T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GAZ AYIRMA İÇİN POLİMİD KARIŞIK MATRİS MEMBRANLARIN GELİŞTİRİLMESİ

Eltaj FARRUKHZADE

DANIŞMAN
Doç. Dr. Mehtap ŞAFAK BOROĞLU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

İSTANBUL-2020

Bu çalışma 09.01.2020 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Programı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ

Doç. Dr. Mehtap ŞAFAK BOROĞLU
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakülte

Prof. Dr. İsmail BOZ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakülte

Doç. Dr. Şahika SENA BEYAZIT
Beykent Üniversitesi
Mühendislik Fakülte

..... Metin girmek için burayı tıklatın.
Üniversite
Fakülte

..... Metin girmek için burayı tıklatın.
Üniversite
Fakülte

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır..

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının planlamasından sonuçlanmasına kadar tam desteğini sürdüren değerli hocam ve danışmanım sayın Doç. Dr. Mehtap ŞAFAK BOROĞLU'na yardımları için içten teşekkür ve saygımı sunarım. Öneri ve yardımları için sayın hocam Prof. Dr. İsmail BOZ'a teşekkür ediyorum.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Büşra KAYA'ya, Yaşar ZENGİN'e, E. Sedide SORUCUOĞLU'na teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman ve her konuda bana güvenen, beni her zaman motive eden, varlıklarından güç aldığım ve parçası olmaktan gurur duyduğum sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

Ocak 2020 Eltaj FARRUKHZADE

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **vii**
TABLO LİSTESİ ..... **ix**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **x**
ÖZET ..... **xii**
SUMMARY ..... **xiv**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **4**
2.1. MEMBRAN GAZ AYIRMA UYGULAMALARI 4
2.2. DOĞAL GAZIN SAFLAŞTIRILMASI 7
2.3. MEMBRANLARDA GAZ TAŞIMA MEKANİZMASI 8
2.4. POLİMERİK GAZ AYIRMA MEMBRANLARI 12
2.5. POLİİMİDLER 16
2.6. GRAFEN 19
2.7. GRAFEN OKSİT 21
2.8. İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT (RGO) 24
2.9. GO VE RGO TABANLI KMM'LER 25
3. MALZEME VE YÖNTEM **28**
3.1. Grafen Oksit Ve İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi 28
3.2. 6FDA-ODA Poliimid Sentezi 30
3.2.1. Membran Hazırlamada Kullanılan Malzemeler 30
3.2.2. Poliamik Asit Oluşumu 31
3.2.3. İmidizasyon Adımı 31
3.2.4. 6FDA-ODA/RGO Karışık Matrisli Membranların Hazırlanması 33
3.3. ANALİZDE KULLANILAN CİHAZLAR VE YÖNTEMLER 36
3.3.1. X-Işını Kırınım Spektrometresi 36
3.3.2. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi 37
3.3.3. Yüzey Alanı Analizi 38
3.3.4. Dinamik Işık Saçılımı 38

3.3.5. Termal Gravimetrik Analiz 39
3.3.6. Dinamik Mekaniz Analiz 39
3.3.7. Gaz Ayırma Analizi 40
3.3.7.1. Maskeleme İşlemi 42
3.3.7.2. Gaz Geçirgenlik Analizinin Hesaplanması 43
4. BULGULAR 45
4.1. GRAFİT, GRAFEN OKSİT VE İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT PARTİKÜLLERİNİN KARAKTERİZASYONU 45
4.1.1. Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen Oksit Partiküllerinin FTIR Analiz Sonuçları 45
4.1.2. Grafit, Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen Oksit Partiküllerinin XRD Analiz Sonuçları 46
4.1.3. Grafit, Grafen Oksit Ve İndirgenmiş Grafen Oksit Partiküllerinin TGA Analiz Sonuçları 48
4.1.4. Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen Oksit Partiküllerinin Partikül Boyut Analiz Sonuçları 50
4.1.5. İndirgenmiş Grafen Oksit Partiküllerinin BET Analiz Sonuçları 52
4.2. RGO KATKILI 6FDA-ODA POLİMER MEMBRANLARIN KARAKTERİZASYONU 54
4.2.1. 6FDA-ODA/RGO Karışık Matris Membranların FTIR Analiz Sonuçları 54
4.2.2. 6FDA-ODA/RGO Karışık Matris Membranların XRD Analiz Sonuçları 55
4.2.3. 6FDA-ODA/RGO Karışık Matris Membraların TGA Analiz Sonuçları 57
4.2.4. 6FDA-ODA/RGO Karışık Matris Membranların DMA Sonuçları 60
4.2.5 6FDA-ODA/RGO Karışık Matris Membranların Gaz Geçirgenlik Sonuçları 64
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 68
KAYNAKLAR 71
EKLER 77
ÖZGEÇMİŞ 78

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Boyut seçiciliğinin şematik gösterimi [8]. 5

Şekil 2.2: Ters seçici membran [8]. 5

Şekil 2.3: İşlenmemiş doğal gazın temel elemanları [12]. 7

Şekil 2.4: Gaz ayırma membran mekanizmaları: a) Knudsen Difüzyonu; 10

Şekil 2.5: Gözenekli membranlarda gaz ayırma mekanizması [15]. 11

Şekil 2.6: CO_2 seçmeli kolaylaştırılmış taşıma membranlarından gaz geçirgenliği [17]. 12

Şekil 2.7: Polimerik membranlar için CO_2/H_2 seçiciliği ve CO_2 geçirgenliği arasındaki denge [18]. 15

Şekil 2.8: Poliimid mikro yapısının şematik gösterimi [24]. 17

Şekil 2.9: İmid grubunun oluşum reaksiyonu [24]. 19

Şekil 2.10: Yük aktarma kompleksi şeması [24]. 19

Şekil 2.11: Grafen oksit yapısının moleküler görüntüsü [35]. 22

Şekil 2.12: Grafen oksit görüntüsü. 23

Şekil 2.13: Grafitin, grafen oksit ve indirgenmiş grafen okside dönüşümü [39]. 25

Şekil 2.14: İndirgenmiş grafen oksit görüntüsü. 25

Şekil 3.1: Grafen oksit sentez yöntemi kademeleri. 29

Şekil 3.2: Grafen oksitin yıkanması ve kurutulması. 30

Şekil 3.3: 6FDA-ODA poliimidi reaksiyon denklemi. 33

Şekil 3.4: 6FDA-ODA/RGO karışık matris membranların hazırlama prosedürü. 35

Şekil 3.5: Gaz ayırma sisteminin şematik gösterimi. 42

Şekil 3.6: Maskelenmiş membran görüntüsü. 43

Şekil 4.1: (a) RGO ve (b) GO yapılarına ait FTIR spektrumları. 46

Şekil 4.2: Grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit partiküllerinin XRD grafiği. 48

Şekil 4.3: Grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit partiküllerinin TGA eğrisi. 49

Şekil 4.4: Grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit partiküllerinin DTA eğrileri. 50

Şekil 4.5: Grafen oksit partiküllerinin boyut dağılım grafiği. 51

Şekil 4.6: RGO partiküllerinin boyut dağılım grafiği. 51

Şekil 4.7: RGO partiküllerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi. 53

Şekil 4.8: RGO partiküllerinin BET analiz değeri. 53

Şekil 4.9: 6FDA-ODA/RGO karışık matris membranların FTIR spektrumları, a) 6FDA-ODA, b) 6FDA-ODA/RGO-%0,5, c) 6FDA-ODA/RGO-%1,0, d) 6FDA-ODA/RGO-%1,5, e) 6FDA-ODA/RGO-%2,0, f) 6FDA-ODA/RGO-%3,0. 55

Şekil 4.10: 6FDA-ODA/RGO karışık matris membranların XRD eğrileri. 57

Şekil 4.11: 6FDA-ODA/RGO karışık matris membranların TGA eğrileri. 59

Şekil 4.12: 6FDA-ODA/RGO KMM'lerin E``-sıcaklık grafikleri. 62

Şekil 4.13: 6FDA-ODA/RGO KMM'lerin E`-sıcaklık grafikleri. 63

Şekil 4.14: Farklı içerikli RGO/6FDA-ODA karışık matris membranlarının Tan δ - sıcaklık grafikleri. 64

Şekil 4.15: 6FDA-ODA/RGO KMM'lerin CO_2/CH_4 gaz çifti için Robeson grafiğindeki konumları. 67

Şekil 4.16: 6FDA-ODA/RGO KMM'lerin H_2/CH_4 gaz çifti için Robeson grafiğindeki konumları. 67

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1: Grafen oksit sentezinde kullanılan malzemelerin özellikleri. 28

Tablo 3.2: Poliimid sentezinde kullanılan monomerlerin özellikleri. 30

Tablo 3.3: NMP çözücüsünün özellikleri. 31

Tablo 3.4: o-DCB ve MeOH çözücülerinin özellikleri. 31

Tablo 4.1: RGO partiküllerinin yüzey alanı ve gözenek çapı değeri. 54

Tablo 4.2: 6FDA-ODA/RGO karışık matris membranlarda TGA ağırlık kaybı değerleri. 59

Tablo 4.3: T_g ve iki farklı sıcaklıkta 6FDA-ODA ve KMM'lerin E′ değerleri. 63

Tablo 4.4: 6FDA-ODA/RGO KMM'nin gaz geçirgenlik analiz sonuçları. 66

Tablo 4.5: 6FDA-ODA/RGO KMM'nin seçicilik değerleri. 66

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
A	: Membran alanı
C	: Gaz konsantrasyonu
D	: Difüzyon katsayısı
d	: Düzlemler arası mesafe
E_A	**:** Aktivasyon enerjisi
E`	**:** Elastik modül
E``	**:** Kayıp modül
E^*	**:** Kompleks modül
l	: Membran kalınlığı
n	: Dalgaboyu sayısı
nm	: Nanometre
P	: Gaz geçirgenlik değeri
R	**:** İdeal gaz sabiti
S	**:** Çözünürlük katsayısı
T	**:** Sıcaklık
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
V	**:** Hacim
x_i	: Beslemedeki i gazının konsantrasyonu
y_i	: Difüze olan i gazının konsantrasyonu
α	**:** Seçicilik
α*	**:** Ayırma faktörü
µm	**:** Mikrometre
Å	**:** Angstrom
λ	**:** Dalga boyu
°C	**:** Celcius
P	**:** Basınç
Δρ	**:** Basınç farkı
θ	**:** Açı
χ	**:** Mol fraksiyonu
σ	**:** Maksimum kuvvet

ε **:** Uzanma

Kısaltmalar	**Açıklama**
BET	: Brauner-Emmett-Teller
CTC	: Yük transfer kompleksi
DLS	: Dinamik ışık saçılımı
DMA	**:** Dinamik Mekanik Analiz
DMF	**:** Dimetilformamid
DMAc	**:** N, N - dimetilasetamid
FTIR	: Fourier transform infrared spektroskopisi
GO	**:** Grafen oksit
KMM	: Karışık matrisli membran
NMP	: N-metil-2-pirolidon
ODA	: 4, 4 – oksidianilin
PI	: Poliimid
PA	: Poliamid
PAA	: Poliamik asit
RGO	: İndirgenmiş grafen oksit
TGA	: Termogravimetrik analiz
XRD	: X-ışını kırınım spektrometresi
6FDA	**:** 4,4’-hekzafloroisopropiliden diftalik anhidrit

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GAZ AYIRMA İÇİN POLİMİD KARIŞIK MATRİS MEMBRANLARIN GELİŞTİRİLMESİ

Eltaj FARRUKHZADE

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Mehtap ŞAFAK BOROĞLU

II. Danışman : Unvan Ad SOYAD

Membran gaz ayırma endüstrisi ilk kullanıma başladığından günümüze sürekli olarak gelişimini sürdürmektedir. Bu endüstrinin geliştirilmesi üzerine bilimadamları tarafından yapılan araştırmaların sayısı gün gectikce artmaktadır. Bu araştırmalarda temel olarak doğal gazın saflaştırılması ile metan ve karbondioksitin uzaklaştırılması performansının ve ekonomik değerinin iyileştirilmesi istenmektedir. Doğalgaz akımları, hidrokarbonlar, inert gazlar ve hidrojen sülfit gibi farklı konsantrasyonlarda ilave bileşikler içeren kompleks karışımlardır. Çıkarılan bu karışık gazın büyük bölümü esas olarak metan, etan ve propandan oluşmaktadır**.** Rezervuarlardan gelen bu doğal gaz akımlarında bulunan ağır hidrokarbonlar gibi bileşikler safsızlık oluşturarak yanma kalitesini düşürür.

Membran bazlı gaz ayırma teknolojisi, doğalgaz arıtma, hava ayrıştırma, hidrojen geri kazanımı ve karbon tutma gibi çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Başlıca tercih edilme nedenleri, çoğu gaz ayırma işlemlerine elverişli, daha basit, modüler ve ekonomik olmasıdır. Bu tez çalışmasında H_2, O_2, N_2, CO_2, CH_4 gazları kullanılarak gaz ayırma işlemi yapılmıştır. Bu amaca yönelik olarak geliştirilen polimer membranlar genellikle CO_2 gazını doğal gazdan uzaklaştırmak için kullanılır. Bunun nedeni CO_2 gazı doğal gazın ısınma hızını düşürmesi, borularda erozyona neden olması ve çevre için tehlikeli bir gaz olmasından ötürüdür.

Tez kapsamında, polimer membran olarak 6FDA-ODA kullanılır iken, modifiye dolgu ajanı olarak indirgenmiş grafen oksit (RGO) kullanılmıştır. 6FDA-ODA polimerine ağırlıkça %0-0,5-1,0-1,5-2,0-3,0 oranlarında RGO ilave edilerek karışık matrisli membranlar (KMM) hazırlanmıştır. Polimer membranlar çözelti döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. Doğal gaz saflaştırma işlemlerinde kullanılan modifiye edilmiş polimer membranların gaz geçirgenlikleri test edilmiştir. 6FDA-ODA/RGO karışık membranlarının gaz ayırma işlemi 35 °C'de ve 4 bar basınç altında yapılmıştır. Gaz geçirgenlik işlemi, H_2, O_2, N_2, CO_2, CH_4 gazlarının ayrımı uygun gözenek boyutuna sahip olan RGO ilavesi ile yapılmıştır. 6FDA-ODA/RGO KMM'ler X-Işını Difraksiyonu (XRD), Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Dinamik Mekanik Analiz (DMA), dinamik ışık saçılması (DLS), BET (Brauner-Emmett-Teller), analizleri ile karakterize edilmiştir. Bu tezin temel amacı, gaz ayırma uygulamalarında membranların seçiciliği ve geçirgenliğini arttırmaktır.

Ocak 2020, 93 sayfa.

Anahtar kelimeler: Polimer membran, gaz ayırma, indirgenmiş grafen oksit (RGO), 6FDA-ODA

SUMMARY

M.Sc. THESIS

DEVELOPMENT OF POLYMID MIXED MATRIX MEMBRANES FOR GAS SEPARATION

Eltaj FARRUKHZADE

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Mehtap ŞAFAK BOROĞLU

Co-Supervisor : Academic Title Name SURNAME

Membrane gas separation industry has been demonstrated a continuing improvement since the first use. The number of research done by scientists on the development of this industry is increasing day by day. In these researches, it is generally aimed that improving the economic value and removing performance of methane and carbon dioxide by purifying natural gas. Natural gas streams are complex mixtures containing different concentrations of additional compounds such as hydrocarbons, inert gases and hydrogen sulfide. This extracted mixed gas consists mainly of methane, ethane and propane. Compounds such as heavy hydrocarbons in these natural gas streams from reservoirs have created impurities and reduced the combustion quality.

Membrane based gas separation technology is used in various industrial applications such as natural gas treatment, air separation, hydrogen recovery and carbon capture. The main reasons to prefer this technology are that it is more basic, modular, economic and suitable for most of the gas separation processes. In this thesis, gas separation process was carried out using H_2, O_2, N_2, CO_2, CH_4 gases. Polymer membranes developed for this purpose are generally used to remove CO_2 gas from natural gas. Because, CO_2 gas is responsible for reducing the heating rate of natural gas, causing erosion in pipes, and it is dangerous for the environment.

In this thesis, we used 6FDA-ODA as a monomer in synthesize of polymer membrane while the modification agent is RGO. 6FDA-ODA/RGO mixed matrix membranes (MMM) were prepared by adding reduced graphen oxide (RGO) dopant at % 0-0,5-1,0-1,5-2-3 percent by weight to 6FDA-ODA polymer solution. Polymer membranes prepared by solution casting method. The gas permeability of modified polymer membranes were tested in the purification of natural gas. The gas separation experiments of the 6FDA-ODA/RGO mixed membranes were performed at 35 ° C and 4 bar pressure. 6FDA-ODA/RGO MMMs were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Thermogravimetric Analysis (TGA), Particle Size Analysis (DLS), BET (Brauner-Emmett-Teller), Dynamic Mechanical Analysis (DMA) methods. The main aim of this thesis is to increase the selectivity and permeability of membranes in gas separation applications.

January 2020, 93 pages.

Keywords: Polymer membrane, gas separation, reduced graphen oxide (RGO), 6FDA-ODA

1. GİRİŞ

Kimya ve petrokimya şirketlerinin gelişmesi, sürdürülebilir daha verimli malzeme ve enerji kullanan yenilikçi süreçleri kullanmasına bağlıdır. Genel ayırma/ayırma işlemleri, sermaye ve işletme maliyetlerinin % 40-60'ını oluşturduğundan, bu proseslerin iyileştirilmesi, arttırarak maliyetlerin azalması, karın artması ve daha az enerji kullanımını ve daha az atık oluşumunu önemli ölçüde azaltabilir [1]. Kimya ve petrokimya endüstrilerinde, kirlilik giderme, gaz ayırma ve geri dönüşüm akışlarında ki ayrılma dahil çok çeşitli gaz saflaştırma işlemleri temel bir prosestir [2]. Membran bazlı gaz ayırma teknolojisi; doğalgaz arıtılması, hava ayrıştırma, hidrojen geri kazanımı ve karbon tutma gibi çeşitli endüstriyel uygulamalar için umut verici bir süreç olarak kabul edilir [3]. Gaz ayırma teknolojisinin; basit bir işlem olması, daha az arazi kullanımı ve ikincil kirlilik olmaması gibi avantajlarından dolayı büyük bir potansiyel göstermektedir [1]. Bununla birlikte, bu endüstriyel işlemlerde gaz ayırma membranlarının başarılı uygulamalarının, membranların özelliklerine bağlı olarak yüksek olduğu bilinmektedir. Gaz ayırma prosesinde çeşitli membranlar kullanılır. Bunlar;

- polimerik membranlar,
- inorganik membranlar,
- karışık matris membranlardır [3].

Membran geometrisine dayanarak, membranlar ayrıca farklı mühendislik uygulamalarına uyacak Şekilde düz sac, tübüler, kılcal ve içi boş elyaf membranlar olarakta sınıflandırılabilir [4].

Gaz ayırma işlemlerinde polimerik membran kullanımı son üç yılda büyük ölçüde gelişim göstermiştir. Özellikle, poliimidler, mükemmel termal, mekanik ve gaz taşıma özellikleri nedeniyle gaz ayırma membranlarında büyük ilgi görmüştür. Son yıllarda, dallanmış yapılı poliimidler sentezlenmiş ve karakterize edilmişlerdir [5]. Polimer membranlar izotropik ve anizotropik membranlar olarak da sınıflandırılabilirler. İzotropik membranlar, bileşim ve yapı bakımından homojendir, anisotropik membranlar ise yapı olarak genellikle asimetrik olan faz ayırma membranlarını ve kompozit membranları içerir [4].

İnorganik membranlar polimerik membranlara göre daha çok tercih edilmektedir. Çünkü inorganik membranlar hem daha ekonomik ve hem de işletilebilirlik olarak daha kolaydır. İnorganik membranların dezavantajı, yüksek derecede yoğunlaşabilen gazlara (CO_2 vb.), hidrokarbonlar ve su buharına maruz kaldıklarında gaz seçiciliğinde ciddi bir azalma göstermişlerdir [3] .

Doğal gaz günümüzde dünyada kullanılan yaygın enerji kaynaklarından biridir. Fosil kaynaklar ile karşılaştırıldığında kükürt kaynaklı yapılar içermediği için daha çevreci bir enerji kaynağıdır. Fakat yer altından çıkartılırken içerdiği safsızlıklılar nedeniyle ısıl değerinde kayıplar yaşanmaktadır. Bu nedenle gaz ayırma işlemleri, doğalgaz endüstrisindeki kilit parçalardan bir tanesidir.

Doğalgaz endüstrisinde kullanılan ticari membran teknolojileri, ağırlıklı olarak bileşenleri çözelti-difüzyon mekanizmasıyla ayıran gözenekli olmayan polimerik membranlardır. Gaz bileşenlerinin ayrılması, bileşenlerin doğalgaz beslemesinin çözünürlük ve hareketlilik davranışları arasındakı farklarla sağlanır [6]. Membran ayırma teknolojisinde gaz karışımları poliimid gibi polimerlerden yapılan sentetik membranlarla etkili bir şekilde ayrılabilir.

Son zamanlarda, grafen oksit (GO), indirgenmiş grafen oksit gibi yeni ortaya çıkan iki boyutlu grafen bazlı malzemeler kontrol edilir kimyası, mükemmel termal kararlılığı, iyi mekanik gücü ve üstün esnekliği nedeniyle ilgi çeken malzemeler arasında yeralmaktadır. GO bazlı gaz ve su ayırma membranları için ayırma işlemi moleküler elek mekanizmasına dayanır. GO polimer membranları, özellikle gaz geçişinde, GO ara katmanları tarafından oluşturulan uzun ve kıvrımlı yapının hakim olduğu durumlarda, daha düşük gaz geçirgenliğine sahip olma eğilimindedir. Gaz ayırma prosesi ve farklı büyüklükteki gaz moleküllerinin ayrılma performansı, GO'nun kıvrımlı yapısını kontrol ederek veya daha gözenekli GO kullanılarak daha da iyileştirilebilir [3].

Tez çalışması kapsamında, 6FDA-ODA bazlı poliimid yapısı hazırlanarak farklı dolgu oranlarında indirgenmiş grafen oksit ile karışık matris membranlar hazırlanmıştır. Polimerlere kurutma işlemi uygulandıktan sonra hazırlanan membranların gaz ayırma performansları test edilmiştir. Tez çalışmasında ilk olarak grafen oksit sonra indirgenmiş grafen oksit yapıları sentezlenmiştir. İndirgenmiş grafen oksitin yapısı FTIR, XRD, BET, TGA ve partikül boyutu (DLS) analizleri ile karakterize edilmiştir.

Sentezlenen indirgenmiş grafen oksit dağılmış faz olarak kullanılmış ve 6FDA-ODA poliimidine ağırlıkça % 0-0,5-1,0-1,5-2,0-3,0 dolgu oranlarında kullanılarak karışık matris polimer membranlar hazırlanmıştır. Sentezlenen membranlar vakum altında kurutma işleminden sonra membranların FTIR, SEM, XRD, TGA, DMA analizleri yapılmıştır. Sentezlenen membranların 35 ºC'de 4 bar basınç altında H_2, O_2, N_2, CH_4, CO_2 gazlarına göre geçirgenlikleri test edilmiş, sonra kullanılan gazların ideal seçicilikleri hesaplanmış ve gaz ayırma performansları karşılaştırılmıştır.

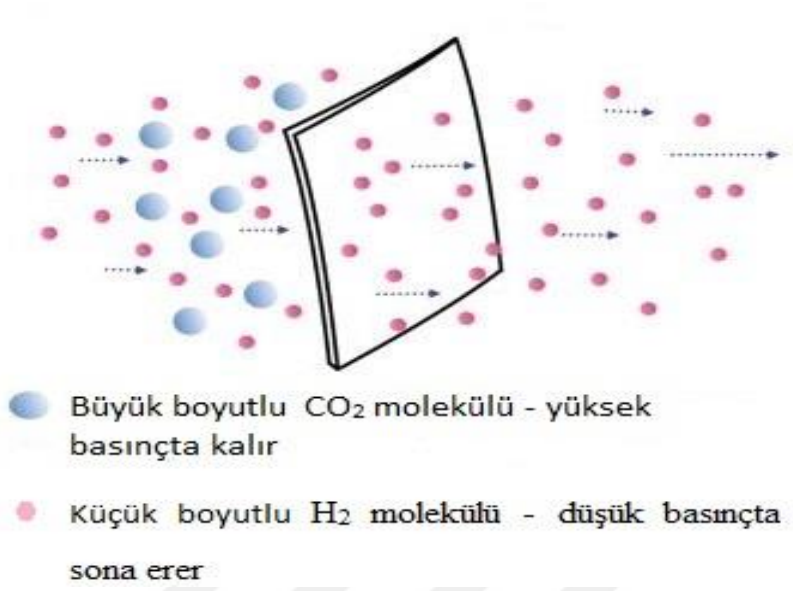
2. GENEL KISIMLAR

2.1. MEMBRAN GAZ AYIRMA UYGULAMALARI

Gaz ayırma işlemleri için kullanılan polimerik membran teknolojisinin sahip olduğu kolay işlenebilirlik, işletme maliyetinin düşük olması gibi avantajlar uygulama açısından polimerik membranları öne çıkarırken, düşük kimyasal direnci ve termal stabilitesinin kötü olması gibi dezavantajları endüstriyel uygulamalar için tatmin edici olmayan gaz ayrıştırma performansına neden olmaktadır. Gaz ayırma performansı ve sorunlarının iyileştirilmesi için polimer harmanlama, sülfonlama, içi boş elyaf iplikçilik, çapraz bağlama ve ısıl işlem veya bunların bir araya getirilmesi gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir [7].

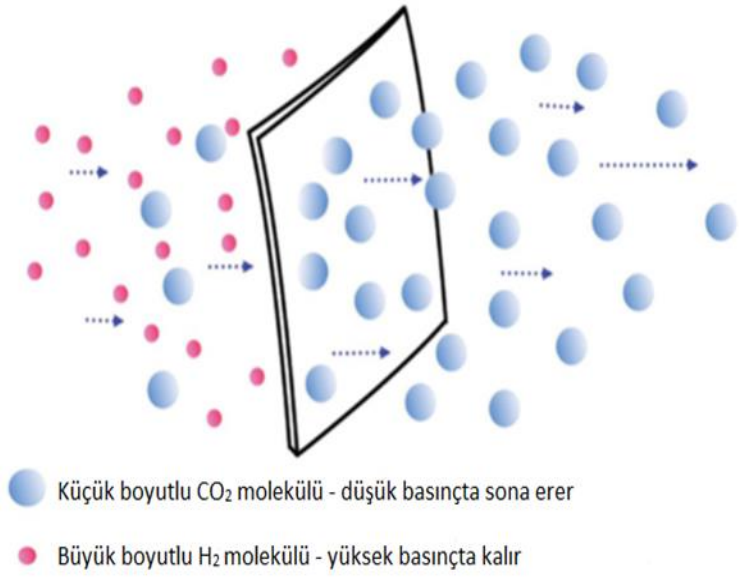
21. yüzyılın en önemli konularından biri olan küresel ısınma ciddi sosyoekonomik ve ekolojik sonuçlara yol açacak hava değişkenliklerine neden olmaktadır. Enerji santrallerinde gerçekleşen endüstriyel işlemlerde hidrokarbon yanmasından kaynaklanan karbondioksit ve diğer asit gazları emisyonları oluşmaktadır. Membranlar asit gazı yakalama ve buhar/gaz ayrıştırmaları için “yeşil” adaylardır.

Şekil 2.1 ve 2.2’de nüfuz edici bir moleküle doğru seçici olarak geçirgen olan ince bir membran olarak tanımlanabilen bir membranın şematik gösterimi verilmiştir. Membranlarla ayırma, gözeneksiz yoğun polimerler kullanılarak elde edilebilir. Uygulamalara ve membran seçimine bağlı olarak, gaz yüksek basınçta membrana gönderilir. Böylece, sıkıştırma maliyetleri en aza indirilir [8].



Şekil 2.1: Boyut seçiciliğinin şematik gösterimi [8].

İlk membran sürecini Fransız Abbe Nollet keşfetmiştir. 1855 yılında Alman fizyolog Adolf Fick yapay bir membran aracılığıyla çözüm diyalizini matematiksel olarak tanımlamıştır. 1866 yılında Thomas Graham kauçuk membranlar kullanarak gaz ayırımlarını tanımlamış ve çözelti-difüzyon teorisini öne sürmüştür [8].



Şekil 2.2: Ters seçici membran [8].

Baker çeşitli silikon bazlı kauçuk malzemeler kullanarak organik buhar ayırma membranlarını tasarlamıştır. Yüksek oranda CO_2 seçiciliği veren membran elde etmek için Lin, Wessling

Peinemann Spontak, Freeman ve Chung gruplarının iyi tasarlanmış çeşitli gaz ayırma membranları üzerine çalışmaları olmuştur [8].

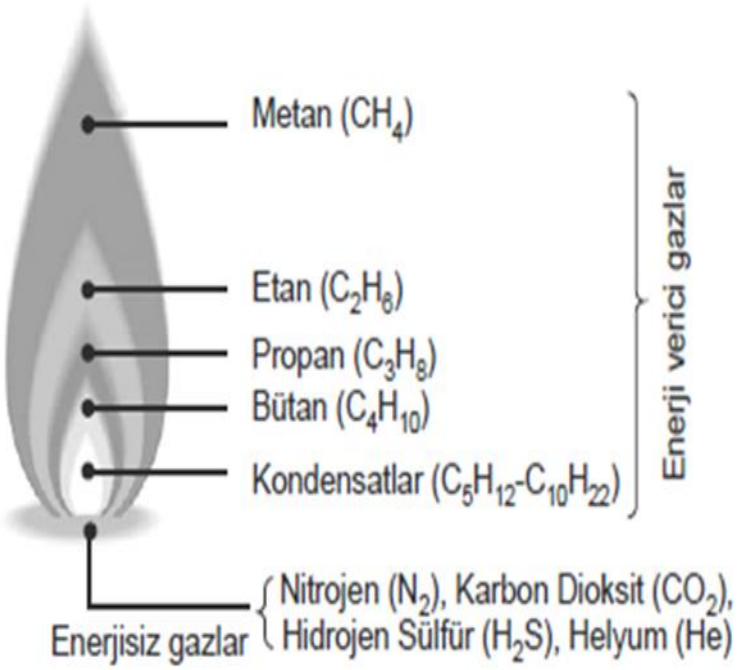
Membran, iki faz arasında ince bir bariyerdir ve içinden membran boyunca farklı taşıma kuvvetleri altında diferansiyel taşıma meydana gelir. İtici güç, membran boyunca basınç, sıcaklık veya kimyasal potansiyel farkı olabilir. Membran modülleri düz levhalar, tüpler veya içi boş fiberler olarak paketlenebilir. Genel olarak, polimerlerin içindeki gazların geçirgenliği büyük ölçüde polimerlerin zincir mobilitesi, zincirler arası konfigürasyonu, yani polimer zincir parçalarının termal hareketleri ile gaz moleküllerinden daha büyük geçici boşluklar oluşmasına bağlıdır. Ek olarak, zeolitler ve karbon moleküler elekler gibi inorganik yapılar, yüksek difüzivite seçiciliği nedeniyle, gaz ayırma membranları için ideal adaylardır. İnorganik membranlar genellikle metallerden, seramiklerden veya pirolize edilmiş karbondan yapılır [9].

Membran gaz ayırma prosesleri ilk olarak amonyak fabrikalarındaki atık gaz hattından hidrojeni ayırma amaçlı kullanılmış ve önemli bir membran esaslı gaz ayırma işlemi olarak günümüzde de devam etmektedir. Günümüzde, petrokimya endüstrisinde ticari olarak damıtma ile gerçekleştirilen olefin-parafin ayırımı da yine önemli bir prosestir. Büyük ölçüde masraflı ve enerjiye bağımlıdır. Membran gaz ayırma tekniği, hem düşük enerji tüketimi hem de basit olduğu için gelecek yıllarda olefin-parafin ayırımı için de uygun olabilecek alternatif bir tekniktir.

Gaz ayırma alanında birbirinden farklı ve çeşitli karışımların ayrılması söz konusudur. Bir membran gaz ayırma prosesinin başarılı olması membran malzemesinin seçimi, membran hazırlama yöntemi ve modül-sistem tasarımı gibi alanlarda yoğun çalışma gerektirmektedir. Membran gaz ayırma tekniklerinde prosesin ekonomisi göz önüne alınarak yapılan araştırmalarda amaç, sadece seçiciliği arttırmak değil aynı zamanda geçirgenliği de geliştirmek yönündedir. Gaz karışımının türüne göre seçilen polimer, çözücü ve dolgu maddelerinin farklı bileşimleri hazırlanacak olan membranların performansını etkileyen önemli faktörlerdir. Membran gaz ayırma işlemlerinde kullanılan polimerik membranların performanslarını arttırabilmek için polimer matrisine, gaz karışımından ayırmak istenilen bileşeni seçici özellik taşıyan dolgu maddelerinin eklenmesi ile membranların hazırlanması son yıllarda üzerinde birçok çalışmanın yapıldığı bir başka araştırma alanıdır [10].

2.2. DOĞAL GAZIN SAFLAŞTIRILMASI

Doğal gaz metan, etan, propan, bütan, pentan ve heksan gibi gazların karışımıdır. Bunların dışında az miktarlarda (% 0–0,5 hacimce) karbon dioksit, helyum, hidrojen sülfür ve nitrojen de içerir. Doğal gazın bileşimi çıkarıldığı bölgeye ve rezervuara göre değişir. Kabaca en önemli bileşeni hacimce % 70-90 arasında değişen metan ve % 0-20 arasında etandır. Doğal gaz korozif ve zehirli değildir, kolay ve kalıntı bırakmadan yanar, hava kirliliğine neden olabilecek emisyonları çok azdır. Ham petrol gibi doğal gaz da içerdiği sülfür miktarına göre tatlı veya yumuşak (düşük sülfürlü) ve acı veya sert (yüksek sülfürlü) olarak tanımlanır. Ayrıca sıvılaşabilen gazlar içeriğine göre de ıslak ve kuru (metan > % 85) doğal gaz olarak anılmaktadır [11]. Şekil 2.3'de doğalgazın içeriği gösterilmiştir.



Şekil 2.3: İşlenmemiş doğal gazın temel elemanları [12].

Doğal gaz yaygın olarak kullanılan enerji kaynağıdır ve bu nedenle çevresel etki, daha yüksek verim ve maliyet etkinliği nedeniyle enerji arzında giderek daha da önemli rol oynamaktadır. Kuyulardan çıkarılan doğal gaz her zaman su, ağır hidrokarbon, asit gazları (karbon dioksit, hidrojen sülfit) ve diğer safsızlıkları içerir. Bu safsızlıkların varlığı, doğalgazın ısıtma değerini düşürerek boru hattı nakliyesi sırasında enerji kaybını arttırır. Asit gazları ile su varlığı boru hattının ve işlem ekipmanının aşınmasına neden olmaktadır Bu nedenle, bu safsızlıklar boru

hattı kalite gereksinimlerini ve satış gazı spesifikasyonlarını karşılamak için doğalgazdan çıkarılmalıdır.

CO_2 gibi yüksek düzeyde kirlilik içeren düşük kaliteli doğal gaz, dünyadaki birçok gaz rezervinden üretilmektedir. Düşük kaliteli olan doğal gazı kullanmak için CO_2'yi doğal gazdan uzaklaştırmak gerekmektedir. Bunun için gaz ayırma teknolojileri kullanılmaktadır. Membran bazlı gaz ayırma işlemi, düşük kaliteli doğalgazdan CO_2'in uzaklaştırılması için kullanılan bir yöntemdir. Çünkü kimyasal absorpsiyon işlemi membran ayırma işlemine göre daha fazla miktarda enerji gerektirir ve bu nedenle membran işlemi genellikle düşük kaliteli doğal gaz için kullanılır [13].

Doğalgaz işleme proseslerinin bazıları üretim kuyusunda veya kuyunun hemen yanında yapılabilse de prosesler esas olarak doğal gaz üretim bölgesinde kurulmuş olan merkezi proses fabrikalarında yapılır. Düşük basınçlı boru hatlarından oluşan binlerce mil uzunluğundaki hat sistemleriyle, bir sondaj bölgesindeki, örneğin 100 kuyunun ham doğal gazı bu fabrikalara taşınabilmektedir. Doğalgazın kuru ve kaliteli hale getirilmesi oldukça komplekstir; çeşitli safsızlıkların ayrılması ve giderilmesi genellikle aşağıdaki temel prosese dayanır:

• Yağ ve kondensat uzaklaştırma,

• Su uzaklaştırma,

• Doğal gaz sıvılarının uzaklaştırmasıdır.

Yukarıda bahsedilen proseslere ilaveten kuyu başlarına veya yakınına ısıtıcılar ve sıyırıcılar yerleştirilerek çekilen gazın sıcaklığının belirli sınırlar altına düşmesi önlenir. Bunun nedeni, düşük sıcaklıklarda, doğalgazda bulunabilecek az miktardaki su ile katı veya yarı-katı doğal gaz hidratların oluşmasına engel olarak bu hidratların gaz akışını engellememesinin sağlanmasıdır.

2.3. MEMBRANLARDA GAZ TAŞIMA MEKANİZMASI

Gaz türlerinin membranlarda taşınması için altı olası mekanizma mevcuttur.

- Knudsen Difüzyonu,
- Yüzey Difüzyonu,

- Kapiler Kondenzasyon,
- Moleküler Elek,
- Çözelti-Difüzyon Mekanizması,
- Moleküler Difüzyon.

Knudsen Difüzyonu – gaz moleküllerinin yığın difüzyonu önlemek için yeterince küçük gözenekler içinde hareket ettiği durumlarda meydana gelir. Knudsen difüzyonu genellikle makro gözenekli ve mezo gözenekli membranlarda gerçekleşir. Bu difüzyon katsayısının tek ve ikili gaz sistemi arasındaki sınırda ani bir değişiklik zamanı meydana gelemez. Bu mekanizmada, membranın gözenek boyutu gaz moleküllerinin serbest yolundan daha küçüktür. Bu durumda, moleküller ve gözenek bariyeri arasındaki çarpışmalar, moleküllerin kendileri arasındaki çarpışmalardan daha sıktır. Şekil 2.4'de gaz ayırma için en yaygın üç membran mekanizmaları olan Knudsen Difüzyonu, Moleküler Elek ve Çözelti Difüzyon mekanizmaları gösterilmiştir.

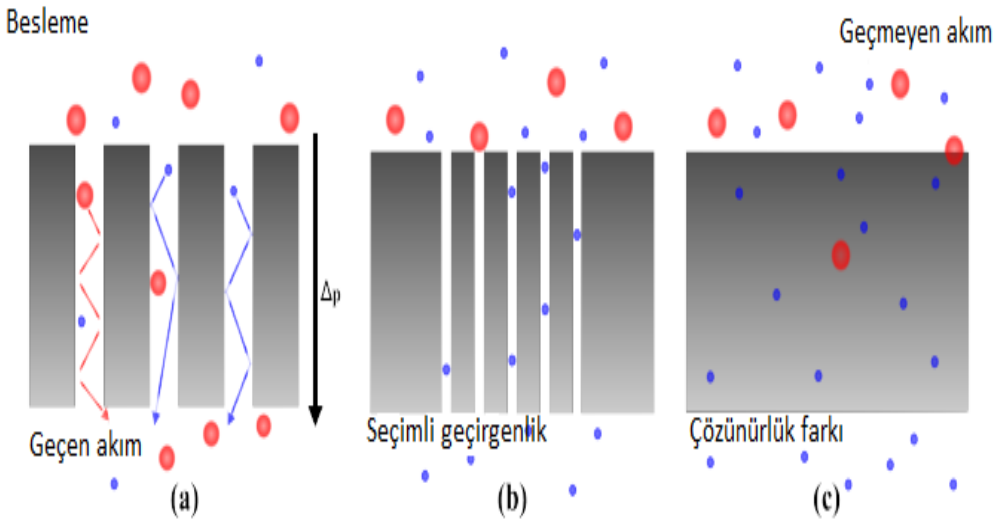
Yüzey Difüzyonu – Yüzey difüzyonunda gaz türleri genellikle gözenek bariyerinde adsorbe edilir. Gaz moleküllerinin gözenekli bir membranın gözenek duvarları boyunca göç etmesi ile meydana gelir. Gözenek duvarları ve adsorbe edilmiş gaz molekülleri arasındaki etkileşimin yoğunluğu, yüzey difüzyon hızını ve ayrılmanın etkinliğini belirler. Adsorbe gaz ve gözenek yüzeyi arasındaki etkileşim derecesi yüzey difüzyon oranını belirler. Çeşitli gaz için gaz membran etkileşimleri arasındaki fark nedeniyle ayırma oluşur.

Kapiler Kondensasyon – Kapiler kondensasyonuna daha çok küçük gözenekli membranlarda rastlanır. Adsorbe olmuş gaz molekülleri düşük buhar basıncında kısmi yoğuşmaya maruz kaldığında meydana gelir. Karışımda yoğuşabilir bir gaz olduğunda ortaya çıkan bir yüzey akışı türüdür. Gözenek uçlarında uçlar arasındaki basınç farkının neden olduğu hidrodinamik akış nedeniyle gazın taşınmasının kolaylaşmasında kapiler kondensasyon kullanılır. Adsorpsiyon işlemi ile ilgili olarak, basınç arttıkça, nihai sınırlar kapiler yoğunlaşma yoluyla elde edilebilir. Sıvılaştırılmış gaz tabakaları tarafından engellenerek çok yüksek bir seçicilik elde edebilir.

Moleküler Elek – Moleküler elek difüzyonu gaz türlerinin ortalama serbest yolundan daha büyük olduğunda meydana gelir. Burada difüzyon esas olarak moleküllerin kendi aralarındaki

çarpışmalar yoluyla gerçekleşir. Ayırım yönü, kompozisyon gradyanı tarafından belirlenir ve membran gözenek boyutları, çaplarına bağlı olarak belirlenir. Daha büyük moleküllerle karşılaştırıldığında bu küçük moleküller için difüzyonda bir fark yaratır. Bir gaz molekülünün kinetik çapına göre kontrollü gözenek boyutuna sahip bir malzeme için, daha küçük gaz moleküllerinin difüzyonu hızlanırken, daha büyük gaz moleküllerininki engellenir. Bir gaz çiftinin ayrılması için, membran gözenek çapı iki gazın çapları arasında olmalıdır.

Çözelti-Difüzyon – Membran içindeki gazların çözünürlüğüne ve gaz matrisi boyunca difüzyona dayanır. Temel olarak, 3 adımda gerçekleşir. Besleme akımından gelen bir gaz molekülü ilk önce membrana absorbe edilir, enine kesit boyunca yayılır ve son olarak akış aşağı yönünde desorbe edilir.



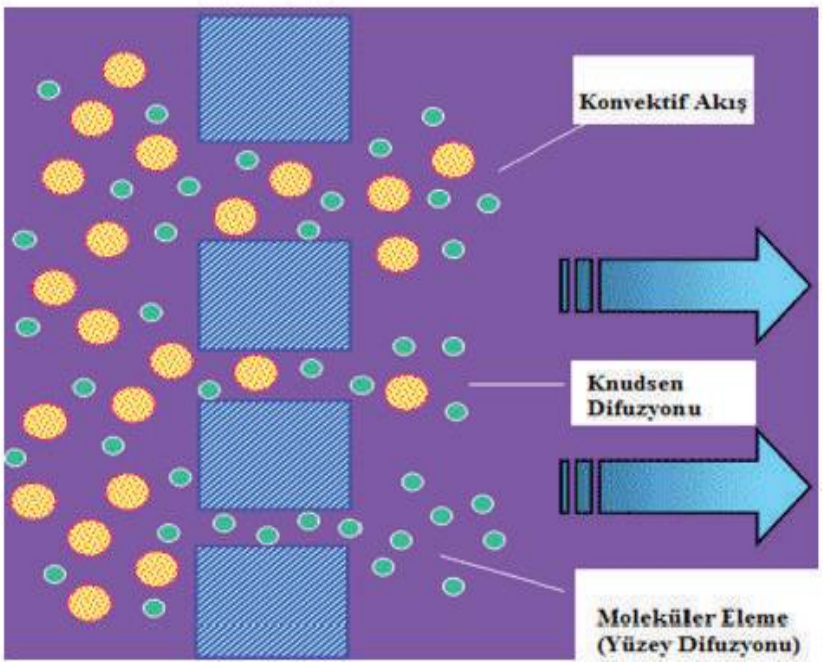
Şekil 2.4: Gaz ayırma membran mekanizmaları: a) Knudsen Difüzyonu; b) Moleküler Elek; c) Çözelti-Difüzyon [9].

Çözelti difüzyonu çoğunlukla pervaporasyon işlemi sırasında membran boyunca kütle transferini tanımlamak için kullanılır. Bu mekanizmaya göre, pervaporasyon ardışık üç adımdan oluşur [14].

Membran esaslı gaz ayırma prosesleri gaz-gaz gibi iki ortam arasındaki, konsantrasyon ve basınç farkına dayanarak gerçekleşmektedir. Gaz ayırma, adından da anlaşıldığı gibi, gaz bileşenlerinin ayrılmasıdır. Bu ayırma işlemi membranların seçici geçirgenlik özellikleri kullanılarak sağlanabilir. Hem gözenekli hem de yoğun membranlar seçici gaz ayırma

bariyerleri olarak kullanılmaktadır. Bir gazın polimer membrandaki geçirgenliği, genelde gaz moleküllerinin boyutunun küçülmesi ve gazın çözünürlüğünün yükselmesi ile artar.

Eğer gözenekler 0,1-10 μm'den büyük olursa gazlar konvektif akım ile süzülür ve ayırma gerçekleşmez. Ancak gözenekler 0,1 μm'den küçük olursa, gaz moleküllerinin serbest geçiş güzergahlarının gözenek çapı polimer membran ile aynı veya daha küçük olurlarsa gazlar ayrılabilir. Gözeneklerde gerçekleşen bu mekanizma, Knudsen difuzyonu olarak adlandırılır. Sonuç olarak, membran gözenekleri son derece küçükse, gaz molekülleri eleme ile ayrılır. Bu tip taşınma çok karmaşıktır ve hem gaz fazında difuzyon hem de gözeneklerin yüzeyinde adsorbe olan türlerin difüzyonu şeklinde gerçekleşir [15]. Şematik olarak Şekil 2.5'de gösterilmiştir.

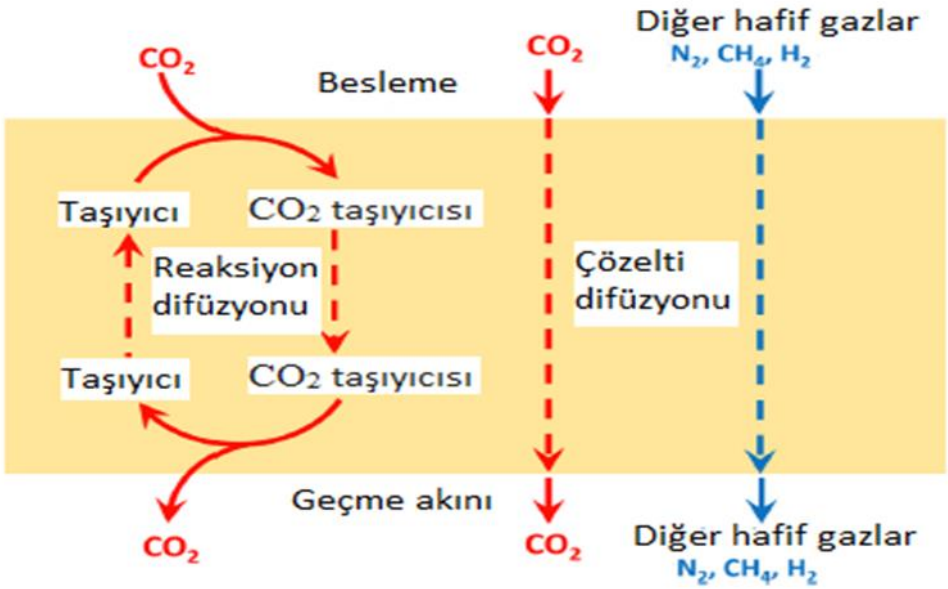


Şekil 2.5: Gözenekli membranlarda gaz ayırma mekanizması [15].

Moleküler Difüzyon - Moleküler difüzyonun Knudsen difüzyonundan farkı gözenek büyüklüğü, gaz türünün ortalama serbest yolundan daha büyük olmasıdır. Difüzyon, esas olarak moleküllerin kendi aralarındaki çarpışmalar yoluyla gerçekleşir ve ayırma yönü kompozisyon gradyanı tarafından belirlenir. Ek olarak, membran gözenek boyutları gaz moleküllerinin çapına bağlı olarak belirlenir. Daha büyük moleküller ile karşılaştırıldığında difüzyon küçük moleküller için bir fark yaratır [16].

2.4. POLİMERİK GAZ AYIRMA MEMBRANLARI

Enerji, ekonomik büyümedeki en önemli faktördür ve toplumların gelişmesinde birinci derecede rol oynamaktadır. Fosil yakıtların yakılmasının ardından ortaya çıkan zorluklara rağmen, mevcut enerji kaynağında dünyanın enerji ihtiyacını karşılamak için halen en önemli pozisyonu işgal etmektedir. Membran teknolojisi enerji tasarrufu, işletme kolaylığı, fazlarda değişim olmayan, düşük bakım değerleri gibi avantajlı bir yöntemdir. Gaz ayırma için polimerik membran malzemeler arasında, poliimidler (PI) üstün geçirgenlik ve seçicilik değerleri göstermesi nedeniyle daha fazla dikkat çekmiştir. Endüstriyel uygulamalarda PI, gaz ayırma membranlarının uygulanmasında öncü olmuştur. PI yapısının güçlü moleküller arası etkileşimlere yol açan polimer zincir sertliğine sahip olması tercih edilir bir durum olmuştur. Membran kalınlığı kritik parametredir. Genel olarak CO_2/N_2 ayırma membranın performansı, CO_2 kaynaklı plastikleşme ve fiziksel yaşlanma gibi çeşitli durumlardan etkilenir. Membran malzemeleri, CO_2 ile geri dönüşlü olarak reaksiyona girebilen ve daha sonra elde edilen türlerin membran boyunca taşınmasını kolaylaştırabilen reaktif taşıyıcılar içerir. CO_2 gazı sayesinde nüfuz eden hafif gazlar sadece bu son mekanizma üzerinden, hem kolaylaştırılmış taşıma, hem de çözelti difüzyon mekanizması yoluyla geçer [17].



Şekil 2.6: CO_2 seçmeli kolaylaştırılmış taşıma membranlarından gaz geçirgenliği [17].

Yoğun polimerik membranlardan gaz taşıma mekanizması, çözelti-difüzyon modeli kullanılarak anlatılır. Bu mekanizma, yoğun membranlarda gaz emiliminin gaz difüzyonu kadar

çok önemlidir. Çözelti-difüzyon mekanizması ile gaz taşınımında ki ana adımlar şunlardır: 1) gaz moleküllerinin yukarı akışta çözülmesi; 2) membrandan difüzyon; 3) akış aşağı yönde difüzyon [18].

$$P_A = \frac{N_A\, l}{(\rho_{2-}\, \rho_1)} \tag{2.1}$$

Bir polimer membran veya membrandan geçen saf gaz için gaz geçirgenliği P_A, ρ_1 – aşağı akış basıncı, ρ_2 – yukarı akış basıncı, ρ_1 - ρ_2 polimer membrandaki basınç farkı, l membran kalınlığı, N_A ise kararlı hal için gaz akısıdır.

Polimer membran veya membrandan geçen gaz karışımları için Δρ, bileşenin ve ideal olmayan gazların kısmi basınç farkı olarak alınır. Bir polimer membran veya membran boyunca sızıntı farkı Δρ ile değiştirilmektedir.

$$P_A = D_A * S_A \tag{2.2}$$

Gaz geçirgenlik katsayısı, gaz çözünürlük katsayısı, S_A ve difüzyon katsayısının, D_A çarpımı olarak ifade edilmektedir ve geçirgenlik katsayısı Barrer olarak tanımlanmaktadır.

Çözünürlük katsayısı, S_A polimerde (C) gaz konsantrasyonunun, gaz basıncına oranı (p) olarak tanımlanmaktadır ve Eşitlik 2.3'te gösterildiği gibi ifade edilmektedir.

$$S_A = \frac{C}{p} \tag{2.3}$$

Bir polimer membranın özelliğini karakterize eden önemli parametrelerden biri seçiciliktir. Polimer membranda iki ayrı gaz (örneğin A ve B) seçiciliği Eşitlik 2.4'te verilen formül ile hesaplanmaktadır.

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \tag{2.4}$$

A bileşenin B'ye göre ideal seçiciliği, benzer trans membran basıncı altında ölçülen saf A ve B gazları için geçirgenlik katsayılarının oranıdır. Eşitlik (2.2), (2.3) ve (2.4) denklemleri birleştirildiğinde, membran seçiciliğinin, geçirgenlik, çözünürlük ve difüziviteye bağlı ifadesi Eşitlik (2.5)'te gösterilmiştir [19].

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A}{D_B} \times \frac{S_A}{S_B} \quad (2.5)$$

P, D, S sırasıyla membran geçirgenliği, difüzivite ve çözünürlüktür. Gaz moleküllerinin yoğun bir membranda difüzyonu, termal olarak aktif bir işlemdir ve Arrhenius denklemi ile tanınmaktadır [18].

$$D_A = D_{0A} \exp\left(-\frac{E_{DA}}{RT}\right) \quad (2.6)$$

E_{DA} – difüzyonun aktivasyon enerjisi, R- evrensel gaz sabiti, T – mutlak sıcaklık, D_{0A} – üstel faktördür.

Polimer membranın veya polimer membranın ayrılma özelliğinin başka bir ölçüsü gaz ayırma faktörü (α^*) ile karakterize edilmektedir.

$$\alpha^* = \frac{\gamma_A/\gamma_B}{\chi_A/\chi_B} \quad (2.7)$$

Bu değer polimer membranlar hakkında literatür az rastlanmaktadır. Çünkü $\alpha_{A/B}$`den çok çalışmaya bağlıdır. Dolayısıyla, bu faktör membranların malzeme özelliği değildir ve yukarı akış basıncı aşağı akış akışından çok büyük olduğunda ayırma faktörü ideal seçiciliğe eşit olur. y_A – A bileşeninin mol fraksiyonu, A ve B bileşenlerine bağlı olan denklem aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır.

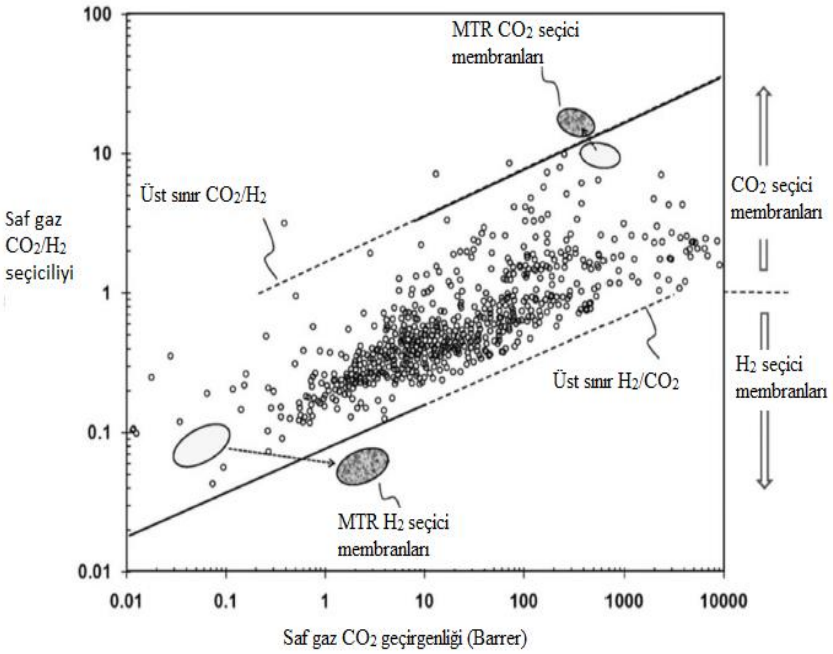
$$y_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \quad (2.8)$$

(2.7) ve (2.1) denklemleri kullanılarak denklemde yazıldığında Eşitlik (2.9) elde edilmektedir [19].

$$\alpha^* = \alpha_{A/B} \frac{p_{2-}\ p_1\left(\frac{\gamma_A}{\chi_A}\right)}{p_2 - p_1\left(\frac{\gamma_B}{\chi_B}\right)} \quad (2.9)$$

Şekil 2.7'de iki sınır çizgisine sahip polimerik membranlar için CO_2/H_2 seçiciliği ve CO_2 geçirgenliği arasındaki düşüşü temsil eden grafik yer almaktadır. Sınır çizgisinin üstündeki bölge, CO_2 seçici membranların çalışma kısıtlamalarını gösterir. Bu bölgede kullanılan membranlar, membrandan CO_2 geçirgenliğini sağlamak için kauçuk halde olmalıdır. Bu

çizginin altındakı bölge, H_2 seçici membranların çalışma kısıtlamasını gösterir. Burada kullanılan membranlar H_2 geçirgenliği için camsı olmalıdır. Polimerik membranların performansının hem H_2/CO_2, hem de CO_2/H_2 ayrılmaları için üst sınırlara daha yakın olduğu bulunmaktadır. Sonuç olarak, artan sıcaklık ile üst sınır dikey olarak kayar ve bu kaymanın büyüklüğü ve yönü, bileşenlerin yoğunluğuna, boyutuna bağlıdır. Sonuç olarak H_2/CO_2 seçiciliğini en üst düzeye çıkarmak için yüksek sıcaklıklarda camsı H_2 seçici membranların kullanılması tavsiye edilirken, CO_2/H_2 ayrılması için ortam sıcaklığında kauçuksu CO_2 seçici membranların kullanılması önerilmektedir [18].



Şekil 2.7: Polimerik membranlar için CO_2/H_2 seçiciliği ve CO_2 geçirgenliği arasındaki denge [18].

Polimerik membranların karışık gaz geçirgenliği özelliklerini, O'Brien ve arkadaşları 1:1 CO_2/CH_4 karışımı ile 35 ^oC sıcaklıkta ölçmüşler ve membranlardan karışık gazın içinde bulunan CH_4 ve CO_2'i geçirgenlik deneylerinde eşit olacak halde kullanarak test etmişlerdir. Bu metod, ayırma ve karışık gaz verilerinin plastikleşme ve rekabetçi sorpsiyon dahil olmak üzere herhangi bir idealliği aydınlatmak için doğrudan karşılaştırılmasına izin verir. Karışık gaz CO_2/CH_4 seçiciliği Eşitlik (2.10)'da verilmiştir.

$$\alpha_{CO2/CH4} = \frac{\gamma_{CO2} / \gamma_{CH4}}{\chi_{CO2}/\chi_{CH4}} \qquad (2.10)$$

γ – mol fraksiyonları, χ – beslemedeki mol fraksiyonları, α – seçicilik [20].

CO_2 kaynaklı plastikleşme basıncının, CO_2 geçirgenliğinde CO_2 kısmı besleme basıncının bir fonksiyonu olarak gözlemlenen minumumda gerçekleşeceği tanımlanmıştır. Saf 6FDA-ODA membranı kullanılarak karışık gaz ayrışması durumunda, tüm gazların geçirgenlik hızı, yüksek karbon konsantrasyonu ile zincir hareketliliğinde bir artışa neden olan polimer matris şişmesinden dolayı etkilenir. Membranda bu etki en az geçirgen gazda (CH_4) daha belirgindir. Bu da basıncın bir fonksiyonu olarak CO_2/CH_4 seçiciliğinin azalmasına neden olur. Bununla beraber monoton artan basınçla CO_2 geçirgenliğinde azalma, önemli bir CO_2 kaynaklı plastikleşme olmadığını gösterir. Aynı zamanda 6FDA-ODA çapraz bağlı membranlarda tipik çift modlu sorpsiyon ve rekabetçi etki, gaz geçirgenliğinin artan basınçla sürekli olarak azaldığı durumlarda gözlenir. Değişiklikler, polimer çapraz bağlamanın, polimerik membranlarda CO_2 plastikleşme olayını bastırmakta etkinliğini göstermektedir [21].

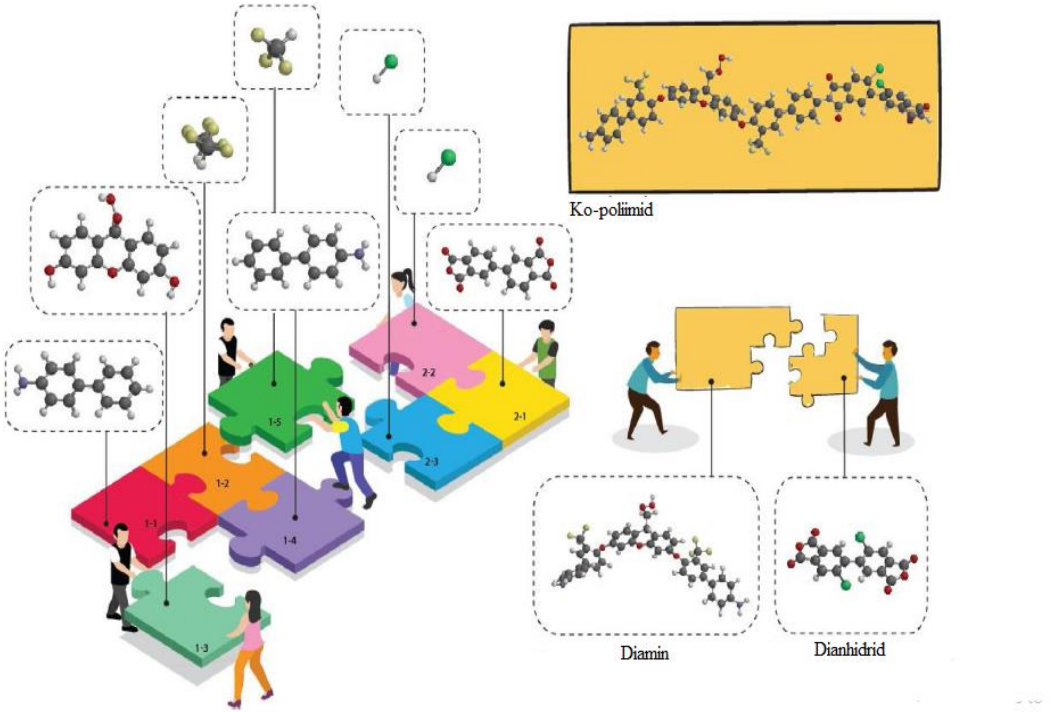
2.5. POLİİMİDLER

Poliimid, gaz ayırmada yaygın olarak kullanılan bir membran malzemesidir. Poliimid sert bir omurga zincirine sahiptir. Yüksek ısı direnci, kimyasal direnç ve mekanik mukavemet ile mükemmel bir polimer malzemesidir [22]. Poliimidler NMP (N-metil-2-pirolidon), DMF (Dimetilformamid), DMAc (N,N-dimetil-asetamid) gibi çözücülerde termal veya kimyasal olarak çözünmektedir [23]. Sert aromatik yapılı poliimidler, gaz ayırma alanlarında büyük ilgi görmüştür. Çünkü çeşitli gazlar için yüksek gaz geçirgenliği gösterirler [22].

Geçirgenliği yüksek olan membranlar düşük bir seçicilik göstermektedir. Mükemmel bir performans sergileyen çok sayıda polimerik malzeme vardır. Ancak bu polimerik malzemelerden sadece birkaçı endüstriyel uygulamalar için uygundur. Gaz ayırma için polimerik membran malzemeler çok kullanılır. Bu malzemeler içerisinde camsı poliimidler üstün geçirgenlik/seçicilik değişimleri nedeniyle daha fazla dikkat çekmektedir. Gaz ayırma membranları için moleküler tasarım ve poliimid yapısal kavramının geliştirilmesi üzerine çalışmalar devam etmektedir. Poliimid polimer membranın atomlarını, fonksiyonel gruplarını, segmentlerinin (mikro yapı veya moleküler tasarım) dalları, zincirleri ve ağ düzeneklerini içeren çok çeşitli, farklı yönleri kapsar [24].

Poliimid membranlar gaz ve sıvı ayırmaları içeren çok çeşitli uygulamalar için yüksek geçirgenliklerle birlikte yüksek seçicilikler sunar [25]. Özellikle mükemmel termal, kimyasal,

mekanik ve gaz taşıma özellikleri nedeniyle gaz ayırma membranlarında daha çok kullanılır [5]. İstatiksel analizlerde, poliimid membranların %47'sinin gaz ayırmada ve %5'inin pervaporasyon işlemlerinde kullanıldığı belirtilmiştir [26].



Şekil 2.8: Poliimid mikro yapısının şematik gösterimi [24].

Literatürde yapılan çalışmalarda poliimid lifler üzerine bir çok çalışma mevcuttur. Bu lifler olağanüstü özelliklere, yüksek termal stabilitiye ve mükemmel ışık stabilitisine sahiptir. Aynı zamanda bu malzemeler özellikle havacılık, çevre koruma, zorlu ortamlarda uzun süreli servis için istenen malzemelerdir [27]. PI membranları, polar yapılı imidinin yüksek afinitesi nedeniyle bir karışımda bulunan polar/polarize edilebilir bileşenleri ayırmak için fonksiyonel gruplara sahiptir [5].

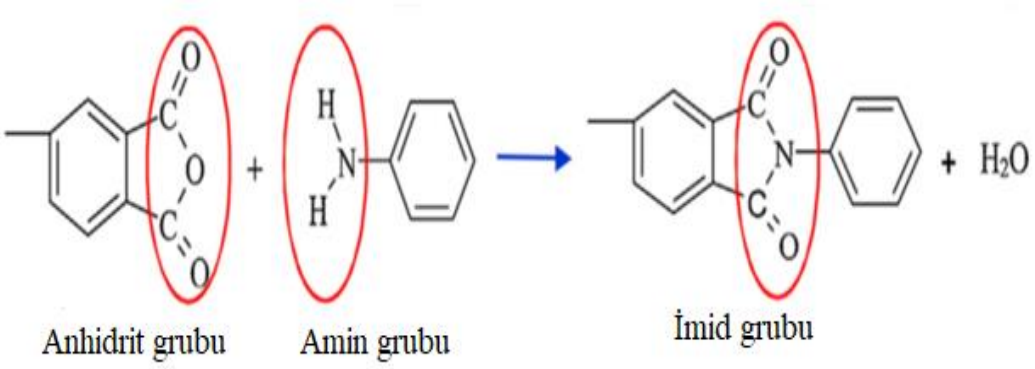
Poliimid sentezi için çok sayıda monomer kullanılabilir. Bir PI'nin özellikleri, omurga yapısında küçük bir değişiklikle kapsamlı bir Şekilde değiştirilebilir. Bu nedenle, monomer seçimi, segment özellikli PI'lerin istenen özelliklere göre uyarlanmasında büyük bir avantaja sahiptir. Örneğin, birçok özel amaçlı PI, polimer omurgasına esnek veya simetrik olmayan bağlantılar dahil edilerek, bükülme, spiro veya kardo yöntemleri ile sentezlenebilir. Ayrıca, büyük düzlemsel olmayan kısımların (veya fonksiyonel grupların) PI'ye dahil edilmesi, bir çok

uygulama alanı açabilir. Bu sübstitüentler, termal stabilitenin yanı sıra çeşitli organik çözücülerde çözünürlüğü de artırabilir. Aromatik poliimidlerin şematik reaksiyonu Şekil 2.8'de verilmiştir.

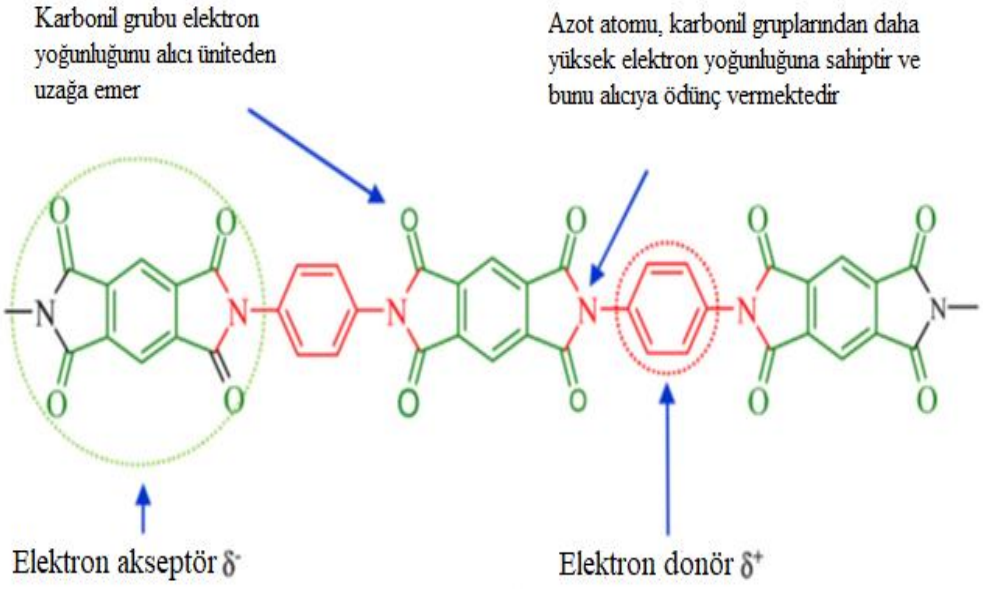
Poliimidlerin gaz ayrılması özellikleri araştırılmış ve diamin monomerlerinin katkıları kantitatif olarak belirlenmiştir. Al-Masri tarafından hazırlanan metil grubu iceren diamin monomerlerinin gaz geçirgenliği özellikleri üzerine yaptıkları çalışmada, metil gruplarının polimer ana zincirlerine eklenmesinin, gaz geçirgenliği için büyük serbest hacim yarattığını ileri sürmüştür. [26].

Polimer sentezi sırasında aynı zamanda aromatik poliimidlerde sentezlenebilir. Aromatik poliimidler, bir aromatik amin ve bir aromatik anhidrit grubu arasındaki yoğunlaşma reaksiyonu ile üretilir. Aromatik poliimidler genel organik çözücülerde düşük bir çözünürlüğe sahiptir, bu da daha düşük işlenebilirlikle sonuçlanabilir. Poliimidlerin bir başka özelliği, gazın çözünürlüğünü ve geçirgenliğini etkileyen, zincir içi ve zincirler arası yük aktarma komplekslerini (CTC'ler) oluşturmasıdır. Bu kompleksler bir elektron alıcı olan aromatik diamin ile elektron verici olan aromatik yapı arasındaki elektronik etkileşimlerdir. CTC etkileşiminin derecesi, polimer zincir konfirigasyonu ve poliimidlerin sahip olduğu elektrona bağlıdır. Şekil 2.9`da imid grubunun oluşum reaksiyonu ve Şekil 2.10'da yük aktarma kompleksi şematik anlatımı verilmiştir [24].

Kimya sanayesinde bulunan polimerik gaz ayırmada kullanılan membranlar poliimidler camsı polimerlerdir. Bu camsı poliimidler, çok çeşitli diamin ve dianhidritten sentezlenebilen katı ve ısıl olarak kararlı polimerler membranlardır. Poliimidler, yüksek camsı geçiş sıcaklığına (T_g > 200 °C) sahiptir ve nispeten hidrofobik malzemelerdir.



Şekil 2.9: İmid grubunun oluşum reaksiyonu [24].



Şekil 2.10: Yük aktarma kompleksi şeması [24].

2.6. GRAFEN

Grafen, 21. yüzyılın en dayanıklı, en hafif ve en iletken karbon malzemesidir. Özellikle yarı iletken endüstrisinde silikonun yerine kullanılabilecek mükemmel bir alternatif olduğu

düşünülmektedir. Grafen iki boyutlu bir kristal olup, bir grafit kristalinin bir düzlemi olarak temsil edilebilen bir karbon modifikasyonudur. Grafit kristalleri, sülfürik ve nitrik asit karışımı ile tepkimeye girer; bunun sonucunda grafit oksidasyon işlemine maruz kalır ve sonuç olarak, numunenin kenarlarında grafen karboksil grupları oluşur. Daha sonra bu gruplar kloritlere dönüştürülür ve 0,54 nanometre kalınlığında grafen katmanları çeşitli çözeltiler kullanılarak elde edilir. Bu yönteme ek olarak, grafen üretmek için birçok kimyasal yöntem vardır. Grafenin çeşitli özellikleri, çeşitli üretim alanlarında yaygın olarak kullanılmasını sağlar. Örneğin, grafen içindeki elektronların yüksek hareketliliği nedeniyle, transistörlerin imalatında kullanılır. Optiklerde grafen kullanımı yaygındır. Grafeni, kimyasalların çeşitli moleküllerini tespit etmenin ve muhtemelen iyi huylu ve kötü huylu tümörleri teşhis etmenin mümkün olduğu bir sensör olarak kullanmak mümkündür [28]. Elektriksel olarak iletken, hafif ve dayanıklı karbon bileşiğidir [29]. Teknik olarak sadece altıgen bir düzende düzenlenmiş tek bir karbon atomu tabakasıdır. Grafenin 4 allotropu mevcuttur: grafit, elmas, nanotüp ve fülleren.

Karbon, nanotüpler ve C_{60} (fülleren) molekülleri ilk sentezlendikleri yıllardan günümüze kadar katı hal fiziğinin son derece aktif araştırma alanları arasına girmiştir. Bal peteği kristal yapısında, sp^2 melezleşmesi yapan; grafitin, nanotüpün ve C_{60}'ın ana yapıtaşı olan grafen ise ancak 2004 yılında sentezlenebilmiştir. İngilizce'de "Graphite" ve "ene" kelimelerinden türetilen "graphene" terimi Türkçe'de "grafen" olarak karşılık bulmuştur.

Grafenin pratik ürünleri iki kategoriye ayrılır: grafen membran ve grafen tozu. Grafen tozu çok ince bir siyah toz gibi görünmektedir. Yüksek teknoloji ürünü bir malzeme olarak, grafen tozu üretimi, araştırma ve geliştirme, teknoloji ve ekipman süreci çok önemlidir. İşçilik maliyetleri üretimi çok azdır. Grafen membran ilk olarak cep telefonunu teknolojisinde uygulanmıştır [30].

Grafenin kullanım alanları;

- Bataryaların ultra hızlı şarj edilmesi,
- Radyoaktif atıkların daha kolay temizlenebilmesi,
- Hafıza kartı,
- Güçlü ve daha dengeli aletler, spor ekipmanları üretilmesi (tenis raketi gibi),
- Grafen temelli güncellenebilen elektronik kağıtlar,

- Küçük ve verimli biyosensör cihazlar,
- Bataryaların yerini alabilecek süperkapasitörler,
- Su geçirmeyen kıyafetler,
- Daha sağlam ve hafif uçaklar, koruma ekipmanları,
- Doku yenilenmesinde yardımcı malzeme olarak,
- Doğrudan vücuttaki nöronlara bağlanabilen biyonik cihazlar şeklindedir [30] [31].

2.7. GRAFEN OKSİT

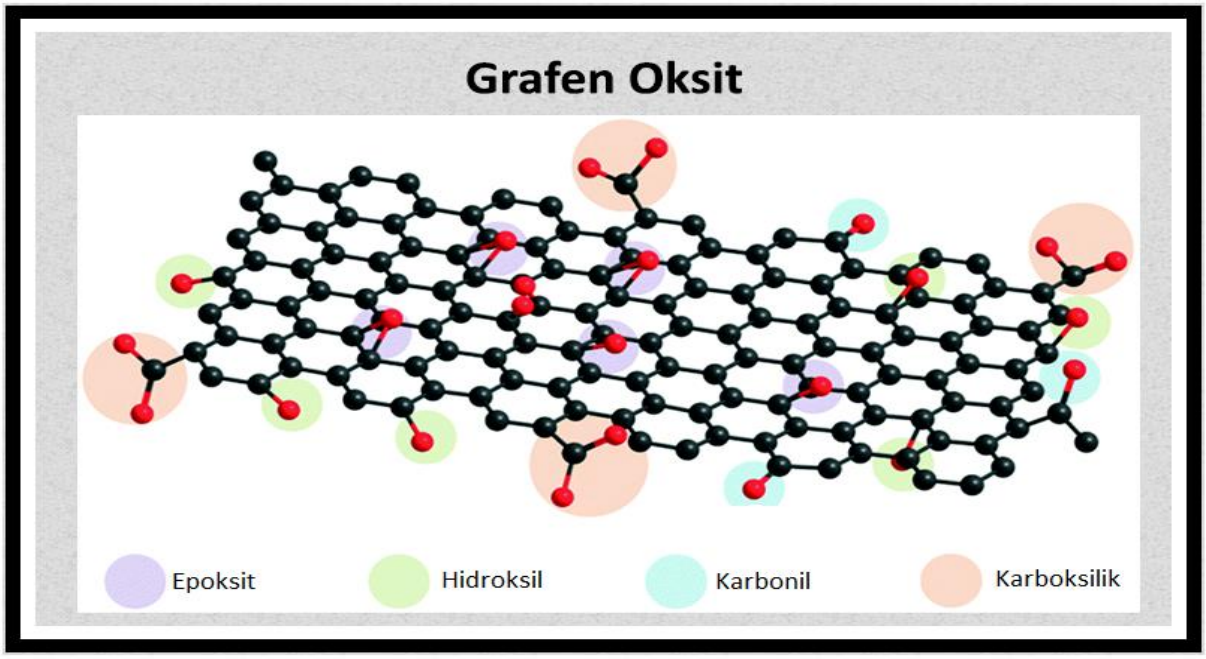
Grafen oksit, karbon, hidrojen ve oksijen moleküllerinden oluşan bir bileşiktir. Grafen oksit sülfürik asit gibi güçlü oksitleyicilerle işlenerek yapay olarak sentezlenmektedir. Bu oksitleyiciler, grafen ile reaksiyona girerek kimyasal reaksiyondaki elektron alışverişi ile gerçekleşir. Reaksiyon oksitleyici ajan indirgenirken tepken maddenin oksitlendiği bir redoks (indirgenme ve oksitlenme) reaksiyonu olarak bilinir [32].

Grafen oksit (GO), iyi moleküler taşınım özellikleri nedeniyle, son zamanlarda araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Sulu ortamda nanofiltrasyon için GO membranlarının geliştirilmesi üzerine de çalışmalar yapılmaktadır. Aslında, grafen oksitin kendisi organik çözücülerde iyi bir stabiliteye sahiptir. Bununla birlikte, şu ana kadar organik çözücülerde kullanılan GO membranlarının gelişimini bildiren çok az sayıda makale bulunmaktadır. GO membranlarını organik çözücülere uygulamak için çözücüye kararlı substrat gereklidir. Birkaç araştırmacı inorganik substratların organik çözücüler içinde stabil olması nedeniyle inorganik substratların üzerine GO katmanı kaplamıştır fakat, bu substratları hazırlamak hem karmaşıktır hem de maliyetleri yüksektir [33].

Genellikle grafen oksit, grafenin kuvvetli oksitleyici maddelerle özellikle Hummers yöntemiyle sentezleme sürecinde potasyum permanganat yardımıyla, oksidasyon yoluyla elde edilmektedir [34].

Grafit ile oksitleyici ajanların reaksiyona girmesi, grafit katmanları arasındaki interplanar aralığın artması gibi, bu oksitlenmenin yan ürünü olarak grafen oksit oluşmaktadır. Tamamen oksitlenmiş bileşik daha sonra su gibi bir solüsyonda dağıtılabilir ve daha sonra grafen oksit

üretilmektedir. Grafit oksit ve grafen oksit kimyasal olarak çok benzer, fakat yapısal olarak çok farklıdır. Grafit oksit ve grafen oksit arasındaki ana fark, su interkalasyonunun neden olduğu, bileşiklerin tek tek atomik tabakaları arasındaki interplanar aralıktır. Oksitleme işleminin neden olduğu bu artan aralık, sp^2 hibritleşmesine neden olmaktadır. Bu da hem grafit oksit ve grafen oksidin çoğunlukla elektrik yalıtkanları olarak tanımlandığı anlamına gelir. Şekil 2.11'de grafen oksit yapısının moleküler görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.11: Grafen oksit yapısının moleküler görüntüsü [35].

Grafit oksiti grafen okside dönüştürmek için birkaç yöntem mümkündür. En yaygın teknikler sonikasyon, karıştırma veya ikisinin bir arada kullanılmasıdır. Sonikasyon grafit oksitin eksfoliye edilmesinin çok etkili bir yolu olabilir ve grafen eksfoliye etme konusunda oldukça başarılıdır. Ayrıca partikül boyutunu mikron seviyesinden nanometre seviyesine getirebilmektedir. Mekanik olarak karıştırmak daha az uygulanan bir yaklaşımdır, iyi bir sonuç için daha uzun süre gerekmektedir [32].

Oksidasyon derecesine göre, grafen oksitler çok çeşitlidir ve ağırlıkça % 3 ile % 40 oksijen içerebilir. Kimyasal bileşimin limitleri (ilave alaşım atomları ve grupları hesaba katılarak), grafen oksitlerin sınıflandırılmasını ve standartlaştırılmasını zorlaştırır.

Grafen oksit elde etmenin dört ana yöntemi vardır. Hepsi, yüksek oranda aktif oksitleyici ajanların varlığında grafit parçalarının, güçlü asitlerin (örneğin konsantre sülfürik asit) sulu bir ortamında oksidasyonunu kullanır. Bu yöntemler:

- Staudenmayer,
- Hoffman,
- Brody,
- Hummers.

Bunların birçok çeşidi vardır. Bilim adamları sürekli bir kalite elde etmek ve üretimi ucuzlaştırmak için çalışmalarını sürdürmektedir. Vietnamlı araştırmacı Mendeleev Nguyen Huu Van, 2014 yılında, güçlü oksitleyici ajanlar kullanmadan grafen oksit üretimi için iki aşamalı bir yöntem önermiştir. Grafitin bir mikro-aktif işlemle sülfürik asit içindeki anodik oksidasyonu yoluyla reaksiyonu gerçekleştirmiştir. Grafen oksitler için hammaddeler nispeten ucuzdur. Grafen oksitler bazında modern ürünlerin piyasa değerinin yaklaşık % 90'da katkıda bulunur. Yakın zamanda grafen oksitlerin maliyeti köpük plastik ve alçıpan maliyetlerine yaklaşacaktır [36]. Şekil 2.12'de grafen oksit görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.12: Grafen oksit görüntüsü.

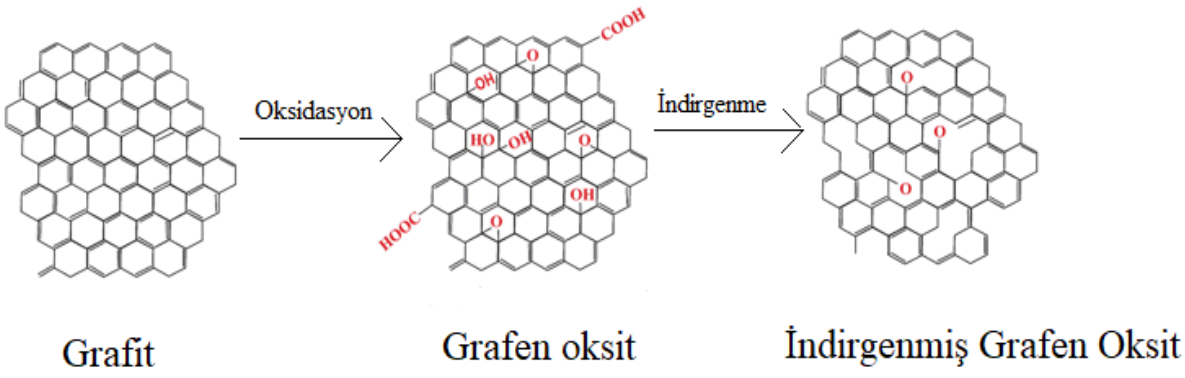
Grafen oksit yapısında epoksi, hidroksil, karbonil ve karboksil grupları gibi oksijenli fonksiyonelleri barındırmaktadr. Oksijen fonksiyonelleri, grafen oksite diger moleküller ile bağlanma imkanı vermektedir. Grafen oksit hidrofiliktir. Bu özellikleri dolayısıyla grafen oksit için yaygın kullanım alanlarına sahip olmaktadır [35].

GO tabakalarının şekilleri düzensizdir ve yanal uzunlukları bir kaç nm'den bir kaç mm'lere kadar değişebilir. GO yapısındakı kıvrımları onun esnekliğini göstermektedir. Bu özelliğinden dolayı GO genellikle 2 veya daha fazla kat katlanmış halde görülmektedir [37].

2.8. İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT (RGO)

İndirgenmiş grafen oksit grafen oksitin yapısında bulunan oksijenin indirgeyiciler yardımıyla fonksiyoneliğinin büyük orantıda azaltılması yoluyla elde edilen bir grafen türevidir. Az katmanlı yapıları (< 10 katman) grafene yakın özellikler gösterir. Aynı zamanda indirgenmiş grafen oksit hidrofobiktir. Grafen oksitin indirgenmesi işlemi, oksijen ihtiva eden grupların dekompozisyonu ile grafen oksitin sadece karbon içeren forma dönüştürülmesi olarak tanımlanabilir. Grafen oksit temel olarak üç yöntemle indirgenebilir. Literatürde bulunan yöntemler termal tavlama, kimyasal ve çok adımlı indirgenme olmakla üç gruba ayrılır.

Kimyasal yöntemle grafen oksitin indirgenmesi için hidrazin, borhidrid, aliminyumhidrid, sülfür içeren indirgeyici ajanlar kullanılır. Öte yandan, oksijen içeren varlığı nedeniyle GO yüzeyindeki gruplar (epoksi, hidroksil, karboksil ve karbonil grupları), indirgeyici ajanlar, sulu reaksiyon ortamında nano boyutlu gözenekler oluşturmak için bu gruplarla reaksiyona girebilirler. Ek olarak gözenekli yapısı azaltılmış GO, kimyasal modifikasyon potansiyeli sunar ve sızıntı yapabilecek yapı gaz ayrışmasını daha da hızlandırır. Gözenek oluşturma işleminde GO yüzeyindeki oksijen içeren gruplar ve temel aromatik kafesler yüksek oranda hidrofobik olur. Böylece tamamen azaltılmış gözenekli GO, yüzey enerjisini en aza indirgemek için sulu koşullar altında agrega oluşturma eğilimindedir [38]. Grafen oksidin indirgenmesiyle elde edilen indirgenmiş grafen oksit daha ucuzdur ve sentez kolayca ölçeklenebilir. Grafitin grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksite dönüştürülmesi sonucu oluşan karboksil ve hidroksil grupları Şekil 2.13'de gösterilmiştir. Daha kusurlu yapısı nedeniyle elektriksel özellikleri bozulmamış grafenler kadar üstün değildir, ancak hassas gaz algılama için daha uygundur. Şekil 2.14'de indirgenmiş grafen oksit verilmiştir.



Şekil 2.13: Grafitin, grafen oksit ve indirgenmiş grafen okside dönüşümü [39].



Şekil 2.14: İndirgenmiş grafen oksit görüntüsü.

2.9. GO VE RGO TABANLI KMM'LER

İnorganik membranlara kıyasla polimerik membranlar tercih edilmektedir, çünkü bunlar daha ekonomiktir. Grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit gibi grafen bazlı malzemeler, kimyasal ayarlanabilirlikleri, mükemmel termal stabiliteleri, iyi mekanik dayanıklılıkları ve üstün esneklikleri nedeniyle büyük ilgi görmüştür ve karışık matrisli membranların hazırlanmasında kullanılmıştır. GO'nun yüzeyinde bulunan oksijen içeren grupların (epoksi,

hidroksil, karboksil ve karbonil grupları) varlığı nedeniyle, indirgeyici ajanlar nano boyutlu gözenekler oluşturmak için bu gruplarla kolayca reaksiyona girebilir. Hidrofobik karbon iskeleti, polimer membran malzemesinin içine kolayca karışır, hidrofilik gruplar, membran-su ara yüzünde zenginleştirilir. GO'lu membranlar daha yoğun ve homojen bir yapıya sahiptir, çünkü su molekülleri, GO membranlarının tabakalar arası aralığının azaltılması ve arttırılmasıyla daha sonraki bir yaklaşımla daha fazla uzaklaştırılabilir. Teorik olarak, çok yoğun gözenekli tek atomlu malzemeler yüksek gaz hızı ve iyon seçiciliği gösterir. Grafen oksit membranlar modifikasyon ile birçok özelliklere sahip olabilirler. RGO'lu karışık matrisli gaz ayırma membranları, ara yüzey polimerizasyonu veya yüzey kaplaması yoluyla imal edilmiştir. Gözeneksiz RGO'nun dahil edilmesi, tüm polimer membran boyunca kütle transfer direncini arttırır.

RGO'nun moleküler eleme özellikleri sayesinde gazın taşınması kolaylaşabilir. RGO bazlı membranların gaz geçirgenliği ve seçiciliği geliştirebilir. RGO dolgusu membranda zincir dolgusunu kesintiye uğratır. Buda membran içindeki boşluğu arttırarak gazın membran boyunca taşınmasını sağlar. GO veya RGO tabakalarının tümü, katmanlar arasında bulunan güçlü hidrojen bağları nedeniyle güçlü mekanik özellikler sergilerler. GO ve RGO benzer yapıya sahip olsalar da, GO membranları ve RGO membranları farklılıklar göstermektedir [40].

Literatürde yapılan araştırmalarda RGO membranlarının tercih nedeni, RGO membranlarının gözenek boyutunun veya ara tabaka aralığının büyük ölçüde GO membranlarından daha küçük olmasıdır. Joshi ve ark. yaptığı calışmada saf GO laminatlarının d-mesafelerinin olduğu yaygın olduğu ve ~ 0,8 nm, RGO membranlarının değeri ise sadece 0,35 nm olarak bulmuşlardır. Bununla birlikte, Park ve diğ. GO tozu, grafit tozu ve RGO tozunun ara tabaka aralığını ölçmüştür. GO, aralarında en geniş 8,32 ° A aralığa sahip iken buna karşılık, RGO için bu değer sadece 3,7 – 3,8 ° A'dır. Liu ve diğ. tarafından gösterilen benzer bir sonuç, HI ile indirgenmiş RGO tabaka aralığının 3,5 °A, GO'nun değeri 8,67 °A olarak bulmuşlardır. Nair ve ark. (2012) ilk olarak, su buharını ve küçük boyutlu gazları Helyum (He) gibi GO membranlarını kullanarak gaz geçirgenliği deneylerini yapmışlardır. Araştırmalar sonucunda RGO`lu polimer membranlardan gazların molekülleri kolay geçmektedir. GO membranlarının yüksek gaz geçirgenliği nedeniyle, büyük boyutlu türlerin ayrılmasında daha etkili olabilir. Ayrıca, GO veya RGO membranlarının performansını arttırmak ve gaz saflaştırmada uygulamasını

genişletmek için çeşitli inorganik maddeler ile birleştirilebilir ve polimerlerle karıştırılabilir [41].

Diğer bir literatür araştırma sonucunda RGO dolgusu membran matrisine eklendiğinde, gözenekli membranın boyutu ve şekli değiştirilmiştir. RGO'lu polimer membranlarda gözenek konsantrasyonunun arttığı ve daha fazla RGO eklendikçe büyüdüğü gözlenmiştir. Konstarasyonun artışı ilave edilen RGO miktarı ile orantılıdır. Sonuçta RGO, polimer ve çözücü arasındaki etkileşimi ve polimerik membran arasındaki arayüz gerilimini azaltmıştır. RGO'nun polimer membranına eklenmesinin, gözeneklilik ve makro parmak benzeri yapıda bir artışa yol açtığını göstermiştir. Aynı zamanda RGO nanopartiküllerinin varlığı, yeni polimer membranın, geçirgenliği ve gerilme mukavemetinde bir artışa yol açmıştır [42].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Grafen Oksit Ve İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi

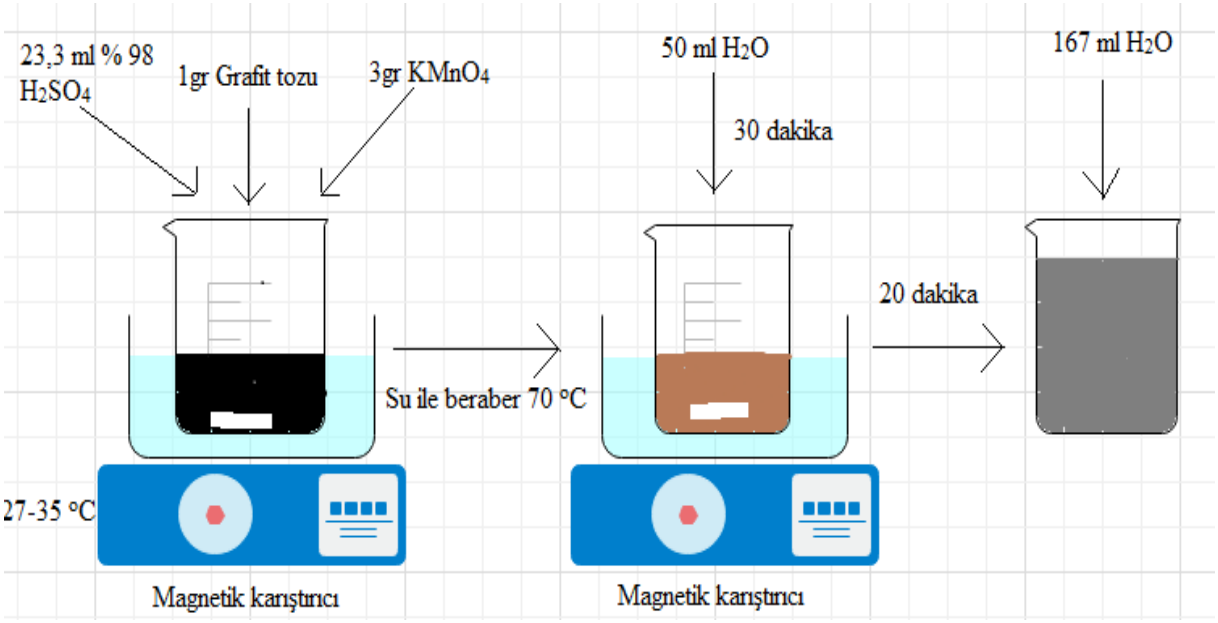
Grafen oksit sentezlemek için ise Hummers' metodu kullanılır. Bu metot ile grafen oksit eldesi için kullanılan kimyasal malzemeler: grafen, potasyum nitrat (KNO_3), potasyum permanganat ($KMnO_4$), hidrazin hidrat (H_6N_2O), sülfürik asit (H_2SO_4), hidroklorik asit (HCl). Sentezde kullanılan malzemelerin özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Grafen oksit sentezinde kullanılan malzemelerin özellikleri.

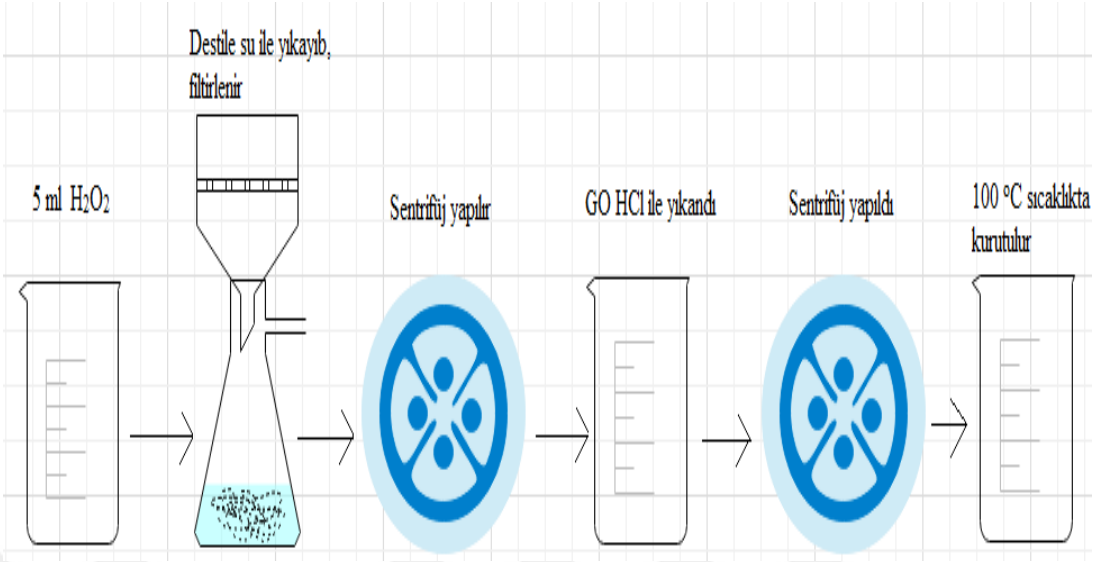
Malzeme	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Erime Noktası (^oC)	Saflık Derecesi	Temin Edilen Firma
Grafen	12	1072		Merck
KNO_3	101,10	334		
$KMnO_4$	158,034	240		
H_6N_2O	50,06	119	% 80	Merck
H_2SO_4	98,08	337	% 95-97	Riedel-de-Haen
HCl	36,46	103	% 37	Riedel-de-Haen

Hummers' metotuna göre, grafen oksidi elde etmek için 1 gram grafen tozu tartılıp 3 boyunlu reaktöre konulur. Ardından, bu toz üzerine 0,25 gram KNO_3 ilave edilir ve 2-3 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Daha sonra reaktöre 23,3 ml H_2SO_4 ilave edilip, bu karışım buz banyosunda 15 dakika daha karıştırılır. Bu işlem bittikten sonra, bu çözeltiye 3 gram $KMnO_4$ 2 dakika ara ile yavaşça ilave edilir. Olgunlaştırma işlemi için, bu karışım 350 ^oC'de 30 dakika karıştırılır. Ardından, üzerine 50 ml destile su ilave edilir ve 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılıp, 167 ml daha destile su ilave edilir ve 30 dakika daha karıştırma devam ettirilir. Son aşamada, karışım çözeltisi üzerine yavaş yavaş 5 ml H_2O_2 ilave edilip, 2 saat 30 dakika daha karıştırılır. En son olarak, %10 HCl ile yıkanıp, 3-4 defa 12000 rpm hızında santrifüj edilir. Santrifüj bittikten sonra 100 ^oC'de 1 gece kurutulur. Oluşan grafen oksit 500 ml'lik 3 boyunlu

reaktöre ilave edip, üzerine 200 ml destile su ilave edilir ve 30 dakika karıştırılır ardından 15 dakika ultrasonik banyoda işleme alınır. Reaktördeki grafen oksit çözeltisi manyetik karıştırıcıda 100 ºC'de karıştırılır ve indirgemeyi başlatmak için 2 ml hidrazin ilave edilip 24 saat karıştırılır. Bu işlem sonrasında indirgenen grafen oksit, önce 100 ml metanol ile daha sonra 100 ml destile su ile yıkanıp oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutulur. Grafen oksitin sentez ve kurutma yöntemi Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Grafen oksit sentez yöntemi kademeleri.



Şekil 3.2: Grafen oksitin yıkanması ve kurutulması.

3.2. 6FDA-ODA Poliimid Sentezi

3.2.1. Membran Hazırlamada Kullanılan Malzemeler

Tez çalışmasında 6FDA-ODA poliimid sentezinde kullanılan monomerlerin özellikleri Tablo 3.2'de verilmiştir. İşlem sürecinde kullanılan 4,4 oksidianilin (ODA) monomeri, 4,4-hekzafloroizopropiliden diftalikanhidrit (6FDA) monomerleri, yüksek nem tutma karakteristikleri nedeniyle senteze başlamadan önce kurutulur. ODA monomeri 100 °C sıcaklıkta, 6FDA monomeri ise 110 °C'de vakum altında 2 gün kurutulur.

Tablo 3.2: Poliimid sentezinde kullanılan monomerlerin özellikleri.

Monomer	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Erime Noktası (°C)	Saflık Derecesi	Temin Edilen Firma
6FDA	444,25	244	≥ % 99	Alfa Aesar
ODA	200,24	189-192	>% 98	Alfa Aesar

Poliimid sentezinde çözücü olarak N-metil-pirolidon (NMP) kullanılır. NMP'nin özelikleri Tablo 3.3'de gösterilmiştir.

Tablo 3.3: NMP çözücüsünün özellikleri.

Çözücü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Kaynama Noktası (^{o}C)	Saflık Derecesi	Temin Edilen Firma
NMP	99,13	202-204	≥ % 99,5	Merck

Poliimid kademeli sentez metodu kullanılarak elde edilir. Bu kademelerden birisi imidizasyon aşamasıdır. Bu aşamada su çekme ajanı olarak o-diklorobenzen (o-DCB) kullanılmaktadır. Sentezlenen poliimidin yapısından safsızlıkları gidermek için yıkama çözücüsü olarak metanol kullanılmaktadır. Metanol ve o-diklorbenzenin özellikleri Tablo 3.4'de verilmiştir.

Tablo 3.4: o-DCB ve MeOH çözücülerinin özellikleri.

Çözücü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Kaynama Noktası (^{o}C)	Saflık Derecesi	Temin Edilen Firma
o-DCB	147	174	≥ % 98	Merck
MeOH	32,04	64-65	≥ % 99,9	Merck

3.2.2. Poliamik Asit Oluşumu

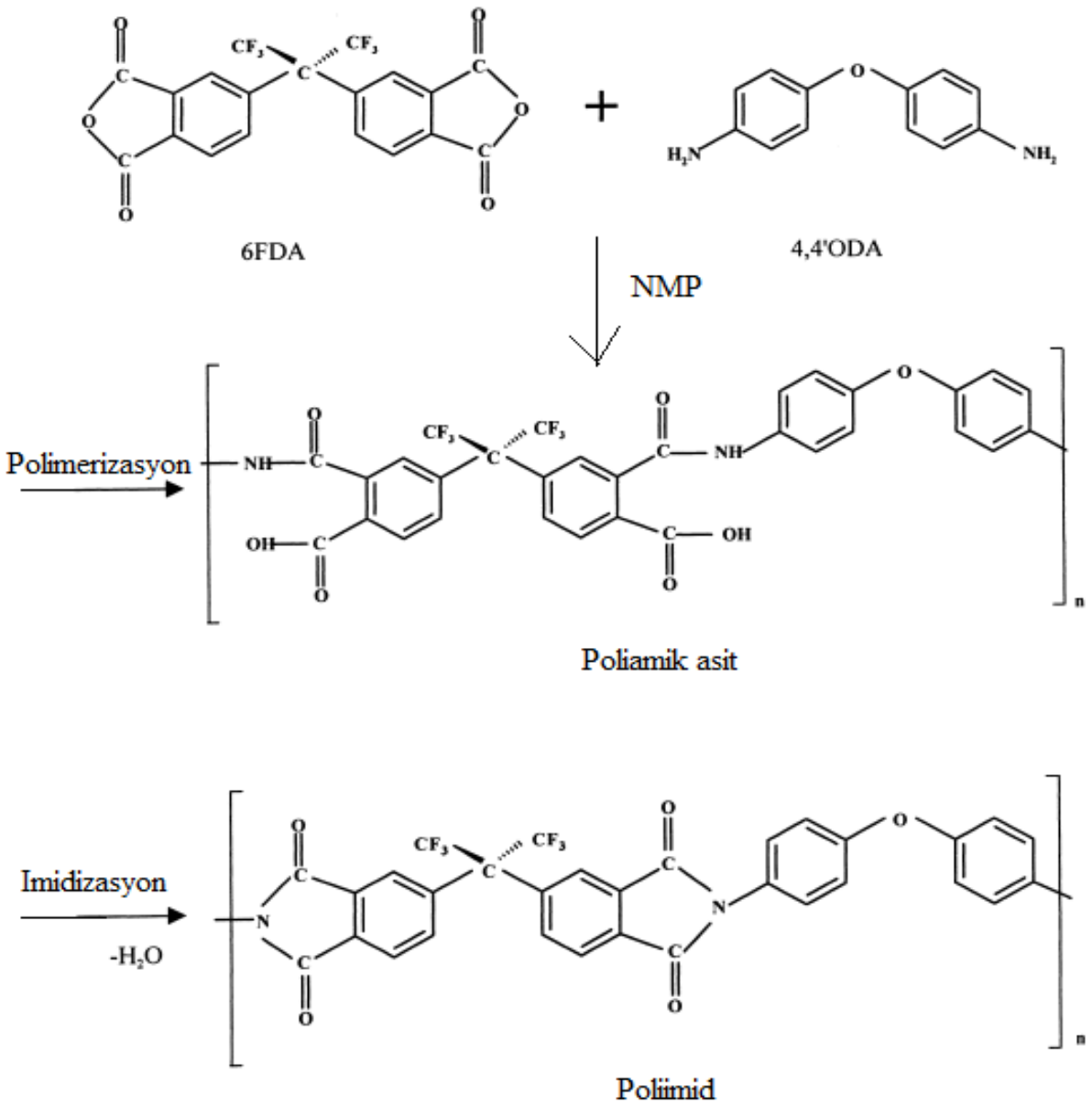
Polimer çözeltisi içeriği %18 katı madde olacak şekilde bir sentez hedeflenmektedir. Sentezin yapılacağı ortam olan, 3 boyutlu reaktörden önce inert ortam sağlanması için azot gazı geçirilir. Sonra reaktöre kurutulmuş ODA ilave edilip, üzerine 25 ml NMP ilavesi ile 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya bırakılır. Bu süre sonrasında reaktöre geri soğutucu takılır ve reaksiyona devam edilir. Bu aşamada, 6FDA 15 dakikalık periyodlarda yavaş yavaş reaktöre ilave edilir. Bu işlem bittikten sonra, manyetik karıştırıcıda 2 gün karıştırılır.

3.2.3. İmidizasyon Adımı

İmidizasyon adımı, poliamik asit reaksiyonu bittikten sonraki kademedir. Bu aşamada, reaktör buz banyosundan alınarak yağ banyosuna yerleştirilir ve reaksiyon azot gazı altında devam eder. Suyun açığa çıktığı bu kademede sentez esnasında suyu uzaklaştırmak için Dean Stark ve geri soğutucu kullanılır. Aynı zamanda reaksiyon sürecinde su tutucu ajan olarak 1,2

diklorobenzen kullanılır. Dean Stark'a NMP'nin molce 1/4'ü kadar 5 ml 1,2-diklorobenzen ilave edilir. Dean Stark, reaktörün bir boğazına takılır, diğerine de geri soğutucu takılır. Sıcaklık 170 ^{o}C'ye ayarlanır ve imidleşme reaksiyonu başlatılır. Reaksiyon başlatıldıktan 2 saat sonra poliimid oluşumu renk dönüşümünden takip edilir (kahverengiye dönme). Reaksiyon 24 saat 170 ^{o}C'de manyetik karıştırıcıda sürdürülür.

Reaksiyon sürecinde açığa çıkan su, 1,2-diklorobenzen ile beraber azeotrop oluşturur. Oluşan bu azeotrop karışımı ısı ile beraber ortamdan uzaklaşır. Uzaklaşan su geri soğutucu vasıtasıyla dönerek Dean Stark'ta toplanılır. Daha sonra poliimidin ortamdan alınması için metanolde çöktürme yapılır. Reaksiyonda kullanılan reaktör yağ banyosundan alınır ve oda sıcaklığına soğutulur. Sentez çözeltisi alınarak 500 ml soğuk metanolde çöktürülür. Çöktürme işlemi için, çözelti metanole damla damla ilave edilir ve daha sonra manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırılır. Bu reaksiyonda reaksiyona girmemiş olan dianhidrit, diamin monomeri, NMP, o-DCB yapıları, sentezlenen poliimidden uzaklaştırmak için aynı işlem bir daha tekrarlanır. Elde edilen poliimid, metanolün içerisinde sarmal topaklar halinde bulunur. Çökmüş ürünü filtre kağıdından geçirerek, vakum etüvünde önce 3 saat 50 ^{o}C'de ve daha sonra 80 ^{o}C'de 3 gün kurutulmaya bırakılır. Bu termal işlemlerden sonra tekrar sıcaklık 150 ^{o}C'ye ayarlanır ve 3 saat daha kurutma işlemi yapılır. Son olarak sıcaklık 200 ^{o}C'de iken 1 gün boyunca kurutmaya bırakılır. Polimer kurutma sonrası kahverengi şişeye konulur ve oda sıcaklığında desikatörde saklanır. 6FDA-ODA arasındaki reaksiyon denklemi Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3: 6FDA-ODA poliimidi reaksiyon denklemi.

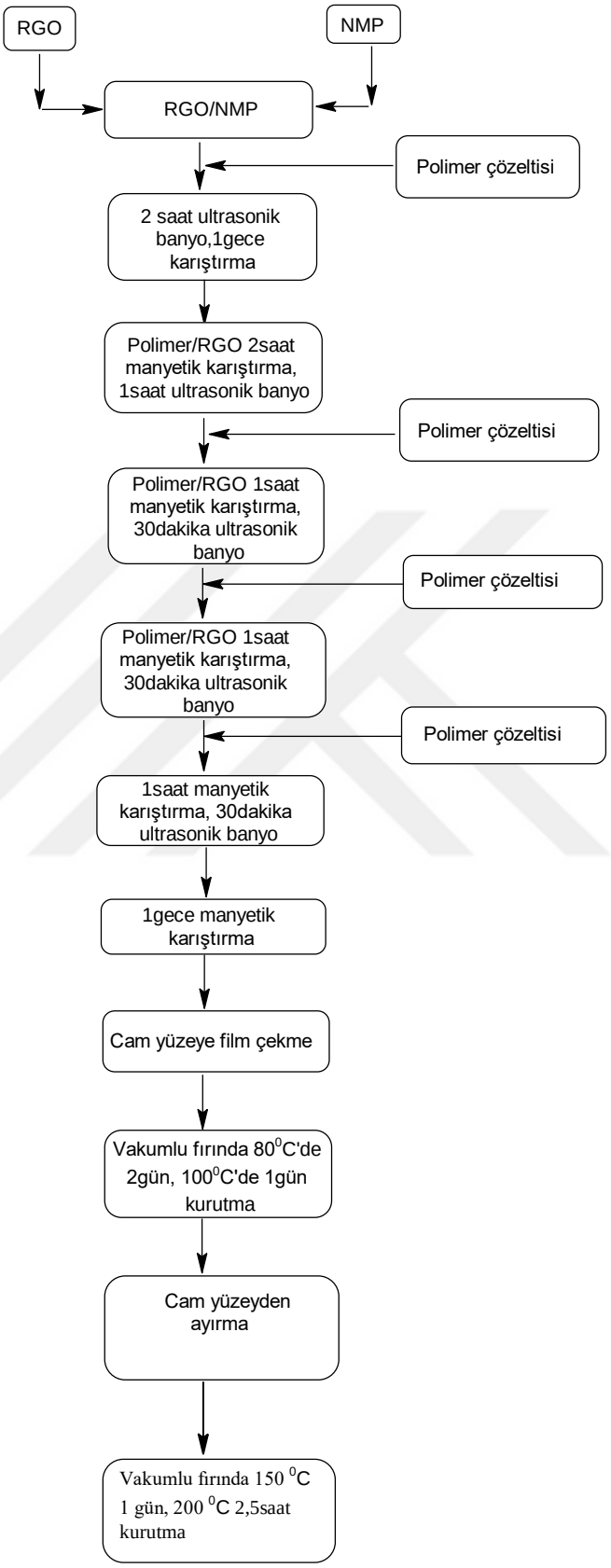
3.2.4. 6FDA-ODA/RGO Karışık Matrisli Membranların Hazırlanması

Çözelti döküm yönteminde, 6FDA-ODA/RGO karışık matrisli membranlar için 6FDA-ODA poliimid sürekli faz olarak kabul edilirken, dağınık faz olarak ise indirgenmiş grafen oksit (RGO) kullanılır. Sentez sırasında sürekli faz olarak kullanılan 6FDA-ODA polimeri ağırlıkça %18'lik olacak Şekilde NMP çözücüsü ile çözelti haline getirilir. Homojen şekilde polimer elde etmek için bu çözelti 3 gün oda sıcaklığında karıştırılır.

Dolgu oranı ağırlıkça %0,5-1,0-1,5-2,0-3,0 olacak şekilde hesaplanır ve RGO partikülleri NMP çözücüsü içerisinde dağıtılır. Sonra bu çözeltideki RGO partiküllerinin iyi dağılımı için 2 saat ultrasonik banyoda tutulur ve daha sonra bu çözelti 1 gece karıştırılır. 6FDA-ODA polimer çözeltisinden 1 ml bu karışıma ilave edilir ve 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılır, 30 dakika ultrasonik banyoda bekletilir. Bundan sonraki kademelerde 6FDA-ODA polimer çözeltisinden 4 ml alınarak aynı işlem periyodik olarak tekrarlanır. İşlem bittikten sonra 6FDA-ODA/RGO karışımı 1 gece manyetik karıştırıcıda karıştırılır. RGO katkılı membran hazırlamak için RGO'nun miktarı Eşitlik (3.1) ile hesaplanır.

$$\% \text{ RGO} = \frac{RGO}{RGO + Ağırlıkça\ Polimer} \text{ x } 100 \qquad (3.1)$$

6FDA-ODA/RGO 1 gece karıştıktan sonra 200 μm'lik paslanmaz çelik aplikatör ile cam yüzeye yayılır. Membranlar vakum etüvünde önce 80 ^{o}C'da 2 gün tutulur. Sonra sıcaklık 100 ^{o}C'ye yükseltilir ve 1 gece bu sıcaklıkta tutulur. Bu kademeden sonra membranlar cam yüzeyinden kaldırılır. Bu termal işlemlerden sonra tekrar sıcaklık 150 ^{o}C'ye ayarlanır ve 3 saat daha kurutma işlemi yapılır. Son olarak sıcaklık 200 ^{o}C'de iken 1 gün boyunca kurutmaya bırakılır. RGO içerikli hazırlanan karışık matris membranın şematik prosedürü Şekil 3.4'de gösterilmiştir.



Şekil 3.4: 6FDA-ODA/RGO karışık matris membranların hazırlama prosedürü.

3.3. ANALİZDE KULLANILAN CİHAZLAR VE YÖNTEMLER

3.3.1. X-Işını Kırınım Spektrometresi

Maddelerin atomik düzen yapılarını görüntülemek, birim kristal yapı özelliklerini tayin etmek için en çok kullanılan yöntemlerden biri X-ışını kırınımıdır. X-ışını kırınım yöntemi, her kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım diyagramları bir tür parmak izi gibi o kristalin tanımlayıcı karakteristiğidir.

XRD çalışma prensibi; örneğe X-ışını gönderilerek kırılma ve dağılma verilerinin toplanması şeklindedir. Örneğin kristal yapısına göre X-ışını farklı açılarda ve şiddette kırarak analizler hassas şekilde yapılmaktadır

X-ışınları yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleri ile meydana gelen dalga boyları 0,1-100 Å arasında değişen elektromanyetik dalgalardır. Kristalografide 0,5-2,5 Å (yumuşak), radyolojide 0,5-1 Å (sert) dalga boylarındaki X-ışınları kullanılır. X-ışınları hem dalga hem tanecik özelliği gösterirler, dolayısıyla çift karakterlidirler. Kristallerde X-ışını kırınımı ve diğer kırınım (elektron ve nötron kırınımı) teknikleri ile sağlanan bilgiler şunlardır:

- Kristalin yapısını belirleme
- Kristalin mükemmelliği veya fazın saflığını belirleme
- Kristalin doğrultularını belirleme
- Kristalin örgü sabitlerini belirleme

XRD analizler 5^o-60^o açıları arasında 1 $^{o/}$dk tarama hızı ile yapılmıştır. Analiz yapılan numunelerin kristalit boyutları (Bragg Yasası) Eşitlik (3.2)'de verilen denklem ile hesaplanmıştır. Ayrıca XRD analizleri sonucu Debby-Scherrer eşitliği kullanılarak sentezlenen partiküllerin kristalit boyutları Eşitlik (3.3) ile hesaplanmıştır.

$$2d\sin\theta=n\lambda \qquad (3.2)$$

d – düzlemler arası mesafe

θ – gelen X ışını ile kristal düzlemi arasındaki açı

λ – dalgaboyu

n – dalgaboyu sayısı (n = 1, 2, 3, 4……)

Debby-Scherrer denklemi:

$$D = \frac{K * \lambda}{\beta * \cos\theta} \quad (3.3)$$

D - kristalit büyüklüğü

K - kristal biçimine bağlı bir sabit, genellikle 0,89 olarak alınır

λ - ışımanın dalga boyu, λCu = 1,54056 Å alınır

β - yarı yükseklikteki pik genişliği (FWHM, full width at half maximum), radyan

θ – yansıma açısı

3.3.2. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi

FTIR, kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi, bir tür titreşim spektroskopisidir. FTIR, moleküllerdeki çeşitli bağların titreşim frekanslarını ölçerek moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir. Titreşim frekansı sayısal olarak ölçeklendirmeye uygun olmadığı için analizlerde dalga sayısı kullanılır.

FT-IR katı, sıvı veya gaz numunelerden, kızılötesi (infrared) spektrumları elde edilmesine olanak sağlayan bir tekniktir. H ve C gibi hafif elementleri içeren inorganik maddelerin (minerallerin) çalışılmasında, mineral yapı içerisindeki uçucu bileşenlerin konsantrasyonlarının belirlenmesinde, doğal ve sentetik mineraller arasındaki izotopik değişimlerin belirlenmesinde kullanılmaktadır.

FT-IR cihazı ile orta IR bölgede katı maddelerin analizleri iki farklı yöntem ile yapılabilmektedir. Bunlardan ilki, numune öğütüldükten sonra doğrudan ATR (Attenuated Total Reflectance) ekipmanı kullanılarak veya alternatif olarak öğütülen numune KBr ile karıştırılır ve 13 mm'lik pelletler şeklinde preslenerek analiz yapılabilmektedir.

Numunelerin FTIR analizleri ThermoNicolet 380 FTIR-ATR markalı cihazda yapılmıştır. Analizler 4000 cm^{-1} ile 650 cm^{-1} arasında kalan orta IR bölgesinde yapılmıştır.

3.3.3. Yüzey Alanı Analizi

Genellikle 1 atm altındaki basınçlar altında, normal kaynama noktasında (-195,8 °C) dengede adsorplanan nitrojen miktarı ölçülür. Bu metot Brunauer-Emmett-Teller tarafından geliştirilmiştir. Gözlemlenen hacimler standart sıcaklık ve basınçta (0 °C ve 1 atm) cm^3 cinsine dönüştürülür ve mm basınç değerlerine karşılık adsorplanan gaz hacmi grafiği elde edilir.

Analiz öncesinde numuneler saflaştırma ve sudan arıtma işlemi için vakumlu ısıtma yapan degas ünitesine yerleştirilir. Daha sonra numuneler sıvı azot ortamında adsorban olarak kullanılan azot gazıyla analize tabi tutulur. Bu analizler sonucunda numunenin hangi basınçta ne kadar azot tuttuğunu gösteren adsorpsiyon izotermi elde edilir.

Sentezlenen RGO toz numunesinin yüzey alanı analizi Quadrosorb SI model Quantachrome cihazı ile yapılmıştır. Örneği safsızlıklardan arıtma işlemi için 150 ^oC'de degas ünitesinde bir gece ön işleme tabi tutulan partiküllerin sıvı azot ortamında adsorban olarak kullanılan N_2 gazıyla BET yüzey analizi yapılmıştır.

3.3.4. Dinamik Işık Saçılımı

Dinamik ışık saçılımı metodu, seyreltik çözelti içerisindeki küçük parçacıklardan saçılan ışığın şiddetinin ve değişiminin zamanla ölçülmesi prensibine dayanır. Saçılan ışığın şiddetindeki değişim; parçacığın hareketine, parçacığın büyüklüğüne, ortamın viskozitesine ve sıcaklığa bağlıdır. DLS yöntemi ile hidrodinamik büyüklük, difüzyon katsayısı, dağılım indeksi ve parçacık büyüklüğü değerleri ölçülür. DLS yöntemi; mikron düzeyindeki parçacıklar, nano büyüklükteki parçacıklar ve makro moleküller için uygundur.

Dolgu maddesinin partikül boyutu, Brookhaven 90 Plus Nano Particle Size Analyzer cihazı ile ölçülmüştür. Numunenin ölçüm derişimi %0,00001-1 olacak Şekilde seyreltik çözeltisi hazırlanmıştır.

3.3.5. Termal Gravimetrik Analiz

Termal analiz metotları polimerlerin, killerin, mineral komplekslerinin, tuzların, tuz karışımlarının, metallerin, alaşımların, farmasötiklerin incelenmesinde ve kalite kontrol amaçlı kullanılır.

Bu yöntemde belirli bir atmosferde, programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık etkisiyle analiz edilecek maddenin kütlesinde meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Sonuçta elde edilen sıcaklık-kütle eğrilerine termogram veya termal bozunma eğrileri denilir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıp eğrileri genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıdır.

Sistemdeki fırın sıcaklığı 25-1600 ºC arasında programlanabilir. Fırını ısıtma ve soğutma hızları, sıfırdan biraz daha büyük değerden 200 ºC/dakika hızlara olan kadar bir aralık içinde seçilebilir. Numune nispeten düşük sıcaklıklarda analiz yapılacak ise 300 ºC`ye kadar dayanıklı olan alüminyum krozeler kullanılır. Yüksek sıcaklıklarda çalışılacak numuneler için ise Pt veya Pt/Rh krozeler tercih edilir.

Örneklerin ısıl bozunma davranışları, Shimadzu DTG-60H cihazı ile incelenmiştir. Analizlerde 5-10 mg arası tartılan örnekler, oda sıcaklığından 800 °C'ye kadar 10 °C/dak ısıtma hızı ile inert atmosfer altında ısıtılarak bozunma davranışları tespit edilmiştir.

3.3.6. Dinamik Mekaniz Analiz

Dinamik Mekanik Analiz (DMA) polimer çözeltiler, kompozitler ve katılar gibi geniş aralıkta malzemelerin kuvvet, gerilim, gerinim, frekans ve sıcaklık ölçümleri gibi fiziksel özelliklerini tayin eden, analitik aletlerdir. Malzemelere uygulanan mekanik stres nedeni ile deforme edilirken uygulanan kuvvete göre yer değiştirmedeki faz kayması ölçülerek enerji kaybı özellikleri tayin edilir. Dinamik mekanik analiz, sıcaklığa bağlı visko-elastik özellikleri kaydeder ve numuneye salınan bir güç uygulayarak elastisite modülü ve sönümleme katsayısını belirler. DMA, diğer mekanik cihazlardan iki Şekilde ayrılır. Birincisi, gerilme test cihazları sadece elastik parçacıklara odaklanır. İkincisi, gerilme test cihazları, doğrusal viskoelastik aralığın dışında çalışır. DMA ise viskoelastik aralığın içinde çalışır ve ayrıca yapılara daha duyarlıdır.

Hazırlanan polimer membranların mekanik ve katı-hal viskoelastik özellikleri SII marka ExStar 6000 DMS modeli ile gerçekleştirilmiştir. Cihazın çekme aparatında 25-400 °C arası, 3 °C/dak. ısıtma hızı ve 0,01 Hz frekans uygulanmıştır. Dinamik mekanik analiz cihazı vasıtasıyla polimer membranların uygulanması zamanı oluşan kuvvete karşı meydana gelen uzamayı ve aralarındaki faz farkını ölçer. Hesaplamalar eşitlik (3.4), (3.5), (3.6) ve (3.7) ile verilen denklemler kullanılarak yapılır.

Elastik modül:

$$E` = \frac{\sigma}{\varepsilon}\cos\delta = \frac{f_0}{bk}\cos\delta \quad (3.4)$$

Kayıp modül:

$$E`` = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\sin\delta = \frac{f_0}{bk}\sin\delta \quad (3.5)$$

Faz açısı:

$$\tan\delta = \frac{E``}{E`} \quad (3.6)$$

Kompleks modül:

$$E^* = E` + iE`` \quad (3.7)$$

σ_0 ve ε_0 maksimum kuvvet ve uzamayı, δ faz açısını, f_o sinüzoidal dalganın pik değerindeki kuvveti, b örneğin geometrisini ve k ise örneğin pik değerindeki yer değiştirmesini göstermektedir.

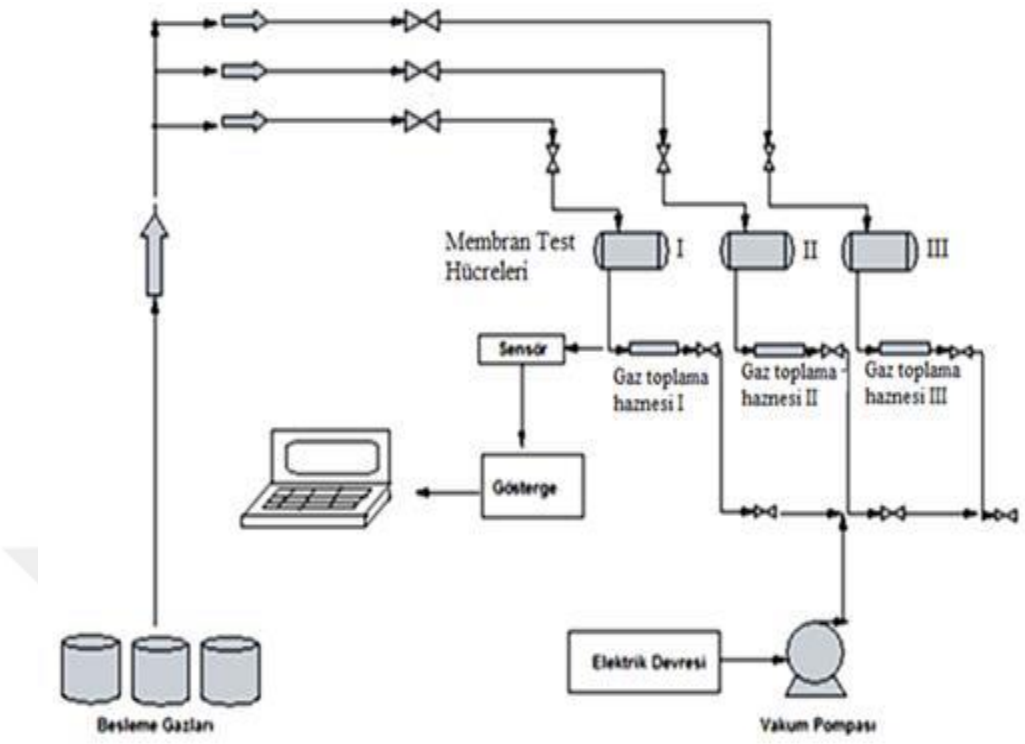
3.3.7. Gaz Ayırma Analizi

Yatışkın hal yöntemi kullanılarak sabit hacim-değişken basınç gaz geçirgenlik cihazında hazırlanan membranlardan saf gazın geçirgenliği ölçülmüştür. Bu yöntemle yapılan gaz ayırma prosedürü daha kolay, daha hızlı ve ekonomik açıdan daha uygundur. Gazın yatışkın hale ulaşması en önemli şarttır. Polimer membran hücresine yerleştirilir ve polimer membranın her iki tarafında basınç farkı uygulanarak gaz geçirme işlemi yapılır.

Gaz geçirgenlik prosedürü % 99,8 saflıkta H_2, % 99,8 saflıkta O_2, % 99,8 saflıkta N_2, % 99,8 saflıkta CH_4 ve % 99,8 saflıkta CO_2 gazları kullanılarak 35 °C'de yapılan ölçümlere dayanır. Gaz geçirgenlikte kullanılacak membranların kalınlıkları örnek üzerindeki farklı bölgelerden alınan değerlerin ortalaması ile belirlenmiştir. Analizlerde kullanılan membranların kalınlık farkı ± % 5 sınırı içindedir. Gaz geçirgenlik testleri yapmadan önce membranlar alüminyum bant ile maskelenmiştir. Şekil 3.5`de gaz ayırma cihazının dizaynı gösterilmiştir.

Membranların gaz geçirgenlik ölçümleri Şekil 3.5'de şematik olarak gösterilen düzenekte yapılmıştır.

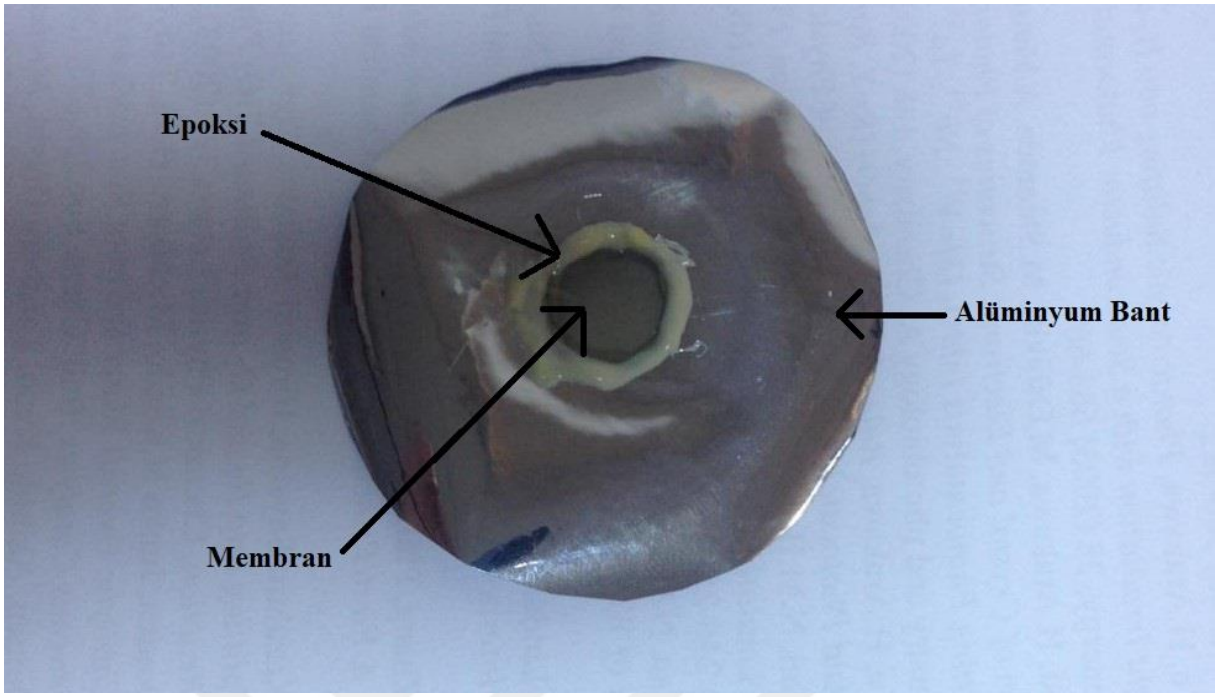
Gaz geçirgenlik ölçümlerini yapmak için sistem bir gece vakumda bekletilir. Sonra gaz tanklarına gaz beslenir ve beslenen gaz, gaz toplama tankında toplanır. Gaz polimer membran üzerinden alt akıma geçer, alt ve üst akım basınç değişimleri basınç ölçümler ile kaydedilir. Sıcaklığı sabit tutmak için ısıtıcı kullanılır. Gaz geçirgenliğinde kullanılan polimer membran, yapışkanlı alüminyum bant ile alttaki parçaya yapıştırılır. Cihazda gaz kaçaklarının önlenmesi için alt ve üst parçalarda viton malzemeden yapılmış o-ringler kullanılır. Bu parçalar bir araya getirilerek vidalarla kapatılır.



Şekil 3.5: Gaz ayırma sisteminin şematik gösterimi.

3.3.7.1. Maskeleme İşlemi

Gaz geçirgenlik ölçümlerinin uygulanacağı membranın alanı küçük olduğundan ölçümlere uygun hale getirebilmek amacıyla maskeleme işlemi yapılır. Gaz geçirgenlik ölçümleri için membrandan daire şeklinde küçük bir parça kesilerek maskeleme işlemi yapılmıştır. Maskeleme malzemesi olarak kullanılan geçirimsiz ve bir tarafı yapışkanlı alüminyum bandın ortasından bir daire kesilerek açılır ve membran bandın yapışkanlı kısmına yapıştırılır. İkinci bir alüminyum bandın ortası membran malzemesi üzerinden gaz geçirmeye uygun olacak büyüklükte daire şeklinde çıkarılır. Bu iki folyo arasına membran malzemesi yapıştırılır, etkin yapışmanın sağlanması için membranın üst kısmı epoksi yapıştırıcı ile sabitlenerek sızıntının oluşması engellenmiştir ve epoksinin kuruması için 1 gün bekletilerek maskeleme işlemi tamamlanmıştır. Şekil 3.6'da maskelenmiş membran görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.6: Maskelenmiş membran görüntüsü.

3.3.7.2. Gaz Geçirgenlik Analizinin Hesaplanması

Gaz geçirgenliğini hesaplamak için membranın kalınlığının ve alanının bilinmesi gerekmektedir. Membranın kalınlığı, elektronik dijital mikrometre cihazı ile filmin farklı bölgelerinden kalınlık ölçülmüş ve ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Membran alanı ise milimetrik kâğıt yardımıyla ölçülmüştür. Bütün membranların gaz geçirgenlik ölçümleri 35 °C sıcaklıkta ve 4±0,1 bar sabit besleme basıncında gerçekleştirilmiştir. Sisteme bir gece vakum uygulanarak membranın sabit hacim tarafındaki basınç düşürülür ve veri kayıt programı ile bu basınç değişimi kaydedilerek kaçak hızı hesaplanır. Bulunan kaçak hızı, geçirgenlik ölçümü hesabında kullanılır. Membrandan gaz geçişinin yatışkın hale ulaştığından emin olmak için hücrenin ürün tarafı ölçüm yapılmadan önce vakuma alınır, daha sonra vakum kapatılıp tekrar gaz geçişi başlatılır ve birbirine yakın eğim değerleri elde edilinceye kadar bu işleme devam edilir. Tekrarlanan ölçümlerin ortalamaları alınarak gaz geçirgenlikleri belirlenir.

Sistem sabit hacim-değişken basınç yöntemiyle çalışmaktadır ve tüm ölçümler yatışkın halde gerçekleştirilmiştir. Eşitlik 3.8 kullanılarak tek gaz geçirgenliği hesaplanmıştır:

$$P = \frac{\left(\alpha_{S-}\ \alpha_l\right) Vl}{ART\ \Delta\rho} \qquad (3.8)$$

P: Geçirgenlik (Barrer),

αs: Alt akım basıncının zamana göre değişimi doğrusunun eğimi (mbar/s),

αl: Alt akımda zamanla meydana gelen sızıntının eğimi (mbar/s),

V: Alt akım hacmi (m^3),

l: Membranın kalınlığı (m),

A: Membranın alanı (m^2),

R: İdeal gaz sabiti ((m^3Pa)/(Kmol)),

T: Sıcaklık (K),

Δρ: Basınç farkı (mbar).

P: Barrer (1 Barrer =10-10 cm^3 (STP).cm/cm^2.s.cmHg)

Eşitlik 3.3'deki basınç farkı hesaplanmıştır. Bu hesaplamalardaki basınç farkı alt ve üst akımlar arasındaki basınç farkıdır. Eğim değerleri ise basınç-zaman grafiğinden hesaplanmıştır. Ölçüm zamanı ideal seçicilik değerleri tek gaz geçirgenliklerinin birbirine oranlanmasıyla belirlenmiştir:

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} \tag{3.9}$$

α: Seçicilik,

P_A ve P_B: A ve B gazlarının geçirgenlikleri.

4. BULGULAR

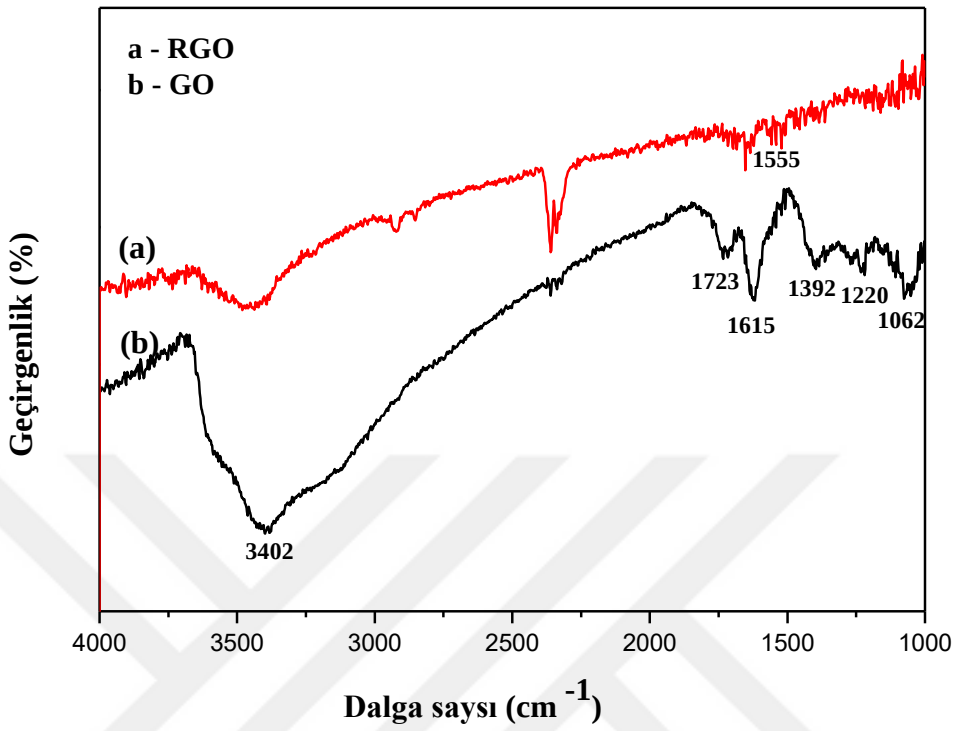
4.1. GRAFİT, GRAFEN OKSİT VE İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT PARTİKÜLLERİNİN KARAKTERİZASYONU

4.1.1. Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen Oksit Partiküllerinin FTIR Analiz Sonuçları

FTIR analizleri GO ve RGO kimyasal yapısının değişimini incelemek için gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında sentezlenen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin FTIR analizleri 4000 – 650 cm^{-1} dalga boyu aralığında çekilmiş ve Şekil 4.1'de bu yapılara ait FTIR spektrumları verilmiştir [43].

GO yapısının içerdiği karbonil, epoksi ve hidroksil gibi oksijen içerikli gruplar nedeniyle farklı noktalarda pik oluşumları dikkat çekmektedir. GO'nun FTIR spektrumunda 3402 cm^{-1}'de yer alan yayvan pik -OH gerilmesi, 1723 cm^{-1}'de karboksilik asit gruplarının gerilmesi (C=O), 1615 cm^{-1}'de yer alan keskin pik oksidasyondan sonra kalan oksitlenmemiş grafitin (C=C) iskelet titreşimleri, 1507 cm^{-1}'de grafitik karbon üçüncül C-OH grupları, 1392 cm^{-1}'de epoksi (C-O-C) simetrik halka deformasyonu, 1220 cm^{-1}'de alkol gruplarının C-OH gerilmesi ve 1062 cm^{-1}'de alkoksi gruplarının C-O-C'nin C-O germe titreşimleri ve diğer düşük yoğunluklu pikler bulunmaktadır. GO numunesinin FTIR analiz sonucu incelendiğinde grafit yapısına dâhil olan fonksiyonel gruplar grafitin oksidasyon ile GO'ya oksitlenmesinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

GO'nun kimyasal indirgenmesinden sonra, 3402 cm^{-1}'de görülen pik -OH gerilmesinden kaynaklanmaktadır. GO yapısında yer alan 1723 cm^{-1}'deki pikin (karboksil grubunu karakterize eden pik) yoğunluğunun sıcaklık uygulaması ile azaldığı ve GO spektrumuna göre ciddi şekilde zayıfladığı görülmektedir. Bu durum karboksil gruplarının bozunduğunu göstermektedir. 1555 cm^{-1}'de görülen yoğun pik sp^2 karbon ağlarının (C=C) restorasyonunu, 1046 cm^{-1}'de C-O gruplarının gerilmesini karakterize eden pik oksijen fonksiyonel gruplarının varlığını doğrulamaktadır. FTIR verileri, kimyasal indirgemeden sonra oksijen içeren fonksiyonel grupların hidroksil ve epoksi grupları olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar GO'daki kısmi fonksiyonel grupların kimyasal arıtma sırasında etkin bir şekilde elimine edildiğini ve indirgeme işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir [44, 45, 46].



Şekil 4.1: (a) RGO ve (b) GO yapılarına ait FTIR spektrumları.

4.1.2. Grafit, Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen Oksit Partiküllerinin XRD Analiz Sonuçları

Grafit, GO ve RGO yapılarına ait X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.2'de verilmiştir. Grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit partiküllerinin ölçümleri 5^o - 60^o açıları arasında yapılmıştır. Eşitlik 3.2'de verilen Bragg denklemi kullanılarak düzlemler arası mesafe grafit için 0,338 nm, grafen oksit için 0,89 nm, indirgenmiş grafen oksit için 0,42 nm olarak hesaplanmıştır.

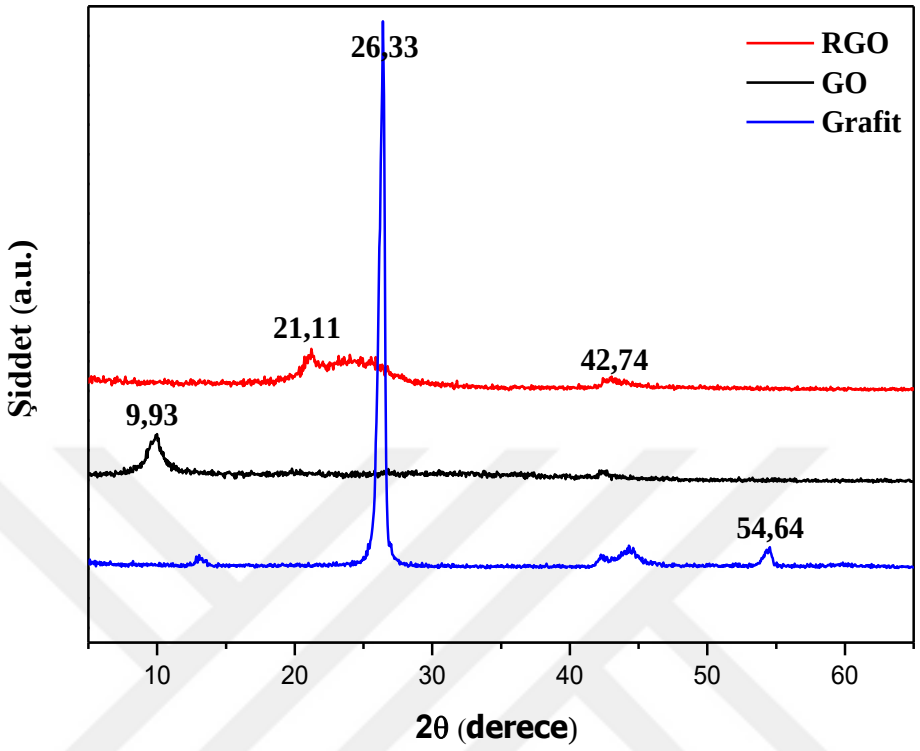
Grafite ait karakteristik kırınım piki 2θ=26,33° değerinde keskin ve güçlü (002) kırınım zirvesi göstermiş olup; oluşan bu pik grafitte düzenli tabaka istiflenmesinden kaynaklanmaktadır. Yapıda oluşan 13,10°, 42,34°, 44,25° ve 54,64°'de yer alan pikler ise grafiti karakterize eden diğer piklerdir. Literatür çalışmaları ile karşılaştırıldığında sonuçlar benzerlik göstermektedir.

Sentezlenen GO numunesinin XRD spektrumu incelendiğinde 2θ = 9,93 °'de keskin bir pik gözlemlenmiş olup; oluşan bu pik grafitin yükseltgenerek grafen oksit elde edildiğinin bir

göstergesidir. Ayrıca 2θ = 9,93°'de görülen pik, grafen oksidin altıgen kristalli yapısının düzlemine bağlanabilir. Bragg eşitliğine göre, grafitte tabakalar arası mesafe 0,338 nm iken, GO yapısında bu değerin 0,89 nm'ye çıktığı görülmüştür. Bunun sebebi, oksidasyon işlemi ile GO tabakalarının arasına oksijen içeren (hidroksil, karboksil ve epoksi) fonksiyonel grupların ve su moleküllerinin girmesi ile tabakalar arası mesafenin artmasıdır. XRD sonuçları GO yapısının yüksek miktarda hidrofilik oksijen içeren fonksiyonel gruplara sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, GO kırınım deseninde, grafit yapısına ait pikin görülmemesi yapıda oksitlenmeyen grafitin bulunmadığını da göstermektedir. Bunlara ilaveten, grafen oksitin XRD modelinde yaklaşık 2θ = 43°'de bir pik görülmektedir, bu pik grafen oksidin türbostratik bozukluk gösterdiğini göstermektedir.

GO'nun kimyasal indirgenmesinden sonra ile RGO yapısının X-ışınımı kırınım deseninde GO yapısına ait pike rastlanılmamıştır. Bu durum RGO yapısında indirgenmemiş GO tabakalarının kalmadığını göstermektedir. Ayrıca GO yapısına ait 9,93°'deki pik yerini 2θ = 24,70°'de daha geniş yapılı bir pike bırakmış ve tabakalar arası mesafe 0,42 nm olarak hesaplanmıştır. Grafen oksidin indirgenmiş grafen okside indirgenmesi sırasında, ara tabaka mesafesinin, oksijen içeren fonksiyonel grupların çıkarılmasından dolayı azaldığını, indirgenmiş grafen oksit tabakalarının yeniden istiflenmesiyle sonuçlandığını görmekteyiz [47, 48, 49, 50, 51].

XRD sonuçları grafen oksit ve RGO sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini ve literatürde belirtilen pik değerleri ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Ayrıca XRD analizleri sonucu Debby-Scherrer eşitliği kullanılarak grafit, GO ve RGO partiküllerinin kristalit boyutları sırasıyla 2,65, 2,59 ve 2,62 nm olarak bulunmuştur. Şekil 4.2'de grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit partiküllerinin XRD grafiği verilmiştir.



Şekil 4.2: Grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit partiküllerinin XRD grafiği.

4.1.3. Grafit, Grafen Oksit Ve İndirgenmiş Grafen Oksit Partiküllerinin TGA Analiz Sonuçları

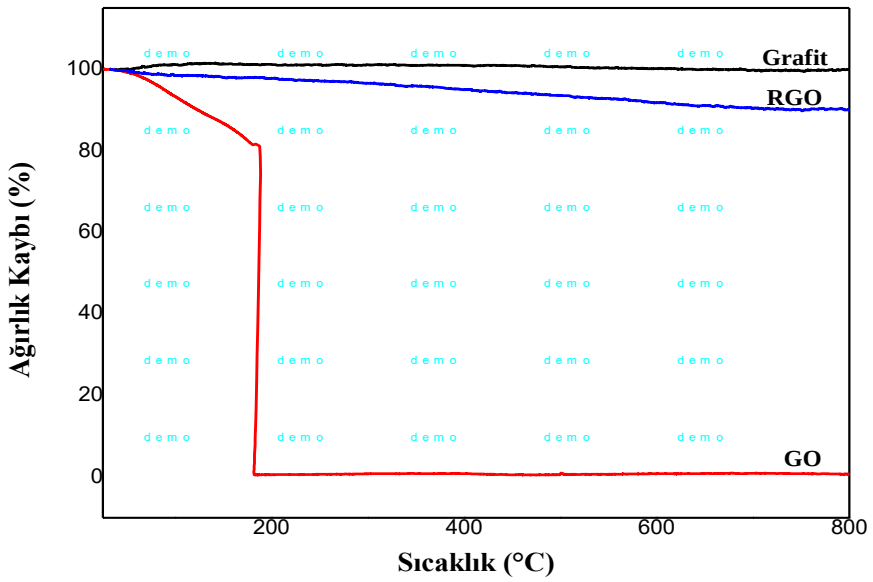
Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de grafit, grafit oksit ve indirgenmiş grafit oksit ait TGA ve DTA termogramları görülmektedir. Tez çalışması kapsamında hazırlanan numunelerin TGA analizleri azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.

Grafite ait termogramda 800 °C'ye kadar önemli bir kütle kaybı gözlenmemiştir. Grafen oksit partiküllerinin ısıl bozunma davranışı incelendiğinde oldukça kararsız bir yapı sergilediği ve bozunmanın iki aşamadan oluştuğu görülmüştür. Birinci aşamada grafen oksit katmanları arasında sıkışmış su moleküllerinin çıkışı söz konusudur (54-183 °C arası, ~ %19 ağırlık kaybı). İkinci aşamada ise 180 °C civarında ani bir ağırlık kaybı gözlenmiştir (186 °C, ~ %81 ağırlık kaybı). Bu durum tabakaların yüzeyinden daha kararlı oksijen grupları içeren fonksiyonel grupların (hidroksil, epoksi, karboksil) bozunmasına dayandırılmaktadır. Tabakalar arasından oksijen bağlarının çıkışı ~ 200 °C'de tamamlanmıştır. TGA analiz sonucu GO yapısında toplam

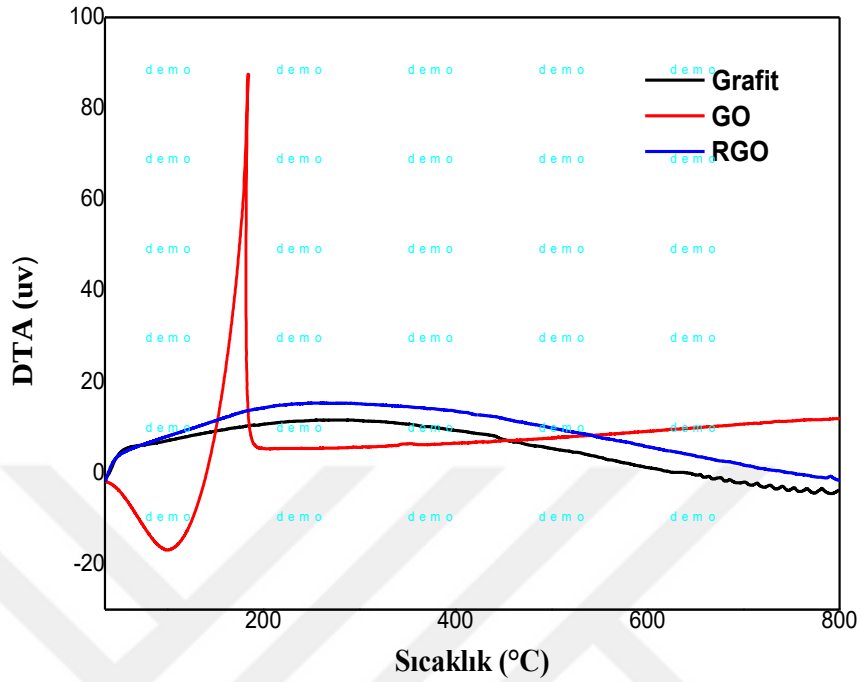
% 99,36'lık bir kütle kaybı tespit edilmiştir. Bu sonuçlar literatürde sunulan diğer çalışmalar ile de uyum göstermektedir [52, 53].

Öte yandan, RGO ısıl olarak oldukça kararlı bir yapıdır, oksijen fonksiyonel gruplarının etkin bir şekilde azaldığını ve uzaklaştırıldığını gösteren büyük bir ağırlık kaybı 600 °C'ye kadar gözlenmemiştir. İndirgenmiş grafen oksit, iyi bir ısıl kararlılığa sahiptir ve yaklaşık 500 ° C'de çok küçük bir bozulma tepe noktası gösterir ve bu durum indirgemeden ve diğer küçük kusurlardan sonra az miktarda kalıntı oksijen grubunun varlığından kaynaklanabilir.

RGO yapısında, indirgeme sırasında GO'dan oksijen fonksiyonel gruplarının uzaklaştırılması ile grafen tabakaları arasında Van der Waals kuvvetlerinin çekim gücü artar, bu da RGO'yu ısıl olarak daha kararlı hale getirir. Ayrıca RGO'lar arasındaki boşluklarda kalıntı su molekülleri ortadan kalkmış, bununla ilgili bir ağırlık kaybı gözlenmemiştir. İndirgenmis grafen oksit ile grafen oksit karşılaştırıldığında, düşük sıcaklıktaki ağırlık kaybının indirgenme sonrası gerçekleştiği, bunun da GO yüzeyindeki dengesiz grupların uygun şekilde azaldığını gösterdiği sonucuna varılabilir. RGO'nun 800 ºC'de toplam kütle kaybı % 10 olarak hesaplanmıştır.



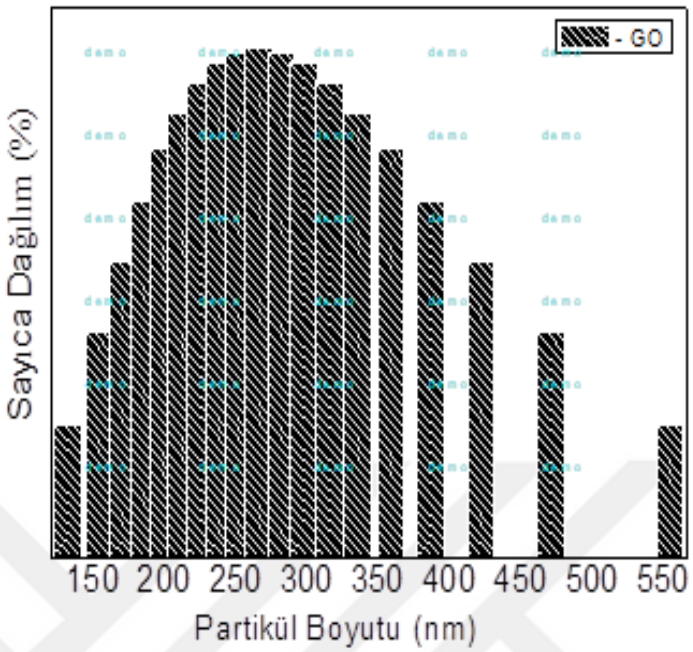
Şekil 4.3: Grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit partiküllerinin TGA eğrisi.



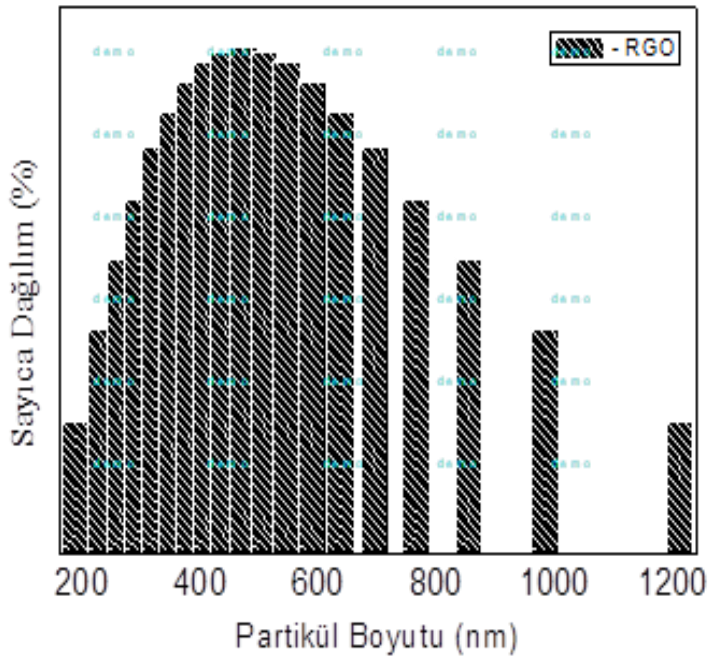
Şekil 4.4: Grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit partiküllerinin DTA eğrileri.

4.1.4. Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen Oksit Partiküllerinin Partikül Boyut Analiz Sonuçları

Sentezlenen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit numunelerinin partikül boyut analizleri için numunelerden ~4 mg alınarak 10 ml NMP içerisinde dağıtılmış ve homojen dağılımı sağlamak için 2 dakika ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Hazırlanan seyreltik çözeltinin, dinamik ışık saçılımı yöntemi ile analizi yapılmıştır. GO ve RGO partiküllerinin boyut dağılım grafiği Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre sentezlenen GO ve RGO'nun ortalama partikül boyutu sırasıyla ~249 nm ve ~448 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.5: Grafen oksit partiküllerinin boyut dağılım grafiği.

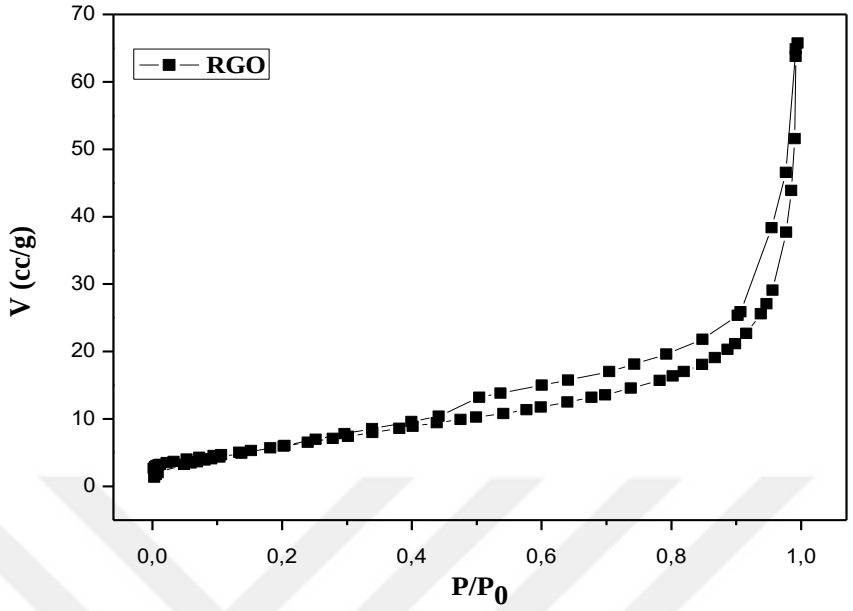


Şekil 4.6: RGO partiküllerinin boyut dağılım grafiği.

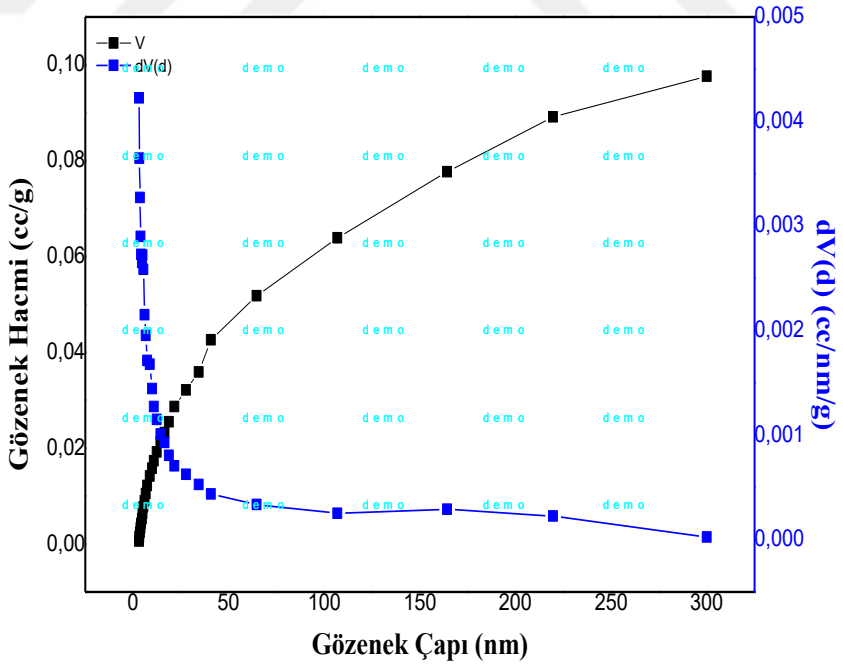
4.1.5. İndirgenmiş Grafen Oksit Partiküllerinin BET Analiz Sonuçları

77 K'de sıvı azot ortamında N_2 gazı adsorpsiyon-desorpsiyon tekniğine dayalı olarak Brunauer Emmett ve Teller metodu ile indirgenmiş grafen oksit numunelerinin partiküllerinin yüzey alanı ölçümü yapılmıştır. Örneği safsızlıklardan arıtma işlemi için 150 ^oC'de degas ünitesinde bir gece ön işleme tabi tutulan partiküllerin sıvı azot ortamında adsorban olarak kullanılan N_2 gazıyla BET yüzey analizi yapılmıştır. Bu analiz sonucunda RGO partiküllerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılım eğrisi Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de verilmiştir. Bu analize göre RGO partikülünün yüzey alanı ve gözenek çapları Tablo 4.1'de verilmiştir.

Şekil 4.7'de gösterildiği gibi, RGO numunesine ait N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri tip IV izotermleri ile tanımlanır ve H3 tipinde histeretik ilmeklere sahiptir. Tip IV adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, mezoporların varlığını gösterirken, H3 tip histerezis döngüsü, paralel katmanlar arasında, yarık şekilli gözeneklerin bulunduğunu göstermektedir [54]. Nitekim, birçok yarık, çok sayıda RGO katmanının üst üste gelmesinden kaynaklanmaktadır. Bu sonuç, Şekil 4.7'de verilen H3 tipi histeretik döngünün gözenek şekli ile tutarlıdır. RGO partiküllerinin yüzey alanı 18,048 m^2/g olarak bulunmuştur. Ayrıca, BJH yöntemi kullanılarak elde edilen gözenek hacmi dağılım eğrileri, mesoporözün varlığını göstermiştir. RGO için 4,077 nm olan gözenek çapına sahip yapılar nanokompozitler maksimum gözenek hacimlerine karşıdır.



Şekil 4.7: RGO partiküllerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.



Şekil 4.8: RGO partiküllerinin BET analiz değeri.

Tablo 4.1: RGO partiküllerinin yüzey alanı ve gözenek çapı değeri.

BET yüzey alanı (m^2/g)	Gözenek boyutu
18,048	3,160 nm

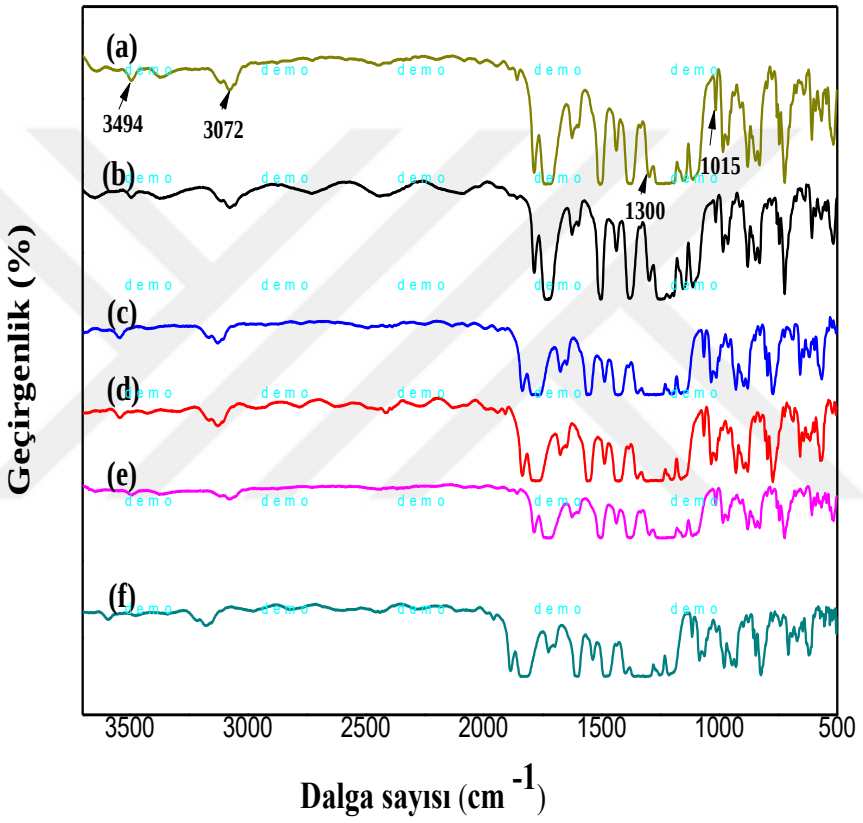
4.2. RGO KATKILI 6FDA-ODA POLİMER MEMBRANLARIN KARAKTERİZASYONU

4.2.1. 6FDA-ODA/RGO Karışık Matris Membranların FTIR Analiz Sonuçları

Tez kapsamında 6FDA-ODA polimer membranı ve 6FDA-ODA/RGO KMM'lerin farklı içeriğe sahip membranlerinin (% 0.5, % 1.0, % 1.5, % 2, % 3) FTIR spektroskopisi yapılmıştır. Şekil 4.9'da sentezlenen polimer flimlerin FTIR spektrumları verilmiştir. 6FDA-ODA polimerinin FTIR spektrumunda 3494 cm^{-1}`de birincil amino gruplarının varlığı mevcuttur. Bu amino gruplarının, poliimid zincirlerinin uç gruplarında yer aldığı düşünülmektedir. 3062 cm^{-1}'de, aromatik C-H germe bandı görülmektedir. Aromatik halkaların iskelet gerilmesi ~1600 cm^{-1} ve ~1500 cm^{-1}'de absorbsiyon gösterirken ve 1015 cm^{-1}'de görülen zayıf absorpsiyon fenil halkalarının düzlem içi eğilmesinden kaynaklanmaktadır. 1770 cm^{-1} (C = O asimetrik germe, imide I bandı), 1731 cm^{-1} (C = O simetrik germe, imid II bandı), 1108 cm^{-1} (imid III bandı), 724 cm^{-1}'de (imid halka bükme titreşimi, imid IV bandı) ve ayrıca 1409 cm^{-1}'de (C-N germe) yer alan absorpsiyon pikleri imid halkalarının karakteristik absorpsiyon piklerini göstermektedir. -CF_3 gruplarının asimetrik germe titreşimi, 1300 cm^{-1}'de absorpsiyon piki göstermektedir. ODA monomerininde bulunan eter bağı, 1232 cm^{-1} pik değerinde güçlü bir germe absorbsiyonu göstermektedir. Şekil 4.9'da 6FDA-ODA ve RGO karışık membranların FTIR spekturumu gösterilmiştir [26].

6FDA-ODA/RGO karışık matris membranların FTIR spektrumları incelendiğinde, 1776 cm^{-1}, 1726 cm^{-1} ve 1379 cm^{-1}'deki absorpsiyon pik değerleri, poliimid yapısında yer alan imid grubunun C=O germe titreşimleriyle ilişkilidir. RGO içeren 6FDA-ODA KMM'lerin FTIR spektrumlarında, RGO'nun ana karakteristik zirveleri 3429 cm^{-1}' de hidroksil (O-H) gruplarını karakterize eden pik, 1724 cm^{-1}'de karboksil (C-O) gruplarının titreşimlerini veren pik ve 1049 cm^{-1}'de epoksi (C = 0) grubunu karakterize eden pikler yer almaktadır. Fakat 6FDA-ODA/RGO karışık matris membranının spektrumları, poliimid yapısının karakteristik bantları tarafından domine edilmiştir, bunun nedeni ise RGO partiküllerinin yapıda oldukça küçük bir yüzde olarak

bulunmasından dolayıdır. Yüzde ağırlık olarak düşük RGO'lu flimlerde C-C ve C-O'yu karakterize eden piklerin yoğunlukları görülememektedir, ancak artan RGO miktarları (ağırlıkça % 3) ile pikler yükselmektedir. Daha fazla miktarda RGO içeren kompozitler, hem poliimid hem de RGO zirvelerinin varlığını göstermektedir. FTIR spektrumlarının analiz sonuçları 6FDA-ODA/RGO'nun başarılı bir şekilde hazırlandığını göstermektedir [44-54].



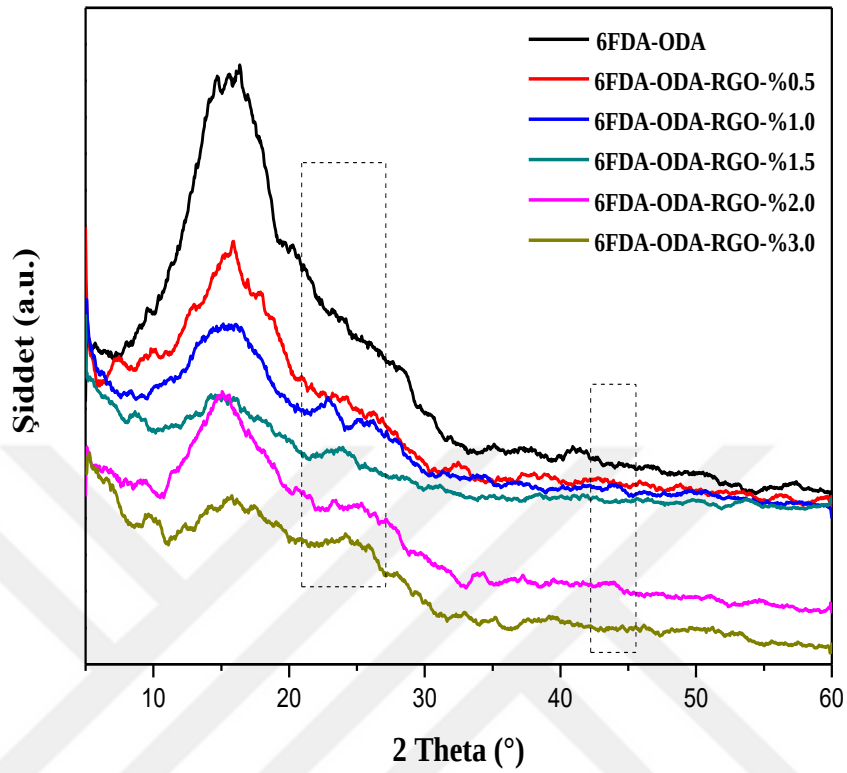
Şekil 4.9: 6FDA-ODA/RGO karışık matris membranların FTIR spektrumları, a) 6FDA-ODA, b) 6FDA-ODA/RGO-%0,5, c) 6FDA-ODA/RGO-%1,0, d) 6FDA-ODA/RGO-%1,5, e) 6FDA-ODA/RGO-%2,0, f) 6FDA-ODA/RGO-%3,0.

4.2.2. 6FDA-ODA/RGO Karışık Matris Membranların XRD Analiz Sonuçları

Sentezlenen saf 6FDA-ODA ve 6FDA-ODA/RGO karışık matris membranlarının X-ışını kırınım spektrumları Şekil 4.10'da verilmiştir. 6FDA-ODA polimerinin XRD spektrumunda polimerin yapısına bağlı olarak geniş bantlar yer almıştır, bu durum membranın amorf yapıda

olduğunu göstermektedir. XRD grafiğinde görüldüğü gibi polimerin amorf yapıya sahip olması nedeniyle 7° ile 34° arasındaki difraksiyon açısında (2θ) geniş bir pik vermektedir.

İndirgenmiş grafen oksit yapısının XRD analizinde ~ 24° ve ~ 42°'de indirgenmiş grafen oksit yapısını karakterize eden iki pik gözlenmiştir (Şekil 4.7). RGO katkılı 6FDA-ODA membranlarında bu pikler düşük şiddette dahi olsa görülmekte ve katkının artış miktarına bağlı olarak pik şiddetleri artmaktadır. Bunun nedeni indirgenmiş grafen oksit miktarının polimer içerisinde oldukça az miktarda olması ve beraberinde polimerin amorf piklerinin RGO piklerini sönümlemesinden kaynaklanmaktadır. Hazırlanan RGO'lu polimer membranların XRD spektrumları, literatürde bildirilmiş olan verilerle uyumlu olarak, ~ 24°'de ve ~ 42°'de geniş bir zirve göstermektedir [55]. Aynı zamanda 6FDA-ODA polimerinin yapısına katılan RGO miktarının artmasıyla, düzlemin kırınım pik noktası daha keskin ve daha dar bir şekilde kendini göstermiştir. Bu durum katkısız haldeki membranlara göre RGO içeren membranların kristalinitelerinde bir artışın olduğunu göstermektedir [56].



Şekil 4.10: 6FDA-ODA/RGO karışık matris membranların XRD eğrileri.

4.2.3. 6FDA-ODA/RGO Karışık Matris Membraların TGA Analiz Sonuçları

Ağırlıkça %0-1,0-1,5-2,0-3,0 oranlarında RGO partikülleri içeren 6FDA-ODA karışık matrisli membranların termogravimetrik analiz sonuçları Şekil 4.11'de verilmiştir. Tablo 4.2'de sentezlenen KMM'lerin %5 ağırlık kaybına uğradığı sıcaklıklar ve bakiye miktarları yer almaktadır. Analizlerde polimerik flimlerin, platin kröze içinde oda sıcaklığından 800 °C'ye kadar 10 °C/dak ısıtma hızı ile azot akımı altında ısıtılarak bozunma davranışları incelenmiştir.

Saf 6FDA-ODA polimer membraninin TG analizinde kütle kaybı 2 kademede meydana gelmiştir. Birinci kademede meydana gelen kütle kaybının membranın absorplamış olduğu su ve membran içerisinde hapsolan çözücüden kaynaklandığı düşünülmektedir. İkinci kademede 465 ºC`de başlayan ağırlık kaybı polimer omurgasının bozunmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum ayrıca ve polimerin ısıl kararlılığının yüksek olduğunu göstermektedir. Sentezlenen poliimid 511 °C'de % 5'lik bir kütle kaybına uğramıştır.

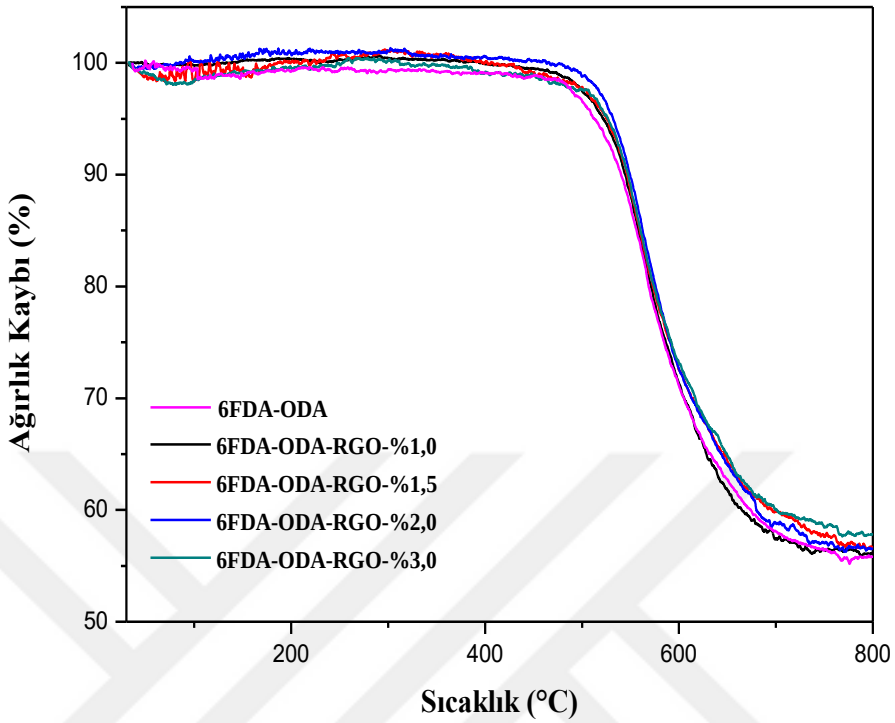
Şekil 4.3'de GO ve RGO numunelerine ait TGA grafiğinde gösterildiği gibi RGO yapısı, GO yapısına göre daha kararlı bir yapı sergilemektedir. Bunun nedeni olarak oksijen içeren grupların GO'nun indirgenmesi ile yapıdan uzaklaşması gösterilmiştir. Ayrıca RGO TGA'sında yer alan oldukça küçük miktardaki kütle kaybı amorf karbonun uzaklaştırılması ve fonksiyonel oksijen içeren kalıntı oksijenin bozunmasından dolayıdır.

RGO katkılı KMM'lerin TGA grafikleri incelendiğinde hem RGO yapısında oksijen gruplarının yer almaması hem de ağırlık olarak oldukça küçük miktarlarda katkılama yapıldığı için 800 °C'de bakiye miktarları saf polimerin değerine yakın çıkmıştır. Aynı zamanda RGO'nun hidrofobik karakteristiğinden dolayı KMM'lerde absorblanan nem polimerin varlığına bağlanabilir.

6FDA-ODA/RGO KMM'lerinin bozunması, genelde nem/suyun uzaklaştırılmasından ve ardından yaklaşık 400 °C'deki ana bozunma noktasının takip ettiği ilk bozunma ile iki aşamalı bir ayrışma göstermiştir. 6FDA-ODA/RGO karışık matris membranların TGA eğrileri 6FDA-ODA polimeri ile benzer bir bozulma prosedürünün gerçekleştiğini göstermektedir. RGO katkılı membranlarda meydana gelen ağırlık kayıpları ~ 460-760 °C'de arasında gerçekleşmekte ve kütle kayıpları RGO yapısında bulunan amorf karbonun uzaklaştırılması, fonksiyonel oksijen içeren kalıntı oksijenin bozunması ve 6FDA-ODA polimerik yapısının bozunmasına karşılık gelmektedir.

Bununla birlikte, ısıl olarak kararlı RGO'nun 6FDA-ODA yapısına dahil edilmesi üzerine, RGO'nun ısıl kararlılığının bir kısmı da hazırlanan kompozitlere aktarılmıştır, böylece 6FDA-ODA/RGO KMM'leri, saf 6FDA-ODA kıyasla geliştirilmiş stabilite göstermiştir. KMM'lerde de RGO, yüksek sıcaklıkta düşük ağırlık kaybıyla mükemmel bir ısıl kararlılık ortaya koymuştur. KMM'lerin TGA eğrileri de bu durumu göstermektedir. Grafen bazlı polimerik nanokompozitler hakkında yapılan çalışmalarda, grafenin polimerik matrislere dahil edilmesi ile, polimerlerin ısıl kararlılığını bir dereceye kadar arttırdığı ileri sürülmüştür [26, 57, 58, 59, 60, 61].

Her numune için bakiye miktarı, artan RGO içeriği ile artmaktadır. % 1,0 6FDA-ODA/RGO numunesi için bakiye % 56,05 iken % 2,0 ve 3,0 numuneleri için kalan bakiye sırasıyla % 56,71 ve % 57,76'dır. Bu durum ayrıca, RGO'nun polimer matrisine dahil edildiğini kanıtlamaktadır.



Şekil 4.11: 6FDA-ODA/RGO karışık matris membranların TGA eğrileri.

Tablo 4.2: 6FDA-ODA/RGO karışık matris membranlarda TGA ağırlık kaybı değerleri.

Membran	**% 10 ağırlık kaybı sıcaklık (°C)**	**Toplam ağırlık kaybı (%)**	**Kalan Bakiye Miktarı (800 °C)**
6FDA – ODA	538	43,84	6,07
% 1,0RGO/6FDA-ODA	544	44,72	4,43
%1,5RGO/6FDA-ODA	546	43,39	3,78
% 2,0RGO/6FDA-ODA	553	43,47	3,73
% 3,0RRGO/6FDA-ODA	549	42,32	3,86

4.2.4. 6FDA-ODA/RGO Karışık Matris Membranların DMA Sonuçları

Tez kapsamında sentezlenen farklı içerikli 6FDA-ODA/RGO karışık matrisli membranların Dinamik Mekanik Analizleri yapılmıştır. Dinamik mekanik analiz, malzemelerin viskoelastik özelliklerini karakterize edebilir ve ölçülen sıcaklık aralığında saklanan modül, kayıp modülü (polimer zincirlerinin hareketi ile ilişkili enerji dağılımı) ve faz farkı (tan delta) bilgisini belirleyebilir [59]. DMA ölçümleri, polimer membranların kimyasal ve fiziksel yapılarına karşı çok hassastır. Dinamik mekanik analizleri ile RGO katkılı karışık matris membranların elastik saklanan modül *(E′*), kayıp modül (*E″*) ve Tan δ değerlerinin sıcaklıkla değişimleri incelenmiştir.

Viskoelastisite tanımına dayanarak, elastik saklanan modülü (E′) ve kayıp modülü (E″) terimleri DMA eğrilerinde sırasıyla bir numunenin elastik ve viskoz davranışlarına karşılık gelir. Kompozit veya katı örneklerde, genellikle elastik saklanan modülünün, numunelerin termomekanik geçmişlerinin yanı sıra yapısal ve bileşimsel (compositional) değişikliklere karşı daha hassas bir parametre olduğu kabul edilir. Bu nedenle, bu çalışmada MMM'lerin mekanik özelliklerini ölçmek için örneklerin E′ eğrileri kullanılmıştır. Şekil 4.12 ve 4.13, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak farklı miktarlarda RGO içeren 6FDA-ODA ve MMM'lerin *E′* ve *E″* eğrilerini gösterir. Bu eğriler, nispeten geniş bir sıcaklık aralığında numunelerin viskoelastik parametrelerindeki geçiş sıcaklıklarını ve varyasyonu açıkça göstermektedir. Şekil 4.12'de görüldüğü gibi, tüm numuneler camsı bölgede 200 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda benzer E′ değerlerine (yaklaşık 2 GPa) sahiptir. *E′* eğrilerindeki geçiş bölgesi veya *E″* eğrilerindeki tepe noktası ile numunelerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) tanımlanabilir. Şekil 4.13'den tespit edilen numunelerin T_g değerleri ve ayrıca camsı ve kauçuksu bölgelerde (150 ve 310 °C sıcaklıklarda) numunelerin E′ değerleri Tablo 4.3'de listelenmiştir.

Dinamik mekanik ölçümlerinde saklanan modülün (E′) yüksek olması ve sıcaklığın artmasıyla polimerin camsı durumu yavaşça azalmaktadır. Sıcaklık arttıkça, serbest segmentler hareket etmeye başlar ve fazla enerji ısı olarak yayılır. Sıcaklık ~290 ºC`de saklanan modülün değeri keskin bir şekilde düşmektedir ve bu geçiş bölgesinde, mekanik mukavemet önemli ölçüde ve hızla azalmaktadır. ~290 °C'de izotermal kürleme işlemi sırasında malzeme sadece kısmen sertleştirilmiştir. Sonraki sıcaklıklarda ise örnek camsı bölgeye geçer. Böylece, camsı geçiş

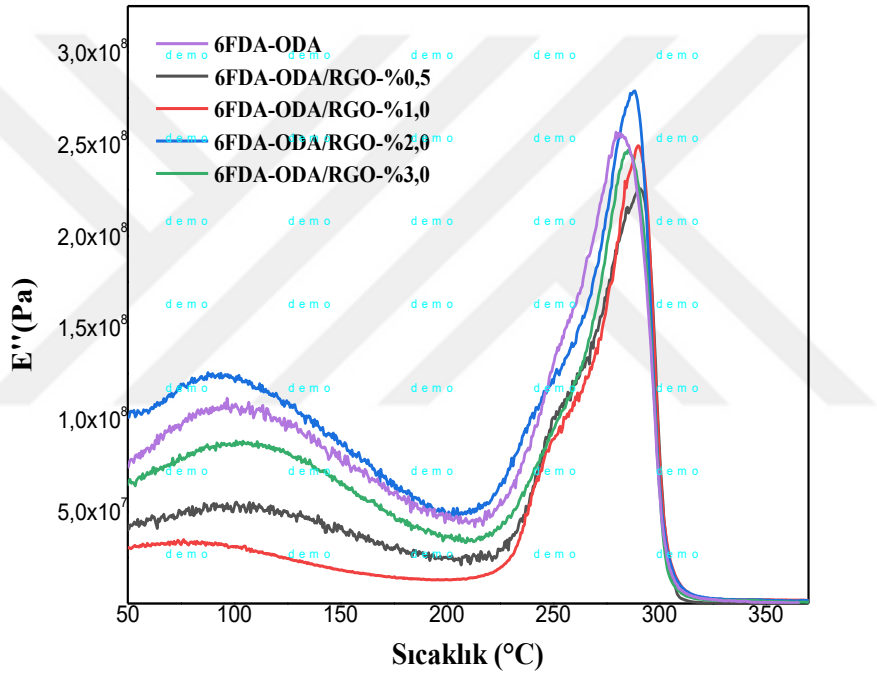
bölgesi (malzemenin T_g'si ile tanımlanır), belirli kürlenme derecesine göre yani sertleşme süresi ve sıcaklığı ile belirlenir. Sıcaklık yükseldiğinde ~300 °C sıcaklıkta numune kürlenmeye devam eder, çünkü örnek sadece ~290 °C'de kısmen kürlenmiştir. Termal enerji sertleşme sürecini yeniden başlatmak için geçişlerde bir kaymaya neden olan yeterli moleküler hareketlilik sağlar ve böylelikle saklanan modülün değeri artar. Sıcaklık daha da yükseldikçe, reaksiyon tam olarak kürlenmeye yaklaştığında reaksiyon sonunda durur.

6FDA-ODA polimerinin T_g'si yaklaşık 281 °C'dir. RGO ilavesi, 6FDA-ODA polimerinin T_g'sinde 3-10 °C'lik bir artış sağlamıştır. Dinamik mekanik ölçümleri ayrıca indirgenmiş grafen oksit ilavesinin, 6FDA-ODA polimerinin elastik özelliklerini, camsı geçişinin altında önemli ölçüde arttırmadığını, çünkü polimer matrisinin bu bölgede segmental mobilite göstermediğini vurgulamaktadır. Amorf polimerlerin dinamik mekanik özelliklerinin, camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda karşılaştırılması gerekmektedir. Bu çalışmada indirgenmiş grafen oksit partiküllerinin MMM'lerin kauçuğumsu bölgedeki elastik özelliklerini arttırdığı bulunmuştur. Tablo 4.3'de verilen E′ değerlerine bakıldığında, ağırlıkça %2 ve %3 RGO katkılı KMM'lerin E′ değerlerindeki ciddi artış görülmektedir. RGO ilavesinin, T_g'nin üzerindeki MMM'lerin E′ değerini üssel olarak arttırdığı açıkça görülmektedir. Bu durum indirgenmiş grafen oksit partiküllerinin, 6FDA-ODA zincirleri üzerindeki kısıtlayıcı etkisinden, polimere bağlanma yoğunluğunun artmasından kaynaklanabilir. Ayrıca polimer matrisi ve moleküler elek dolgusu arasındaki güçlü ara yüzey etkileşimi ve kompozitlerin geliştirilmiş dispersiyonundan dolayı da olduğu düşünülmektedir. Bu durum daha önce literatürde bildirilen sonuçlarla da benzerlik göstermektedir. RGO`nun polimer membranlarda miktarı arttıkça ve iyi dağıldığı zaman RGO zincirleri etrafında interfaz bölgesi oluşturur. Sonuçta daha iyi dağılım RGO levhaların polimer membran ile temas eden yüzey alanı önemli T_g artışı ile sonuçlanır .

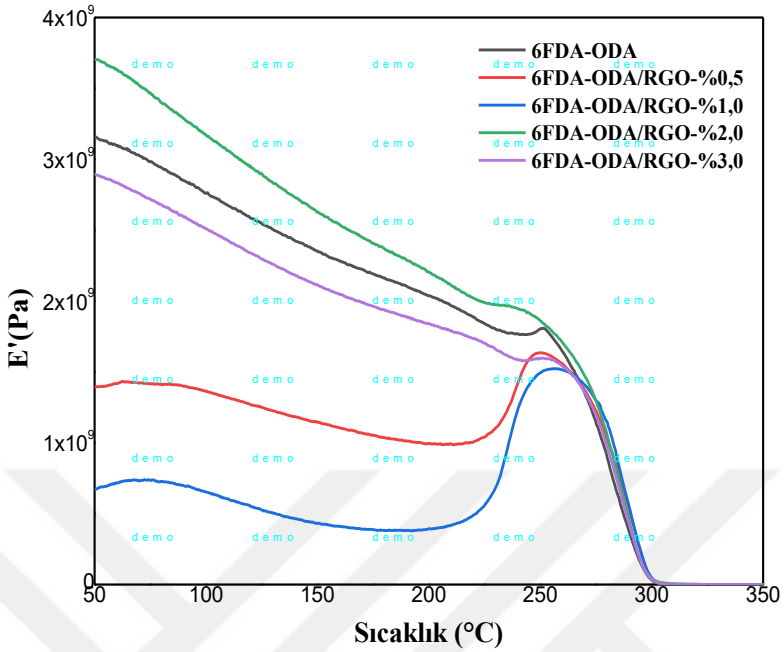
Ayrıca, RGO'nun 6FDA-ODA matrisine ilavesiyle membran rijitliğinin arttığı da gözlenmiştir [62, 63, 64]. Bu durum membran esnekliğini azaltır ve membranları daha kırılgan hale getirir. RGO'nun polimer membranına ilavesi ile kompozitlerin hem gerilme, hem de yırtılma özellikleri etkisiyle plastikleşmeyi önleyen grafen tabakalarının dökülmesinin polimer membranında baskının eşit şekilde aktarılmasını sağlar. RGO`nun 6FDA-ODA polimerine ilavesi ile gerilme dayanımı ve % 100`lik modül artar.

DMA verileri, sönümleme faktörünün (Tanδ) yoğunluğunu karşılaştırarak, bir polimer matris için dolgu parçacıklarının sertleştirici etkisinin yanı sıra örnek sertliğini de tahmin etmek için

kullanılabilir. Tanδ matematiksel olarak, belirli bir sıcaklıkta numune deformasyon döngüsü başına harcanan enerjinin depolanan enerjiye oranını gösteren E"/E' bir ifade olarak tanımlanır. Şekil 4.14'de farklı oranlarda 6FDA-ODA/RGO karışık matris membranların Tan δ değerleri sıcaklıkla değişimi verilmiştir. RGO partiküllerinin polimer yapısına ilavesi ile Tanδ zirvesinin yoğunluğunun azaldığı görülmüştür. Bu azalma, membran sertliğinde artışa karşılık gelmektedir. Tablo 4.3`de T_g ve iki farklı sıcaklıkta 6FDA-ODA ve KMM'lerin E′ değerleri gösterilmiştir.



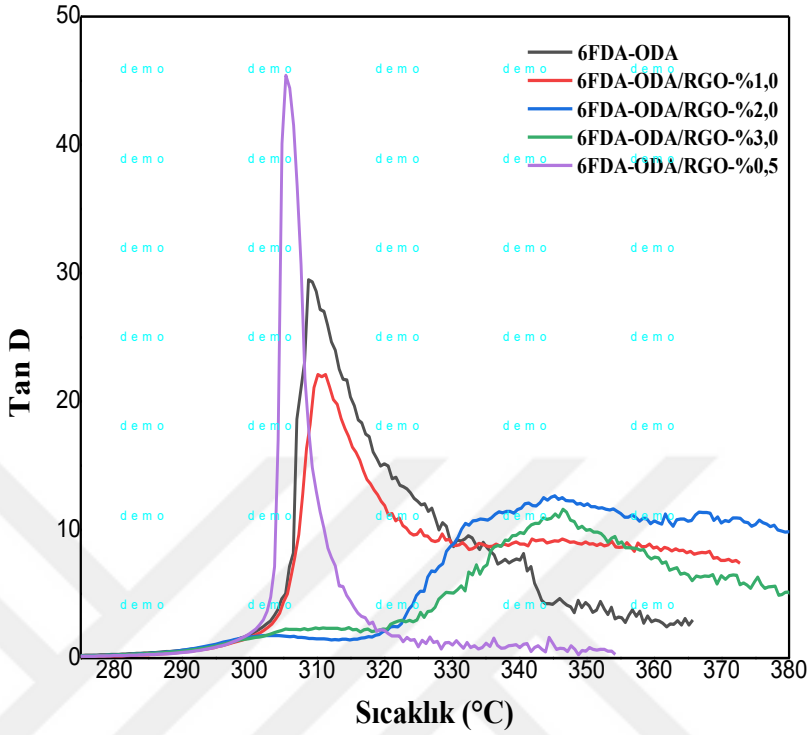
Şekil 4.12: 6FDA-ODA/RGO KMM'lerin E``-sıcaklık grafikleri.



Şekil 4.13: 6FDA-ODA/RGO KMM'lerin E`-sıcaklık grafikleri.

Tablo 4.3: T_g ve iki farklı sıcaklıkta 6FDA-ODA ve KMM'lerin E′ değerleri.

Numune	T_g **(°C)**	**E′@150 °C (MPa)**	**E′@310 °C (MPa)**
6FDA-ODA	281,64	2332	0,35
6FDA-ODA/RGO-%0,5	291,27	1140	0,01
6FDA-ODA/ RGO-%1,0	289,79	429	0,88
6FDA-ODA/ RGO-%2,0	287,77	2606	7,49
6FDA-ODA/ RGO-%3,0	284,71	2100	3,22



Şekil 4.14: Farklı içerikli RGO/6FDA-ODA karışık matris membranlarının Tan δ -sıcaklık grafikleri.

4.2.5 6FDA-ODA/RGO Karışık Matris Membranların Gaz Geçirgenlik Sonuçları

Poliimidlerin sentezi için uygun monomerlerin dikkatli seçilmesi ile elde edilen yapı amaçlanan ayrışmaya göre optimize edilebilir. 6FDA'dan sentezlenen poliimidler içerdikleri flor gruplarından dolayı yüksek geçirgenlik değerleri göstermektedir. Ayrıca 6FDA monomeri ile yüksek seçicilik verebilecek polimer membranlar sentezlenmektedir. 6FDA monomerinde bulunan flor grupları, -C(CF_3)$_2$- grubu, zincir içi etkileşimi azaltıp serbest hacim artırmakla, komşu fenil halkalarının bükülme hareketini engellemektedir. Sonuç olarak yüksek serbest hacimlere sahip poliimidler sentezlenmektedir.

Ağırlıkça %1,0'lik RGO katkısı ile hazırlanan karışık matrisli membranların ve katkısız 6FDA-ODA membranına ait gaz geçirgenlik değerleri ile O_2/N_2, CO_2/CH_4, H_2/CO_2 ve H_2/CH_4 ideal seçicilik değerleri Tablo 4.4'te gösterilmiştir. Gaz geçirgenlik ölçümlerinde % 99,8 saflıkta H_2, O_2, N_2, CH_4, CO_2 gazları kullanılarak, 35 °C sıcaklık ve 4 bar basınç altında ölçümler gerçekleştirilmiştir. Gazların kinetik çapları (H_2 (2,89 Å) < CO_2 (3,3 Å) < O_2 (3,46 Å) < N_2 (3,64

Å) < CH_4 (3,8 Å)) difüzyon hızları ile ters orantılıdır ve Tablo 4.4'deki değerlere bakıldığında gazların geçirgenliğinin arttığı görülmektedir. 6FDA-ODA gibi camsı polimerlerden gazların membrandan taşınması çözelti-difüzyon modeli ile gerçekleşir ve camsı polimerlerdeki gazların geçirgenlikleri azalan kinetik çapla artar. Kinetik çaplardaki fark, farklı difüzyon oranlı membranlar üretmek için kullanılabilir. Dolayısıyla, gaz geçirgenliği sonuçları gaz moleküllerinin büyüklüğü ile korelasyon içindedir.

İndirgenmiş grafen oksit partiküllerinin polimer matrisine dahil edilmesi, membranların gaz geçirgenlik özelliklerini artışla geliştirmiştir. Analiz sonuçlarına göre, saf 6FDA-ODA polimerine ilave olunan %1 RGO partiküllerinin H_2 gazındaki geçirgenliği 20,15 Barrerden 52,06 yükselerek % 158 arttığı, O_2 gazındaki geçirgenliği 3,88 Barrerden 5,68 Barrere yükselerek % 46 arttığı, N_2 gazındaki geçirgenliği 0,78 Barrerden 1,04 Barrere yükselerek % 43 arttığı, CH_4 gazındaki geçirgenliği 0,58 Barrerden 0,81 Barrere yükselerek %39 ve CO_2 gazındaki geçirgenliği 18,60 Barrerden 24,58 Barrere yükselerek %32 arttığı gözlemlenmiştir. Tablo 4.5'de gazların ideal seçicilikleri verilmiştir. O_2/N_2 ideal seçiciliğinde ise 4,97'den 5,12`ye yükselerek % 3 arttığı, CO_2/CH_4 ideal seçiciliğinde 28,79'dan 30,34'e yükselerek %5 arttığı, H_2/CO_2 ideal seçiciliğinde 1,08'den 2,11'e yükselerek % 95 ve H_2/CH_4 ideal seçiciliği 34,74'den 64,27'ye yükselerek %85 arttığı gözlemlenmiştir. 3,16 Å mikro gözenekliliğe sahip RGO kristallerinin, gaz moleküllerinin kolayca geçebileceği polimer matrisi içinde yollar üretmesi nedeniyle geçirgenlikteki artış beklenen bir sonuçtur. Böylece, 3,16 Å giriş açıklığına sahip gözenekli adsorban, boyut dışlama prensibine dayanarak CH_4'ü gaz moleküllerinin geri kalanından "filtreleyebilir". Katkılı membranların geçirgenliğinin artmasının bir başka nedeni, RGO partiküllerinin 6FDA-ODA polimer zincirleri arasındaki mesafeyi arttırması ve daha serbest bir hacim yaratmasıdır. Ordonez ve diğ. inorganik madde ilavesinin camsı polimerlerde zincir yapısını bozarak serbest hacim artışına neden olduğunu ve membranlarda gaz geçirgenliğini arttırdığını bildirmiştir [65]. Tanaka ve diğ. sentezlediği PEBAX-RGO karışık matris membranlarında gaz geçirgenliği ve ideal seçiciliğin arttığını belirtmişlerdir. Artışın nedeni olarak RGO maddesinin polimer membranda boş hacim oluşturmasını göstermişlerdir [66]. Bununla birlikte, gözenek boyutu gaz seçici adsorpsiyon için tek kriter değildir: dipol etkileşimi, kuadrupol momenti, hidrofobiklik ve yapı kusurları gibi dikkate alınması gereken başka faktörler de vardır. Yapılan ölçümler sonucunda indirgenmiş grafen oksit yapısının gaz adsorpsiyonu üzerindeki rolünün önemli olduğu görülmüştür. Beklendiği gibi, gaz molekülleri sadece RGO'nun yüzeyinde değil, aynı zamanda mikro gözeneklere de adsorbe edilir.

İndirgenmiş grafen oksit ve modifiye edilmiş RGO partikülleri, CO_2 gazını güçlü bir şekilde absorbe eder RGO içerisindeki gruplar CO_2 adsorpsiyonu için tercihli bir bölge sağlar ve dolayısıyla CO_2 moleküllerinin geçirgenliğindeki artış diğer gazlara oranla daha az olmuştur. Öte yandan, RGO partiküllerinin polimer matrisine dahil edilmesiyle geçirgenlik ve seçicilikteki iyileşme, RGO partiküllerinin 6FDA-ODA polimerleri ile iyi bir uyum içinde bulunduğunu göstermektedir. Bu artış ayrıca RGO kristalleri ile polimer matrisi arasındaki ara yüz temasının iyi olduğunu göstermektedir [67,68].

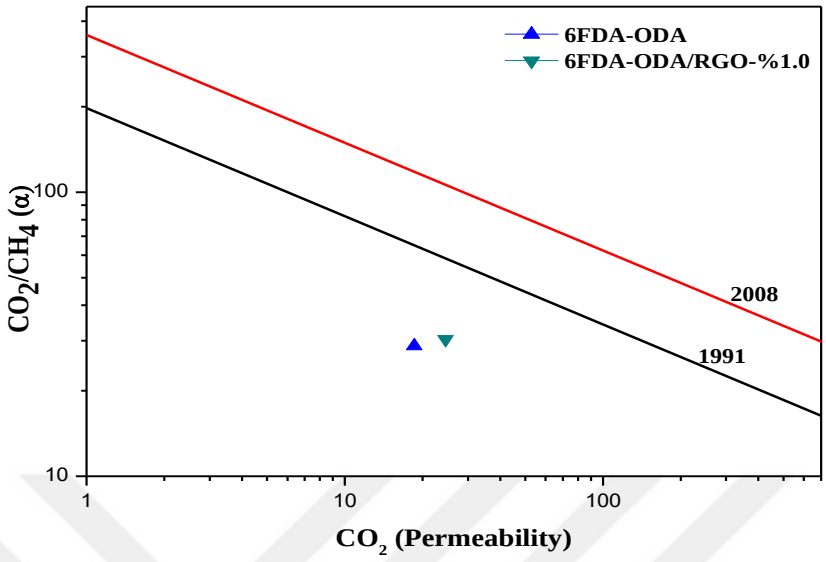
Tablo 4.4: 6FDA-ODA/RGO KMM'nin gaz geçirgenlik analiz sonuçları.

Membran	**H_2**	**O_2**	**N_2**	**CH_4**	**CO_2**
6FDA-ODA	20.15 ± 0.92	3.88 ± 0.42	0.78 ± 0.16	0.58 ± 0.06	18.60 ± 0.91
6FDA-ODA/RGO-%1,0	52,06 ± 0.96	5,68 ± 0.65	1,11 ± 0.76	0,81 ± 0.12	24,58 ± 0.80

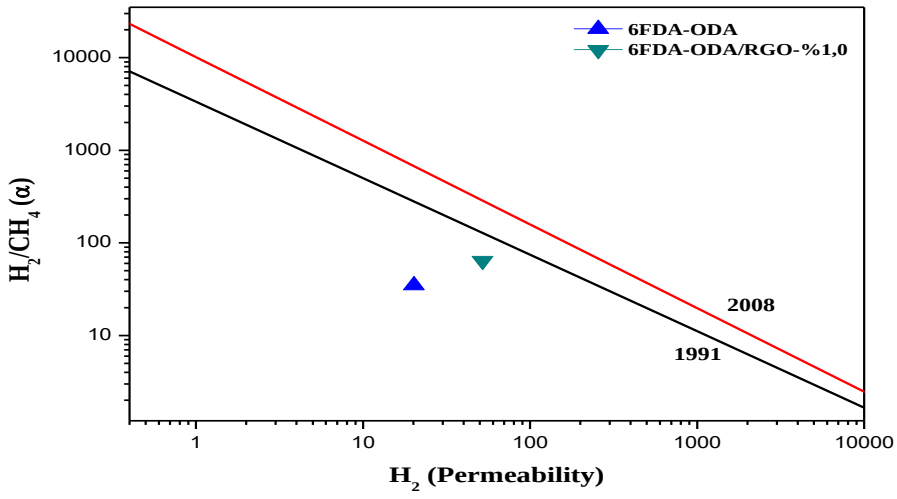
Tablo 4.5: 6FDA-ODA/RGO KMM'nin seçicilik değerleri.

Membran	**$\alpha_{O2/N2}$**	**$\alpha_{CO2/CH4}$**	**$\alpha_{H2/CO2}$**	**$\alpha_{H2/CH4}$**
6FDA-ODA	4,97	28.79	1,08	34,74
6FDA-ODA/RGO-%1,0	5,12	30,34	2,11	64,27

Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da CO_2 / CH_4, H_2 / CH_4 gaz çiftleri için ayırma verimliliği, Robeson'un üst sınır değerleri ile karşılaştırılması verilmiştir. Görüldüğü gibi, 6FDA-ODA/RGO karışık matris membranları 2008 Robeson üst sınırının altında kalmıştır. Ancak, membranın gaz ayırma performansı artan RGO yüklemesi ile artmaktadır. MMM, saf 6FDA-ODA membran ile karşılaştırıldığında hem CO_2 geçirgenliği hem de CO_2 / CH_4, H_2 / CH_4 seçiciliklerinde iyileşmeler göstermiştir.



Şekil 4.15: 6FDA-ODA/RGO KMM'lerin CO_2/CH_4 gaz çifti için Robeson grafiğindeki konumları.



Şekil 4.16: 6FDA-ODA/RGO KMM'lerin H_2/CH_4 gaz çifti için Robeson grafiğindeki konumları.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez çalışmasında 6FDA-ODA/RGO karışık matrisli polimer membranların yapısal ve termal özellikleri ile H_2, O_2, N_2, CH_4 ve CO_2 tekli gazlarının ayırma işlemleri yapılmıştır.

- GO ve RGO'nun XRD analizleri ile GO`ya ait keskin pik 2θ: 9,93`de gözlenmiştir. Bu da GO yapısının oluştuğunu göstermektedir. Sentezlenen RGO'ya ait keskin pik 2θ: 42,74 ve diğer pik 2θ: 21,11'de yer alan piktir. Bu pikler RGO'nun yapısını karakterize eden pikleridir. Sentezlenen numuneler literatürde yer alan çalışmalar ile karşılaştırıldığı zaman GO ve RGO kristallerinin oluştuğu görülmektedir [47, 48, 50].
- Sentezlenen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin FTIR analizleri ile yapının doğruluğunu ispat eden pikler gösterilmiştir. Kimyasal indirgemeden sonra oksijen içeren fonksiyonel grupların hidroksil ve epoksi grupları olduğunu 1555 cm^{-1}'deki pik ile karakterize edilmektedir. Bu pikler literatürdeki grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit pikleri ile karşılaştırıldığında uyum göstermektedir ve bu sonuçlar yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır [44, 45]
- Polimer membranlar, grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit ve farklı oranlarda indirgenmiş grafen oksit içeren karışık matris polimer membranlar laboratuvar şartları altında hazırlanmıştır. Dolgu oranları % 0-0,5-1,0-1,5-2,0-3,0 olan indirgenmiş grafen oksit içeren karışık matris polimer membranlar sentezlenmiştir.
- Sentezlenen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit partiküllerinin termogravimetrik analizleri incelendiğinde indirgenmiş grafen oksitin yüksek sıcaklıklara dayanıklı olduğu kanıtlanmıştır. Sıcaklığa bağlı kütle değişimleri sonucunda grafen oksitin kalan bakiyesinin tamamı fonksiyonel gruplar kabul edilip, ısıl dayanım sıcaklıkları ~200 °C olarak bulunmuştur. Grafen oksit ile kıyaslandığı zaman indirgenmiş grafen oksit partiküllerinin ısıl dayanımı sıcaklığı daha yüksek bir değer göstermiştir (~600 °C). İndirgenme sırasında grafen tabakaları arasında Van der Waals kuvvetlerinin çekim gücü arttığından RGO ısıl olarak daha kararlı hale gelmiştir. TGA analizleri sonucunda grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin kütle kayıpları % 81 ve % 99,36 bulunmuştur.
- GO ve RGO partiküllerinin DLS analizleri sonucu partiküllerin ortalama boyutları ~250 ve ~450 nm olarak bulunmuştur.
- RGO partiküllerinin yüzey alanı ve gözenek çapı değerleri (gözenek çapı 3,160 nm ve BET yüzey alanı 18,048 m^2/g) hesaplanmıştır.

- Karışık matris membranların XRD sonuçları incelendiğinde polimerin yapısına bağlı olarak geniş bantlar yer almıştır, bu durum membranın amorf yapıda olduğunu göstermektedir. Polimerin amorf yapıya sahip olması nedeniyle 2θ: 7°, 34° arasındaki difraksiyon açısında geniş bir pik vermektedir. RGO katkılı 6FDA-ODA karışık matris membranlarında 2θ: ~24°, 42°'de RGO yapısını karakterize eden pikler düşük şiddette dahi olsa görülmektedir.
- Sentezlenen 6FDA-ODA/RGO karışık polimer membranların TGA eğrileri ile indirgenmiş grafen oksit katkılı membranlarda meydana gelen ağırlık kayıpları ~ 460-760 °C sıcaklık arasında gerçekleştiği görülmekte ve kütle kayıpları indirgenmiş grafen oksit yapısında bulunan amorf karbonun uzaklaştırılması, fonksiyonel oksijen içeren kalıntı oksijenin bozunması ve 6FDA-ODA polimerik yapısının bozunmasına karşılık gelmektedir.
- 6FDA-ODA polimerine katılan ağırlıkça %0-0,5-1,0-1,5-2,0-3,0 katkılı indirgenmiş grafen oksit karışık matrisli membranların dinamik mekanik analizi sonuçları ile T_g, elastik saklanan modülü (E′) ve kayıp modülü (E″) değerleri incelenmiştir. Karışık matris membranların T_g'si saf polimer membranın T_g'sinden 3-10 °C'lik artış sağlamıştır. Dinamik mekanik analiz ölçümlerinde indirgenmiş grafen oksit ilavesinin, 6FDA-ODA polimerinin elastik özelliklerini, camsı geçişinin altında önemli ölçüde arttırmadığı gözlenmiştir. Çünkü bu durum polimer matrisinin bu bölgede segmental mobilite göstermediğini vurgulamaktadır. İndirgenmiş grafen oksit ilavesinin, T_g'nin üzerindeki karışık matris membranların E′ değerini üssel olarak arttırdığı görülmektedir. Bu durum indirgenmiş grafen oksit partiküllerinin, 6FDA-ODA polimer zincirleri üzerindeki kısıtlayıcı etkisinden, polimere bağlanma yoğunluğunun artmasından kaynaklanabilir.
- Ağırlıkça %1,0'lik RGO katkısı ile hazırlanan karışık matrisli membranların ve katkısız 6FDA-ODA membranına ait saf gaz geçirgenlik değerleri ile O_2/N_2, CO_2/CH_4, H_2/CO_2, ve H_2/CH_4 ideal seçicilik değerleri 35 °C sıcaklık ve 4 bar basıncında gerçekleştirilmiştir. 6FDA-ODA polimerine RGO ilave edildiğinde test edilen tüm gazların geçirgenlik ve seçicilik değerleri artmıştır. İndirgenmiş grafen oksit kristallerinin, gaz moleküllerinin kolayca geçebileceği polimer matrisi içinde yollar üretmesi nedeniyle geçirgenlikteki artış beklenen bir sonuçtur. Ayrıca CO_2 molekülündeki bireysel C-O bağlarının polaritesi RGO'daki polar gruplarla etkileşime

izin vermektedir. İndirgenmiş grafen oksit içerisindeki gruplar, CO_2 gazı adsorpsiyonu için tercih edilen bir alan sağlar ve sonuç olarak CO_2 moleküllerinin geçirgenliğindeki artış diğer gazlara oranla daha az olmuştur.

- Sonuç olarak tez kapsamında ilk olarak grafen oksit sentezlenmiş. Sentezlenen grafen oksitten kimyasal indirgenme metodu ile RGO formu elde edilmiştir. Daha sonra 6FDA ve ODA monomerlerinden polimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Oluşturulan 6FDA-ODA polimerinde farklı oranlarda RGO ilave edilmiş. Bu işlemin gazların geçirgenlik/seçicilik kombinasyonlarında gelişme göstererek gaz uygulamalarında kullanılabileceği görülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Cao X and Bian J 2019 Supersonic separation technology for natural gas processing: A review *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* 138–51

[2] Pullumbi P, Brandani F and Brandani S 2019 Gas separation by adsorption: technological drivers and opportunities for improvement *Curr. Opin. Chem. Eng.*

[3] Jamil N, Othman N H, Alias N H, Shahruddin M Z, Roslan R A, Lau W J and Ismail A F 2019 Mixed matrix membranes incorporated with reduced graphene oxide (RGO) and zeolitic imidazole framework-8 (ZIF-8) nanofillers for gas separation *J. Solid State Chem.*

[4] Pan Z, Song C, Li L, Wang H, Pan Y, Wang C, Li J, Wang T and Feng X 2019 Membrane technology coupled with electrochemical advanced oxidation processes for organic wastewater treatment: Recent advances and future prospects *Chem. Eng. J.* **376** 120909

[5] Suzuki T, Miki M and Yamada Y 2012 Gas transport properties of hyperbranched polyimide/hydroxy polyimide blend membranes *Eur. Polym. J.* **48** 1504–12

[6] Rufford T E, Smart S, Watson G C Y, Graham B F, Boxall J, Diniz da Costa J C and May E F 2012 The removal of CO 2 and N 2 from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies *J. Pet. Sci. Eng.* **94**–**95** 123–54

[7] Karğılı, M., 2015, Polymer blend based mixed matrix gas separation membranes, Thesis (Master), Middle East Technical University

[8] Lau C H, Li P, Li F, Chung T S and Paul D R 2013 Reverse-selective polymeric membranes for gas separations *Prog. Polym. Sci.* 38 740–66

[9] Kehtik, A., 2010, Gas puhification using polymeh/zeolite composite membranes, Thesis (Master), İstanbul Technical University

[10] Dalgakıran, D., 2011, Polimerik nanokompozit membranların hazırlanması ve CO2/CH4 ayırma performanslarının incelenmesi, Tez (Yüksek lisans), YTÜ

[11] Atalay-Oral, Ç., Erdem-Şenatalar, A., Tantekin-Ersolmaz, B., 2006, Zeolit katkılı polimerik gaz ayırma membranları, İTÜ, 5 (1), 91-102

[12] Demir, F., 2019, Doğalgaz nedir? Doğalgazın tarihi ve oluşumu, https://www.tesisat.org/dogal-gaz-nedir-dogal-gazin-tarihi-ve-olusumu.html [Ziyaret tarihi: 10 temmuz 2019]

[13] Hasegawa H, Nishida K, Oguro S, Fujimura Y, Yajima K, Niino M, Isomura M and Tomita T 2017 Gas Separation Process for CO2Removal from Natural Gas with DDR-type Zeolite Membrane Energy Procedia 114 32–6

[14] Qiu B, Wang Y, Fan S, Liu J, Jian S, Qin Y, Xiao Z, Tang X and Wang W 2019 Ethanol mass transfer during pervaporation with PDMS membrane based on solution-diffusion model considering concentration polarization *Sep. Purif. Technol.* **220** 276–82

[15] Aslan, M., 2016, Membran Teknolojileri, Türkiye Çevre Koruma Vakfı, Ankara

[16] Bader, N M., 2016, Molecular level understanding nanoclay dispersion in polysulfone, polyimide and their blend composites, Thesis (Master), Qatar University

[17] Xie K, Fu Q, Qiao G G and Webley P A 2019 Recent progress on fabrication methods of polymeric thin membran gas separation membranes for CO2 capture *J. Memb. Sci.* **572** 38–60

[18] Rezakazemi M, Sadrzadeh M and Matsuura T 2018 Thermally stable polymers for advanced high-performance gas separation membranes *Prog. Energy Combust. Sci.* **66** 1–41

[19] Sanders D F, Smith Z P, Guo R, Robeson L M, McGrath J E, Paul D R and Freeman B D 2013 Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review *Polymer (Guildf).* **54** 4729–61

[20] Swaidan R, Ghanem B, Litwiller E and Pinnau I 2015 Effects of hydroxyl-functionalization and sub-Tg thermal annealing on high pressure pure- and mixed-gas CO2/CH4 separation by polyimide membranes based on 6FDA and triptycene-containing dianhydrides *J. Memb. Sci.* **475** 571–81

[21] Ahmad M Z, Pelletier H, Martin-Gil V, Castro-Muñoz R and Fila V 2018 Chemical crosslinking of 6FDA-ODA and 6FDA-ODA:DABA for improved CO2/CH4 separation *Membranes (Basel).* **8** 1–16

[22] Park C Y, Kim E H, Kim J H, Lee Y M and Kim J H 2018 Novel semi-alicyclic polyimide membranes: Synthesis, characterization, and gas separation properties *Polymer (Guildf).* **151** 325–33

[23] Seo H, Chae B, Im J H, Jung Y M and Lee S W 2014 Imidization induced structural changes of 6FDA-ODA poly(amic acid) by two-dimensional (2D) infrared correlation spectroscopy *J. Mol. Struct.* **1069** 196–9

[24] Sanaeepur H, Ebadi Amooghin A, Bandehali S, Moghadassi A, Matsuura T and Van der Bruggen B 2019 Polyimides in membrane gas separation: Monomer's molecular design and structural engineering *Prog. Polym. Sci.* **91** 80–125

[25] Favvas E P, Katsaros F K, Papageorgiou S K, Sapalidis A A and Mitropoulos A C 2017 A review of the latest development of polyimide based membranes for CO2 separations *React. Funct. Polym.* **120** 104–30

[26] Xiao S, Huang R Y M and Feng X 2007 Synthetic 6FDA-ODA copolyimide membranes for gas separation and pervaporation: Functional groups and separation properties *Polymer (Guildf).* **48** 5355–68

[27] Zhang Q H, Dong J, Wu D Z, 2018 Chapter 2 – Advanced Polyimide Fibers *Advanced Polymide Materials*. 67-92

[28] Pozzetto S, Capone M, Cherubini N, Cozzella M L, Dodaro A and Guidi G 2019 Proposal of a prototype plant based on the exfoliation process for the treatment of irradiated graphite *Nucl. Eng. Technol.* 0–4

[29] Bespala E V, Antonenko M V, Chubreev D O, Leonov A V, Novoselov I Y, Pavlenko A P and Kotov V N 2019 Electrochemical treatment of irradiated nuclear graphite *J. Nucl. Mater.* **526** 151759

[30] Mogera U and Kulkarni G U 2020 A new twist in graphene research: Twisted graphene *Carbon N. Y.* **156** 470–87

[31] Muthusankar E and Ragupathy D 2019 Graphene/Poly(aniline-co-diphenylamine) nanohybrid for ultrasensitive electrochemical glucose sensor *Nano-Structures & Nano-Objects* **20** 100390

[32] Zhao G, Feng C, Cheng H, Li Y and Wang Z-S 2019 In situ thermal conversion of graphene oxide membrans to reduced graphene oxide membrans for efficient dye-sensitized solar cells *Mater. Res. Bull.* **120** 110609

[33] Liu M L, Wang J, Guo J L, Lu T D, Cao X L and Sun S P 2019 Graphene oxide/cross-linked polyimide (GO/CLPI) composite membranes for organic solvent nanofiltration *Chem. Eng. Res. Des.* **146** 182–9

[34] Smith A T, LaChance A M, Zeng S, Liu B and Sun L 2019 Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites *Nano Mater. Sci.* **1** 31–47

[35] Grafen oksit e indirgenmiş grafen oksit, https://www.hazerfen.com.tr/reduced-graphene-oxide-indirgenmis-grafen-oksit, [Ziyaret tarihi: 12 temmuz 2019]

[36] Xia A, Pu X, Tao Y, Liu H and Wang Y 2019 Graphene oxide spontaneous reduction and self-assembly on the zinc metal surface enabling a dendrite-free anode for long-life zinc rechargeable aqueous batteries *Appl. Surf. Sci.* **481** 852–9

[37] Tian J, Wu S, Yin X and Wu W 2019 Novel preparation of hydrophilic graphene/graphene oxide nanosheets for supercapacitor electrode *Appl. Surf. Sci.* **496** 143696

[38] Dong G, Hou J, Wang J, Zhang Y, Chen V and Liu J 2016 Enhanced CO2/N2 separation by porous reduced graphene oxide/Pebax mixed matrix membranes *J. Memb. Sci.* **520** 860–8

[39] Priyadarsini S, Mohanty S, Mukherjee S, Basu S and Mishra M 2018 Graphene and graphene oxide as nanomaterials for medicine and biology application *J. Nanostructure Chem.* **8** 123–37

[40] Zhang S, Liu G, Qiao W, Wang J and Ling L 2020 Oxygen vacancies enhance the

lithium ion intercalation pseudocapacitive properties of orthorhombic niobium pentoxide *J. Colloid Interface Sci.* **562** 193–203

[41] Lyu J, Wen X, Kumar U, You Y, Chen V and Joshi R K 2018 Separation and purification using GO and r-GO membranes *RSC Adv.* **8** 23130–51

[42] Liu H, Liu X, Zhao F, Liu Y, Liu L, Wang L, Geng C and Huang P 2020 Preparation of a hydrophilic and antibacterial dual function ultrafiltration membrane with quaternized graphene oxide as a modifier *J. Colloid Interface Sci.* **562** 182–92

[43] Lu Y, Hao J, Xiao G, Chen L, Wang T and Hu Z 2017 Preparation and properties of in situ amino-functionalized graphene oxide/polyimide composite membrans *Appl. Surf. Sci.* **422** 710–9

[44] Moyseowicz A and Gryglewicz G 2019 Hydrothermal-assisted synthesis of a porous polyaniline/reduced graphene oxide composite as a high-performance electrode material for supercapacitors *Compos. Part B Eng.* **159** 4–12

[45] Albañil-Sanchez L, Romo-Uribe A, Flores A and Cruz-Silva R 2012 Electrospun Nylon-Graphene Nanocomposites Synthesis and Microstructure *MRS Proc.* **1453**

[46] Gong Y, Li D, Fu Q and Pan C 2015 Influence of graphene microstructures on electrochemical performance for supercapacitors *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **25** 379–85

[47] Aradhana R, Mohanty S and Nayak S K 2018 Comparison of mechanical, electrical and thermal properties in graphene oxide and reduced graphene oxide filled epoxy nanocomposite adhesives *Polymer (Guildf).* **141** 109–23

[48] Emiru T F and Ayele D W 2017 Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production *Egypt. J. Basic Appl. Sci.* **4** 74–9

[49] Al-Gaashani R, Najjar A, Zakaria Y, Mansour S and Atieh M A 2019 XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods *Ceram. Int.* **45** 14439–48

[50] Stobinski L, Lesiak B, Malolepszy A, Mazurkiewicz M, Mierzwa B, Zemek J, Jiricek P and Bieloshapka I 2014 Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **195** 145–54

[51] I. M J, Vanitha M, Camellia P and Balasubramanian N 2018 Augmentation of graphite purity from mineral resources and enhancing % graphitization using microwave irradiation: XRD and Raman studies *Diam. Relat. Mater.* **88** 129–36

[52] Abdali H and Ajji A 2017 Preparation of electrospun nanocomposite nanofibers of polyaniline/poly(methyl methacrylate) with amino-functionalized graphene *Polymers (Basel).* **9** 453

[53] Kimiagar S, Rashidi N and Ghadim E E 2015 Investigation of the effects of temperature

and time on reduction of graphene oxide by microwave hydrothermal reactor *Bull. Mater. Sci.* **38** 1699–704

[54] Qiao X, Liao S, You C and Chen R 2015 Phosphorus and nitrogen dual doped and simultaneously reduced graphene oxide with high surface area as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction *Catalysts* **5** 981–91

[55] Shojaee M, Nasresfahani S, Dordane M K and Sheikhi M H 2018 Sensors and Actuators A : Physical Fully integrated wearable humidity sensor based on hydrothermally synthesized partially reduced graphene oxide *Sensors Actuators A. Phys.* **279** 448–56

[56] Niu Y, Fang Q, Zhang X, Zhao J and Li Y 2018 Structural evolution , induced effects and graphitization mechanism of reduced graphene oxide sheets / polyimide composites *Compos. Part B* **134** 127–32

[57] Shen L, Zhang L, Wang K, Miao L, Lan Q, Jiang K, Lu H, Li M, Li Y, Shen B and Zheng W 2018 Analysis of oxidation degree of graphite oxide and chemical structure of corresponding reduced graphite oxide by selecting different-sized original graphite *RSC Adv.* **8** 17209–17

[58] Deng F, Pei X, Luo Y, Luo X, Dionysiou D D, Wu S and Luo S 2016 Fabrication of hierarchically porous reduced graphene oxide/SnIn4S8 composites by a low-temperature co-precipitation strategy and their excellent visible-light photocatalytic mineralization performance *Catalysts* **6**

[59] He D, Li Y, Wang J, Yang Y and An Q 2016 Tunable Nanostructure of TiO 2 /Reduced Graphene Oxide Composite for High Photocatalysis *Appl. Microsc.* **46** 37–44

[60] Goumri M, Poilâne C, Ruterana P, Doudou B Ben, Wéry J, Bakour A and Baitoul M 2017 Synthesis and characterization of nanocomposites membrans with graphene oxide and reduced graphene oxide nanosheets *Chinese J. Phys.* **55** 412–22

[61] George G, Simon S M, Prakashan V, Sajna M, Faisal M, Wilson R, Chandran A, Biju P R, Joseph C and Unnikrishnan N V. 2018 Green and facile approach to prepare polypropylene/: In situ reduced graphene oxide nanocomposites with excellent electromagnetic interference shielding properties *RSC Adv.* **8** 30412–28

[62] Saadatmandi S, Asghari M and Ramezanzadeh B 2019 Effective epoxy composite coating mechanical/fracture toughness properties improvement by incorporation of graphene oxide nano-platforms reduced by a green/biocompataible reductant *J. Ind. Eng. Chem.* **75** 271–84

[63] Moni G, Mayeen A, Mohan A, George J J, Thomas S and George S C 2018 Ionic liquid functionalised reduced graphene oxide fluoroelastomer nanocomposites with enhanced mechanical, dielectric and viscoelastic properties *Eur. Polym. J.* **109** 277–87

[64] Monteser C, Blanco M, Aranzabe E and Aranzabe A 2017 Effects of Graphene Oxide and Chemically-Reduced Graphene Oxide on the Dynamic Mechanical Properties of Epoxy Amine Composites

[65] Ordonez M.J.C., 2009, Gas permeability and selectivity properties of ZIF-8/Matrimid mixed-matrix membranes, Thesis, The University of Texas at Dallas.

[66] Henky D.K., 1997, Analysis of methanol / methyl tert-butyl ether (MTBE) separations using pervaporation, Thesis (Phd) , The University of Texas at Austin

[67] Jamil N, Othman N H, Alias N H, Shahruddin M Z, Roslan R A, Lau W J and Ismail A F 2019 Mixed matrix membranes incorporated with reduced graphene oxide (rGO) and zeolitic imidazole framework-8 (ZIF-8) nanofillers for gas separation *J. Solid State Chem.* **270** 419–

[68] Mohammed S A, Nasir A M, Aziz F, Kumar G, Sallehhudin W, Jaafar J, Lau W J, Yusof N, Salleh W N W and Ismail A F 2019 CO2/N2 selectivity enhancement of PEBAX MH 1657/Aminated partially reduced graphene oxide mixed matrix composite membrane *Sep. Purif. Technol.* **223** 142–53

EKLER

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Eltaj FARRUKHZADE
Doğum Yeri	Azerbaycan/Bakü
Doğum Tarihi	18.08.1996
Uyruğu	❒ T.C. ☑ Diğer: Azerbaycanlı
Telefon	+905343121517
E-Posta Adresi	Eltaj.farrukhzade@mail.ru
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Azerbaycan Devlet Petrol ve Sanayi Üniversitesi
Fakülte	Kimya Teknoloji
Bölümü	Petrol ve Doğalgazın üretim teknolojisi
Mezuniyet Yılı	2017

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Proses ve Reaktör Tasarımı

Makale ve Bildiriler