerleştirilmekte ve GO boyunca bir devre oluşturulmaktadır. Son yapılan deneylerde, elde edilen elektrokimyasal rGO, çok yüksek karbon / oksijen oranına ve ayrıca gümüş elementinden daha yüksek elektronik iletkenlik okumalarına (gümüş için 6300 S / m ile karşılaştırıldığında 8500 S / m) göstermektedir. Bu tekniğin diğer bir yararı, hiçbir tehlikeli kimyasal kullanılmaması, yani toksik atık oluşturmamasıdır (Ray, 2015).



### 1.5.2.2. Grafen Oksitin ve İndirgenmiş Grafen Oksit'in Yüzey Fonksiyonelleşmesi

Bir kez rGO üretildikten sonra, farklı uygulamalarda kullanım için rGO'yu fonksiyonel hale getirmenin yolları vardır. rGO'yu diğer kimyasallarla işleme sokarak ya da rGO'yu diğer iki boyutlu materyallerle birleştirerek yeni bileşikler oluşturarak, bileşiğin ticari uygulamalara uyacak şekilde özelliklerini geliştirebilmektedir. GO'nun fonksiyonelleştirilmesi yalnızca GO ve rGO'nun eksfolasyon davranışının kontrolünde önemli bir rol oynamaktadır, aynı zamanda çeşitli uygulamaların da temelini oluşturmaktadır.

Kovalent fonksiyonizasyon ve kovalent olmayan fonksiyonizasyon, kullanılan iki yaklaşımdır. Kovalent fonksiyonizasyonda, GO yüzeyinin fonksiyonelliğini değiştirmek için, plaka kenarındaki karboksilik asit grupları ve bazal düzlemdeki epoksi / hidroksil grupları dahil olmak üzere GO yüzeyleri üzerinde oksijen fonksiyonel grupları kullanılabilir. GO, kimyasal olarak değiştirilmiş bir dizi GO elde etmek için organik izosiyanatlarla muamele edilmiştir. İzosiyanatların işlenmesi, sırasıyla GO'nun karboksil ve hidroksil gruplarından amid ve karbamat esterleri oluşturarak GO'nun hidrofilikliğini azaltmaktadır. Sonuç olarak, izosiyanatla modifiye edilmiş GO, polar aprotik çözücüler içinde kolayca stabil bir dispersiyon oluşturmaktadır ve ~ 1 nm kalınlığında tamamen pul pul dökülmüş tek grafen tabakaları vermektedir. Bu deneysel çalışmalar aynı zamanda GO tabakalarının matris polimerleri ile yakından karıştırılmasını da sağlayarak, grafen polimer nanokompozitlerini yapmak için yeni bir sentez yolu sağlamıştır. Ayrıca süspansiyon içerisinde bulunan modifiye GO, nanokompozitlerde elektriksel iletkenlik sağlamak için konakçı polimer varlığında kimyasal olarak azaltılabilmektedir (Stankovich ve ark., 2006; Singh ve ark., 2011). Grafen ve türevlerinin fiziksel adsorpsiyon veya kimyasal konjugasyon yoluyla avidin-biotin, peptitler, NA'lar, proteinler, aptamerler, küçük moleküller, bakteriler ve hücrelerle fonksiyonelleştirildiği bildirmiştir. Biyolojik platformlar, biyosensörler ve biyolojik cihazlar oluşturmak için benzersiz özelliklere sahip fonksiyonleştirilmiş grafen biyosistemleri kullanılmıştır (Wang ve ark., 2011).

### 1.5.2.3. Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen Oksitin Özellikleri

GO'nun avantajlarından biri, oksijen işlevselliklerinin varlığı nedeniyle su ve diğer organik çözücülerde ve ayrıca farklı matrislerde kolay dağılılabilişidir. GO'nun bu özelliği, elektriksel ve mekanik özelliklerini geliştirmeye çalışırken malzemeyi seramik veya polimer matrislerle karıştırırken çok önemlidir. Bununla birlikte, elektriksel iletkenlik açısından GO,  $sp^2$  bağlarından oluşan ağlarının bozulması nedeniyle, genellikle yalıtkan olarak tanımlanmaktadır.

Petek altıgen kafes yapısının ve bununla birlikte elektriksel iletkenliğin geri kazanılması için, GO'nun indirgenmesi sağlanmalıdır. Oksijen gruplarının çoğunun bir kez çıkarılmasından sonra, elde edilen rGO'nun agrega oluşturma eğilimi nedeniyle dağılmasının daha zor olduğu dikkate alınmalıdır. GO'nun fonksiyonelleştirilmesi, temel olarak GO'nun özelliklerini değiştirebilmektedir. Elde edilen kimyasal olarak modifiye edilmiş grafenler daha sonra birçok uygulama için potansiyel olarak daha uyarlanabilir hale getirilebilmektedir. İstenilen uygulamaya bağlı olarak fonksiyonelleştirilmiş GO kullanmanın birçok yolu bulunmaktadır. Optoelektronik, biyolojik cihazlar veya bir ilaç salınım materyali olarak, organik çözücülerde kimyasal olarak değiştirilmiş grafenlerin dağılımını arttırmak için grafenin organik kovalent fonksiyonelleştirilmesi için aminler kullanılabilir. Ayrıca porfirin-fonksiyonelleştirilmiş primer aminlerin ve fulleren-fonksiyonelleştirilmiş sekonder aminlerin GO plakalarına bağlanabileceği ve sonuçta lineer olmayan optik performansını arttırdığı kanıtlanmıştır. GO'nun tek katmanlı veya az katmanlı grafen tabakaları oluşturulmasında bir aracı olarak kullanılabilmesi için, ayrı ayrı karbon tabakalarını ayırabilen ve yapılarını değiştirmeden bu tabakaları izole edebilen bir oksitleme ve indirgeme işlemi geliştirmek önemlidir. Şimdiye kadar GO'nun kimyasal indirgenmesi en uygun grafen seri üretim yöntemi olarak görülmekle birlikte, bilim insanlarının mekanik pul pul dökülme ile aynı kalitede grafen tabakaları üretme işlemini tamamlamaları ve çok daha büyük bir ölçekte üretmeleri kolay değildir. Bu sorun aşıldığında, grafenin ticari ve endüstriyel uygulamalarda çok daha yaygın bir şekilde kullanılması öngörülebilmektedir (Ray, 2015).

### 1.5.2.4. Su Arıtımında Grafen Oksit

Suyun membrandan geçirgenliği, GO katmanlarının su geçirgenliğini sağlayan, GO yapılarının şişmesine bağlanmıştır. Hummers metodu ile üretilmiş grafit oksitin ara

katman mesafesi 6.35 Å olarak rapor edilmiştir, fakat su içinde 11.6 Å 'ya yükselmiştir. Membranların su içinde geçirgenlik oranı 0.1 mg / dak / cm<sup>2</sup> olarak tahmin edilmiştir ve suyun difüzyon hızı 1 cm / saat olarak belirlenmiştir. Bu oksitler ayrıca katyon değişim membranı KCl, HCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> ve BaCl<sub>2</sub> çözeltileri olarak da kullanılabilir. Membranların aynı zamanda büyük alkaloid iyonlar tarafından geçirgen olduğu rapor edilmiştir, çünkü GO katmanları arasından geçebilmektedir (Boehm ve ark., 1961). GO membranları ayrıca 1960'larda suyu tuzdan arındırma uygulaması için aktif olarak çalışılmıştır, ancak pratik uygulamalarda hiç kullanılmamıştır (Joshi ve ark., 2014). Ters osmoz düzeneğinde sabitleştirilmiş GO membranları kullanan sistemde NaCl çözeltilerinin alıkoyma oranları 90% dan daha fazla olarak bildirilmiştir. Aynı zamanda deniz suyunun filtrasyonu için GO membranları kullanılabilir. GO filmi sadece bir atom kalınlığı kadar incedir ve bu yüzden su basit bir şekilde grafen içinde bulunan küçük deliklerden dışarı çıkabilmektedir ve tuzu geride bırakabilmektedir. GO filmi piyasadaki en iyi filtreden 500 kat daha incedir ve çelikten ~1000 kat daha güçlüdür, geçirgenliği pazardaki en iyi rekabetçi membrandan ~100 kat daha yüksektir. GO filmleri genel tuzlardan gelen iyonların filtreden geçişine izin verebilmektedir, ancak daha büyük iyonlar tutmaktadır (Joshi ve ark., 2014). Kapiler, tek tabakalı veya çift tabakalı su akışı ile hızlı geçirgenliğe izin verebilmektedir. Nem içermeyen koşullarda helyum, membranlardan geçemez, ancak neme maruz kaldığında kolayca emilebilmektedir, zira helyum su buharı ile herhangi bir dirençle karşılaşmadan geçebilmektedir. Kuru laminatlar vakum sızdırmazdır, ancak suya batırıldığında moleküler elekler olarak işlev görebilmektedir ve hidrat yarıçapı 4.5 Å 'dan daha büyük olan bazı çözeltileri bloke edebilmektedir (Ray, 2015).

### **1.6. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD)**

Geçtiğimiz yüzyılda yüksek performanslı malzemelere olan talebin artmasından bu yana, çeşitli sentetik stratejilerle malzemelerin yüzey modifikasyonu geniş bir çalışma alanı oluşturmuştur. Bir malzemenin yüzeyine yeni fonksiyonellikler eklemek için etkili tekniklerin geliştirilmesine yönelik önemli sayıda çalışma yapılmıştır. Yüzey modifikasyon işlemleri iki ana bölüme ayrılabilir: ıslak prosesler ve kuru prosesler. Islak yüzey modifikasyon teknikleri, prosesler sırasında sıvı halde olan veya malzemenin yüzeyinde yapılacak uygulamalardan önce uygun bir solvent içerisinde çözünen çeşitli kimyasal ajanların kullanımı yoluyla bir malzemenin yüzeyinin kimyasal

ve / veya fiziksel olarak değiştirilmesini içermektedir. Islak bir kimyasalın bir yüzeye uygulanması kolaydır ve genellikle özel ekipman gerektirmemektedir. Sprey kaplama ve boyamalar çoğunlukla geniş yüzey alanları için tercih edilirken, daldırma kaplama, galvanik kaplama, spin kaplama, tabaka bazında kaplama, solvent dökümü veya doktor blade teknikleri çoğunlukla küçük alanlarda özel amaçlar için kullanılmaktadır. Öte yandan, buhar biriktirme yöntemleri, bir substrat yüzeyinde herhangi bir ıslak malzeme içermemektedir. Islak tekniklere göre bazı avantajları bulunmaktadır. İlk olarak, ıslak kimyasallarla uyumlu olmayan malzemeler substrat olarak kullanılabilir. Ayrıca, bir malzemenin buhar durumundaki transferi, sıvı halindeyken olduğundan çok daha kolaydır ve bu nedenle, buhar biriktirme işlemleriyle çok konformal ve üniform kaplamalar oluşturmak mümkündür. Bir sıvının yüzey gerilimi, sıvının substratların kıvrımlı parçalarına transferini önler, bu da kaplama konformallığını azaltmaktadır. Ayrıca, bir buhar biriktirme işlemi genellikle yalnızca öncül veya taşıyıcı moleküllerin bulunduğu vakum veya temizlenmiş koşullar altında gerçekleşmektedir. Bu nedenle, buharla biriken yöntemi ile oluşturulan kaplamalar oldukça saftır. Çözücü içerisinde bulunan kirlilikler tarafından oluşturulan kaplamalarda, birçok nihai kullanım için uygun olmayan filmlerin oluşmasına yol açabilmektedir (Gürsoy ve Karaman, 2017).

### 1.6.1. Buhar Biriktirme Prosesleri

Buhar biriktirme işlemleri iki ana türe ayrılır:

- Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)
- Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

PVD'de, malzemelerin buharları, genellikle yüksek vakumlu bir ortama yerleştirilen substrat üzerinde yoğunlaştırılmaktadır. Buharlar genellikle buharlaşma, püskürtme veya ablasyon yoluyla üretilmektedir. Malzemelerin buharlaşması ve daha sonra yoğunlaşması, sadece fiziksel değişiklikleri içermektedir. Diğer taraftan CVD, buhar fazında kimyasal olarak aktif türlerin oluşturulmasını içermektedir. Buhar fazı kimyasal türleri, buhar fazında veya substrat yüzeyinde meydana gelen kimyasal reaksiyonların yardımı ile substrat yüzeyinde biriktirilmektedir. Tablo 1.3'te, buhar biriktirme işlemlerinin sınıflandırılmasını göstermektedir.

**Tablo 1.3.** Buhar biriktirme işlemlerinin sınıflandırılması.

<b>Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)</b>		<b>Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)</b>	
Temel PVD prosesleri	Gelişmiş PVD prosesleri	Temel CVD prosesleri	Gelişmiş CVD prosesleri
Buharlaştırma biriktirme	Reaktif buharlaştırma	Atmosferik termal CVD	Sıcak filament CVD
Püskürtme biriktirme	Reaktif püskürtme	Düşük basınçlı CVD	Başlatıcılı CVD
İyon kaplama	Reaktif iyon kaplama	Plazma destekli CVD	Foton kaynaklı CVD
			Oksidatif CVD

### 1.6.1.1. Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi (PVD)

PVD, bir malzemenin buharını üretmek için fiziksel prosesler kullanılmaktadır, daha sonra oluşturulan buhar, yüzeyinin kaplama ile modifiye edilmesi gereken bir substrat üzerine yoğunlaştırılmaktadır. Bu sayede, malzemenin yüzeyine asıl amaç için istenen bir özellik uygulanabilmektedir. PVD yöntemi ile oluşturulan ince filmler, optik, elektronik, mekanik veya kimyasal gibi çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır (Helmersson ve ark., 2006; Selvakumar ve Barshilia, 2012). PVD tarafından biriktirilen filmlerin tipik kalınlıkları, bir kaç nanometreden mikrometre ölçeğine kadar değişebilmektedir. Çok katmanlı bir kaplama yaklaşımı kullanarak, daha kalın filmler veya serbest dayanımlı yapılar da oluşturmak mümkündür. Biriktirme oranları, buharlaştırma kaynağı, reaktör geometrisi, aktivasyon yöntemi, malzeme özellikleri vb. gibi birçok faktöre bağlıdır. PVD artık endüstriyel olarak yaygın bir prosestir ve kullanım alanları özellikle güneş panelleri, ambalaj endüstrisi için metalize ince filmler ve alet üretimi için aşınmaya dayanıklı kaplamalar gibi yarı iletken cihazların üretiminde çokça kullanılmaktadır (Nakamura ve ark., 1977; Laudise ve ark., 1998; Lange ve Wyser, 2003).

Diğer biriktirme işlemleriyle karşılaştırıldığında PVD birçok avantaj sağlamaktadır. Bu avantajlar:

- Yüksek biriktirme hızları,
- İyi kalınlık kontrolü,

- Özel ve geliştirilmiş film özellikleri (yüksek sertlik, aşınma ve korozyon direnci, düşük sürtünme, özel optik veya elektriksel özellikler),
- Polimerler gibi sıcaklığa duyarlı olanlar dahil hemen hemen her türlü substratı kullanabilme,
- Galvanik kaplama ve boyama gibi geleneksel ıslak kaplama işlemlerinden çevre dostudur.

Prosesin dezavantajları:

- Vakum odası, pompa, soğutma sistemi vb. gibi spesifik ve pahalı ekipmanlar gerektirir,
- Genelde line-of-sight birikimi ile sınırlıdır,
- Bazı malzemeler kimyasal yapılarında değişiklik olmadan buharlaşmamaktadır.

### 1.6.2. Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi (PVD) Çeşitleri

Temel PVD prosesleri, yoğunlaştırılmış bir fazı buhar fazına aktarmak için kullanılan mekanizmalara göre iki ana kategoriye ayrılmaktadır: evaporasyon ve püskürtme. Her proses bir vakum odası gerektirir ve prosesler yüksek vakum koşulları altında gerçekleştirilmektedir. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi (PVD) çeşitleri (Gürsoy ve Karaman, 2017):

- Evaporasyon
- E-beam Birikimi
- Reaktif Evaporasyon
- Püskürtme Birikimi
- İyon Kaplama

### 1.6.3. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD)

CVD, katı bir katman oluşturmak için bir substrat yüzeyinin yakınında veya üstünde gaz türlerinin reaksiyona girmesi işlemidir. Bu çok yönlü prosesle ince film kaplama, fiber ve toz malzeme üretimi mümkündür. CVD yöntemi, mikroelektronik, optik, optoelektronik ve havacılık endüstrilerindeki birçok teknoloji bileşeninin üretilmesinde, ayrıca aşınmaya dayanıklı parçaların imalatında ve aletlerin

kaplanmasında önemli bir parçadır (Hu ve ark., 2003; Noda ve ark., 2005; Niemantsverdriet, 2007). CVD uygulamaları sürekli artmaktadır ve CVD pazarının 2020 sonuna kadar 10 milyar dolardan fazlaya ulaşması beklenmektedir (Nagai ve Hashimoto, 2001).

CVD'nin en eski uygulamaları, CVD yöntemi ile metallerin kaplanması veya saflaştırılması, aşınma ve korozyona yönelik kaplamaların yapılması (Gürsoy ve ark., 2016) 18. yüzyılın başlarına dayanmaktadır. Her ne kadar bu tür CVD uygulamaları hala endüstriyel olarak önemli olsa da özellikle yarı iletken ve havacılık endüstrilerinde yüksek performanslı kaplama gereksinimlerinden sonra, günümüzde pek çok yeni uygulama vardır. Sonuç olarak, CVD üzerine yapılan araştırmaların birçoğu günümüzde kaplama uygulamalarına odaklanmıştır.

CVD doğada atomik ve molekülerdir; yani biriktirilen malzemeler atomlar ve moleküllerdir. PVD ile faz değişimi (buharlaştırma, yoğunlaşma, süblimleşme vb.), difüzyon, ısı ve kütle transferi gibi birçok ortak özelliği bulunmaktadır. Ancak PVD'nin aksine, CVD biriktirme sırasında kimyasal reaksiyonları içermektedir. Öncü moleküllerin kimyasal bağları kopar ve sonuçta meydana gelen atomlar veya moleküller katı malzemeler üretmek için yeniden birleşmektedir. CVD genellikle termodinamik sınırlamalar nedeniyle istenen bir kaplama, PVD ile yapılamadığında tercih edilmektedir. (Laroche ve ark., 2013). Bazen CVD, PVD ile birlikte sadece tek bir kaplama yöntemi ile mümkün olmayan materyalleri üretmek için kullanılmaktadır. CVD proseslerinin PVD veya çözüme dayalı tekniklerle karşılaştırıldığında bazı avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır.

CVD yönteminin avantajları:

- Çoğu CVD işleminde, kaplamalar substrat yüzeyine kimyasal olarak bağlanır. Bu nedenle, substrat yüzeyi ve kaplama arasında güçlü bir adezyon vardır.
- Biriktirme hızı yüksektir ve çok kalın kaplamalar kısa sürede biriktirilebilir. Bu nedenle, CVD yöntemi yüksek verimli endüstriyel üretimler için uygundur.
- CVD prosesleri genellikle orta dereceli vakum koşullarında meydana gelir. Birçok durumda, atmosferik basınç CVD'si de mümkündür. Bu nedenle, CVD yüksek veya ultra yüksek vakum donanımı gerektirmez. CVD'nin yatırım, işletme ve bakım maliyetleri PVD'ye kıyasla düşüktür.

- CVD uygun bir prosestir. Karmaşık geometrili malzemeler yüksek homojenlikle kaplanabilir. Bununla birlikte, PVD bir line-of-sight birikimi ile sınırlıdır.
  - CVD, kaplama bileşimi, birikme oranı, film uygunluğu ve diğer bazı önemli parametrelerin doğru proses parametrelerinin seçimi yoluyla kolayca ayarlanabileceği şekilde esnektir. Örneğin, çoğu durumda yüksek bir biriktirme hızı tercih edilmesine rağmen, özellikle çok ince kaplamalar ve doğru kalınlık kontrolü için yavaş bir biriktirme oranı da istenebilmektedir. Öncü akış hızlarını, alt tabaka sıcaklıkları, basıncı, malzeme miktarı ve sisteme verilen enerji türü değiştirilerek biriktirme hızları etkin bir şekilde kontrol edilebilmektedir.

CVD yönteminin dezavantajları:

- Her substrat CVD proseslerinin çoğu için gerekli olan yüksek sıcaklıklara dayanamamaktadır.
- Biriktirme sıcaklıkları plazma yardımıyla düşürülebilir, ancak bu durumda substrat yüzeyinde plazmadan kaynaklı olarak zararlar meydana gelebilmektedir.
- CVD'nin yan ürünlerinin yanı sıra kimyasal öncü maddeler genellikle uçucu ve toksik kimyasallardır. Bu nedenle özel güvenlik, ekipman ve boşaltım yönetimi sistemleri gereklidir.

CVD'nin en önemli avantajı solventsiz doğasıdır. Bu nedenle ıslak kimyasallarla uyumlu olmayan malzemeler CVD'de substrat olarak kullanılabilir (Gunasekaran ve ark., 2006). Sol jel, spin-kaplama ya da dip-kaplama gibi ince film sentezi için sıvı faz teknikleri genellikle, altta yatan tabakaların bozulması ya da hassas malzemenin mekanik özelliklerinin değiştirilmesi gibi alt tabakalarda istenmeyen etkiye sahip olabilecek çözücülerin kullanılmasını gerektirmektedir. Ayrıca, son uygulamaların birçoğu gözenekli veya desenli yüzeyler üzerinde uygun kaplamalar gerektirmektedir. CVD, yüzey ıslatma ve yüzey geriliminden kaynaklanan zorluklar nedeniyle çözelti faz teknikleriyle mümkün olmayan substrat geometrisini değiştirmeden mükemmel kaplama homojenliği sağlayabilmektedir (Hausmann ve ark., 2002; Alf ve ark., 2010). Ayrıca CVD prosesleri, sadece öncül veya taşıyıcı moleküllerin bulunduğu vakumlu veya temizlenmiş koşullar altında gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle, CVD kaplamaları



oldukça saftır. Kaplamalara çözücü tarafından verilen safsızlıklar, birçok son kullanım için uygun olmayan saf olmayan filmlerin oluşumuna yol açabilmektedir.

#### **1.6.4. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD) Çeşitleri**

Reaktör tipine (sıcak duvar veya soğuk duvar reaktörleri), reaktör basıncına (düşük, atmosferik veya yüksek basınç), başlatıcı tipine (metalorganik, polimer vb.) ve enerji girişinin tipine (termal, plazma, iyon demeti, UV destekli vb.) bağlı olarak CVD prosesleri farklı çeşitlere ayrılmıştır. Belirli bir CVD proses çeşidi biriktirme mekanizması, diğer çeşitlerden oldukça farklıdır. Bu nedenle, biriktirilen maddelerin biriktirme oranları, yapıları ve morfolojik özellikleri de farklılaşmaktadır. Klasik termal CVD için tipik sıcaklık aralığı 150–1800 °C'dir. Bununla birlikte, plazma, iyon, foton, lazer, sıcak ortam veya özel başlatıcı kullanımını içeren geliştirilmiş CVD proseslerinin yardımı ile biriktirme reaksiyonları çok daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir. Birçok CVD prosesi arasında açıklanacak olan sistemler hem endüstriyel hem de araştırma pratikleri için büyük ilgi gösterilmektedir (Gürsoy ve Karaman, 2017).

##### **1.6.4.1. Konvansiyonel (Termal) CVD**

Genel olarak kullanılan CVD teknikleri birçok durumda sadece CVD olarak adlandırılmaktadır. Bu teknikte, gaz öncüleri atmosferik basınçta tutulan ve sıcak bir substratın çevresinde termal olarak aktif hale getirilen bir odaya beslenmektedir. Proses, genellikle bir seramik veya kuvars reaktör odasının yerleştirildiği boru şeklinde bir fırında gerçekleştirilmektedir. Bu tip bir sistemler, karbon nanotüpleri üretmek için yaygın olarak kullanılmıştır (Kong ve ark., 1998; Choi ve ark., 2002). CVD prosesi sırasında, metal katalizör partikülleri, en yaygın olarak nikel, kobalt ve demir sisteme yerleştirilmektedir. Yetiştirilecek olan nanotüplerin çapları, metal katalizör parçacıklarının boyutuna bağlıdır. Biriktirme sıcaklığı yaklaşık olarak 600 °C'dir. Karbon içeren bir gaz (metan veya asetilen gibi) ve bir proses gazı (hidrojen veya azot gibi) reaktöre verilir. CVD prosesi sırasında karbon içeren gaz, nanotüplerin olduğu katalizör yüzeyinde ayrışmaktadır.

#### 1.6.4.2. Düşük Basınç CVD (LPCVD)

Düşük Basınç CVD yöntemi (LPCVD) adından da anlaşılacağı gibi, düşük vakum koşulları altında uygulanmaktadır. Bu teknoloji, klasik CVD tekniklerine kıyasla bazı kritik avantajlar nedeniyle yarı iletken proseslerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. LPCVD prosesi uygulanırken ilk olarak vakum koşulları, yüksek kaliteli yarı iletken cihazlar için sorunlara neden olabilecek safsızlıklardan arındırılmış ve çok temiz bir ortam sağlanmalıdır. İkinci olarak, proses indirgenmiş bir basınçta çalıştırılır çünkü gaz türlerinin difüzyon hızı çok yüksektir. Bu yüzden gaz difüzyon hızı belirgin bir direnç göstermeden substrat yüzeyine ulaşmaktadır. Örneğin, basıncı bir atmosferden 1 Torr'a düşürmek, difüzyon hızını 1000 faktör kadar arttırmakta, bu nedenle kütle transferinin hız sınırlayıcı adım olamayacağı anlamına gelmektedir. Bu sayede yüzey kinetiği kontrollü biriktirme ile üniform kaplamalar oluşturan sonuçlar elde edilmektedir. Ayrıca ortalama serbest yol, düşük basınçlarda önemli ölçüde artmaktadır. Bu nedenle tek bir işlemde çok sayıda malzeme düzgün bir şekilde kaplanabilmektedir.

Son yıllarda LPCVD, metalik bir katalizör yüzeyi üzerinde grafen veya grafen oksit filmleri hazırlamak için başarıyla kullanılmıştır (Lee ve ark., 2010; Liu ve ark., 2011). Düşük safsızlık ve artık oksijen içeren grafen katmanlarının sentezi için reaktörün taban basıncı düşürülmelidir. Örneğin, büyük tanecikli tek kristalli grafenin tanecik boyutunun 100  $\mu\text{m}$ 'ye kadar kontrollü bir şekilde büyütüldüğü bildirilmiştir (Zhang ve ark., 2012). Vakum seviyesine bağlı olarak, dört ila altı katman içeren grafen plakalarının kontrollü bir şekilde büyümesi sağlanmıştır. LPCVD, Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve SiO<sub>2</sub> ince filmlerini ısıtılmış yüzeyler üzerine koymak için de yaygın olarak kullanılmaktadır (Watanabe ve ark., 1981; Martin ve ark., 1991).

#### 1.6.4.3. Plazma Destekli CVD (PECVD)

Bir CVD sisteminde meydana gelen birçok kimyasal reaksiyon türü bulunmaktadır. Kimyasal bir reaksiyon başlatmak için, klasik CVD prosesi için gerekli aktivasyon enerjisini sağlamak termal enerjiye bağlıdır. Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD)'de, reaksiyonlar soğuk plazma ile aktive edilmektedir. Bu nedenle, biriktirme sıcaklıkları klasik CVD'ye kıyasla oldukça düşüktür.

Plazma, maddenin dört temel halinden birisidir. Plazma, bir gazın belirli bir sıcaklığın üzerine ısıtılmasıyla veya güçlü bir elektromanyetik alana maruz bırakılarak

oluşturulabilmektedir. Isı veya elektromanyetik alanın altında gaz molekülleri ayrışır ve sonunda iyonlaşmaktadır. Plazma, pozitif yüklü iyonlardan, negatif yüklü elektronlardan ve nötr atomlardan oluşmaktadır (Roth, 1995). Elde edilen plazmanın özellikleri, başlangıçta kullanılan gazın özelliklerinden oldukça farklıdır. Elektriksel deşarj kullanarak bir gazı iyonlaştırmak, plazma oluşturmanın en çok tercih edilen yoludur. Çünkü termal olarak oluşturulan plazmalar genellikle 5000 K'ya kadar aşırı yüksek sıcaklıklar gerektirmektedir (Joyce ve ark., 1968). Günümüzde, PECVD prosesi çok çeşitli uygulamalar için kullanılmaktadır.

PECVD için çoğunlukla iki tür plazma kullanılmaktadır; glow-deşarj plazma ve ark-deşarj plazma. Glow-deşarj plazma, düşük basınçlarda yüksek frekanslı bir elektrik alanı tarafından üretilmektedir. CVD için en çok kullanılan frekanslar 2,45 GHz mikrodalga ve 13,56 MHz radyo frekanslarıdır. Gaz iyonlaştırıldıktan sonra, yüksek enerjili elektronlar gaz molekülleri ile çarpışır, bu da gaz fazında ayrışmaya ve reaktif türlerin oluşmasına neden olmaktadır. Bir glow-deşarj PECVD sistemi için tipik ekipmanlar, mikrodalga (MW) veya RF jeneratörlerden, bir vakum reaktöründen ve iletken elektrotlardan oluşmaktadır (Karaman ve Yenice, 2015).

Ark plazması, hem pozitif hem de negatif yüklü parçacıkların enerji elde ettiği ve sıcaklıklarının neredeyse eşit şekilde arttığı düşük frekanslarda çalışmaktadır. Partiküllerin tepkisi yavaştır, bu durum termal dengeye izin verir ve bu yüzden bu tür plazmalar genellikle izotermal olarak adlandırılır. Glow-deşarj plazması ile karşılaştırıldığında ark plazması, atmosferik basınca kadar nispeten yüksek basınçlarda gerçekleştirilebilmektedir, bu nedenle ortalama serbest yol çok azdır. Sonuç olarak, plazmadaki türlerin çarpışması çok sık görülmekte ve partiküller hızlı bir şekilde ısınmaktadır. Ark plazması aşırı derecede sıcaktır ve çok fazla enerji gerektirmektedir. Bu nedenle, pratik uygulamaların çoğu için tercih edilmemektedir.

Glow-deşarj PECVD kullanmanın en önemli avantajlarından biri biriktirme sıcaklıklarını düşürme kabiliyetidir. CVD prosesi kullanılarak büyük ölçüde yüksek sıcaklıklarda (100–1300 °C) biriktirilebilen filmler, çok düşük sıcaklıklarda (200–500 °C) PECVD tarafından biriktirilebilmektedir (Deshmukh ve Aydil, 1994; Lee ve ark., 1996). Proses genellikle vakum altında gerçekleştirildiğinden, biriktirme mekanizması, yüzey kinetiği tarafından kontrol edilmektedir ve bu durumda karmaşık substratlara göre üniformitesini geliştirmektedir.

#### 1.6.4.4. Sıcak Filament Destekli CVD (HWCVD)

Sıcak filament destekli kimyasal buhar biriktirme (HWCVD), gaz fazı reaksiyonlarının aktivasyonunun ısıtılmış filamentler vasıtasıyla gerçekleştirildiği bir CVD türüdür. Filament veya filament dizisi (tungsten), substrata yakın bir yere yerleştirilir ve çok yüksek sıcaklıklara ısıtılmaktadır. HWCVD, elmas filmlerinin birikimi için uygulanan bir CVD tekniğidir (Moustakas, 1989). Çok konformal filmler bu düşük basınçlı yöntemle sert veya esnek yüzeylerde biriktirilebilmektedir. Bu teknik plazma içermez ve substrat sıcaklığı çok düşüktür; dolayısıyla substrat yüzeyindeki plazma veya sıcaklığa bağlı hasarlar en aza indirilmektedir (Schropp, 2009).

#### 1.6.5. Polimerik İnce Filmlerin Kimyasal Buhar Biriktirme Tekniği ile Üretimi

Polimer ince filmler, esnek kimyasal ve mekanik özelliklerinden dolayı birçok pratik uygulama için istenilmektedir. Belirli fonksiyonel gruplara sahip olan çok sayıda polimer, hemen hemen her tür substrat yüzeyinde CVD ile biriktirilebilmektedir. CVD ile polimer birikimi genellikle ısıtılmamış bir alt tabaka üzerinde gerçekleştirilmekte ve bu nedenle sıcaklığa duyarlı malzemeler de kaplanabilmektedir. Özellikle son on yılda, CVD kullanarak polimer ince film biriktirme işlemi oldukça popüler hale gelmiştir. Diğer birçok polimer sentez metodu arasında CVD'nin kendine özgü avantajları bulunmaktadır ve koruyucu kaplamalar, bariyer tabakaları, korozyona dayanıklı filmler, optik cihazlar, mikro elektronikler ve biyomedikal ürünler gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır. Böylece polimerizasyon reaksiyonları, plazma, ısıtılmış tel veya lazer gibi çeşitli şekillerde sağlanmaktadır. Reaksiyonlar genellikle soğuk duvar reaktörlerinde gerçekleştirilmektedir (Gürsoy ve Karaman, 2017).

Plazma polimerizasyonu, kısmen iyonlaştırılmış bir gazın etkisi altında bulunan polimerik malzemelerin oluşumudur. Plazma polimerizasyonu spesifik bir plazma kimyası türüdür. Plazma polimerizasyonu plazma türleri arasındaki, plazma ve yüzey türleri arasındaki, yüzey türleri arasındaki reaksiyonları içermektedir. Bu tür reaksiyonların bir sonucu olarak, reaktöre uygun bir buhar beslenirse, ince film veya toz halinde malzemeler biriktirilebilmektedir. Plazma polimerizasyonu için öncüller genellikle organik veya organometalik monomerlerdir, ancak metan veya etan gibi geleneksel olarak polimerize edilebilir gruplara sahip olmayan bazı reaktifler de kullanılabilir. Günümüzde, plazma polimerizasyonu tamamen yeni türdür ve

fonksiyonel filmlerin oluşumunda önemli bir prosestir. Plazma polimerizasyonu ile birikmiş malzemelerin özellikleri, genel olarak sentezlenen polimerlerden oldukça farklıdır.

İnorganik ince filmlerin PECVD ile üretimi genellikle, çökeltme oranını azaltan ve plazma ile yüzey arasında uzun süreli temas sağlayan, ısıtılmış bir substrat üzerinde biriktirmeyi içermektedir. Plazma ve yüzey arasındaki uzun temas sırasında, plazmanın rollerinden biri, filmdeki organik içeriği ve hidrojeni uzaklaştırmak, çoğunlukla inorganik maddeleri geride bırakmaktır.  $TiO_2$  veya  $SiO_2$  biriktirmesi örneklerine bakılacak olursa; her ikisinde, organometalik bir öncüyle reaktöre beslenir ve sonunda öncülerin organik kısmı ve hidrojeni sadece metal oksitler bırakmak için elimine edilmektedir. Bununla birlikte, organik bir sentezde, plazmanın reaktanlarla ve yüzeyle etkileşimi, organik moleküllerin kimyasal yapısını korumak için minimum düzeyde olmalıdır.

Bir substrat yüzeyine yerleştirilmek istenen bir polimerik kaplamanın istenmesi durumunda, aşağıdaki genel prosedür takip edilmektedir:

- Monomerin sentezi,
- Monomerin polimerizasyonu,
- Polimerin uygun bir çözücü içinde çözülmesi,
- Kaplama çözeltisinin substrat yüzeyine uygulanması,
- Çözücünün çıkarılması,
- Kaplamanın kürlenmesidir.

Bu aşamalı prosedür zaman alıcıdır ve çözücü, biriktirilmiş polimer olarak tutulabilmektedir. Ayrıca, bu uzun prosedür diğer kirlilik kaynaklarından sebep olan kirlenme riskini arttırmaktadır. Plazma polimerizasyonu basit bir gaz veya monomerden başlayan sadece bir adımda gerçekleştirilmektedir. Plazma koşulları altında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar çok karmaşıktır ve bu tür reaksiyonlar diğer kimyasal tip reaktif sistemlerde gözlenmemektedir. Bu nedenle, bu karmaşık reaksiyonlar çoğunlukla genel tekniklerle üretilemeyen benzersiz polimerlerle sonuçlanmaktadır. Plazma polimerleri genellikle dallanma ve çapraz bağlarla bağlanmaktadır. Plazma polimerlerinin bu bağ yapılarından dolayı difüzyon bariyerleri ve pasivasyon kaplamaları gibi birçok son yapılan uygulamalarda için istenen özelliklerdir (Gürsoy ve Karaman, 2017).

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Birçok çalışma, hidrofilik nano dolgu maddelerinin yağlı solüsyon işlemleri için polimerik membranların ayırma performansı üzerindeki olumlu etkilerini, dahil edilen nano dolgu maddelerinin makul miktarlarda olması koşuluyla bildirmiştir (Ong ve ark., 2014; Jamshidi Gohari ve ark., 2015). Nano dolgu maddelerinin aşırı kullanımı, ciddi miktarda dolgu maddesi topaklaşması nedeniyle membran ayırma etkinliği ve mekanik dayanımını olumsuz yönde etkileyebileceği için önerilmemiştir. Birçok durumda, araştırmacılar, uygun miktarda nano dolgu maddesi ekleyerek, polimerik membranların su geçirgenliğinin, yağ uzaklaştırma oranının olumsuz yönde etkilemeden daha da geliştirilebileceğini bulmuşlardır.

Lai ve arkadaşları, sulu mangan oksit (HMO) ve titanyum dioksit ( $TiO_2$ ) karışımının polietersülfon (PES) membranına eklenmesiyle, arttırılmış su akışı ve zehirli boya önleyici direnci olan yeni bir tip UF nanokompozit membranın, mükemmel yağ giderme oranını etkilemeden elde edilebileceğini bildirmiştir (Lai ve ark., 2017). Yang ve arkadaşları da polisülfon (PSF) /  $TiO_2$  organik-inorganik kompozit UF membranlarını, ağırlıkça %18 PSF çözeltisi içinde üniform bir şekilde dağılmış olan nano boyutlu  $TiO_2$  parçacıkları ekleyerek, faz inversiyonu yöntemi ile başarıyla hazırlamışlardır. Ağırlıkça % 2'lik  $TiO_2$  eklenmiş kompozit UF membranların içeriğinde, neredeyse değişmeyen mükemmel su geçirgenliği, hidrofiliklik, mekanik dayanım ve iyi anti-kirlenme kabiliyetine sahip olduğunu göstermişlerdir. Fakat daha yüksek  $TiO_2$  içeriğine (ağırlıkça % 2'den daha fazla) sahip PSF /  $TiO_2$  membranlarının performanslarının düşmesine yol açan ciddi bir nanoparçacık topaklanması gözlemlenmiştir. Hazırlanan UF membranları ayrıca emülsifiye edilmiş yağ atık suyunun arıtılması için mükemmel bir yetenek sergilediğini göstermişlerdir (Yang ve ark., 2007).

Son yıllarda, karbon nanotüpler (CNT'ler) ve grafen oksit (GO) gibi karbon bazlı nanomalzemeler, UF membranlarının ayırma performansını ve mekanik mukavemetlerini ve termal kararlılıklarını arttırmak için hidrofilik değiştirici olarak kabul edilmiştir. Çelik ve arkadaşları, membranların protein kirlenmesinin, proteinler ve membran malzemesi arasındaki hidrofobik ve elektrostatik etkileşimlerle ilgili olabileceğini araştırmışlardır. Bu duruma bağlı olarak, membran özellikleri değiştirilerek protein kirlenmesi azaltılabileceğini belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışmada, protein kirlenmesini araştırmak için örnek olarak kullanılan sığır serum albümini (BSA) ve ovalbümini (OVA) ile faz inversiyonu yöntemi ile çok katmanlı karbon nano tüp

(CNT) / polietersülfon (C / P) kompozit membranları hazırlamışlardır. C / P kompozit membranlarının, pH = 7'de 4 saatlik statik protein adsorpsiyonuna maruz bırakıldığında katkılanmamış polietersülfon (PES) membranına göre daha az kirlendiğini göstermiştir. C / P kompozit membranların geri dönüşümsüz kirlenme oranı, 1 saatlik protein ultrafiltrasyonundan sonra katkılanmamış PES membranından daha olduğunu ve C / P kompozit membranların akı geri kazanım oranının, 20 dakikalık deiyonize su filtrasyonu sonrasında katkılanmamış PES membranından daha fazla olduğunu belirtmişlerdir. Yaptıkları tüm çalışmaların sonucunda, C / P kompozit membranların, protein kirlenmesinin etkilerini azaltma potansiyeline sahip olduğu, C / P kompozit membranların, suyla basit bir yıkamadan sonra birkaç protein çözeltisi işlemi için kullanılmasına olanak sağladığını göstermiştir (Celik ve ark., 2011).

Meng ve arkadaşları herhangi bir çözücü olmadan grafen oksit nanokatmanlı çözelti içerisinde üretilen polisülfon (PS) membranlarının morfolojisi, yüzey özelliği, mekanik dayanımını ve ayırma özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. İki çeşit membranın karşılaştırılması için, PS membranları sırasıyla saf su ve GO içeren karışım banyosu içinde üretilmiştir. Sentezlenen membranlar için Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskopu (SEM), temas açısı gonyometrisi, çekme dayanımı ölçümü vb. analizleri yapılmıştır. PS membranlarının hidrofiliği, karışımdaki GO konsantrasyonunun artmasıyla arttığı belirtilmiştir. Saf su banyosunda sentezlenen PS membranları, karışımında içeren GO içeren su banyosunda sentezlenen PS / GO membranları ile karşılaştırıldığında, GO içeren saf su banyosunda sentezlenen membranların yüzey tabakasının daha kalın olduğunu ve bu sebepten dolayı ayırma performansını arttırdığını gözlemlemişlerdir (Meng ve ark., 2015).

Wu ve arkadaşları yeni UF membranlarını, çok katmanlı karbon nanotüplerin (MWNT'ler) bromlu polifenilen oksit (BPPO) matrisine dahil edilmesi ve çapraz bağlama maddesi olarak trietanolamin (TEOA) kullanılarak hazırlamışlardır. Membranlar sadece yüksek geçirgenlik ve hidrofiliklik değil, aynı zamanda mükemmel ayırma performansı ve kimyasal stabilite sergilemişlerdir. MWNT'lerin ağırlık oranı arttıkça su geçirgenliği arttığını gözlemlemişlerdir. Yeterli miktarda MWNT ve uygun bir TEOA / BPPO oranı kullanarak, hem yüksek geçirgenlik akışı hem de mükemmel seçicilik ile MWNT / polimer ultrafiltrasyon membranları yapmak mümkün olduğunu göstermişlerdir (Wu ve ark., 2010).

Her ne kadar bu karbon bazlı nanomalzemeler membran yüzeyini daha hidrofilik hale getirebilse ve yüzey kirlenmesini azaltabilseler de, polimer (organik) ve

nanomalzeme (inorganik) arasındaki düşük uyumluluk nedeniyle, polimer çözeltisi içinde iyi dağılma problemi ile karşı karşıya kalmaktadırlar.

Asidik koşullar altında sonifikasyon (Le Van-Jodin ve ark., 2007; Park ve ark., 2009), yüzeyde başlatılan atomik transfer radikal polimerizasyonu (Matyjaszewski, 2012) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi çeşitli teknikler (Gürsoy ve Karaman, 2016; Gürsoy ve ark., 2017), nanomalzemelerin yüzeylerini çözelti içinde dağılım oranlarını iyileştirmek üzere fonksiyonelleştirmek için kullanılabilir. Tamamen kuru ve düşük sıcaklıktaki bir proses olan CVD, diğer işlemlere göre çeşitli avantajlara sahiptir. Nanomalzemelerin yüzeylerini, nano ölçüye kadar fonksiyonel polimerlerle fonksiyonelleştirilebilir ve fonksiyonelleştirme süreci sırasında herhangi bir organik çözücü içermez, bu nedenle çevre dostu olduğu düşünülmektedir.

Polimerik fonksiyonel ince filmler, esnek kimyasal ve mekanik özelliklerinden dolayı birçok pratik uygulamada kullanılabilir. Spesifik fonksiyonel gruplara sahip bir grup polimer, hemen hemen her substrat yüzeyinde CVD ile biriktirebilir. CVD formulu polimerler, koruyucu kaplamalar, bariyer tabakaları, korozyona dayanıklı filmler, optik cihazlarda, mikroelektronik ve nano kompozit ürünler dahil birçok uygulamada kullanılmıştır (Gürsoy ve ark., 2016).

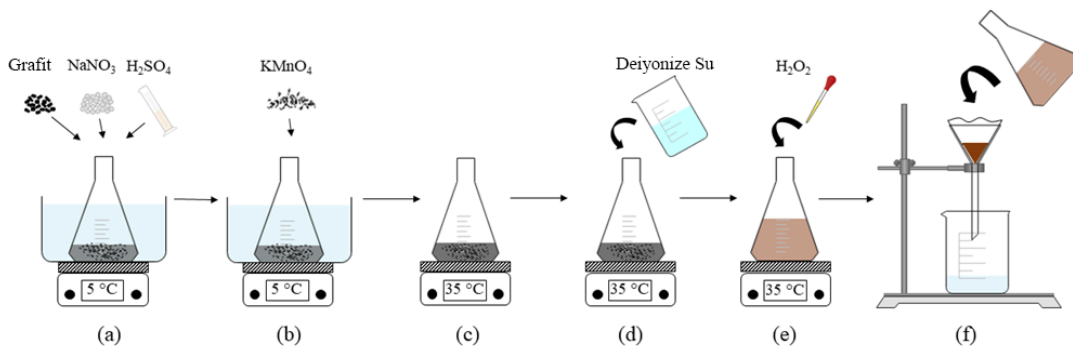


### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Grafen Oksit Sentezi, Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

##### 3.1.1. Grafen Oksit Sentezi

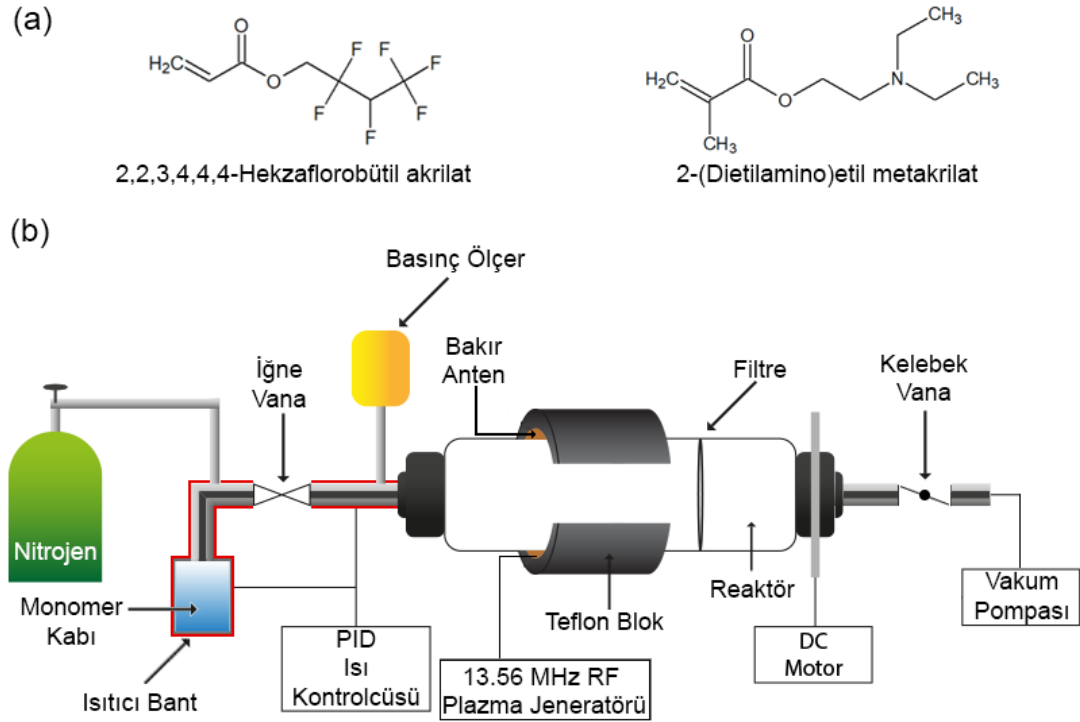
Grafen oksit nanotabakaları, Hummers metodu kullanılarak sentezlenmiştir. (Yazıcı ve diğerleri, 2016). Sentez işleminin ilk aşamasında, 5 g toz grafit (FourChem), 2.5 g sodyum nitrat ( $\text{NaNO}_3$ ) (Merck KGaA) ve 115 mL sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) çözeltisi (% 95, Macron Fine Chemicals) karıştırılmıştır. 1 saat boyunca bir buzlu su banyosuna yerleştirilmiş bir beherde karıştırılmıştır. Daha sonra, karıştırılan karışıma yavaş yavaş 15 g potasyum permanganat ( $\text{KMnO}_4$ ) (Tekkim) ilave edilmiştir. Karışım sıcaklığı, işlem sırasında  $5^\circ\text{C}$ 'nin altında tutulmuştur. Daha sonra, beher buz banyosundan çıkartılıp ısıtıcı üzerine yerleştirilmiş, karışım 2 saat daha  $35^\circ\text{C}$ 'de karıştırılmıştır. Sentez işleminin bir sonraki aşamasında, karışıma yavaş yavaş 500 mL deiyonize su ilave edilmiş ve aynı sıcaklıkta 1 saat boyunca karıştırmaya devam edilmiştir. Daha sonra, karışıma yavaş yavaş 8.4 mL hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) çözeltisi (% 35.6, Sigma-Aldrich) eklenmiş ve karışım 2 saat daha karıştırılmıştır. Bu aşamada, karışım rengi siyahtan kahverengiye dönmüştür. Son olarak, karışım pH 7'ye ulaşana dek deiyonize su ile yıkanmıştır ve yoğun bir şekilde filtrelenmiştir. Filtrelemeden sonra, kalan malzeme 24 saat boyunca  $50^\circ\text{C}$ 'de bir etüvde kurutulmuş ve GO toz halinde elde edilmiştir. Şekil 3.1, GO'nun baştan itibaren sentezlenmesi ile ilgili adımları gösterilmiştir.



**Şekil 3.1.** GO sentezinin şematik gösterimi (a) Buz banyosunda 1 saat karıştırılması, (b)  $\text{KMnO}_4$  ilavesi, (c)  $35^\circ\text{C}$ 'de 2 saat karıştırılması, (d) Deiyonize su ilavesi, (e)  $35^\circ\text{C}$ 'de 2 saat karıştırılması ve (f)

Filtrasyon

### 3.1.2. Grafen Oksitin PECVD ile Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu



Şekil 3.2. (a) Yapılan çalışmada kullanılan monomerlerin yapısı, (b) Deneysel PECVD sisteminin şematik diyagramı.

GO nanotabakaların yüzey modifikasyonları, Şekil 3.2'de gösterildiği gibi döner yataklı bir PECVD sistemi kullanılarak yapılmıştır. Kaplama deneylerinden önce, sentezlenmiş GO nano tabakalar silindirik cam vakumlu reaktöre yerleştirilmiştir. PECVD sisteminde dönme işleminin sağlanması için, her iki tarafın dönmesini sağlayan ferro-akışkan bazlı bağlantı elemanları kullanılmıştır. Reaktörün dönme hızı, bir DC motor kullanılarak 5 rpm'de sabitlenmiştir. PECVD sistemi içinde, 13.56 MHz radyo frekansına sahip plazma kaynağı kullanılarak plazma deşarjı elde edilmiştir. Plazma kaynağı, cam vakum reaktörünün dışına yerleştirilen ve bir teflon blok tarafından desteklenen bakır bir antene bağlanmıştır. DEAEMA (% 99, Sigma-Aldrich) ve HFBA (% 95, Sigma-Aldrich) monomerleri Şekil 3.2'de gösterildiği gibi, GO yüzeylerinde sırasıyla hidroksil ve amin işlevselliği için öncül gazlar olarak kullanılmıştır. Karşılık gelen monomer, bir iğne valfi vasıtasıyla hazneye beslendi. Reaktör basıncı, kapasitans tipi basınç bir göstergesi (Baratron) ile ölçülmüştür. Basınç değeri, reaktör ve vakum pompası arasında yerleştirilmiş bir kelebek vana kullanılarak manuel olarak kontrol

edilmiştir. Monomer akışının, reaktör basıncının ve reaktör dönme hızının uygun şekilde ayarlanmasından sonra, monomerin istenen plazma deşarjını sağlamak için plazma jeneratörü kullanılmıştır. Tüm deneyler için biriktirme süresi 10 dakikada sabit tutulmuştur. Her biriktirme işleminden önce ve sonra, sistem en az yarım saat boyunca ultra yüksek saflıkta azot gazıyla temizlenmiştir. Her iki polimer için yapılan bu çalışmada uygulanan biriktirme koşulları Tablo 3.1'de verilmiştir.

**Table 3.1.** Çalışmada kullanılan PECVD deney koşulları

	PHFBA Birikimi	PDEAEMA Birikimi
Reaktör Basıncı (mtorr)	100	150
Plazma Gücü (W)	30	10
Akış Hızı (sccm)	1.2	0.7

Bruker Vertex 70 FTIR spektrofotometresi ile PECVD yüzey modifikasyonundan önce ve sonra GO nanotabakların kimyasal bağ analizleri yapılmıştır. Elde edilen tüm FTIR spektrumlarında, kalınlık normalleştirilmiş ve taban çizgisi düzeltilmiştir. Yapılan Raman spektroskopisi ölçümleri, bir Renishaw inVia konfokal RAMAN spektrofotometresi kullanılarak GO nanotabakaların yapısal kusurlar ve grafitleşme analizini gözlemlemek için yapılmıştır. Grafen oksitin, geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüsü JEOL JEM-2001 cihazı kullanılarak elde edilmiştir. GO atomunun ve kristal yapısının araştırılması için PANalytical Xpert Pro MPD cihazı üzerinde X-ışını difraksiyonu (XRD) analizi yapılmıştır. Thermo K-Alpha X ışını fotoelektron spektrofotometresi (XPS) üzerinde polimerik yapıların bağlanma enerjilerinin analizi yapılmıştır. PECVD yüzey modifikasyonundan önce ve sonra GO'in su teması açılarını belirlemek için Washburn kapiler yükselme yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde kullanılan kılcal cam boru 8 cm uzunluğundadır. Bu teknikte, su ile temas açısını hesaplamak için, zamana karşı (t) kılcal cam borudaki yükselme (h) hesaplanarak aşağıdaki denklemde yerine konulur (Gürsoy ve Karaman, 2018).

$$h^2 = \frac{Reff\gamma_L \cos \theta}{2\eta} t \quad (3.1)$$

Formülde verilen,  $\cos \theta$  Temas açısını, h ise kılcal boru içerisindeki sıvı

penetrasyonunun yüksekliğini,  $R_{eff}$  etkin (görünür) gözenek yarıçapını,  $\gamma_L$  ve  $\eta$  sırasıyla yüzey gerilimi ve bilinen sıvı olan test sıvısının dinamik viskozitesini vermektedir. ( $R_{eff} = \gamma_L \cos\theta / 2\eta$  değeri, zamana karşı mesafenin karesi grafiğinden hesaplanmaktadır. Bununla birlikte, temas açısını hesaplamak için  $R_{eff}$  değeri de belirlenmelidir. Bu yöntem ile birlikte, yüzeyi tamamen ıslatan düşük enerjili sıvılar, test sıvıları olarak kullanılır. Yapılan bu çalışmada, n-heptan düşük enerjili sıvı olarak kullanılmıştır. n-heptan'ın temas açısının sıfır olduğu varsayılmıştır ( $\cos\theta = 1$ ).  $R_{eff}$  değeri belirlendikten sonra, deneyler su kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### 3.2. Nanokompozit Membran Fabrikasyonu ve Karakterizasyonu

Yapılan bu çalışmanın başında, kontrol polietersülfon (PES) membranını ve GO katkılanmış PES membranlarını hazırlamak için Tablo 3.2'de gösterilen beş farklı dope formülasyonu, en iyi ayırma performanslarına sahip membranları veren ve en iyi GO yüklemesini belirlemek için kullanılmıştır. Yapılan çalışmanın ikinci bölümünde, iki tip modifiye GO ile birleştirilen PES membranları üretilmiş ve incelenmiştir.

Dope çözeltisinin hazırlanmasında, istenen miktarda polivinilpirolidon (PVP) ve GO, n-metil-2-pirolidon'a (NMP) ilave edilmiş, ardından katkı maddelerini mekanik olarak dağıtmak ve topaklanmasını asgariye indirmek için 30 dakika ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Daha sonra, karışıma PES peletleri eklenmiş ve homojen bir dope çözeltisi elde edilinceye kadar kuvvetlice karıştırılmıştır. Daha sonra, dope çözeltisi içinde hapsolmuş hava kabarcıklarını gidermek için 1 saat boyunca ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Hava kabarcıklarından arındırma işleminden sonra, dope çözeltisi membran dökümü için kullanılmadan önce en az 24 saat boyunca oda sıcaklığında dinlendirilmiştir.

Membran dökümü, temiz bir cam çubuk ve kuru bir cam plaka kullanılarak yapılmıştır. Her membran, cam plaka üzerinde  $100 \pm 10 \mu\text{m}$  kalınlığında dökülmüş ve daha sonra daldırma çözeltilisinin oluşması için oda sıcaklığında bir su pıhtılaşma banyosuna daldırılmıştır. Membran oluşturulduktan sonra, başka bir temiz su banyosuna aktarılmış ve artık PVP ile çözeltinin membrandan ayrılmasını sağlamak için en az 24 saat boyunca bekletilmiştir. Son olarak, membranlar oda sıcaklığında kurutulmuş ve kullanımdan önce kuru olarak saklanmıştır.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) (JEOL JSM-I300LV), membranların yüzey ve kesit morfolojilerini incelemek için kullanılmıştır. Zayıflatılmış toplam yansıma

Fourier dönüşümlü kızılötesi (ATR-FTIR) spektroskopisi, membranlardaki fonksiyonel grupları tanımlamak için kullanılmıştır.

**Table 3.2.** Membran imalatı için Dop solüsyonunun kompozisyonu

Membran	GO çeşidi	NMP (wt%)	PVP (wt%)	PES (wt %)	Nanofillers (wt%)	Dope Viskozite (centipoise)
PES	-	83.5	1.5	15.0	-	983
	Modifiyesiz					1155
PES-GO-0.5	GO	83.0	1.5	15.0	0.5	
	Modifiyesiz					3041
PES-GO-1.0	GO	82.5	1.5	15.0	1.0	
	Modifiyesiz					1713
PES-GO-1.5	GO	82.0	1.5	15.0	1.5	
	Modifiyesiz					28,511
PES-GO-3.0	GO	80.5	1.5	15.0	3.0	
PES-GO-DEAEMA	Modifiyeli GO	82.0	1.5	15.0	1.5	1400
PES-GO-HFBA	Modifiyeli GO	82.0	1.5	15.0	1.5	1431

Membranların ATR-FTIR spektrumları, FTIR spektrometresinde (PerkinElmer Frontier™)  $4 \text{ cm}^{-1}$  çözünürlükte  $500\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$  dalga boyları arasında alınmıştır. Membran yüzey hidrofiliği, temas açısı gonyometresi (DataPhysics OCA 15Pro) kullanılarak, su temas açısı ölçümleriyle belirlenmiştir. Membran yüzeyindeki az miktardaki su temas açıları, daha yüksek bir su ilgisi ve dolayısıyla da daha yüksek bir membran yüzeyi hidrofiliği anlamına gelmektedir.

### 3.3. Membran Performans Değerlendirmesi

#### 3.3.1. Yağlı Çözeltinin Hazırlanması

Sentetik yağlı çözelti, mekanik bir karıştırıcı kullanarak ham yağ numunesinin deiyonize (RO) su ve sodium dodesil sülfat (SDS) ile karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Hazırlanan yağlı çözeltinin konsantrasyonu,  $500 \text{ mg / L}$  'dir, ham yağ : SDS, 9 : 1 (a / a)

oranında sabitlenmiştir. Bu oranda, SDS'nin ham yağın suda çözünmesine yardımcı olduğu için sabit bir yağ-su emülsiyonu oluşturulmuştur.

### 3.3.2. Membran Çapraz Akış Filtrasyon Deneyi

Üretilen UF membranlarının ayırma performansı, ticari bir geçirgenlik bölmesi ile donatılmış kendinden montajlı laboratuvar ölçekli bir filtrasyon ünitesi (Sterlitech CF0420P) kullanılarak değerlendirilmiştir. Geçirgenlik bölmesi, 42 cm<sup>2</sup>'lik etkili bir yüzey alanına sahip olan dikdörtgen bir membranı barındıracak şekilde tasarlanmıştır. Herhangi bir filtrasyon testinden önce, UF membranları 30 dakika boyunca 2 bar basınçta sıkıştırılmıştır. Daha sonra membranlar, su geçirgenliği ve yağ reddi ile ilgili ayırma performanslarını değerlendirmek için 1 barlık bir çalışma basıncında 500 ppm yağlı çözeltiliye karşı filtrelemeye tabi tutulmuştur. Saf su geçirgenliği (PWP) ve yağlı çözeltili filtrasyon deneyi sırasında membranların geçirgenlik akısı J, denklem 3.2'ye göre:

$$J = \frac{\Delta V}{A_m \Delta t} \quad (3.2)$$

Bu denklemde verilen:  $\Delta V$  membrandan geçen süzüntü çözeltisinin hacmini (L),  $A_m$  etkin membran alanını (m<sup>2</sup>) ve membrandan toplanan süzüntü çözeltisi boyunca geçen zamanı (h) ifade etmektedir. Membranların (R) yağ reddi Denklem 3'3e göre hesaplanmıştır.

$$R = \left(1 - \frac{C_f}{C_p}\right) \times 100 \quad (3.3)$$

Denklem 3.3'te bulunan,  $C_f$  ve  $C_p$ 'nin sırasıyla besleme ve süzüntü çözeltisindeki (ppm) yağ içeriğini temsil etmektedir. Besleme ve süzüntü çözeltisindeki yağ içeriği, 282 nm dalga boyunda bir ultraviyole-görünür (UV-vis) spektrofotometre (DR5000, Hach) kullanılarak ölçülmüştür.

### 3.3.3. Anti-kirlenme Testi

UF membranlarının anti-kirlenme özelliklerini incelemek için bir laboratuvar ölçekli dead-end filtrasyon düzeni (Sterlitech HP4750) kullanılmıştır. Membranlar bir önceki çalışmada çapraz akışlı model kullanıldığından daha hızlı kirlendiği için, anti-kirlenme testlerinin yapılabilmesi için dead-end modeli kullanılmıştır. Bu testte, her bir membran 30 dakika süreyle RO su ile sıkıştırıldı, ardından PWP'sinin 3 barlık bir çalışma basıncında ölçümü yapılmıştır. Ölçümlerden sonra, aynı membran aynı çalışma basıncında 15 dakika boyunca 2000 ppm Bovine serum albumini (BSA) sulu çözeltisi kullanılarak filtrasyona tabi tutulmuştur. Daha sonra membran RO suyu ile durulanmıştır ve ardından Denklem 3.4 kullanılarak membran akısı geri kazanım hızını (FRR) belirlemek için PWP'sinin yeniden ölçümü yapılmıştır.

$$FRR = \frac{J_i}{J_o} \times 100 \quad (3.4)$$

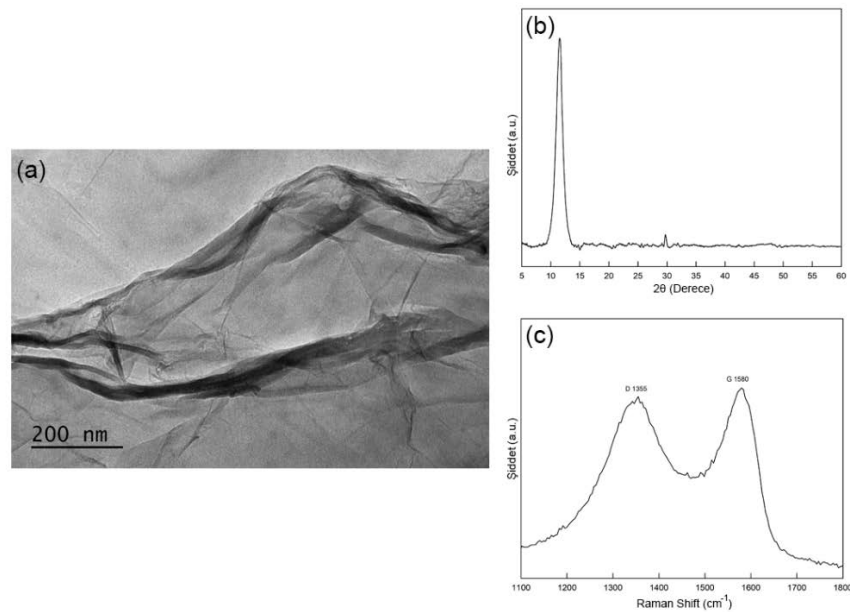
Denklemden verilen,  $J_o$  ve  $J_i$  sırasıyla 2000 ppm BSA sulu çözeltisine karşı filtrasyondan önce ve sonra membranın PWP'sini temsil eder. Ayrıca membranların kirlenme önleyici özellikleri, basit bir yağ damlatma ve durulama testi ile de incelenmiştir. Bu yöntemde kuru membran yüzeyine bir damla ham yağ damlatılmıştır ve hemen ardından RO su kullanılarak durulanmıştır. Yüzeyinde yoğun yağ lekelerini içeren membranlar kolayca yıkanmıştır ve daha iyi anti-kirlenme özelliklere sahip olduğunu göstermiştir.

## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Grafen Oksit'in Modifikasyon Öncesi ve Sonrası Karakterizasyonu

Şekil 4.1. (a)'da sentezlenmiş GO nanotabakalarının TEM görüntüsü verilmiştir. Elde edilen görüntülerden, grafen oksit filmlerinin tek tabakalı olduğu doğrulanmıştır. Ayrıca görüntülerde GO nanotabakaları üzerinde herhangi bir safsızlık gözlemlenememiştir. Sentezlenen GO'nin XRD ve Raman spektrumları sırasıyla Şekil 4.1. (b) ve 4.1. (c) 'de verilmiştir. XRD spektrumunda, GO ve grafitte ait karakteristik kırılma tepe noktası  $2\theta = 11.52^\circ$  değerinde görülmektedir.  $2\theta = 29.75^\circ$  'de bulunan tepe GO'ya aittir (Yazıcı ve ark., 2016). GO  $2\theta = 11.52^\circ$  yüksek şiddetli pik değeri, grafitik  $2\theta = 29.75^\circ$  düşük şiddetli pik değeriyle karşılaştırıldığında, grafit katmanlarının oksidasyon sonrasında GO'a verimli bir şekilde dönüştüğünü göstermektedir.

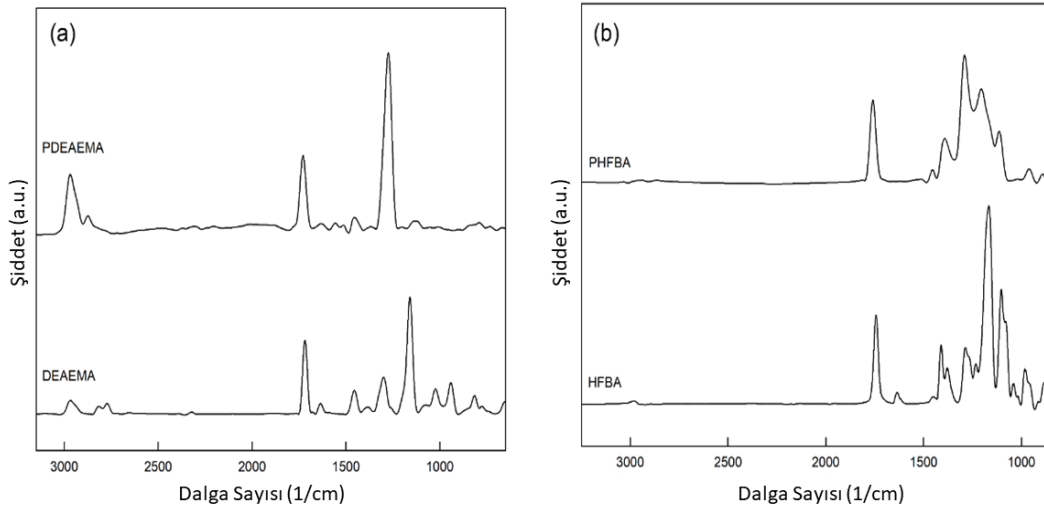
Raman spektrumunda, sırasıyla  $1355\text{ cm}^{-1}$  ve  $1580\text{ cm}^{-1}$ 'de D ve G bantları gözlenmektedir. G bandı, karbon allotropu olan malzemelerde grafitleşme yapılarını temsil ederken; D bandı ise, kristal yapıdaki düzensizlikler, bozulmalar, parçalanmalar gibi kusurları göstermektedir. D ve G piklerinin karşılaştırılabilir şiddetleri, genellikle Hummers metoduyla sentezlenen GO'da gözlenen, önemli yapısal bozukluğun göstergesidir (Yazıcı ve ark., 2016).



Şekil 4.1. (a) TEM görüntüsü, (b) XRD spektrumu ve (c) sentezlenmiş GO nanotabakaların Raman spektrumu



Kaplanan polimerlerin kimyasal yapısını ortaya çıkarmak için, FTIR ölçümünde kullanılacak olan silikon substratlar, GO'nun modifikasyonu sırasında reaktör içerisine yerleştirilmiştir. Bu sayede, kızılötesi bölgesinde (IR) silikonun absorpsiyon bantlarının bulunmamasından dolayı, iletim modunda iyi tanımlanmış FTIR spektrumları elde etmek mümkündür. Şekil 4.2'de verilen FTIR spektrumlarında DEAEMA ve HFBA monomerleri ve polimerleri karşılaştırılmıştır. Her iki spektrum da PECVD'de üretilmiş filmlerin kimyasal homojenliğini doğrulayan şiddetli FTIR pikleri içermektedir. Her iki monomer spektrumunda,  $1640\text{ cm}^{-1}$ 'de C=C'a ait olan karakteristik pik bulunmaktadır. Bu pikin polimer piklerinde bulunmamasının sebebi, polimerizasyonun vinil bağı üzerinden yürümesinden dolayıdır. PDEAEMA spektrumu,  $1274\text{ ve }1160\text{ cm}^{-1}$  ve  $1730\text{ cm}^{-1}$ 'de uzanan C = O arasındaki karakteristik C-N titreşimlerini göstermektedir. Bu sonuç, karbonil ve amin fonksiyonelliklerinin, kaplanmış PDEAEMA'da iyi bir şekilde korunduğu anlamına gelmektedir (Afroze ve Bhuiyan, 2013). PHFBA için,  $1290\text{ ila }1112\text{ cm}^{-1}$  ve  $1759\text{ cm}^{-1}$ 'de uzanan C = O arasındaki keskin C-F tepe noktalarının varlığı, kaplanan PHFBA filmde karbonil ve perfloroalkil fonksiyonlarının iyi korunduğu anlamına gelmektedir (Gürsoy ve Karaman, 2016).

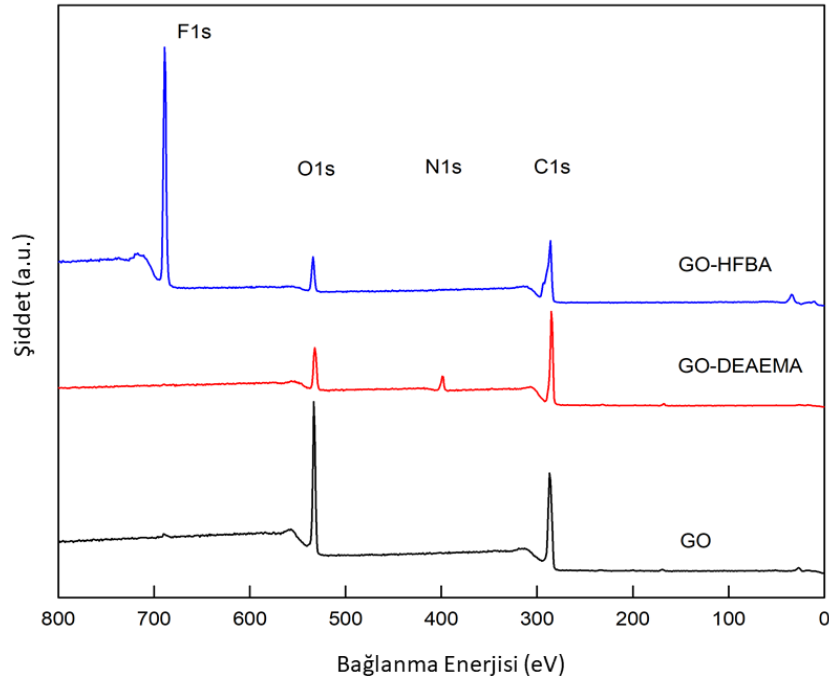


Şekil 4.2. FTIR Spektrumları a) DEAEMA polimeri ve monomeri, b) HFBA polimeri ve monomeri

GO yüzeylerinde, PECVD modifikasyonundan önce ve sonra yapısal değişiklikleri ortaya çıkarmak için FTIR yerine XPS analizi kullanılmıştır. FTIR, yüzeydeki kimyasal yapıları karakterize etmek için silikon gibi absorblayıcı olmayan bir substrat gerektiren tekniktir. GO, IR bandında güçlü absorbe tepe noktalarına sahiptir ve

GO yüzeylerindeki polimer filmler oldukça incedir. Bu nedenle FTIR ile PECVD ile yüzey modifikasyonu yapılmış GO yüzeyinde açık yapısal farklılık gözlemlemek mümkün değildir. Öte yandan XPS, bir yüzey karakterizasyon tekniğidir ve GO yüzeyindeki değişiklikleri karakterize etmek için daha uygun olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.3, PECVD ile PDEAEMA ve PHFBA kaplanarak modifiye edilen GO'lerin ve hiç modifiye edilmemiş GO'in XPS spektrumlarını karşılaştırmaktadır. Yalnızca karbon (C) ve oksijen (O) tepe noktalarına sahip olan modifiye edilmemiş GO ile karşılaştırıldığında, değiştirilmiş GO'larda ek tepe noktaları bulunmaktadır. PDEAEMA kaplı GO, ~ 400 eV'de azota (N) ait ilave tepe noktasına sahipken, PHFBA kaplı GO, ~ 690 eV'de ilave flor (F) tepe noktasına sahiptir. Bu iki tepe noktasının varlığı, GO yüzey modifikasyonu için kullanılan monomerlerin organik yapısı ile ilgilidir. Tablo 4.1, atomik tarama sonuçlarından hesaplanan atomik konsantrasyon yüzdelerini ve her monomerin kimyasal formülünden hesaplanan teorik yüzdeleri göstermektedir. Deneysel olarak elde edilen N ve F yüzdeleri ile hesaplanan teorik değerler arasında iyi bir benzerlik görülmüştür. Bu sonuçlar ayrıca PECVD tekniğinin, GO yüzeyindeki yapısal olarak tanımlanmış polimerlerin iyi bir şekilde kaplandığını göstermektedir.

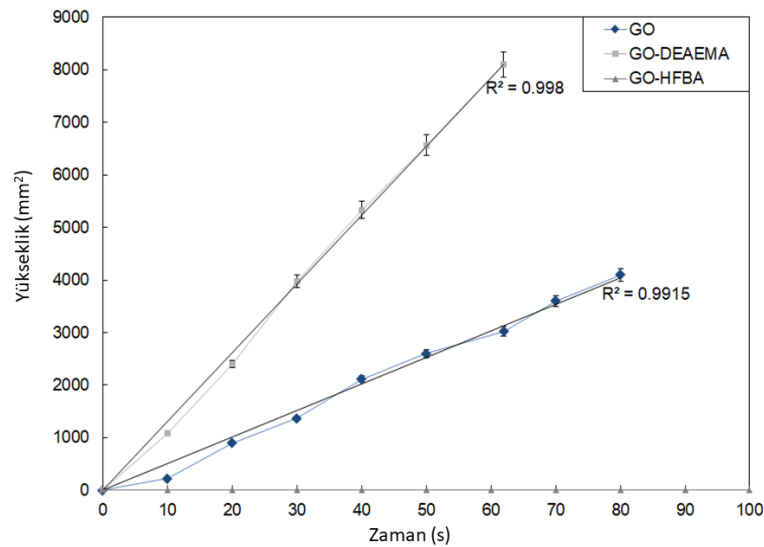


**Şekil 4.3.** PECVD ile yüzey modifikasyonu yapılmış ve yapılmamış GO XPS spektrumları

**Tablo 4.1.** GO ve modifiye GO yapısındaki C, O, F ve N atomik oranları

Element	GO		GO-DEAEMA		GO-HFBA	
	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel
% C	-	67.45	76.90	76.88	46.70	50.33
% O	-	32.55	15.40	15.25	13.30	7.72
% F	-	-	-	-	40.00	41.95
% N	-	-	7.70	7.87	-	-

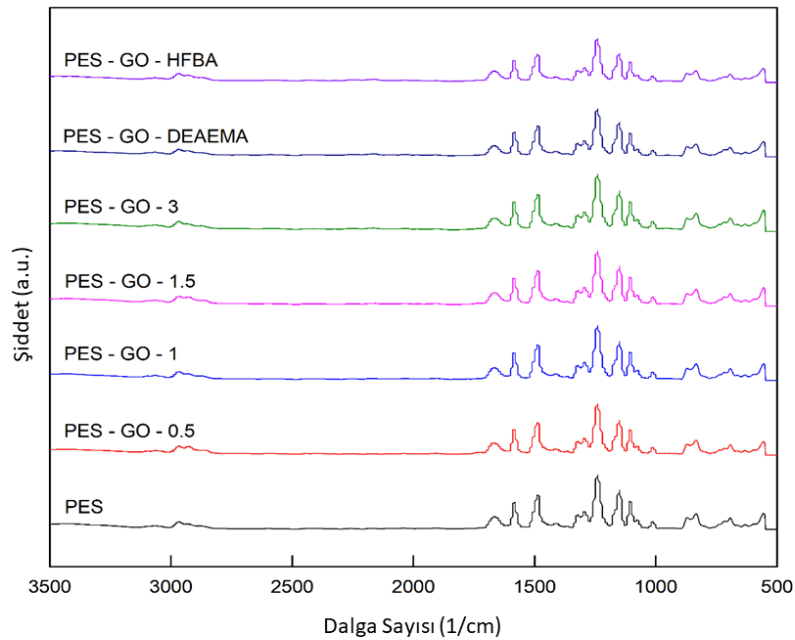
Bu çalışmada GO ve GO-DEAEMA nanotabakalarının temas açısı değerleri Washburn Kapiler Yükselme yöntemi ile bulunmuştur. Buna yöntem uyarınca zamana karşı kapiler tüpteki su yükseklik grafiği Şekil 4.4'te verilmiştir. Bu grafiklere göre kılcal cam boru içerisindeki sıvı yükselme hızları GO ve GO-DEAEMA için sırasıyla 133.43 ve 52.93 mm<sup>2</sup> / sn olarak bulunmuştur. Temas açıları Denklem 3.1'e göre sırasıyla 81.8° ve 68.2° olarak bulunmuştur. GO-HFBA için Washburn kapiler yükselme yöntemi uygulandığında, kılcal cam borudan suyun yükselmediği gözlemlenmiştir. Bu durum, HFBA kaplamasının GO yüzeyinde yüksek hidrofobik bir sonuçla sonuçlandığını göstermektedir (Gürsoy ve Karaman, 2018).



**Şekil 4.4.** PECVD yüzey modifikasyonu öncesi ve sonrasında Washburn Kapiler Yükselme yöntemi sonuçları

## 4.2. Membran Karakterizasyonu

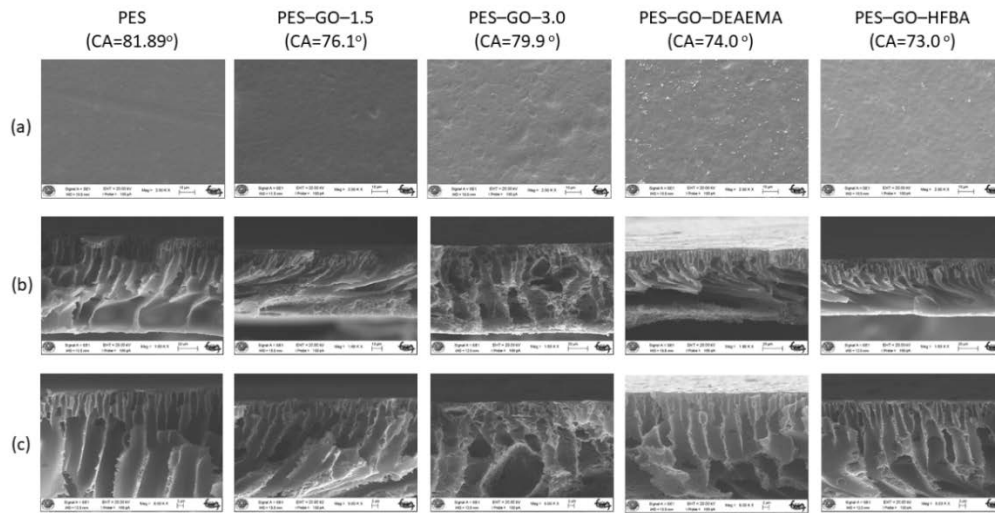
Şekil 4.5'te yapılan bu çalışmada üretilen tüm membran tiplerinin 3500-500  $\text{cm}^{-1}$  arasında değişen dalga boylarındaki FTIR spektrumlarını göstermektedir. Görülebileceği gibi tüm membranlar katkılanan GO miktarına ve modifiye GO tiplerine bakılmaksızın belirgin bir fark göstermemektedir. Tespit edilen tepe noktaları olarak PES membranlarının temel özelliklerine bağlıdır. 1150, 1242, 1295 ve 1490  $\text{cm}^{-1}$ 'deki tepe noktaları, sırasıyla simetrik O = S = O germe, asimetrik O = S = O germe, C-O-C germe,  $\text{CH}_3\text{-C-CH}_3$  germe bağlarına karşılık gelmektedir. Bu membranlar arasındaki benzerliklere katkıda bulunan iki ana neden, membran matrisinde katkılanan az miktarda GO'nun tespiti için ölçmede FTIR tekniğinin düşük duyarlılığı ve karbon bazlı nano doldurucular-organik polimerik matris arasında örtüşen tepe noktalarıdır (Lai ve ark., 2017).



Şekil 4.5. PES membranlarının FTIR spektrumları ile GO içeren PES membranının karşılaştırılması

Membranların yüzey morfolojisi ve kesitsel yapıları bakımından, GO veya modifiye edilmiş GO'ların katkılanması, membranların fiziksel özelliklerinin değiştirilmesinde önemli bir etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.6, GO modifikasyonu olan ve olmayan PES membranlarının SEM görüntülerini vermektedir. Modifiye edilmemiş GO'ların ağırlıkça %1.5 oranında PES membranına katkılanması, ortaya çıkan membran yüzeyini pürüzlendirmiştir ve süngerimsi bir yapı oluşturan

membranın alt kısmında mikrovoid oluşumunu önlemiştir. Bununla birlikte PES-GO-1.5 membranının üst kısmı, parmak benzeri yapısal boşluklar tarafından desteklenen çok ince bir yüzey katmanının bulunduğu kontrol PES membranı ile aynı kaldığı gözlemlenmiştir.

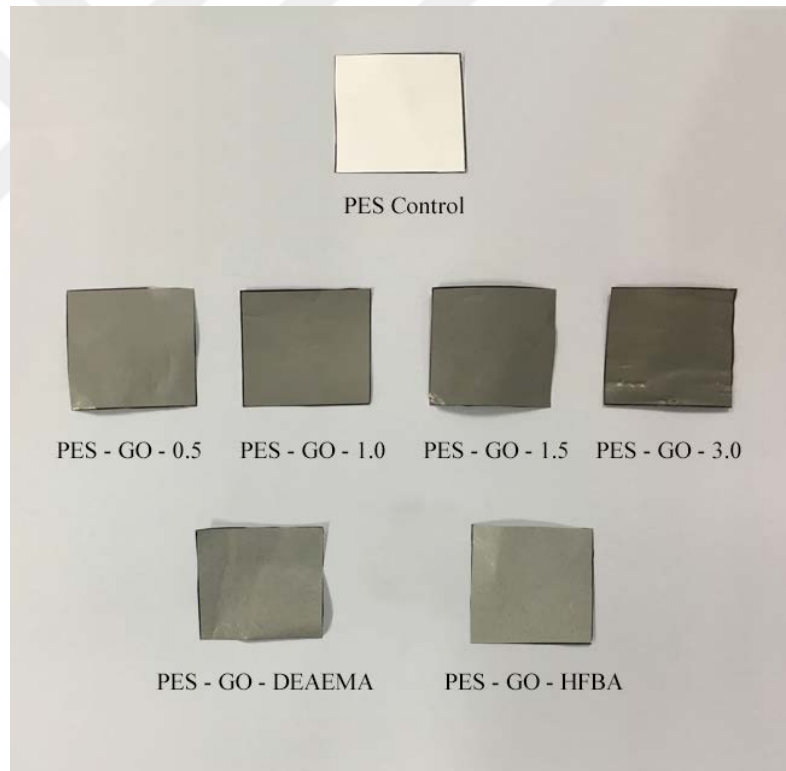


**Şekil 4.6.** Membranların SEM görüntüsü, (a) üst yüzey (Büyütme: 2,500x), (b) genel enine kesit (Büyütme: 1,600x) ve (c) daha yüksek çözünürlükte kesit (Büyütme: 5.000x)

Modifiye edilmemiş GO'lerin (%3.0) PES membranına yüksek miktarda katılanması, düzensiz boyutlardaki boşlukların net bir şekilde görülebildiği zayıf yapısal bir bütünlüğe neden olmuştur. Ayrıca GO'lar, yüzeyin çok pürüzlü hale gelmesine neden olan birleşme eğilimindedir. Bu duruma katkıda bulunan asıl sebep, Tablo 3.2'de görüldüğü gibi %3.0 modifiye edilmemiş GO'ların katılanması üzerine dope çözeltisinin son derece yüksek viskozitesinden kaynaklanmaktadır. Yüksek viskoziteye sahip dope çözeltisi membran döküm işleminin çok zorlanmasına neden olmuştur. Ayrıca, dope çözeltisinin yüksek viskozitesi, çözücü ve çözücü olmayan bileşenlerin değişim oranını önemli ölçüde geciktirebilir. Bu durumla alakalı olarak GO'ların hidrofilik özelliği gelişmiş faz ayırım oranını dengelemektedir. PECVD tarafından modifiye edilmiş GO'ların miktarı daha sonraki çalışmalarda ağırlıkça %1.5 olarak sabitlenmiştir. PES-GO-DEAEMA, PES-GO-HFBA membranlarını ve PES-GO-1.5 membranı ile karşılaştırıldığında, PECVD ile modifiye edilmiş GO'larla birleştirilen membranlarda, küçük boyutlu partiküller mevcut olduğu gözlemlenmiştir. Kesitsel yapı açısından incelendiğinde, bu üç membranın hepsinin üst kısımları çok benzer bir morfoloji sergilemiştir. Sonuçta, parmak benzeri yapı tarafından desteklenen ince bir yüzey

tabakası olduğu gözlemlenmiştir. PES-GO-DEAEMA ve PES-GO-HFBA membranları, membran matrisinin alt kısmında, PES-GO-1.5'e kıyasla daha gözenekli bir yapı sergilemiştir.

Şekil 4.7'de, üretilen 7 çeşit PES membranının fotoğraflarını gösterilmektedir. GO'ların toz formunda iken siyah renkte olmasından dolayı, membranlarla birleştirildiğinde gri renge sahip olduğu görülmüştür. GO'ların miktarının ağırlıkça % 0.5'ten % 3.0'a yükseltilmesi, membranların renk yoğunluğunun artmasına neden olmuştur. Bu aynı zamanda membran matrisine daha fazla miktarda GO katkılındığının da göstermiştir. PES-GO-1.5 membranına kıyasla, aynı miktarda nanodolgunlar (ağırlıkça % 1.5 modifiye edilmiş GO) içeren PES-GO-DEAEMA ve PES-GO-HFBA membranları daha açık renk göstermiştir. Bu durum, PECVD modifikasyonu ile birlikte GO'ların yüzey özelliklerinde meydana gelen değişikliklerden kaynaklanmaktadır.

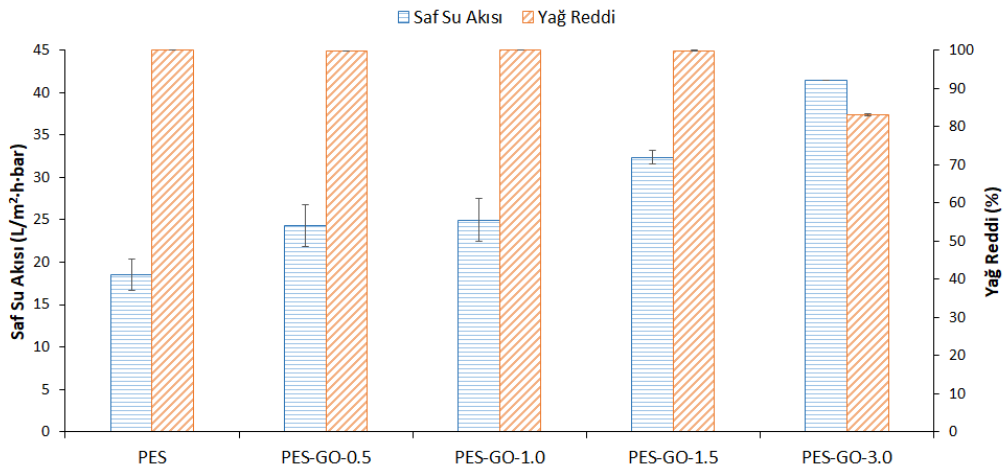


Şekil 4.7. GO modifikasyonu olan ve olmayan PES membranlarının fotoğrafları

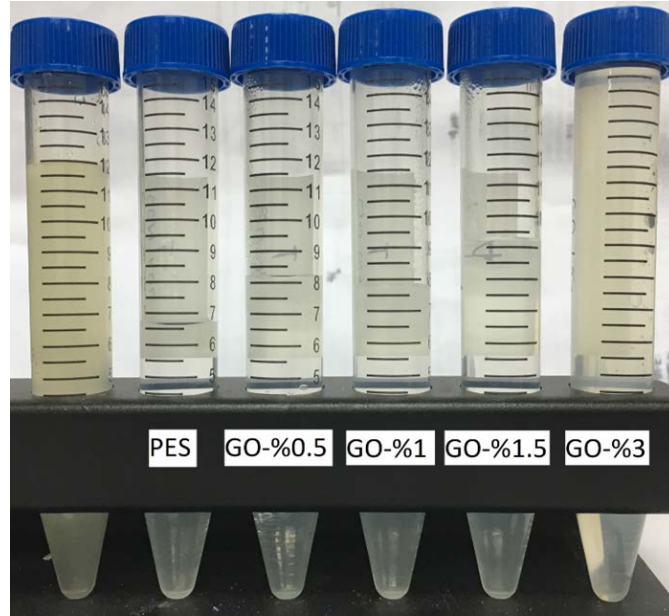
### 4.3. Membran Performans Değerlendirmesi

Şekil 4.8'de, farklı miktarlarda modifiye edilmemiş GO'ları içeren PES membranlarının performansları karşılaştırmaktadır. PES ultrafiltrasyon membranlarına

ağırlıkça %0.5, %1 ve %1.5 olarak GO nanopartikülleri katkılanmıştır. Buna bağlı olarak şekilde gösterildiği gibi, PES membranlarının saf su akışı kademeli olarak 18.5'ten 32.4 L / m<sup>2</sup>.h.bar'a yükselmiştir. Hidrofilik karaktere sahip olan GO'ların su moleküllerine karşı yakınlık göstermesi ve suyun kolayca geçmesine izin vermesi nedeniyle, su geçirgenliğinde artış olması beklenmektedir. Membranların su akısındaki artış, reddetme oranlarında değişikliğe sebep olmadan, yağ moleküllerinin (>%99,8) tamamen ortadan kaldırılmasının sağlanabilmiştir. Bu durum yağ moleküllerinin boyutundan çok daha küçük gözenek yapısı sergileyen membran yüzeylerinin üstünde ince bir film tabakası oluşmasına bağlanabilir. Bununla birlikte, ağırlıkça % 3 GO katkılanmış membran, diğer membranlardan daha düşük yağ reddetme oranı (% 83) göstermiştir. Şekil 4.6'da gösterildiği gibi ağırlıkça % 3 GO katkılanmış membranın zayıf yapısal bütünlüğü, yağ moleküllerinin bir kısmının membran yapısından geçtiğini göstermektedir. Ağırlıkça % 3 GO katkılanmış membranın genişletilmiş yüzey gözenek boyutunun yüksek su geçirgenliği, ağırlıkça % 1.5 GO (PES-GO-1.5) katkılanmış membrandan %28 daha fazla olduğunu açıklamaktadır. Şekil 4.9, her bir membrandan toplanan süzüntü numunelerinin fotoğraflarını göstermektedir. PES-GO-3.0 membranından elde edilen süzüntünün, diğer süzüntü numunelerine kıyasla daha fazla yağ molekülünün bulunduğunu göstermektedir.



Şekil 4.8. Saf su akışı ve PES bazlı membranların yağ reddi

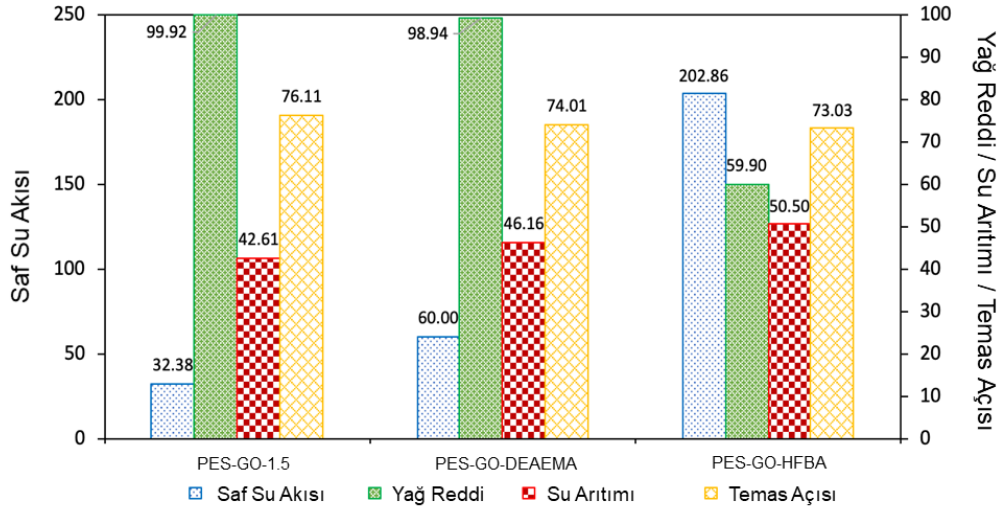


**Şekil 4.9.** Besleme çözeltisi (en sol) ile modifiye edilmemiş GO içeren ve içermeyen PES membranlarından toplanan süzüntü numuneleri arasındaki karşılaştırma

Şekil 4.10'da, PECVD ile modifiye edilmiş ve edilmemiş GO'ların, yağ reddi, saf su akışı, su arıtımı, temas açısı gibi özellikleri karşılaştırılmıştır. DEAEMA hidrofilik olduğundan, GO'ları modifiye etmek için kullanımı, GO'ların birbirleriyle etkileşimini artırarak, diğer partiküllerle yapışmasını azaltabilmektedir. DEAEMA polimeri, PES-GO-DEAEMA membranında gösterildiği gibi, GO'ların hidrofilikliğini daha da arttırması sebebiyle membran su akışını (yağ reddedilmesinde hafif bir düşüş olsada) büyük oranda arttırmıştır. Geliştirilmiş yüzey hidrofilikliğı (daha düşük temas açısı) sayesinde, PES-GO-DEAEMA membranı, PES-GO-1.5 membrandan (% 42.6) daha yüksek su akışı artırım oranı (% 46.2) sergilemektedir. Hesaplanan su akışı, PES-GO-HFBA membranı kullanarak başarabilse de zayıf yağ reddetme oranı (% 59.9) ile göstermiştir. Hidrofobik karaktere sahip HFBA ile modifiye edilmiş GO'nun katkılanması, membran dope çözeltisi içerisinde yeterince dağılmaması sebebiyle membrandaki yüzey bozunması meydana gelmektedir. Şekil 4.11 ayrıca PES-GO-HFBA membranının yüzeyinin, PES-DEAEMA-GO membranına (hidrofilik tip) kıyasla yağ birikmesine daha yatkın olduğunu göstermektedir. Bu durum, Membran ve yağ molekülleri arasındaki hidrofobik-hidrofobik etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. PES-DEAEMA-GO membranının, kontrol PES membranı ve PES-GO-1.5 membranı ile karşılaştırıldığında, membran yüzeyinde minimum yağ birikimi sağlayabildiğini ortaya koymuştur. Membran yüzeyine



damlatılan yağ damlası, saf su kullanılarak PES-DEAEMA-GO membranının yüzeyinden kolayca yıkanabilmektedir.



Şekil 4.10. PECVD ile modifiye edilmiş GO'ların membran özellikleri üzerine etkileri



Şekil 4.11. Kirlenme önleyici test, (a) PES, (b) PES-GO-1.5, (c) PES-GO-DEAEMA ve (d) PES-GO-HFBA

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmalar sonucunda, GO tabakalarının yüzeyi nanokompozit UF membran üretiminde nano-dolguların homojen dağılımlarını arttırmak için çevre dostu PECVD yöntemiyle fonksiyonel polimerlerle kaplanarak modifiye edilmiştir. PECVD ile modifiye edilmiş GO'nun membran dop çözeltisine katılanmadan önce, modifiye edilmemiş GO'ların (ağırlıkça %0.5 ile %3.0) membran özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Modifiye edilmemiş GO'ların fazla katılanmasından (ağırlıkça %3.0) dolayı, büyük boyutlarda boşlukların açıkça görülebildiği zayıf yapısal bütünlüğüne yol açtığı bulunmuştur. Bu durum, yağ ayırma verimliliğinin azalmasına neden olmuştur. Modifiye edilmemiş GO'ların (ağırlıkça% 1.0) optimal katılanmasının, gelişmiş yüzey özellikleri, özellikle hidrofilitik nedeniyle yağ reddetme oranını değiştirmeden, % 75 oranında kontrol membranından daha yüksek su akısına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Diğer çalışmalar, hidrofilitik polimer ile kaplanmış ağırlıkça % 1.0 DEAEMA-GO içeren membranın, yağ reddi ve su arıtım oranı bakımından, hidrofobik polimer ile kaplanmış ağırlıkça % 1.0 HFBA-GO membrana göre daha iyi sonuçlar elde edebileceğini göstermiştir. Bu durum, modifiye edilmiş GO'lar arasındaki aglomerasyonun azalmasından ve ayrıca polimer kaplı GO'lar ve polimer membran arasında daha iyi etkileşimden kaynaklanmaktadır. En önemlisi, DEAEMA-GO ile katılanan membran, yağ damlacıklarını su kullanılarak yüzeyi üzerinden kolayca yıkanabildiğinden, yağ moleküllerine karşı mükemmel anti-kirlilik direnç göstermektedir.

Çalışmada kullanılan GO'lar Hummers metodu kullanılarak yapılmıştır. Daha yüksek saflıkta GO üretimi yapılabilmesi için geliştirilmiş Hummers metodu kullanılabilir. Böylece GO'ların kompozit membran materyaliyle etkileşimi artırılabilir.

PECVD yöntemi ile modifikasyonu yapılan GO'lar için farklı monomer çeşitleri denenebilir. Daha gelişmiş ultrafiltrasyon membran özellikleri elde edilebilir.

PECVD yöntemi ile elde edilen polimerik kaplamaların polimer yapıları diğer CVD yöntemleri ile üretilen polimer kaplamalardan farklı olduğundan, PECVD cihazına gerekli modifikasyonlar yapılarak anlık olarak polimer yapıları incelenebilir. Aynı zamanda eklenebilecek bir lazer interferometre cihazı ile anlık kaplama kalınlığı analiz edilebilir.

Ultrafiltrasyon membran üretiminde kullanılan PES malzemesi yerine polietilen (PE), poliakrilonitril (PAN) veya polisülfon (PS) kullanılarak farklı membran üretim materyalleri kullanarak, elde edilen membranlarla karşılaştırılabilir.

## KAYNAKLAR

- Afroze, T. ve Bhuiyan, A. H., 2013, Effect of heat treatment on the structural and optical characteristics of plasma deposited 2-(diethylamino)ethyl methacrylate thin films by a capacitively coupled glow discharge plasma system, *Physica Scripta*, 88 (4).
- Alf, M. E., Asatekin, A., Barr, M. C., Baxamusa, S. H., Chelawat, H., Ozaydin-Ince, G., Petruczuk, C. D., Sreenivasan, R., Tenhaeff, W. E. ve Trujillo, N. J., 2010, Chemical vapor deposition of conformal, functional, and responsive polymer films, *Advanced materials*, 22 (18), 1993-2027.
- Allen, M. J., Tung, V. C. ve Kaner, R. B., 2009, Honeycomb carbon: a review of graphene, *Chemical reviews*, 110 (1), 132-145.
- Baker, R. W., 2000, Membrane technology, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- Baker, R. W., 2012, Membrane technology and applications, John Wiley & Sons, p.
- Bechhold, H., 1907, Kolloidstudien mit der Filtrationsmethode, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 60 (1), 257-318.
- Boehm, H.-P., Clauss, A. ve Hofmann, U., 1961, Graphite oxide and its membrane properties, *Journal de Chimie Physique*, 58, 141-147.
- Breslau, B., Larsen, P., Milnes, B. ve Waugh, S., 1988, The Application of Ultra filtration Technology in the Food Processing Industry, *The Sixth Annual Membrane Technology/Planning Conference, Cambridge*.
- Caro, J., Noack, M., Kölsch, P. ve Schäfer, R., 2000, Zeolite membranes—state of their development and perspective, *Microporous and mesoporous materials*, 38 (1), 3-24.
- Celik, E., Liu, L. ve Choi, H., 2011, Protein fouling behavior of carbon nanotube/polyethersulfone composite membranes during water filtration, *Water Res*, 45 (16), 5287-5294.
- Chen, S., Wu, Q., Mishra, C., Kang, J., Zhang, H., Cho, K., Cai, W., Balandin, A. A. ve Ruoff, R. S., 2012, Thermal conductivity of isotopically modified graphene, *Nature materials*, 11 (3), 203.
- Choi, G., Cho, Y., Hong, S., Park, J., Son, K. ve Kim, D., 2002, Carbon nanotubes synthesized by Ni-assisted atmospheric pressure thermal chemical vapor deposition, *Journal of applied physics*, 91 (6), 3847-3854.
- Chuang, C.-H., Wang, Y.-F., Shao, Y.-C., Yeh, Y.-C., Wang, D.-Y., Chen, C.-W., Chiou, J., Ray, S. C., Pong, W. ve Zhang, L., 2014, The effect of thermal reduction on the photoluminescence and electronic structures of graphene oxides, *Scientific reports*, 4, 4525.
- Deshmukh, S. C. ve Aydil, E. S., 1994, Low-temperature plasma enhanced chemical vapor deposition of SiO<sub>2</sub>, *Applied physics letters*, 65 (25), 3185-3187.
- Eda, G. ve Chhowalla, M., 2010, Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics, *Advanced materials*, 22 (22), 2392-2415.
- Elford, W., 1937, Principles governing the preparation of membranes having graded porosities. The properties of “gradocol” membranes as ultrafilters, *Transactions of the Faraday Society*, 33, 1094-1104.
- Enoki, T. ve Kobayashi, Y., 2005, Magnetic nanographite: an approach to molecular magnetism, *Journal of Materials Chemistry*, 15 (37), 3999-4002.

- Eykamp, W., 1995, Microfiltration and ultra filtration in membrane separations technology, principles and applications [C]. Noble RD, Stern SA ed, Elsevier Science.
- Fernández-Merino, M. J., Guardia, L., Paredes, J., Villar-Rodil, S., Solís-Fernández, P., Martínez-Alonso, A. ve Tascón, J., 2010, Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (14), 6426-6432.
- Ferry, J. D., 1936, Ultrafilter Membranes and Ultrafiltration, *Chemical reviews*, 18 (3), 373-455.
- Geim, A. K., 2009, Graphene: status and prospects, *science*, 324 (5934), 1530-1534.
- Geim, A. K. ve Novoselov, K. S., 2010, The rise of graphene, In: Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals, Eds: World Scientific, p. 11-19.
- Gilje, S., Han, S., Wang, M., Wang, K. L. ve Kaner, R. B., 2007, A chemical route to graphene for device applications, *Nano letters*, 7 (11), 3394-3398.
- Glueckstern, P. ve Arad, N., 1984, Economics of the Application of Membrane Processes, *Synthetic Membrane Processes. Fundamentals and Water Applications*.
- Gómez-Navarro, C., Weitz, R. T., Bittner, A. M., Scolari, M., Mews, A., Burghard, M. ve Kern, K., 2007, Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets, *Nano letters*, 7 (11), 3499-3503.
- Gómez-Navarro, C., Meyer, J. C., Sundaram, R. S., Chuvilin, A., Kurasch, S., Burghard, M., Kern, K. ve Kaiser, U., 2010, Atomic structure of reduced graphene oxide, *Nano letters*, 10 (4), 1144-1148.
- Gunasekaran, S., Anbalagan, G. ve Pandi, S., 2006, Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure, *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, 37 (9), 892-899.
- Gupta, R. K., Dunderdale, G. J., England, M. W. ve Hozumi, A., 2017, Oil/water separation techniques: a review of recent progresses and future directions, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (31), 16025-16058.
- Günther, R., Perschall, B., Reese, D. ve Hapke, J., 1996, Engineering for high pressure reverse osmosis, *Journal of membrane science*, 121 (1), 95-107.
- Gürsoy, M. ve Karaman, M., 2016, Hydrophobic coating of expanded perlite particles by plasma polymerization, *Chemical Engineering Journal*, 284, 343-350.
- Gürsoy, M., Uçar, T., Tosun, Z. ve Karaman, M., 2016, Initiation of 2-hydroxyethyl methacrylate polymerization by tert-butyl peroxide in a planar PECVD system, *Plasma Processes and Polymers*, 13 (4), 438-446.
- Gürsoy, M., Harris, M. T., Carletto, A., Yaprak, A. E., Karaman, M. ve Badyal, J. P. S., 2017, Bioinspired asymmetric-anisotropic (directional) fog harvesting based on the arid climate plant *Eremopyrum orientale*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 529, 959-965.
- Gürsoy, M. ve Karaman, M., 2017, Surface Treatments for Biological, Chemical and Physical Applications, John Wiley & Sons, p.
- Gürsoy, M. ve Karaman, M., 2018, Improvement of wetting properties of expanded perlite particles by an organic conformal coating, *Progress in Organic Coatings*, 120, 190-197.
- Hausmann, D., Becker, J., Wang, S. ve Gordon, R. G., 2002, Rapid vapor deposition of highly conformal silica nanolaminates, *science*, 298 (5592), 402-406.

- Helmersson, U., Lattemann, M., Bohlmark, J., Ehasarian, A. P. ve Gudmundsson, J. T., 2006, Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications, *Thin solid films*, 513 (1-2), 1-24.
- Henis, J. M. ve Tripodi, M. K., 1980, A novel approach to gas separations using composite hollow fiber membranes, *Separation Science and Technology*, 15 (4), 1059-1068.
- Hu, Q., Suzuki, H., Gao, H., Araki, H., Yang, W. ve Noda, T., 2003, High-frequency FTIR absorption of SiO<sub>2</sub>/Si nanowires, *Chemical physics letters*, 378 (3-4), 299-304.
- Hummers Jr, W. S. ve Offeman, R. E., 1958, Preparation of graphitic oxide, *Journal of the american chemical society*, 80 (6), 1339-1339.
- Iijima, S., 1991, Helical microtubules of graphitic carbon, *nature*, 354 (6348), 56.
- Jamshidi Gohari, R., Korminouri, F., Lau, W. J., Ismail, A. F., Matsuura, T., Chowdhury, M. N. K., Halakoo, E. ve Jamshidi Gohari, M. S., 2015, A novel super-hydrophilic PSf/HAO nanocomposite ultrafiltration membrane for efficient separation of oil/water emulsion, *Separation and Purification Technology*, 150, 13-20.
- Joshi, R., Carbone, P., Wang, F. C., Kravets, V. G., Su, Y., Grigorieva, I. V., Wu, H., Geim, A. K. ve Nair, R. R., 2014, Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes, *science*, 343 (6172), 752-754.
- Joyce, R., Sterling, H. ve Alexander, J., 1968, Silicon oxide and nitride films deposited by an rf glow-discharge, *Thin solid films*, 1 (6), 481-494.
- Karaman, M. ve Yenice, E., 2015, Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of Poly (2, 2, 3, 4, 4, 4-hexafluorobutyl acrylate) Thin Films, *Chemical Vapor Deposition*, 21 (7-8-9), 188-195.
- Kim, J., Cote, L. J., Kim, F., Yuan, W., Shull, K. R. ve Huang, J., 2010, Graphene oxide sheets at interfaces, *Journal of the american chemical society*, 132 (23), 8180-8186.
- Klimontovich, I. L., 1983, The kinetic theory of electromagnetic processes, *Springer Verlag Springer Series on Synergetics*, 10.
- Kolff, W., Berk, H. T. J., WELLE, N. M., Van Der Ley, A., Van Dijk, E. ve Van Noordwijk, J., 1944, The artificial kidney: a dialyser with a great area, *Acta Medica Scandinavica*, 117 (2), 121-134.
- Kong, J., Cassell, A. M. ve Dai, H., 1998, Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes, *Chemical physics letters*, 292 (4-6), 567-574.
- Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. ve Smalley, R. E., 1985, C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene, *nature*, 318 (6042), 162-163.
- Kudin, K. N., Ozbas, B., Schniepp, H. C., Prud'Homme, R. K., Aksay, I. A. ve Car, R., 2008, Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets, *Nano letters*, 8 (1), 36-41.
- Lai, G. S., Yusob, M. H. M., Lau, W. J., Gohari, R. J., Emadzadeh, D., Ismail, A. F., Goh, P. S., Isloor, A. M. ve Arzhandi, M. R.-D., 2017, Novel mixed matrix membranes incorporated with dual-nanofillers for enhanced oil-water separation, *Separation and Purification Technology*, 178, 113-121.
- Lange, J. ve Wyser, Y., 2003, Recent innovations in barrier technologies for plastic packaging—a review, *Packaging Technology and Science: An International Journal*, 16 (4), 149-158.
- Laroche, G., Fitremann, J. ve Gherardi, N., 2013, FTIR-ATR spectroscopy in thin film studies: The importance of sampling depth and deposition substrate, *Applied surface science*, 273, 632-637.

- Laudise, R., Kloc, C., Simpkins, P. ve Siegrist, T., 1998, Physical vapor growth of organic semiconductors, *Journal of crystal growth*, 187 (3-4), 449-454.
- Le Van-Jodin, L., Martin, S. ve Gaillard, F., 2007, Effect of elaboration parameters on ionic conductivity for PECVD fuel cell electrolyte, *Ionics*, 14 (5), 403-406.
- Lee, I.-S., Kim, J.-W., Youn, C.-J., Park, S.-K. ve Hahn, Y.-B., 1996, Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> thin films by PECVD on Si substrate, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 13 (5), 473-477.
- Lee, S., Lee, K. ve Zhong, Z., 2010, Wafer scale homogeneous bilayer graphene films by chemical vapor deposition, *Nano letters*, 10 (11), 4702-4707.
- Lightcap, I. V. ve Kamat, P. V., 2012, Graphitic design: prospects of graphene-based nanocomposites for solar energy conversion, storage, and sensing, *Accounts of chemical Research*, 46 (10), 2235-2243.
- Liu, W., Li, H., Xu, C., Khatami, Y. ve Banerjee, K., 2011, Synthesis of high-quality monolayer and bilayer graphene on copper using chemical vapor deposition, *carbon*, 49 (13), 4122-4130.
- Loeb, S., 1962, Sea water demineralization by means of an osmotic membrane, *Adv Chem Ser*, 38, 117-132.
- Lui, C. H., Liu, L., Mak, K. F., Flynn, G. W. ve Heinz, T. F., 2009, Ultraflat graphene, *nature*, 462 (7271), 339.
- Martin, F., Bertin, F., Sprey, H. ve Granneman, E., 1991, LPCVD Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> growth retardation on silicon native oxide compared with in situ HF vapour-deglazed silicon substrates, *Semiconductor science and technology*, 6 (11), 1100.
- Matyjaszewski, K., 2012, Atom transfer radical polymerization (ATRP): current status and future perspectives, *Macromolecules*, 45 (10), 4015-4039.
- Meng, N., Wang, Z., Low, Z.-X., Zhang, Y., Wang, H. ve Zhang, X., 2015, Impact of trace graphene oxide in coagulation bath on morphology and performance of polysulfone ultrafiltration membrane, *Separation and Purification Technology*, 147, 364-371.
- Mkhoyan, K. A., Contryman, A. W., Silcox, J., Stewart, D. A., Eda, G., Mattevi, C., Miller, S. ve Chhowalla, M., 2009, Atomic and electronic structure of graphene-oxide, *Nano letters*, 9 (3), 1058-1063.
- Moon, I. K., Lee, J., Ruoff, R. S. ve Lee, H., 2010, Reduced graphene oxide by chemical graphitization, *Nature communications*, 1, 73.
- Moustakas, T., 1989, The role of the tungsten filament in the growth of polycrystalline diamond films by filament-assisted CVD of hydrocarbons, *Solid State Ionics*, 32, 861-868.
- Nagai, N. ve Hashimoto, H., 2001, FT-IR-ATR study of depth profile of SiO<sub>2</sub> ultra-thin films, *Applied surface science*, 172 (3-4), 307-311.
- Nakamura, K., Inagawa, K., Tsuruoka, K. ve Komiya, S., 1977, Applications of wear-resistant thick films formed by physical vapor deposition processes, *Thin solid films*, 40, 155-167.
- Neto, A. C., Guinea, F. ve Peres, N., 2009, KS No voselov, and AK Geim, *Rev. Mod. Phys*, 81 (1), 109.
- Niemantsverdriet, J. W., 2007, Spectroscopy in catalysis: an introduction, John Wiley & Sons, p.
- Noble, R. D. ve Stern, S. A., 1995, Membrane separations technology: principles and applications, Elsevier, p.
- Noda, T., Suzuki, H., Araki, H., Yang, W., Shi, Y. ve Tosa, M., 2005, Microstructures and IR spectra of long amorphous SiO<sub>2</sub>/Si nanowires, *Applied surface science*, 241 (1-2), 231-235.

- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. ve Firsov, A. A., 2004, Electric field effect in atomically thin carbon films, *science*, 306 (5696), 666-669.
- Ong, C. S., Lau, W. J., Goh, P. S., Ng, B. C., Matsuura, T. ve Ismail, A. F., 2014, Effect of PVP Molecular Weights on the Properties of PVDF-TiO<sub>2</sub> Composite Membrane for Oily Wastewater Treatment Process, *Separation Science and Technology*, 49 (15), 2303-2314.
- Pandey, D., Reifenger, R. ve Piner, R., 2008, Scanning probe microscopy study of exfoliated oxidized graphene sheets, *Surface Science*, 602 (9), 1607-1613.
- Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Solís-Fernández, P., Martínez-Alonso, A. ve Tascon, J., 2009, Atomic force and scanning tunneling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite oxide, *Langmuir*, 25 (10), 5957-5968.
- Park, H., Kwon, S., Lee, J. S., Lim, H. J., Yoon, S. ve Kim, D., 2009, Improvement on surface texturing of single crystalline silicon for solar cells by saw-damage etching using an acidic solution, *Solar energy materials and solar cells*, 93 (10), 1773-1778.
- Pei, S., Zhao, J., Du, J., Ren, W. ve Cheng, H.-M., 2010, Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids, *carbon*, 48 (15), 4466-4474.
- Porter, M. C., 1989, Handbook of industrial membrane technology.
- Rao, C. e. N. e. R., Sood, A. e. K., Subrahmanyam, K. e. S. ve Govindaraj, A., 2009, Graphene: the new two-dimensional nanomaterial, *Angewandte Chemie International Edition*, 48 (42), 7752-7777.
- Ray, S., 2015, Applications of graphene and graphene-oxide based nanomaterials, William Andrew, p.
- Roth, J. R., 1995, Industrial plasma engineering, *Institute of Physics Publishing*, 1, 366-367.
- Schniepp, H. C., Li, J.-L., McAllister, M. J., Sai, H., Herrera-Alonso, M., Adamson, D. H., Prud'homme, R. K., Car, R., Saville, D. A. ve Aksay, I. A., 2006, Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (17), 8535-8539.
- Schropp, R. E., 2009, Hot wire chemical vapor deposition: recent progress, present state of the art and competitive opportunities, *ECS Transactions*, 25 (8), 3-14.
- Selvakumar, N. ve Barshilia, H. C., 2012, Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid-and high-temperature solar thermal applications, *Solar energy materials and solar cells*, 98, 1-23.
- Shin, H. J., Kim, K. K., Benayad, A., Yoon, S. M., Park, H. K., Jung, I. S., Jin, M. H., Jeong, H. K., Kim, J. M. ve Choi, J. Y., 2009, Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance, *Advanced Functional Materials*, 19 (12), 1987-1992.
- Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S. I. ve Seal, S., 2011, Graphene based materials: past, present and future, *Progress in materials science*, 56 (8), 1178-1271.
- Soldano, C., Mahmood, A. ve Dujardin, E., 2010, Production, properties and potential of graphene, *carbon*, 48 (8), 2127-2150.
- Stankovich, S., Piner, R. D., Nguyen, S. T. ve Ruoff, R. S., 2006, Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets, *carbon*, 44 (15), 3342-3347.
- Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J. ve Ruoff, R. S., 2008, Graphene-based ultracapacitors, *Nano letters*, 8 (10), 3498-3502.

- Sutera, S. P. ve Skalak, R., 1993, The history of Poiseuille's law, *Annual review of fluid mechanics*, 25 (1), 1-20.
- Wang, Y., Li, Z., Wang, J., Li, J. ve Lin, Y., 2011, Graphene and graphene oxide: biofunctionalization and applications in biotechnology, *Trends in biotechnology*, 29 (5), 205-212.
- Watanabe, K., Tanigaki, T. ve Wakayama, S., 1981, The Properties of LPCVD SiO<sub>2</sub> Film Deposited by SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O Mixtures, *Journal of The Electrochemical Society*, 128 (12), 2630-2635.
- Wu, H., Tang, B. ve Wu, P., 2010, Novel ultrafiltration membranes prepared from a multi-walled carbon nanotubes/polymer composite, *Journal of membrane science*, 362 (1-2), 374-383.
- Yang, Y., Zhang, H., Wang, P., Zheng, Q. ve Li, J., 2007, The influence of nano-sized TiO<sub>2</sub> fillers on the morphologies and properties of PSF UF membrane, *Journal of membrane science*, 288 (1-2), 231-238.
- Yazıcı, M., Tiyek, İ., Ersoy, S. M., Alma, H. M., Dönmez, U., Yıldırım, B., Salan, T., Karataş, Ş., Uruş, S., Karteri, İ. ve Yıldız, K., 2016, Modifiye Hummers Yöntemiyle Grafen Oksit (GO) Sentezi ve Karakterizasyonu *Gazi University Journal of Science*.
- Zhang, Y., Tang, T.-T., Girit, C., Hao, Z., Martin, M. C., Zettl, A., Crommie, M. F., Shen, Y. R. ve Wang, F., 2009, Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene, *nature*, 459 (7248), 820.
- Zhang, Y., Zhang, L., Kim, P., Ge, M., Li, Z. ve Zhou, C., 2012, Vapor trapping growth of single-crystalline graphene flowers: synthesis, morphology, and electronic properties, *Nano letters*, 12 (6), 2810-2816.
- Zsigmondy, R. ve Bachmann, W., 1918, Über neue Filter Z Anorg, *Allg Chem*, 103, 119.



## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Furkan TURGUT  
**Uyruğu** : Türkiye Cumhuriyeti  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : Gölcük / 10.05.1993  
**Telefon** : +90 543 568 19 33  
**E-Posta** : furkan.turgut41@hotmail.com.tr

### EĞİTİM

Derece	Adı	İlçe	İl	Bitirme Yılı
Lise	: Gölbaşı Anadolu Lisesi	Gölbaşı	Ankara	2011
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi	Selçuklu	Konya	2016
Yüksek Lisans	: Konya Teknik Üniversitesi	Selçuklu	Konya	2019

### UZMANLIK ALANI

Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD)

### YABANCI DİLLER

İngilizce

### BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

Amatör blogger, amatör müzsiyen, programlama.