

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
NANOBİLİM VE NANOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI**

**GAZ VE SIVI FAZ SEÇİCİ GEÇİRGENLİĞİNDE
KULLANILAN POLİMER ESASLI MEMBRANLARIN
NANO VE MİKRO GÖZENEKLİLİĞİNİN ÇALIŞILMASI**

**Hazırlayan
Berna AKTAŞ SAR**

**Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Levent ŞENDOĞDULAR**

Yüksek Lisans Tezi

**Ocak 2022
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
NANOBİLİM VE NANOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI**

**GAZ VE SIVI FAZ SEÇİCİ GEÇİRGENLİĞİNDE
KULLANILAN POLİMER ESASLI MEMBRANLARIN
NANO VE MİKRO GÖZENEKLİLİĞİNİN ÇALIŞILMASI**

(Yüksek Lisans Tezi)

**Hazırlayan
Berna AKTAŞ SAR**

**Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Levent ŞENDOĞDULAR**

**Bu çalışma: Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
Tarafından FYL-2020-10588 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Ocak 2022
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Berna AKTAŞ SAR

İmza

“Gaz ve Sıvı Faz Seçici Geçirgenliğinde Kullanılan Polimer Esaslı Membranların Nano ve Mikro Gözenekliliğinin Çalışılması” adlı Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan

Berna AKTAŞ SAR

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Levent ŞENDOĞDULAR

Nanobilim ve Nanoteknoloji Bölümü Anabilim Dalı Başkanı

Prof. Dr. Mustafa Serdar Önses

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca farklı bakış açıları ve bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan, yönlendiren, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen, Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme bilimi ve Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında bana çalışma imkânı sağlayan danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Levent ŞENDOĞDULAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme bilimi ve Mühendisliği hocalarından Sayın Dr. Öğr. Üyesi Selda TOPÇU ŞENDOĞDULAR'a yardım ve desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Tez yazma ve çalışma aşamalarında destek ve yardımlarından dolayı Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim dalı hocalarından Sayın Dr. Öğr. Üyesi Çağan Berker İYİ'ye teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında çalışan tez sürecim boyunca bana yardım eden tüm ekip arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında oluşu gibi yüksek lisans eğitim süresince de benden desteklerini, güvenlerini, maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen Annem, Babam, Kardeşlerim ve eşim Yasin SAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Berna AKTAŞ SAR

Ocak 2022, KAYSERİ

GAZ VE SIVI FAZ SEÇİCİ GEÇİRGENLİĞİNDE KULLANILAN POLİMER ESASLI MEMBRANLARIN NANO VE MİKRO GÖZENEKLİLİĞİNİN ÇALIŞILMASI

Berna AKTAŞ SAR

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Ocak 2022
Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Levent ŞENDOĞDULAR

ÖZET

Polimer membranları esas alan yüzey mühendisliği uygulamaları, hizmet içi performanslarını artırmak için membran yüzeylerini modifiye eden süreçleri kapsar. Bu çalışmada, polimer esaslı ince film membranlar üzerindeki gözenek boyutunun, şeklinin, yoğunluğunun ve yüzey enerjisinin gaz ve sıvı faz geçirgenliği üzerindeki etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Gözenekli membranlar genellikle bir dizi açık gözenek veya küçük boyutlu kanallar içeren sürekli bir matris yapısından oluşan ince tabakalar veya içi boş eyaflardır. Bu membranlar yüksek gözeneklilikleri, geniş yüzey alan/hacim oranları ve iyi mekanik özellikleri nedeniyle tercih edilmektedirler. Karışımlar ve diğer çok bileşenli sistemler, çeşitli polimer uygulamalarında, tek bir malzeme ile karşılanamayan çoklu gereksinimleri karşılamak için kullanılır. Bu sistemlerin avantajı, çeşitli özelliklere sahip farklı malzemelerin karışımında etkileşim sonucu oluşan sinerjik yapıyla istenilen nihai özelliklere ulaşılabilme kolaylığıdır. Polimer harman sistemlerinde mekanik, optik veya elektronik özellikleri, homopolimer yapılarına göre eklenen ikincil polimer üzerinden geliştirilebilmektedir. Bu motivasyonla PS/PEG polimer harman çözeltisi, çözücü farklılığı esasına göre kullanılarak gözenekli film elde edilmiştir ve gözenek miktarı PEG polimerinin çözelti içerisindeki yoğunluğuna bağlı olarak kontrol edilmiştir. Elde edilen membranlar oksijen geçirgenlik cihazında test edilmiştir ve değiştirilen PEG oranı sonrası test sonuçlarına göre gözenek miktarının değiştiği gösterilmiştir. Ayrıca, modifiye edilen gözenekli polimer ince filmler çalışma performansını değerlendirebilmek için çinko hava pillerinde membran olarak değerlendirilmiştir. Membran yapısı üzerinden hava pillerinin istenildiği şekilde kontrol edilebildiği anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: İnce Film, Gözenekli Film, Polimer, Polimer Harman Sistemleri, Oksijen Geçirgenliği

**THE STUDY OF THE NANO AND MICRO POROSITY OF POLYMER BASED
MEMBRANES USED IN GAS AND LIQUID PHASE SELECTER
PERMEABILITY**

Berna AKTAŞ SAR

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master Thesis, January 2022

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Levent ŞENDOĞDULAR

ABSTRACT

Surface engineering applications based on polymer membranes include processes that modify membrane surfaces to improve their in-service performance. In this study, it was aimed to investigate the effects of pore size, shape, density and surface energy on gas and liquid phase permeability on polymer-based thin film membranes. Porous membranes are usually thin sheets or hollow fibers consisting of a continuous matrix structure containing a series of open pores or channels of small size. These membranes are preferred because of their high porosity, large surface area/volume ratio and good mechanical properties. Blends and other multi-component systems are used in a variety of polymer applications to meet multiple requirements that cannot be met with a single material. The advantage of these systems is the ease of achieving the desired final properties with the synergetic structure formed as a result of the interaction in the mixture of different materials with various properties. In polymer blend systems, mechanical, optical or electronic properties can be improved over the secondary polymer added according to the homopolymer structures. With this motivation, a porous film was obtained by using the PS/PEG polymer blend solution on the basis of solvent difference, and the pore amount was controlled depending on the density of the PEG polymer in the solution. The obtained membranes were tested in an oxygen permeability device and it was shown that the amount of pores changed according to the test results after the PEG ratio was changed. In addition, modified porous polymer thin films were evaluated as membranes in zinc air cells to evaluate their operating performance. It has been understood that air cells can be controlled as desired through the membrane structure.

Keywords: Thin Film, Porous Film, Polymer, Polymer Blending Systems, Oxygen Capture

İÇİNDEKİLER

GAZ VE SIVI FAZ SEÇİCİ GEÇİRGENLİĞİNDE KULLANILAN POLİMER ESASLI MEMBRANLARIN NANO VE MİKRO GÖZENEKLİLİĞİNİN ÇALIŞILMASI

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK sayfası.....	iii
ONAY	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ	xiii
KISALTMALAR LİSTESİ.....	xiv
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

1.1. Genel Bilgiler	2
1.2. Literatür Araştırması	4
1.3. Polimer Harman Morfolojisi.....	12
1.4. Membran Teknolojisi.....	14
1.4.1. Polimer Membranlar	17
1.4.2. Gaz Geçirgen Membranlar	18
1.4.3. Gözenekli Membranlar	19
1.4.3.1. Gözenek Oluşma Mekanizması.....	19
1.5. Membranın Yüzey Özellikleri.....	20
1.5.1. Süper Kritik CO ₂ 'in Yüzey Üzerindeki Etkisi.....	21
1.6. Membranların Pil Üzerine Uygulanması	24
1.6.1. Çinko Hava Pilleri.....	25
1.6.1.1. Çinko Hava Pili Çalışma Prensibi	26
1.6.1.2. Çinko Hava Pili Bileşenleri	28
1.6.1.2.1. Çinko Elektrot	28

1.6.1.2.2. Membran.....	29
1.6.1.2.3. Elektrolit	29

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal.....	31
2.1.1. Polistiren (PS).....	31
2.1.2. Polietilen glikol (PEG)	31
2.1.3. Tolüen.....	32
2.1.4. Kloroform	32
2.2. Yöntem	32
2.2.1. Membran Oluşturma Süreci	32
2.2.2. Oksijen Geçirgenlik Testi.....	34
2.2.3. Süper kritik CO ₂ ile Tavlama.....	34
2.2.4. Çinko Hava Pilleri Membran Montajı.....	35
2.2.5. Çinko Hava Pili Deşarj Testi.....	37

3. BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Optik Mikroskop Sonuçları	39
3.2. Oksijen Geçirgenlik Testi Sonuçları	41
3.3. Çinko Hava Pili Deşarj Sonuçları.....	42

4. BÖLÜM

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

KAYNAKÇA	46
ÖZGEÇMİŞ.....	56

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.	Membranın beslenmesi, nüfuz etmesi ve tutulmasının şematik gösterimi.	4
Şekil 2.	Döndürmeli kaplama ile faz ayrılmasının gösterilmesi.....	5
Şekil 3.	a) PS ve PEG polimer harman çözeltisinin faz ayrılması şeması, b) Döndürmeli kaplama sonrası numunenin AFM görüntüsü, c) PEG çıkarıldıktan sonra PS nano gözenekli yapıların üst SEM görünümü, d) Numunenin eğimli SEM görünümü, e) PS nano gözenekli yapılarının SEM görüntüsünün ve hava/PS faz arayüzündeki PEG damlacıklarının şematik gösteriminin iç kesitinin kesit görünüşü.	6
Şekil 4.	PS/PEG harman filminin konsantrasyonu başlangıçta %5 olarak, dönme hızı ise 4000 r·min ⁻¹ olarak hazırlanmıştır. Polimer oranları a) PS/PEG oranı 1:2 b) PS/PEG oranı 1:2,5 c) PS/PEG oranı 1:3 d) PS/PEG oranı 1:4 olarak ayarlanmıştır.....	7
Şekil 5.	Farklı polimer konsantrasyonunda ile PS gözenekli filmin SEM görüntüleri. Tolüen miktarı; a) ağırlıkça %5 b) ağırlıkça %4 c) ağırlıkça %3 d) ağırlıkça %2'dir	8
Şekil 6.	Temiz silikon yüzeyi ve adsorbe edilmiş polidialildimetilamonyum klorür (PDAC) ile modifiye edilmiş silikon yüzeyi üzerindeki su damlacıklarının optik görüntüleri.	10
Şekil 7.	a) PVF reçinesinin yan zincir dağılımlı kimyasal yapısını gösterir. b) Su banyosunda PVF karelerin ayrılması c) 10 cm çapında bir substrattan tek parça halinde ayrılmasını sağlanan PVF filmi.....	10
Şekil 8.	Bir filmde gözenekli yapının oluşum süreci.....	20
Şekil 9.	Hidrofobik ve hidrofilik yüzeylerin temas açısı ölçümleri.....	21
Şekil 10.	CO ₂ faz diyagramı.....	22
Şekil 11.	a) CO ₂ 'in izotermal koşulda basınca bağlı yoğunluk dalgalanması, b) Yoğunluk dalgalanmasının maksimum seviyede olduğu aşırı kritik CO ₂ uygulanan SBR kopolimerinin film kalınlığında meydana gelen genleşme	23
Şekil 12.	PP İnce Filmlerin CO ₂ Öncesi ve Sonrası Gerçekleştirilen Su Temas Açısı Ölçümleri.	24

Şekil 13. Farklı boyutlarda çinko hava piller.....	26
Şekil 14. Deneylerde kullanılan duracell activair 675 boyutundaki çinko hava pili.....	26
Şekil 15. Çinko hava pilinin çalışma prensibi	27
Şekil 16. Çinko hava pilinin iç yapısı.....	28
Şekil 17. Döndürmeli kaplama ile elde edilen desteksiz membran.....	33
Şekil 18. Desikatör içerisinde vakumla kurutulan membran.....	33
Şekil 19. a) PS-kloroform ağırlıkça %20 hazırlanan membran b) PS/PEG (9:1)-kloroform ağırlıkça %20 hazırlanan membran.....	33
Şekil 20. LabThink TOY C2 Oxygen Permeability Tester oksijen geçirgenlik test cihazı.....	34
Şekil 21. Basınç çemberi çalışma prensibi	35
Şekil 22. skCO2 tavlama da kullanılan düzenek	35
Şekil 23. Pilin metal kılıftan ayrılması	36
Şekil 24. Membranları kesmek için kullanılan panç press	36
Şekil 25. Membranın pilin içerisine montajı a) Metal kılıf b) Metal kılıfa membranın yerleştirilmesi c) Teflon bulunan ağ katmanı eklenmesi d) Pilin anot kısmıyla birleştirilmesi e) pilin son görünümü	37
Şekil 26. Ölçüm cihazına bağlanan pil	37
Şekil 27. Deşarj testi düzeneği.....	38
Şekil 28. ZEISS Axio Lab 5 konfokal optik mikroskop.....	39
Şekil 29. PEG katkılı numunenin sırasıyla a) suda bekletilmeden b) 2 saat suda bekletme c) 1 gün suda bekletme optik mikroskop görüntüleri	40
Şekil 30. Katkılı membranın 4 saat vakum fırınında kurutmadan a) önceki ve b) sonraki optik mikroskop görüntüsü	40
Şekil 31. Testlerde kullanılan Ticari (a ve b) ve Test (c, d, e, f) Membranların Optik mikroskop görüntüleri a) Ticari Selülozik Membran b) Pil İçerisinde bulunan Teflon c) Saf PS Membran d) Düşük Gözenekleri Bulunan Membran e) Orta gözenekleri bulunan membran f) Yüksek Yoğunlukta Gözenekleri Bulunan Membran.....	41
Şekil 32. PEG katkılı ve katkısız membranların oksijen geçirgenlik testi grafiği.....	42
Şekil 33. Teflonu çıkarılmamış pillere monte edilmiş test numuneleri ve ticari pilin grafiği	43

Şekil 34. Yüksek Gözenekli Membranın Teflonsuz Pilde ve skCO ₂ Sonrası Membranın Teflonsuz Pilde Deşarj Grafiği	44
---	----



TABLolar LİSTESİ

Tablo 1. Farklı boyutlarda ki pillerin özellikleri.....	25
---	----



KISALTMALAR LİSTESİ

PS	: Polistiren
PEG	: Polietilen Glikol
PP	: Polipropilen
°C	: Santigrat Derece
SEM	: Atomik Elektron Mikroskopu
AFM	: Atomik kuvvet Mikroskopu
CO ₂	: Karbondioksit
skCO ₂	: Süper Kritik Karbondioksit



GİRİŞ

Günümüzde membranlar kimyasal teknolojide önemli bir yer edinmiş ve çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Membranların kullanılma amacı, bir karışım içerisindeki bir bileşenin zara serbestçe nüfuz etmesine izin verirken diğer bileşenlerin nüfuz etmesini engellemektir.

Ticari olarak hali hazırda bulunan membranları yeni polimer malzemeleriyle veya farklı yöntemlerle üretmek, istenmeyen etkileşimleri azaltmak veya ek işlevler ile mevcut membranın performansını geliştirmek için bu alanda yıllardır çalışmalar yapılmaktadır.

Tez kapsamında çalışılan polimerik membranların temel hedefi gaz ayırma ve nem tutma üzerine oluşturulmuştur. Birçok gaz ayırma da kullanılan polimerik membranların temel sorunlarından biri olan nem, membran yüzeyine etki ederek membranın yapısını ve geçirgenliğini değiştirmektedir ve bunun sonucunda membranın seçiciliğini düşürmektedir. Malzeme seçimi ve membrana uygulanan süreçler bu soruna odaklanarak planlanmıştır.

Membranın nemden etkilenmesini önlemek için membran yüzeyinin hidrofobik (suyu sevmeyen) olması gerekir. Bu motivasyonla membran yüzeyine hidrofobik özellik kazandırmak için membrana süper kritik CO₂ uygulanmıştır. Literatürde yer alan çalışmalarda polimer ince filmlerin CO₂ ile tavlama sonrası zincir yapısında meydana gelen değişimler üzerinden yüzey özelliklerinin kontrol edilebilirliği gösterilmektedir [1,2].

Gözenekli polimer membranların gözenek boyutunun değiştirilmesi ile geçirgen maddenin konsantrasyonu kontrol edilebilmektedir [3]. Bu durum, çalışma kapsamında farklı gözenek boyutlarında hazırlanan membranların hava piline uygulanması ile desteklenmiştir.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

1.1. Genel Bilgiler

Günümüzde geline ekonomik ve teknolojik konumda hammadde tedariki ve nitelikli malzeme üretimi kritik önem kazanmıştır. Küresel ekonomide rekabet en üst seviyelere taşınmıştır. Bu nedenle membran teknolojisi gibi alanlarda elde edilecek gelişmelerle malzeme ve bilgi ithalatının önüne geçilmesi gerekmektedir. Ülkemizde membran teknolojileri üzerine katma değerli üretim yapan firma ve enstitü, laboratuvar sayısı oldukça azdır.

Bu çalışmada geliştirilen teknik ile ekonomik anlamda avantajlı mevcut polimer ince filmlerin düzenlemesi ve hava pilleri, sensör teknolojileri ve hatta gaz ayırıştırma teknikleri kapsamında nitelikli ürün geliştirilmesi hedeflenmektedir.

Membranların kullanım yerine göre farklı amaçları bulunmaktadır. Bunlar; membranın sürdürülebilirliği [4], hidrofobikliğin kontrolü [5], gelişmiş difüzyon bariyeri davranışı [6] ve kimyasal fonksiyonlara uyum [7] şeklinde sınıflandırılabilir. Polimerler ve polimer kompozit malzemeler, uygun mekanik özellikleri [8] ve diğer aktif malzemelerle işlenebilir kolaylığı [9] nedeniyle esnek cihazlarda çeşitli uygulama bileşenleri olarak kullanılmaktadırlar. Esnek ve gerilebilir membranlar [10], elektrotlar [11], sensörler [12] ve güç jeneratörleri [13] gibi giyilebilir cihazlarda aktif malzemeler olarak kullanılmalarını sağlar.

Yaygın olarak mevcut çevresel nem varyasyonu, polimerler için harici bir uyaran olarak kullanılmıştır. Nem değişikliğinden kaynaklanan polimerlerin şekil, boyut, mekanik [14] veya optik özelliklerindeki değişiklikler [15], mekanik veya elektrik enerji jeneratörlerinde [16] ve optik aktüatörlerde [17] kullanılmalarına imkân sağlar.

Nem insan vücudundaki en kaçınılmaz çevresel faktörlerden biri olduğundan, giyilebilir sensörlerdeki polimerler ciddi bir uygulama alanı yaratmaktadır. Polimerlerin, havadaki nem miktarını tespit etmek için neme duyarlı özellikleri kullanılmıştır. Neme duyarlı malzemeler için çeşitli tiplerde gözenekli polimerler yaygın olarak kullanılmaktadır [18]. Bu malzemeler sadece iç hacimleri içinde yüksek bir gaz veya sıvı adsorpsiyon kapasitesine sahip olmakla kalmaz, aynı zamanda yüksek en boy oranı ile yüksek ve hızlı tepki gösterirler. Ayrıca, gözeneklerin içindeki ortamın kontrol edilmesi gözenekli polimerlerin ilgi çekici bir özelliğidir. Gözeneklerin içine neme duyarlı parçacıklar veya arayüz katmanları yüklenebilir [19]. Bununla birlikte, polimerde adsorbe edilen nem veya su, polimerlerin bir kimyasal sensörün pasif matrisleri olarak kullanıldığında, optik ve mekanik özelliklerini, gaz geçirgenliğini değiştirerek nem dışındaki elementlerin saptanmasını engeller. Nem, çeşitli polimerlerin zincir yoğunluğunu değiştirdiğinden higroskopik genişlemeye ve kırılma endeksinde değişikliklere neden olduğu için, polimerik filmlerin gaz geçirgenliği veya ışık saçılma özelliklerinde değişiklikler meydana gelir [20].

Teknik olarak kurulmuş birçok sensör sistemi veya araştırma laboratuvarındaki sensörler membranları içerir, yapıları oldukça çeşitli olabilir ancak aşağıdaki ana işlevlerden en az birini yerine getirmelidir [21];

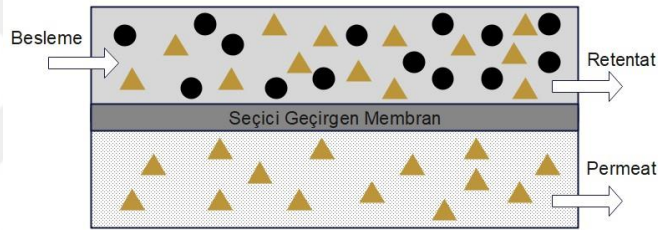
- Alıcıya seçici erişim (ör; sadece analit) veya alıcıyı çevrenin rahatsız edici etkilerinden koruyan sensör sistemi ve çevresi arasında bariyer görevi görmek,
- Reseptörün hareketsizleştirilmesi için matris ve dedektöre yakınlaştırma aracı,
- Analit malzeme ayrı bir kimyasal türde ise, membran aynı zamanda tüm algılama sistemini entegre etme aracı olmalıdır.

Birçok gelişmiş fonksiyonel polimer membran tipi, sensör teknolojilerinde veya yeni sensörler için, iyon veya moleküle özgü uyarıcı duyarlı membranlar için prototipler olarak düşünülebilir.

İlgili endüstrilerden kükürt oksit, azot oksit ve toksik gazlar gibi gaz kirleticilerin emisyonu ciddi bir çevresel kaygı haline gelmiştir. Bu tür gaz halindeki kirleticilerin havaya karışmasını önlemek amacıyla filtrasyon membranları kullanılabilir.

İdeal olarak, gözenekli membranların yüksek geçirgenlik, yüksek seçicilik ve membran kontaminasyonlarına karşı gelişmiş direnç ile birlikte yüksek ve düşük pH'lı ortamlara ve oksitleyicilere karşı da kimyasal dayanım göstermesi beklenir. Dolayısıyla, gözenekli polimerik membranların öncelikle kimyasal olarak dirençli olmaları ve homojen gözenek boyut dağılımına sahip olmaları, yüksek seçicilik gerekliliğinin yanında gözeneklerin homojen bir uzama dağılımında olmalarını da gerektirmektedir [22].

Membranlar, konsantrasyon veya basınç gradyanları gibi bir itici güç nedeniyle bazı bileşenlere diğerlerinden daha hızlı nüfuz eden yarı geçirgen bariyerlerdir. Membran ayırma işlemlerinde membrandan geçen bileşenlere permeat, membran tarafından reddedilen bileşenlere retentat denir [23].



Şekil 1. Membranın beslenmesi, nüfuz etmesi ve tutulmasının şematik gösterimi [24].

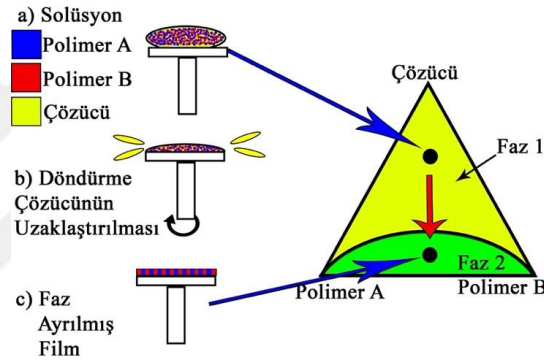
1.2. Literatür Araştırması

Nanoteknoloji kapsamında literatür araştırılması yapıldığında desteksiz ince polimer filmlerin alternatif yollarla üretilebildiği görülmektedir [25]. İnce serbest polimer filmler, nano boyutlarda (~100 nm), substrat desteği gerekmeksizin sentezlenebilen iki boyutlu malzemelerdir [26]. Kalın (dökme) filmlerden farklı olarak, ince polimer filmlerin değişken en-boy oranları, şeffaf oluşları, kovalent olmayan yapışma özellikleri ve yüksek esneklikleri dikkat çeken fiziksel özellikler olarak karşımıza çıkmaktadır [27]. Desteksiz filmlerin imal edilmesiyle substrat etkilerinin ortadan kaldırılması, iki boyutla sınırlı polimerlerin termomekanik özelliklerini ölçmek için önemlidir. Bu özellikler ve bunların kalın polimer filmlerin özellikleri ile olan ilişkileri, hem temel hem de uygulamalı olarak çalışmalara konu olmuştur [28]. Desteksiz ince polimer filmler, mikromakineler [29], kataliz ve filtrasyon membranları [21], doku mühendisliği uygulamaları [30] ve temel polimer bilimi için önemlidir.

Polimerlerin harman karışımlarından oluşan ince filmler, iki veya daha fazla polimerin harmanlanmasıyla cihazların daha verimli üretim yapabileceği teknolojik uygulama

alanları bulur. Faz ayrılması ile elde edilen yapıların morfolojisi ve boyutu, faz ayırma mekanizmalarının daha iyi anlaşılması ve optimum cihaz performansı için işleme yollarının rasyonel tasarımına izin verir [31].

Döndürmeli kaplama, ince polimer filmlerin hazırlanması için yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Yaklaşık 1000 ila 4000 rpm arasında dönecek şekilde çözelti bir substrat üzerine dağıtılır. İlk olarak, rotasyonun başlangıcında polimer çözeltisinin ana kısmı alt tabakadan kaymaktadır. İkinci aşamada sıvı bir ince film oluşmaktadır ve çözücü uzaklaşmaya başlamaktadır. Üçüncü aşamada ise çözücü daha fazla buharlaşmakta ve filmin viskozitesi artmaktadır. Bu son adımda harman filminin yapısı oluşturulmuş olur. Bu adımlar Şekil 2’de şematik olarak gösterilmiştir.



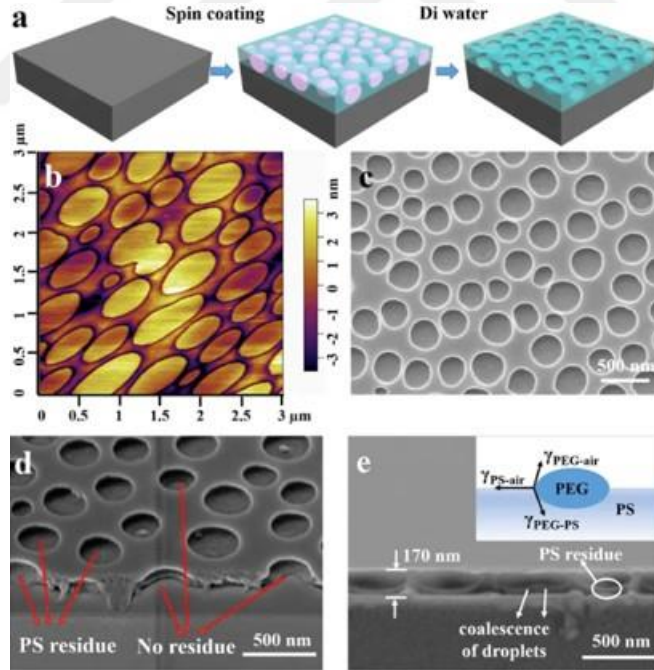
Şekil 2. Döndürmeli kaplama ile faz ayrılmasının gösterilmesi [32].

Herhangi bir karışım bileşeni, yüzeyi veya alt tabakayı ıslatmazsa yüzey dalgalanmaları ile birlikte faz alanları oluşur. Faz alanları dairesel veya uzatılmış olabilir. Alanlar yüzeyden çıkıntı yapar veya yüzeyde çukur oluşturur.

Walheim ve beraberindeki çalışma grubu, bu yapıyı ortak çözücüdeki bileşenlerin çözünürlük farklılıklarından yola çıkarak ikili bir karışım için açıklamıştır. Döndürerek kaplama sırasında, çözünür bileşen bakımından zengin olan alanlar önce katılır sonrasında ise duvarlar oluşturur. Ardından da çözünür bileşen açısından daha az zengin olan ve geriye kalan çözelti, duvarlar arasında bulunur. Çözücü buharlaşmaya devam ettiğinde, ikinci alan duvarlar arasında oluşturulan çukurlara çöker. Çözücü buharlaşma hızı, çözücü özellikleri, çözücü-polimer etkileşimleri ve döndürmeli kaplama koşulları (sıkma hızı, sıcaklık, vb.) ile bu durum belirlenmektedir. Çözücünün buharlaşması, filmin fazla ayrılmış alanlar oluşturması ve büyümesine izin vermesi için daha uzun süre gerekmektedir. Yavaşça buharlaşan çözücüler, daha yüksek polimer

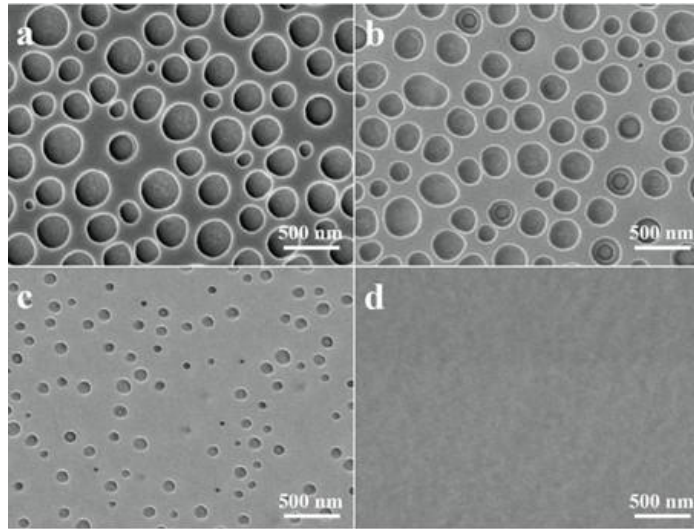
konsantrasyonları, daha yüksek moleküler ağırlıklar, daha düşük sıkma hızları ve daha düşük sıcaklıklar, genel bir kural olarak daha büyük alanlar verecektir. Alanlar büyüdükçe, belirli bir numune hacminde daha az polimer-polimer arayüz alanı bulunur [33].

Guo, X. ve beraberindeki çalışma grubunun yapmış olduğu bir çalışmada, polistiren (PS) ve polietilen glikol (PEG) polimer harman sisteminin, döndürmeli kaplama ile faz ayrılmasına dayanan maskesiz bir litografik yaklaşımını önermişlerdir. Bu faz ayırma sisteminde gözenekli nanoyapının, tek tabakalı imal edilme işlemi gösterilmiştir. PS/PEG polimer harman çözeltisi, PS ve PEG'in farklı ağırlık oranlarında tolüen de çözdürülerek hazırlanmıştır. Hazırlanan bu polimer harman çözeltisi silikon altlık üzerinde döndürmeli kaplama yapılarak kaplanmıştır ve daha sonra film deiyonize su ile yıkanmıştır. PEG'in suda iyi çözünürlüğü sebebiyle, polimer harman filmindeki PEG bileşeni, PS yapısını bozmadan çözdürülüp çıkarılabilmektedir. Son olarak numunenin yüzeyi azot gazı ile kurutularak PS nano gözenekli film elde edilmiştir [34].



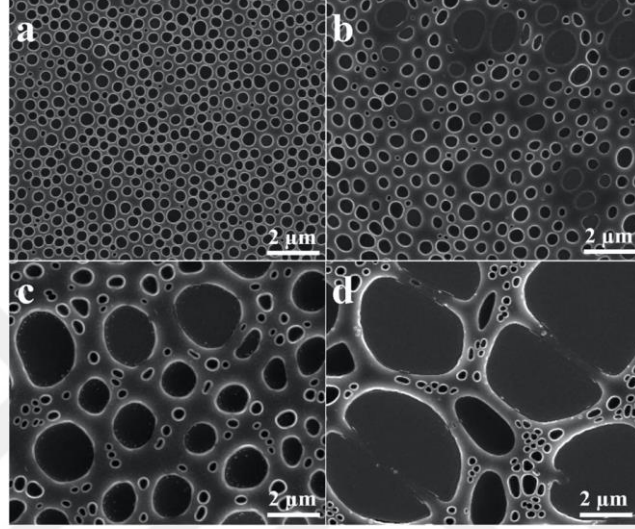
Şekil 3. a) PS ve PEG polimer harman çözeltisinin faz ayrılması şeması, b) Döndürmeli kaplama sonrası numunenin AFM görüntüsü, c) PEG çıkarıldıktan sonra PS nano gözenekli yapıların üst SEM görünümü, d) Numunenin eğimli SEM görünümü, e) PS nano gözenekli yapılarının SEM görüntüsünün ve hava/PS faz arayüzündeki PEG damlacıklarının şematik gösteriminin iç kesitinin kesit görünüşü [34].

Şekil 3a'da faz ayırma litografi prosedürü şematik olarak sunulmuştur. Şekil 3b'de $3000 \text{ r} \cdot \text{dk}^{-1}$ sıkma hızında PS/PEG ağırlıkça 2/3 oranı ve ağırlıkça %5 tolüen çözeltisi bulunan döndürmeli kaplama yapılmış PS/PEG harman filminin atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüsünü göstermektedir. Film yüzeyinin, sürekli bir matriste rastgele dağıtılmış çok sayıda gözenekten oluştuğu görülmektedir. İlgili polimerlerin farklı alanlara atanması, polimer harmanının faz ayırma işlemi ve ardından PEG'in su içerisinde seçici olarak çözündürülmesi ile kolayca membran yapısı sentezlenmiştir. Şekil 3c'de deiyonize su ile durulamadan sonra, sürekli filmin PS'den oluştuğunu ve oluşan gözeneklerin PEG alanları olduğunu gösteren gözenekli bir nano yapıyı göstermektedir. Çünkü PEG suda seçici bir şekilde çözülebilir. Üstten görünüşlü SEM görüntüsünden bazı eliptik ve deforme gözenekler de gözlemlenmektedir. Gözeneklerin çapı esas olarak yaklaşık 200 ila 400 nm arasındadır ve her iki nano gözenek arasındaki mesafe yaklaşık 100 nm'dir. Eğik SEM görüntüsü, bazı gözeneklerin tamamen delikli olduğunu ve diğerlerinin hala substrat üzerine bağlı bir artık PS katmanına sahip olduğunu gösterir. Gözeneklerin enine kesitleri elipsoidal şekiller sergilemiştir. PS çok tabakalı film 170 nm kalınlığında homojendir ve gözeneklerin dibindeki sürekli PS katmanı 30 nm'den azdır.



Şekil 4. PS/PEG harman filminin konsantrasyonu başlangıçta %5 olarak, dönme hızı ise $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ olarak hazırlanmıştır. Polimer oranları a) PS/PEG oranı 1:2 b) PS/PEG oranı 1:2,5 c) PS/PEG oranı 1:3 d) PS/PEG oranı 1:4 olarak ayarlanmıştır [34].

Bu çalışmada PS/PEG çözelti sistem ve döndürmeli kaplama hızı parametreleri ayarlanarak gözenekli nanoyapının gerekli olan özellik boyutu elde edilmiştir. Şekil 4'de gösterildiği gibi polimer oranları değiştirilerek gözenek boyutu kontrolü yapılabilmektedir. Bu çalışma, PEG oranının artması ile gözenek boyutlarının da artmasına neden olduğunu ve homojen görünümün kaybolduğunu göstermektedir.



Şekil 5. Farklı polimer konsantrasyonunda ile PS gözenekli filmin SEM görüntüleri. Tolüen miktarı; a) ağırlıkça %5 b) ağırlıkça %4 c) ağırlıkça %3 d) ağırlıkça %2'dir [34].

Başlangıç PS/PEG ağırlık oranı 2:3'e ve sıkma hızı $3000 \text{ r} \cdot \text{dk}^{-1}$ olarak ayarlanmış olan Şekil 5'de, PS/PEG polimer harman çözeltisi konsantrasyonunun azaltılması, çözeltideki PEG miktarını da azaltarak, tolüen içerisinde PEG fazının çökmesinin, döndürerek kaplama işleminde tolüen buharlaşmaya devam ettiği sürece daha yüksek bir PEG konsantrasyonun elde edilene kadar meydana gelmesinin zor olduğunu göstermektedir. Yani, PS matrisi katılaştığında düşük konsantrasyonlu çözelti de daha az PEG çökeltildi, bu da daha küçük gözenek boyutu ve daha düşük toplam gözenek alanına sahip nano gözenekli yapıları ile sonuçlanmıştır [34]. Literatürdeki çalışmalara bakılarak tez çalışması sırasında gözenek boyutu kontrolü yukarıda anlatılan çalışmaları göz önüne alarak hazırlanmıştır.

Desteksiz ince film üretiminde kullanılan destek katmanları, ince film üretimi alanında kullanımı yaygın olsa da geniş alanlarda kullanımı bazı sorunlara sebep olmaktadır. Örneğin; destek alt tabaka film alanı üzerinde pürüzsüz, düzgün, hatasız olacak şekilde optimize edilmelidir. Bu durum geniş kullanım alanlarının daralmasına neden

olmaktadır. Destek alt tabaka ile film arasındaki etkileşimler, desteksiz olarak üretilen ince filmin mekanik özelliklerini veya saflığını etkileyebilir. Alt tabakanın pürüzlülüğü veya alt tabaka ile polimer ince film arasındaki interdifüzyon, mekanik arızaya yol açan bir kusur yaratabilir.

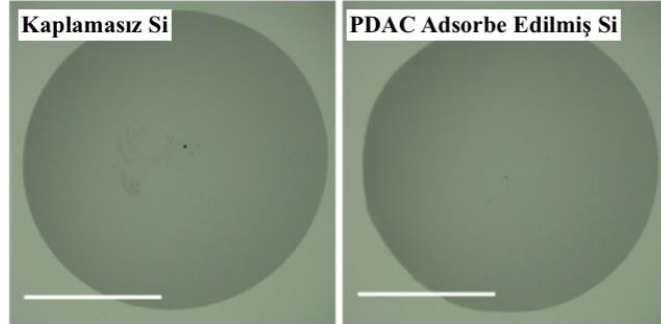
Salmaan H. Baxamusa ve beraberindeki çalışma grubunun yapmış olduğu bir çalışmada, desteksiz polimer ince filmlerin ayrılması ve yakalanmasının, film ile biriktirme substratı arasındaki arayüzey enerjisinin azaltılmasıyla oluşabileceğini göstermişlerdir. Ayrılmanın artırılması ile bu desteksiz filmlerin imalatında destek malzemelerin kullanılmasına gerek kalmadan polivinil formal (PVF) filmlerin desteksiz ince film üretimini gerçekleştirmişlerdir. Böylece bu yüzey modifikasyonu, spektroskopik olarak gözlemlendiği ve modifiye edilmiş bir substratın tekrar kullanılabilmesi ile kanıtlanmış oldu. Bu yüzey modifikasyonu 15 cm çapa kadar olan alanlara ek proses optimizasyonu olmadan kolayca müdahale edilebilmesi kendi kendini sınırladığının bir göstergesidir. Bu işlem ile PVF, PS, PMMA gibi polimerlerin 15 nm'nin altında ince filmlerin kolayca ayrılmasını mümkün kılmıştır. Bu durumda, bu yöntemin birçok farklı polimer türü için geniş çapta uygulanabileceğini göstermektedir [35].

Destekleyici katman yöntemi, bu zorlukları destek alt tabakayı tamamen ortadan kaldırarak, bir ön çökeltme substrat modifikasyonu ile filmin serbest bırakılmasını göstermiştir. Bu modifikasyon, polielektrolit olan polidialildimetilamonyum klorür'ün (PDAC) elektrostatik olarak aracılık ettiği adsorpsiyona dayanır ve geniş alanlı ince filmler üretmek için ideal hale getiren iki temel özelliğe sahiptir:

- i) Spontan film salınımı için gerekli kritik kalınlığı en aza indirme konusu delaminasyon teorisine dayanır.
- ii) Yüzey modifikasyonun kendi kendini sınırlayan doğası ek proses optimizasyonu ve kontrolü gerektirmeden geniş alanlar için ölçeklenebilir olmasını sağlar.

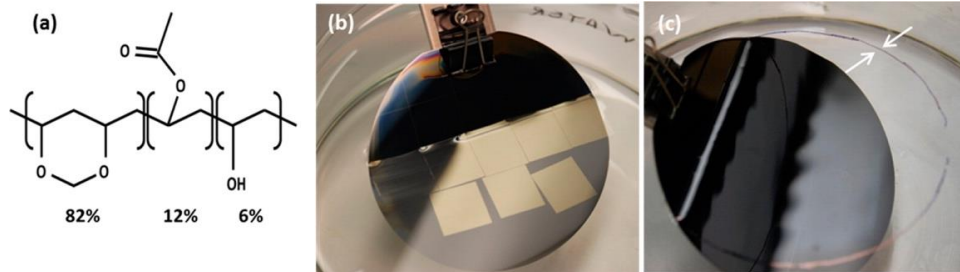
Bunlara ek olarak, bu modifikasyon tamamen su bazlı olup, sulu işlemlere uygundur, yarı kalıcıdır ve birkaç dakika sürer. Bu özellikler onu, büyük hacimli üretimler için ilgi çekici kılmaktadır. Bu şekilde modifiye edilen substratlar, çok geniş alanlar (1,5 ila 15

cm çap) üzerinde ince filmler (8 ila 30 nm) bırakabilir. Yapılan bu çalışmada, en büyük substrat boyutunda (15 cm çap) başarılı bir delaminasyon sağlanmıştır.



Şekil 6. Temiz silikon yüzeyi ve adsorbe edilmiş polidialildimetilamonyum klorür (PDAC) ile modifiye edilmiş silikon yüzeyi üzerindeki su damlacıklarının optik görüntüleri [35].

Temas açısı yaklaşık olarak 5° ila 6° arasındadır. PDAC-silikon sisteminde, durulamadan sonra kalan PDAC 'ün yüklü yan gruplar arasındaki yakınlığa bağlı olarak negatif yüklü silikon yüzeyine güçlü bir şekilde bağlı olduğu, daha önce yapılan çalışmalar tarafından bilinmektedir [36].



Şekil 7. a) PVF reçinesinin yan zincir dağılımlı kimyasal yapısını gösterir. b) Su banyosunda PVF karelerin ayrılması c) 10 cm çapında bir substrattan tek parça halinde ayrılmasını sağlanan PVF filmi [35].

PVF reçinesi, etil laktat içerisinde ağırlıkça %0,5-2 oranında çözündürüldükten sonra döndürmeli kaplama ile substrat üzerine kaplandı. Polimerin çözelti içindeki ağırlık fraksiyonu ve sıkma hızı istenen film kalınlığına göre ayarlanmıştır. Biriktirilen filmler ince bir jilet yardımıyla ızgara şeklinde kesilerek 40° 'lik bir açıyla deiyonize su banyosuna yavaş yavaş daldırılarak yaklaşık 2 cm'lik kareler delamine edilmiştir ve paslanmaz çelik kasa şeklindeki bir destek üzerinde yakalanarak desteksiz ince filmler üretilmiştir [35].

Polimer membran uygulamaları için işlem koşulları önemlidir, ancak performanslar membranın kendisi tarafından belirlenir. Bir polimer membranın hizmet içi performansları esas olarak membran malzemesinin kimyasına, gözenek yapısına ve özelliklerine bağlıdır. Bir laboratuvar ölçeğinde çok sayıda yeni polimer geliştirilmiş olmasına rağmen, 20'den daha azı endüstriyel olarak kurulmuş membranlar için malzeme olarak kullanılmıştır. Bunlar arasında selüloz ve türevleri, polisülfon, polipropilen, polietilen, poliakrilonitril, poliamid ve poliimid gibi malzemeler bulunmaktadır. Bu polimerler, karşılık gelen zarları belirli ayırma işlemleri için uygun hale getiren farklı özelliklere sahiptir. Örneğin, selüloz hidrofilikken, polipropilen hidrofobiktir; bu nedenle selüloz sulu çözeltilerin ultrafiltrasyonu için uygundur, polipropilen ise membran damıtmasında kullanılabilir. Bildiğimiz gibi, membran teknolojisinin gelişimi kontrol edilebilir ayırma performansı, uzun süreli stabilite ve hatta istenen fonksiyonlara sahip olan sofistike membranlar gerektirir [37].

Hidrofobik gözenekli polipropilen membran gaz değişimine izin verir ve belli bir dereceye kadar sızıntıyı önler. Ayrıca gözenekli polipropilen membranlar nanopartiküllerin ayrılmasında da kullanılabilir. Parçacıkların boyutu azaldıkça, çıkarma daha zor hale gelir ve dolayısıyla parçacıklarla toplayıcılar arasındaki etkileşimi, filtrasyon verimliliğini artırmak için artırılması gerekir.

Yüzey mühendisliği yapılmış polimer membranlar çeşitli uygulamalarda önemini göstermiştir. Biyoteknolojide kullanılan polipropilen membranlar, çevre koruma, enerji ve kaynaklar, biyomedikal cihazlar ve yeni filtrasyon süreçleri için yüzey mühendisliği gereksinimleri de vurgulanmaktadır. Çoğu membran işlemi için üstün performansa ve çoklu fonksiyonlara sahip membranlara ihtiyaç duyulduğu açıktır. Bu amaçla, kirlenmeye karşı dirençli, biyo uyumlu veya biyo fonksiyonel olan biyomimetik yüzeyler, ön olarak polimer membranlar üzerine inşa edilmiştir. Öte yandan, hassas bir seçici yüzey tabakasına sahip membranlar elde etmek önemlidir. Bilindiği gibi, ters fazda üretilen membranlar, gözenek boyutunda önemli bir değişime sahiptir, bu da 0.2 mm'lik bir membranın 1.0 mm'ye kadar bazı gözeneklere sahip olabileceği anlamına gelir. Kontrollü yüzey mühendisliği yöntemleri veya istenilen yüzey yapılarını imal eden diğer teknikler üst-alt yaklaşımları umut verici olabilir. Polipropilen membranın yüzey mühendisliği, biyomoleküller (özellikle enzimler için), biyosensör fonksiyonlu

yüzey, kirlenme önleyici yüzey ve benzeri için bir mikro ortam yaratmayı amaçlamaktadır [38].

1.3. Polimer Harman Morfolojisi

Polimerler genellikle, her bir polimerin tek başına ifade edemeyeceği işlevleri harmanlayarak yaratmak veya her bir polimerin mekanik özelliklerindeki zayıflığı telafi etmek için harmanlanır. Ayrıca harmanlama, pahalı olmayan bir matris malzemesinde genellikle pahalı olan bariyer polimerinin yalnızca sınırlı miktarlarını kullanarak bariyer malzemeleri üretmenin bir yoludur.

Genel olarak, karışımın özellikleri bileşenlerin özellikleri arasında kalacaktır, ancak bazı durumlarda sinerjiler ortaya çıkmakta ve harman gelişmiş özellikler elde etmektedir. Harmanlamanın ortak bir amacı, ana bileşenlerin arzu edilen özelliklerinin mümkün olduğu kadar fazlasını korurken kusur özelliklerini iyileştirmektir. Bir karışım için bariyer özellikleri, morfolojiden güçlü bir şekilde etkilenecektir ve bu özellikleri geliştirmenin çoğu, difüzyon yolunun kıvrımını en üst düzeye çıkaran uygun yapıları elde etmeyi amaçlamaktadır [39].

Çoğu polimerin içsel karışmazlığından dolayı, polimer karışımları genellikle çözücü döküm sırasında veya çözücünün buharlaşması sırasında faza ayrılır [40]. Bu nedenle, karışmayan polimer harmanları, genellikle polimer matris içinde dağılmış alanlar ile faza ayrılmış morfolojiler sergiler [41].

Karışımlar ve diğer çok bileşenli sistemler, çeşitli polimer uygulamalarında, tek bir malzeme ile karşılanamayan çoklu gereksinimleri karşılamak için kullanılır. Bu sistemlerin avantajı, çeşitli özelliklere sahip farklı malzemelerin karışımında etkileşim sonucu oluşan sinerjik yapıyla istenilen nihai özelliklere ulaşılabilme kolaylığıdır.

Polimer karışımlarının mekanik, optik veya elektronik özellikleri, homopolimer yapılarına göre eklenen ikincil polimer üzerinden geliştirilebilmektedir. Bu kapsamda literatür araştırmaları sonucunda iki bileşenli sistemlere yönelik çalışmaların bileşenlerin kristal yapıları (amorf veya kristal), polariteleri (polar ve apolar) ve çözünürlükleri şeklinde sınıflandırılarak değerlendirildiği tespit edilmiştir. Örnek olarak bileşenlerin kristal yapısının, amorf türler içeren sistemlerle karşılaştırıldığında mikro

yapıyı ve dolayısıyla nihai ürünün özelliklerinin kontrolünde daha geniş bir tolerans sağladığı görülmektedir [42].

Harmanlama, polimer teknolojisinde polimer sentezine gerek duymaksızın, polimerik karışımın sahip olması istenilen yapısal ve fiziksel özelliklerini elde etmek için iki farklı polimerin fiziksel olarak karıştırıldığı bir yöntemdir [43].

Polimerler arasındaki çözünürlük, serbest karıştırma enerjisine entalpik ve entropik katkıların dengesi ile belirlenir. Çözünürlük entropisi küçüktür ve entalpik etkileşimleri çözünürlük için belirleyici hale getirir. Polimer yapısında çok küçük farklılıklar bile karışımın serbest enerjisine entropik katkıyı belirleyen pozitif entalpik etkilere yol açabilir [44]. Bu, mikro ve nano ölçekte kendi kendine organize olan harman yapılarına yol açarak polimerlerin faz ayrışım sürecinin tetiklenmesine yol açar. Polimerlerin difüzyon hızı yeterince yüksekse ve yeterli zaman verilirse, faz ayrışmasının birkaç farklı aşamadan geçebileceği bilinmektedir [45].

İki farklı polimer birlikte karıştırıldığında, faz ayrışımı meydana gelmesi muhtemeldir [46]. İtici güç termodinamiktir, yani uzun polimer zincirleri karıştırıldığında, negatif bir serbest enerji (karıştırma entalpisi pozitif, entropi pozitif fakat küçüktür) elde etmek için yeterli entropi kazanmazlar ve böylece karıştırma kendiliğinden gerçekleşmez. Dengeye ulaşmak için yeterli zaman verildiğinde, karışmaz polimer harman bileşenlerinden birinden baskın olarak oluşan farklı bileşimlerle ayrı bir arada var olan fazlar oluşturur. Bununla birlikte, polimer harmanına faz ayrışımını tamamlamak için yeterli zaman verilmediğinde elde edilecek yapı kararsızdır ve bu da bir harmanın tipik morfolojisine yol açar. Bir polimer harmanında faz ayrışmasını gerçekleştirmenin iki ana yolu vardır; sıcaklık söndürme ve çözücü söndürmedir [43]. Sıcaklık söndürme, homojen bir polimer karışımının, bileşenlerin cam geçiş sıcaklığı T_g 'nin üzerindeki sıcaklıklara karşılık gelen sıcaklığın değişimi ile faz diyagramının iki fazlı bölgesine sürülmesi anlamına gelir. Çözücü söndürmede, polimerler ortak bir çözücü içinde çözülür ve çözücü çözeltilerden buharlaştığında faz, ayrışan homojen bir çözelti oluşturur. İkincil olarak belirtilen çözücü uzaklaştırma esaslı süreç, polimer karışımlarının ince filmlerinin hazırlanması sırasında sıklıkla kullanılmaktadır.

1.4. Membran Teknolojisi

Membran teknolojisi ilk önemli endüstriyel uygulamalarını 1960'lı yıllarda gerçekleştirmiş olmasına rağmen bu alanda yapılan çalışmalar daha eskiye dayanmaktadır. Membran üzerine yapılan ilk çalışmalar, 18. Yüzyıl bilim adamlarına kadar izlenebilir. Örneğin, Abbe' Nolet, 1748'de doğal zarlardaki su geçirgenliğini tanımlamak için 'ozmoz' kelimesini kullanmıştır. Traube ve Pfeffer tarafından membranlarla yapılan çözelti ozmotik basıncının ölçümleri, 1887'de Jacobus Henricus van't Hoff tarafından ideal seyreltik çözeltilerin davranışını açıklayan limit yasasını geliştirmek için kullanıldı; bu çalışma doğrudan van't Hoff denkleminde götürdü. Aynı zamanda, Maxwell ve diğerleri tarafından gazların kinetik teorisinin geliştirilmesinde mükemmel seçici yarı geçirgen bir zar kavramı kullanıldı.

İlk membran araştırmacıları, domuz, sığır veya balık mesaneleri ve hayvan bağırsaklarından yapılmış sosis kılıfları gibi kendilerine sunulan her tür materyal ile deneyler yaptılar. 1907'de Bechhold, bir kabarcık testi ile belirlediği dereceli gözenek boyutuna sahip nitroselüloz membranları hazırlamak için bir teknik geliştirdi [47]. Daha sonrasında bazı araştırmacılar bu yöntemi geliştirdiler ve 1930'lu yılların başında ise mikro gözenekli nitroselüloz membranları ticari olarak mevcut hale gelmiş oldu [48,49].

Membranların bir ayırma süreci olarak yaygın bir şekilde kullanılmalılarını engelleyen dört sorun vardır. Bunlar; güvenilmez, yavaş, seçici olamamaları ve çok pahalı olmaları. Bu sorunların her birine yönelik çözümler son 30 yılda geliştirildi ve membran bazlı ayırma işlemleri artık sıradan hale geldi. Membran ayırmayı laboratuvarından endüstriyel bir sürece dönüştüren ufuk açıcı keşif, 1960'ların başlarında, kusursuz, yüksek akışlı, anizotropik ters osmoz membranları yapmak için Loeb-Sourirajan sürecinin geliştirilmesiydi [50]. Bu membranlar, mekanik mukavemeti sağlayan çok daha kalın ancak çok daha geçirgen bir mikro gözenekli destek üzerinde ultra ince, seçici bir yüzey filminden oluşur.

Orijinal Loeb-Sourirajan tekniğini temel alarak, yüksek performanslı membranlar yapmak için ara yüzey polimerizasyonu ve çok katmanlı kompozit döküm ve kaplama dahil olmak üzere diğer membran oluşturma süreçleri geliştirilmiştir.

Membranlar moleküler olarak homojen yani bileşimi ve yapısı bakımından üniform olabilir veya sonlu boyutlarda delikler ve gözenekler içeren katmanlı yapıya sahip heterojen yapıya olabilir. Ayrıca membranlar nötr veya yüklü olabildiği gibi membrandan geçiş aktif veya pasif de olabilir.

Membran bazlı prosesler, potansiyelleri itibariyle seçici ayırma, ortam sıcaklığında otomatik ve ekonomik çalışma modları ayrıca sunmuş oldukları enerji tasarrufuyla birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Genel olarak membran prosesleri şu şekilde sınıflandırılabilir; [51]

- Ters ozmoz, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon, gaz ayırma gibi basınç dayalı işlemler veya pervaporasyon gibi kısmi basınç ile çalışan işlemler.
- Diyaliz gibi konsantrasyon gradyanına bağlı işlemler.
- Membran damıtma gibi sıcaklığa bağlı işlemler.
- Elektrodializ gibi elektrik potansiyeline bağlı işlemler.

Ters ozmoz: 18. yy başlarında keşfedilen ve doğal bir süreç olan osmoz, sıvının yarı geçirgen bir zardan düşük konsantrasyona sahip bir çözeltilerden daha yüksek konsantrasyona sahip bir çözeltilere difüzyonudur. Membran boyunca kimyasal potansiyel gradyanı, su taşınması için itici bir güç görevi görür. Sıvı içerisindeki su ozmotik basıncı aşan bir basınç uygulayarak, yüksek konsantrasyonlu taraftan düşük konsantrasyon tarafına geçer ve böylece suyun çözeltilerden ayrılması sağlanır. Bu normal osmoz sürecin tersidir ve ‘ters osmoz’ olarak adlandırılır. İki sıvı faz arasındaki membran, suyun geçişine izin veren ancak çözünenlerin geçmesine izin vermeyen bir yarı geçirgendir.

Ultrafiltrasyon: Ultrafiltrasyon membranları ilk olarak 1900’lü yılların başında ters osmoz membranlarının daha yüksek akışlı olanını geliştirmek amacıyla hazırlanmıştır. Ticari ultrafiltrasyon membranları ise ilk olarak 1960’ların ortalarında Milipore ve Amicon tarafından asimetric ters osmoz membranlarının gelişiminin bir yan ürünü olarak tanıtıldı. Bu membranın kökleri ticari selüloz asetat ters osmoz membranlarıdır. Ultrafiltrasyon membranları önemli bir ozmotik basınç oluşturmaz çünkü gözenekli yapı mikrosolütlerin geçişine izin verir. Ultrafiltrasyon membranları molekül ağırlığı

10.000'den büyük olan makromolekülleri, kolloidleri ve çözünen maddeleri düşük molekül ağırlıklı türlerden ayırmak için kullanılır. Bu membranlar asimetrik gözenekli bir yapıya sahiptir ve genellikle faz çevirme işlemi ile hazırlanır.

Nanofiltrasyon: Nanofiltrasyon membranı ilk olarak 1980'lerin sonlarına doğru ters ozmoz ve ultrafiltrasyon membranı arasında ki özelliklere sahip olarak tanıtıldı. Nanofiltrasyon membranları hem eleme hem de difüzyon taşıma mekanizmaları ile gözenekli ve gözeneksiz membranların arasında kalır. Literatürde nanofiltrasyon membranları gevşek ters ozmoz (gözeneksiz, difüzyon) veya sıkı ultrafiltrasyon (gözenekli, eleme) olarak ara bir yetenekte olduğu kabul edilmiştir [52–54]. Nanofiltrasyon membranları, mikroorganizmaları ve çözünmüş tuzları geçirmekte kullanılır. Ayrıca bu membranlar gıda, tekstil, maden endüstrilerinde, atık su arıtma ve tuzdan arındırma gibi uygulamalarda kullanılmıştır.

Mikrofiltrasyon: Mikrofiltrasyon membranları üzerine ilk çalışmalar Bechold tarafından döküm çözeltisinin farklı bileşimlerinden membran yaparken gözenek boyutunun değiştirilebileceğini bulmuştur. Membranların ilk ticarileştirilmiş uygulaması 1960'larda biyolojik ve farmasötik üzerine olmuştur. Mikrofiltrasyon membranları 0.1-10 µm boyut aralığındaki partiküller, virüs ve bakterilerin çözücü içerinden veya başka düşük molekül ağırlıklı bileşenlerden ayrılması için kullanılır. Ayırma mekanizması eleme etkisine dayanır. Mikrofiltrasyon da uygulanan basınç, diğer filtrasyon işlemleriyle karşılaştırıldığında oldukça düşüktür.

Gaz ayırma: Gaz ayırma membranları ilk olarak 1831 yılında farklı gazların doğal kauçuklara farklı oranlarda nüfuz ettiğini bulan Mitchell tarafından yapılmıştır [55]. Thomas Graham gaz taşıma mekanizması olan çözelti-difüzyon kavramını ilk kez önermiştir ve oksijeni havadan ayırmak için ilk membranı geliştirmiştir [56]. Gaz ayırma da mikro gözenekli membranların ilk büyük ölçekli uygulaması askeri amaçlar ve nükleer uygulamalar da uranyum izotoplarını ayırmak için inorganik membranlar kullanılmıştır [57]. 1962'de Loeb ve Sourirajan tarafından yapılan asimetrik zarların icadı gözenekli membranların düşük seçicilik sorununun üstesinden gelmiştir. Gaz ayırma amacıyla yapılan bu membran yoğun seçici katman ile gözenekli katman arasındaki bütünlüğü koruyarak modifiye etmiştir [58]. Loeb-Sourirajan tekniği, sıvı ayırma için ters ozmoz, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon

membranlarının geliştirilmesi için bir temel oluşturmakla kalmayıp, aynı zamanda gaz ayırma membranları için de ticarileştirmenin yolunu açmıştır. Gaz ayırma membranların genel mantığı membran modülünün yüksek basınçta bir gaz karışımı ile beslenmesi ile membrandan bir bileşenin daha hızlı yayılmasıdır.

Pervaporasyon: sıvı karışımların ayrılması için kullanılan diğerlerine kıyasla daha yeni bir ayırma tekniğidir. Pervaporasyon da sıvı bir karışım membranın bir tarafı ile temas ettirilir ve diğer taraftan düşük basınçlı buhar ile çıkarılır. Ayırma da esas olarak besleme bileşenleri, membran malzemeleri ve permeat arasındaki etkileşimler tarafından kontrol edilen difüzyon farklılıklarına dayanır. Pervaporasyonun ters osmoz ve gaz ayırma ile ortak yönleri olsada, membrana nüfuz eden türlerin sıvıdan buhar fazına geçişini içerdiğinden ve bu itici gücü, nüfuz eden akımın kimyasal potansiyelinin düşürülmesiyle sağladığından ters osmoz, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyondan farklıdır. Birçok pervaporasyon membranı, seçici bir tabakanın mikro gözenekli bir destek üzerine çözelti ile kaplanmasıyla oluşturulan kompozitlerdir. Organik çözücülerin dehidrasyonu için, mikro gözenekli bir poliakrilonitril destek üzerine kaplanmış çapraz polivinil alkol, kitosan ve nasyon gibi birkaç iyi membran malzemesi mevcuttur.

1.4.1. Polimer Membranlar

Polimerik membranlar özellikle gaz ayırma uygulamaları için önemli bir yerde ve polimer membranların kullanımı, gaz ayırma alanında ki kullanımı son zamanlar da giderek artan bir alan oluşturmuştur. Polimerler, belirli uygulamalara farklı kimyalarda uygulanabilecek potansiyele sahip malzemelerdir.

Polimer membranların kimyasal ve mekanik stabilitesi, polimer membranın şişmesi, membranın ağırlık ve hacmindeki artış, çözücü malzemenin polimere nüfuz etmesi nedeniyle malzemenin yapısında değişiklik meydana gelir [59]. Membran yüksek yapısal kararlılığa sahip ise daha düşük oranda polimer şişmesi meydana gelir [60]. Polimerik membranların daha uzun ömürlü olması için plastikleşmeye ve fiziksel yaşlanmaya dayanıklı olması gerekir.

Polimerik membran malzemeleri genellikle geçirgenlik ve seçicilik gibi taşıma özellikleri ile karakterize edilir. Gaz ayırma için tercih edilen polimerler genelde yüksek

geçirgenlik ve seçicilik sağlayan polimerlerdir. Geçirgenlik, membranın üretkenliğinin bir ölçütü iken seçicilik, ayırmanın bir ölçütü olarak kabul edilir. Polimerik membranlar da “çözelti-difüzyon” taşıma mekanizmasına bağlı geçirgenlik katsayısı (P), difüzyon katsayısı (D) ve çözünürlük katsayısının(S) çarpımına bağlıdır. SI sisteminde P'nin birimi mol/sm·Pa'dır [61].

$$P = DS$$

Geçirgenlik katsayısı, itici kuvvet Δp (Pa) altında bir membrandan geçen akışı (J)(mol/m²s) karakterize eder. Gaz ayırıcı membranların bir diğer önemli özelliği seçicilikleridir. İdeal seçicilik (veya ayırma faktörleri) şu şekilde tanımlanabilir:

$$\alpha_{AB} = P_A / P_B$$

Burada P_A ve P_B iki farklı gazı temsil eden A ve B gazlarının geçirgenlik katsayılarıdır.

1.4.2. Gaz Geçirgen Membranlar

Membran üretiminde malzeme seçimi yapılırken malzemenin fiziksel, kimyasal ve yapısal yönleri bakılarak kullanılacak olan alana uygun olmalıdır. Membran malzemelerinin seçiminde birçok faktör vardır. Bunlar; seçicilik, geçirgenlik, membran stabilitesi, yüzey özellikleri, ekonomik ve uygulanabilir olmasıdır.

Membranın seçiciliği ve geçirgenliği, gaz ayırma kullanılacak olan membranların verimliliği açısından oldukça önemlidir. Membranın seçiciliği, gaz besleme karışımının fiziksel, kimyasal ve boyut özelliklerine göre ayırma yeteneğidir. Seçicilik de gaz ile besleme karışımının bileşenleri ile membran yüzeyinin arasındaki etkileşim ile kontrol edilir. Membranın geçirgenliği, membran içerisindeki gaz akışı ve membranın kalınlığı ile ilgilidir. Membranın gözenek boyutu, dağılımı ve diğer yüzey özellikleri geçirgenliği etkileyen diğer faktörlerdendir.

Membran ile verimli bir gaz ayırımı için yüksek seçicilik ve geçirgenlik önemli bir etkidir. Yüksek seçicilik, yüksek saflıkta bir ürün verirken, yüksek geçirgenliğe sahip bir membran, verilen gazın işlenmesi için aktif yüzey alanını azaltır [62].

Gaz ayırma için kullanılacak olan bir membranın ideal olabilmesi için membranın kimyasal, mekanik ve termal açıdan kararlı olması beklenir. Membran malzemesi

besleme karışımının herhangi bir bileşeniyle reaksiyona girmemeli yani bu malzemelere karşı inert olmalıdır. Ayrıca hazırlanan membran bozunmaya karşı dirençli olmalı ve farklı pH değerlerinde çalışabilir olmalıdır. Membranın mekanik ve termal stabilitesi, yüksek çalışma sıcaklığına, yüksek gaz basıncına ve membran kirlenmesine karşı dayanıklı olması ilgilidir. Membranın bu etkilere dayanıklı olması beklenir.

1.4.3. Gözenekli Membranlar

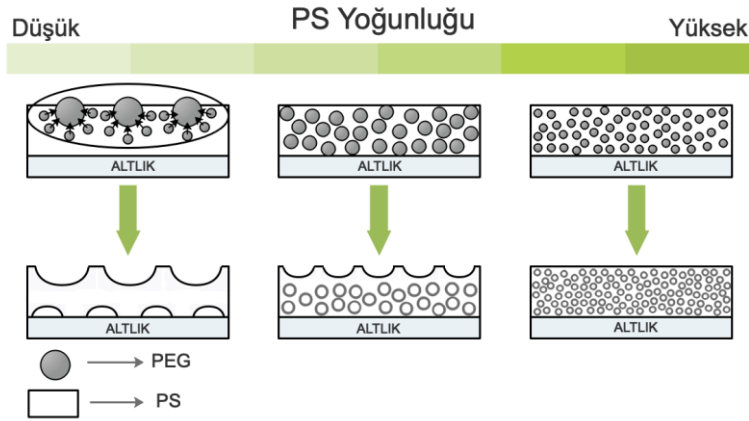
Gözenekli polimer membranlar, birçok farklı uygulamalarda kullanılmaktadır. Gözenekli polimerik membranlar, ayırma alanında çekirdek teknoloji olarak ortaya çıkmıştır. Ticari gözenekli polimer membranların birçoğu faz ters çevirme işlemi ile hazırlanır. Bir polimer harman yapısında çözücü olmayan bir madde ile temas ettirilerek termodinamik karışabilirlik boşluğu nedeniyle harman yapısında polimer bakımından zengin ve polimersiz boşluksuz bir yapı ortaya çıkar. Polimer bakımından zengin olan faz polimer matrisini oluştururken, polimer bakımından fakir olan faz membranın gözeneklerini oluşturur. Ters ozmoz membranları için faz çevrimi işlemine Loeb-sourirajan öncülük etmiştir [50].

Mikro gözenekli bir membran yapısal ve işlevsel olarak geleneksel filtreye benzer. Rastgele dağılmış, birbirine bağlı gözeneklere sahip boşluklu bir yapıya benzer. Bu gözenekler yaklaşık 0,01 ila 10 µm çaplarında, oldukça küçük olmasından kaynaklı geleneksel filtrelerden ayrılır. En büyük gözeneklerden daha büyük olan tüm parçacıklar membran tarafından reddedilir. En büyük gözeneklerden daha küçük, ancak en küçük gözeneklerden daha büyük olan parçacıklar, zarın gözenek boyutu dağılımına göre kısmen reddedilir. En küçük gözeneklerden çok daha küçük olan partiküller zardan geçecektir. Bu nedenle, çözünen maddelerin mikro gözenekli membranlar tarafından ayrılması, esas olarak moleküler boyut ve gözenek boyutu dağılımının bir fonksiyonudur. Genel olarak, örneğin ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon gibi, mikro gözenekli membranlar ile yalnızca boyut olarak önemli ölçüde farklılık gösteren moleküller etkin bir şekilde ayrılabilir.

1.4.3.1. Gözenek Oluşma Mekanizması

Gözenekli malzemeler hazırlamak için faz ayrımı tekniği uygulanmış olsa da bu tür bir yapıyı elde etmek birçok parametreden etkilenir. Gözenekli yapının oluşum

mekanizması, polimer ile çözücü arasındaki etkileşim, kullanılan polimerin özellikleri, kuruma koşulları, kalınlık, altlık yüzey özellikleri, sıcaklık, basınç gibi parametrelere bağlıdır [63].



Şekil 8. Bir filmde gözenekli yapının oluşum süreci [64].

Şekil 10'da görüldüğü gibi kuruma hızı daha düşük olduğunda ve çözücü içindeki PEG çözünürlüğü daha düşük olduğundan, faza ayrılmış PEG alanlarının birleşmesi, matrisin daha düşük viskozitesi nedeniyle daha aktif rol alıyor [64]. Zarın iç kısmında oluşturulan PEG açısından zengin alanlar kolaylıkla birleşebilir ve büyük damlacıklar oluşturabilir. Yüzey enerjisi ve PEG yoğunluğu nedeniyle damlacıklar membranın yüzeyine veya ara yüzüne çekilir. Hava-çözeltili yüzeyinde çökeltile PEG bakımından zengin damlacıklar, yüzey gerilimleri dengesi ile çözeltilerin yüzeyinde yüzer, ancak denge bozulduğunda yerçekimi nedeniyle dibe akar. Kurutma sırasında, çöken damlacıkların bir kısmı aşağı indi ve substrat tarafında gözenekler oluşturdu.

1.5. Membranın Yüzey Özellikleri

Membranın yüzey özellikleri, gaz besleme karışımının ilk temas ettiği membran yüzeyinin geçişte etkisi olduğundan dolayı önemli bir kriterdir. Karışım içindeki moleküller öncelikle membran yüzeyine adsorbe edilir daha sonra geçirgen tarafa geçer. Dolayısıyla membranın yüzeyini, belirli moleküllerin geçmesine izin vermek ya da geçmesini engellemek amacıyla özel olarak seçilmelidir. Membranın en yaygın yüzey özellikleri hidrofobiklik ve hidrofilikliktir. Membranın suyu seven özelliği olarak bilinen hidrofilik özellik, suyun membran yüzeyinde yayılmasını teşvik ederek gözenekli membran tarafından emilirken, suyu sevmeyen özellik olarak bilinen

hidrofobiklik ise membranın yüzey ıslanabilirliğini engeller. Membranların yüzey ıslanabilirliği, temas açısı ölçümüyle belirlenir ve yüzey enerjisi yüzey pürüzlülüğü gibi birçok faktöre bağlıdır. Polimerin yüzey enerjisi 70 din/cm'nin üzerindeyse polimerin hidrofilik, 70 din/cm'nin altındaysa polimerin hidrofobik olduğu bilinir. Temas açısı ise 90°'nin üzerindeyse hidrofobik, 90°'nin altında ise hidrofilitir.

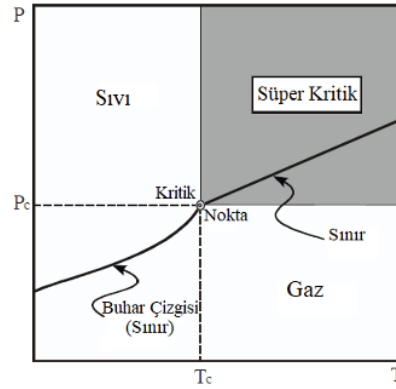


Şekil 9. Hidrofobik ve hidrofilik yüzeylerin temas açısı ölçümleri [65].

Hidrofilik membranlar suyun emilmesine ve taşınmasına yardımcı oldukları için genelde tıbbi ve biyolojik uygulamalarda atık suyun arıtılması için uygundur. Hidrofobik membranlar ise gazın geçişini kolaylaştırarak içerisinden su geçişini engeller bu nedenle gaz ayırma ve arıtma uygulamalarında kullanılırlar.

1.5.1. Süper Kritik CO₂'in Yüzey Üzerindeki Etkisi

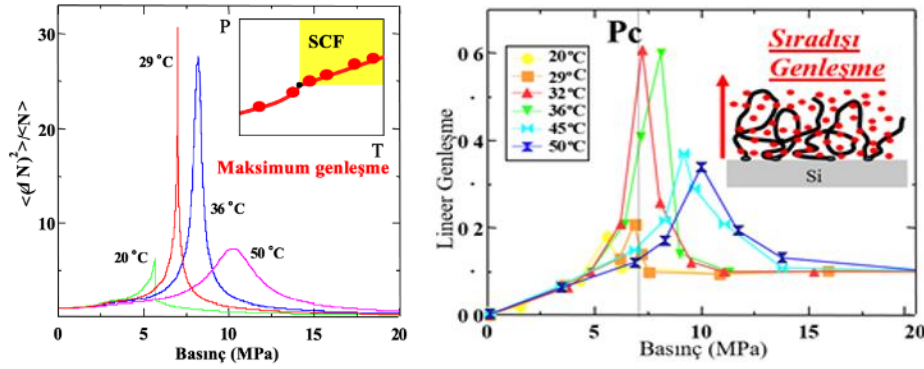
Bir maddenin basınç-sıcaklık faz diyagramında kritik noktanın üzerinde bir kritik sıcaklık (T_c) ve kritik basınç (P_c) değerine sahip maddenin sıvı ve gaz fazlarının dengede bulunduğu noktaya süper kritik akışkan denir. Bu noktanın üzerinde olan akışkan madde, bir sıvı gibi çözme özelliklerine sahipken aynı zamanda bir gaz gibi yayılma özelliğine de sahiptir. Bu benzersiz özellikler süper kritik akışkanların farklı endüstrilerde kullanılmasına olanak sağlar. Süper kritik akışkanların düşük viskozitesi ve camsı polimerleri plastikleştirme yetenekleri, polimer işleme üzerinde etkilere sahiptir. Aşırı kritik akışkanların bilinen özelliklerinden biri sıvı fazın tersine kritik koşullarda ki çözücü sıkıştırılarak çözücünün yoğunluğu üzerinden viskozite, difüzyon, dielektrik sabiti gibi özellikleri hassas bir şekilde kontrol edilebilir [66].



Şekil 10. CO₂ faz diyagramı

Süper kritik karbon dioksit, polimerizasyon reaksiyonları için en kapsamlı şekilde çalışılan süper kritik akışkan olarak ortaya çıkmasına izin veren birçok özelliğe sahiptir. Kimya endüstrisi, ticari polimer ürünlerinin imalatında ve işlenmesinde uçucu organik çözücüler ve kloroflorokarbonların kullanımına ilişkin çevresel kirlenmenin önüne geçmek için iyileştirme çalışmalarına yönelmişlerdir [1]. Su kullanımı bu sorunları hafifletse bile yine de arıtma gerektiren büyük miktarlarda tehlikeli sulu atıkla sonuçlanır. Bu çevresel kaygıların bir sonucu olarak, süper kritik CO₂, organik çözücülere göre daha çevre dostu bir alternatif olarak karşımıza çıkar. Süper kritik CO₂, polimer işleme ve sentezinde organik çözücülerin toksisite, teknik ve ekonomik dezavantajlarının getirmiş olduğu zorluklara bir alternatif çözücü olarak karşımıza çıkar [67]. CO₂ doğal olarak oluşur ve bol miktarda bulunur: dünyanın her yerinde bulunan yüksek saflıkta doğal rezervuarlarda bulunur. CO₂ zayıf bir çözücü olduğu polimerler için penetrasyon entalpik olarak elverişsizdir.

Aşırı kritik akışkanlar kritik seviyelere yaklaşıldığında mikroskobik sıcaklık değişimlerini yansıtacak hassasiyette bölgesel yoğunluk dalgalanmaları göstermektedir. Bu dinamik yapı akışkan içerisinde heterojen bölgeler oluşmasını sağlar. Daha önce fluorofom (CF₃H) bileşiği üzerine yapılan çalışmada görüleceği üzere basınç ve sıcaklığa bağlı kritik bölgeye yaklaşıldıkça yoğunluk dalgalanmalarının şiddeti hızla artmaktadır [67]. Benzer bir çalışmada karbondioksit kullanılmış ve aynı ortamda bulunan stiren-bütadiyen (SBR) ince kopolimer filmde aşırı kritik akışkanın yoğunluğunda meydana gelen değişimlerle doğru orantılı olarak beklenmedik boyutsal genişlemeler gözlemlenmiştir [68].

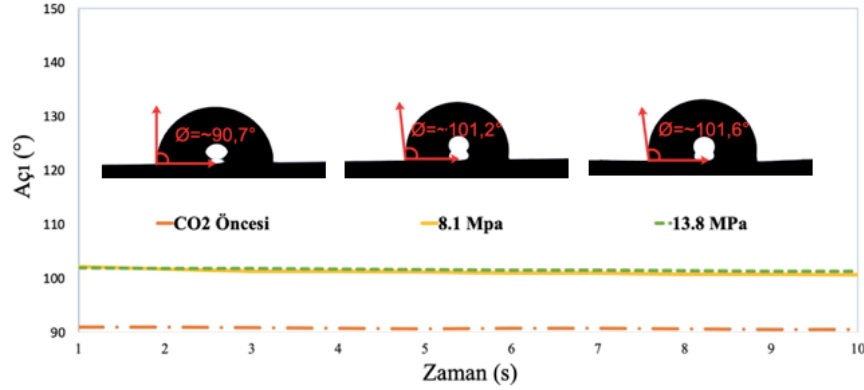


Şekil 11. a) CO₂'in izotermal koşulda basınca bağlı yoğunluk dalgalanması, b) Yoğunluk dalgalanmasının maksimum seviyede olduğu aşırı kritik CO₂ uygulanan SBR kopolimerinin film kalınlığında meydana gelen genleşme [68].

Karbondioksit için geçerli olan kritik noktanın (7.4MPa, 31°C) hemen üzerinde söz konusu genleşmenin maksimum seviyeye ulaştığı görülmektedir. Bu da polimer yapılarının aşırı kritik akışkan ortamında kontrol edilebilirliği gerçeğini oluşturmuştur. Bu genleşmiş yapının kararlı olduğu ve de aşırı kritik akışkan ortamından sonra da genleşmiş yapının korunduğu anlaşılmıştır [69].

Buna karşın, daha önce düz filmleri [66], parçacıkları [69], ve karışımları [70] içeren polimerler üzerinde CO₂ emiliminin, yoğunluk dalgalanması sırtı boyunca maksimuma ulaştığı gösterilmiştir [71]. Seyreltik sistemlerde aşırı kritik CO₂ altında hem CO₂-seven hem de CO₂-sevmeven polimer zincirlerinin genleştiği bilinmektedir [72]. Bu polimer zincir korelasyon uzunluklarının yoğunluk dalgalanma bölgesinde artması; temel hal denkleminin entropik bileşenin artması ile açıklanmaktadır. CO₂-sevmeven polimer için bu artışın, desteklenmeyen karıştırma entropisinin bir kısmını kapsadığı ve zincirin anormal genleşmesine yol açtığı düşünülmektedir [66,71,73–76]. Bu anormal genleşmelerin aşırı kritik CO₂'in yoğunluğunda meydana gelen dalgalanmalarla doğrudan ilişkili olduğu anlaşılmıştır [77,78][71,79]. Bu genleşme üzerinden polimer ince filmin ve hatta polimer yığınsal yapıların makro özelliklerinin değiştirilebildiği ispatlanmıştır [80–83].

Söz konusu polimer zincir hareketleri (polimer konformasyon) ele alınarak CO₂ tavlama işleminin filmlerin yüzey enerjilerini düzenlenebileceği hipotezi oluşmuştur. Takiben yapılan su temas açısı ölçümleri sonucunda da yüzey gerilimi üzerinden suyu seven veya sevmeven yüzeylerin katkısız bir şekilde oluşturulabileceği tespit edilmiştir.



Şekil 12. PP İnce Filmlerin CO₂ Öncesi ve Sonrası Gerçekleştirilen Su Temas Açısı Ölçümleri.

Şekil 14’de ince filmlerin yüzeyine uygulanan su damlası ile oluşan temas açısı ölçümlerinin sonuçları yer almaktadır. Söz konusu yüzey geriliminin ve dolayısıyla temas açısının uygulanan CO₂ tavlama süresi üzerinden süperhidrofobik (>150°) seviyelere çekilebileceği anlaşılmıştır.

1.6. Membranların Pil Üzerine Uygulanması

Tez kapsamında hazırlanan membranlar metal hava pilleri üzerinde gözenekliliğin kontrolünün yapıldığının bir ispatı olarak denenmiştir. Metal hava pilleri son dönemde dikkat çekici yüksek enerji çıkışı nedeniyle, yeni nesil elektronik, elektrikli ulaşım ve enerji alanındaki uygulamalar için umut verici bir güç kaynağını temsil etmektedir. Metal hava pilinin en ilgi çekici özelliği, yüksek enerji yoğunluğu metal bir anot ile havanın birleşmesidir. Metal hava pillerin de kullanılan membranın görevi, kısa devre oluşumunu önlemek için anodu ve katodu ayırmaktır. Bunun yanında pilin çalışması için gerekli olan oksijenin katoda taşınmasında da rol oynar. Membranın özellikleri pilin performansını büyük ölçüde etkileyen bir unsurdur. Hava pillerinde kullanılan membranlardan yüksek verim, yüksek hız kapasitesi, iyi elektrik yalıtkanlığı, düşük maliyetle üretim ve yüksek kararlılığa sahip olması beklenir. Membranlar iyon değişim zarları ve gözenekli zarlar olarak sınıflandırılır. Birincisi yük taşıyıcıların taşınmasını gerçekleştirmek için membranlara bağlı iyon değişim gruplarından oluşurken, ikicisi gözenek boyutunun kontrolü ile ayrıştırma ilkesine dayanır. İyon değişim grupları olmayan gözenekli membranlar daha iyi stabiliteye ve daha düşük maliyete sahiptir. Bundan dolayı gaz ayırma, su arıtma ve pil teknolojilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [84–86].

Deneysel olarak hazırlanan membranlar işitme cihazlarında kullanılan ve birincil piller sınıfında olan 675 boyutunda ki çinko hava pilleri üzerinde denenmiştir.

1.6.1. Çinko Hava Pilleri

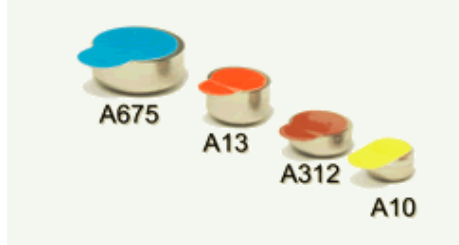
Çinko hava pilleri bir tür metal hava pildir. Bu piller iki tiptedir; bunlardan biri düğme hücre olan birincil hücre tipi olanlar diğerleri ise ikincil (*şarj edilebilir*) hücre tipinde olanlardır. Tez çalışmada kullanılan çinko hava pilleri havadaki oksijeninin oksidasyonu ile çalışan yarı açık yapılı ve tekrar doldurulamayan birincil piller grubundadır. Çinko hava pili, yüksek enerji yoğunluğu, uygun maliyetle üretilebilmesi ve düşük seviyede ki kirliliği ile uzun zamandır kullanılmaktadır. Çinko hava pilleri işitme cihazlarında, demiryolu sinyallerinde ve elektrikli araçlarda kullanılmaktadır. Çinko toksik olmayan, düşük maliyetli, çevre dostu olması ve iyi enerji yoğunluğu nedeniyle ilgi görmüştür ve hava pili uygulamalarında kullanılmıştır. Bu piller yüksek enerji yoğunluklarına sahiptir ve birincil tipte olup yeniden şarj edilemeyen biçimde üretilen bu piller diğerlerinden nispeten daha ucuzdur. Boyutları, işitme cihazlarında kullanılan küçük düğme pillerden oluşurken, elektrikli araçlarda kullanılan hava pilleri ise daha büyük pillerden oluşur. İşitme cihazlarında kullanılan çinko hava pilleri, farklı boyut ve güç gerekliliğinden dolayı üretilen işitme cihazlarına uygun olarak aynı şekilde farklı boyutlarda, gücüne ve kullanım ömrüne göre çeşitli boyutlarda üretilmiştir. Aşağıda ki tablo da en çok kullanılan 4 adet çinko hava pilin boyutlarına göre özellikleri bulunur.

Tablo 1. Farklı boyutlarda ki pillerin özellikleri [87].

Boy	Kapasite (mAh)	Gerilim (V)	Kimyasal sistem	Çap (mm)	Yükseklik (mm)	Ağırlık (g)
10	100	1.45	Çinko-hava	5.8	3.6	0,3
13	300	1.45	Çinko-hava	7.9	5.4	0,83
312	170	1.45	Çinko-hava	7.9	3.6	0,58
675	650	1.45	Çinko-hava	11.6	5.4	1.83

Çinko hava pilleri hava ile temas geçtiğinde çalışmaya başlaması sebebiyle üretici firmalar üretim sırasında pilleri koruyucu bir bant ile kapatır. Piller bu bantların

kaldırılmasıyla aktif hale gelir ve çalışmaya başlar. Üreticiler her bir boyutun koruyucu bandını farklı bir renkte üretir.



Şekil 13. Farklı boyutlarda çinko hava piller

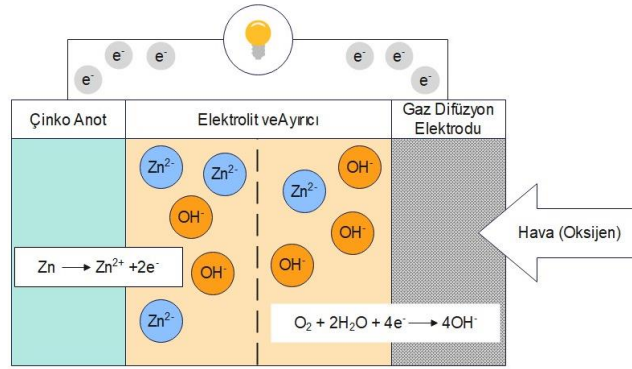
Tez kapsamında deneylerde duracell activair 675 boyutundaki çinko hava pilleri kullanılmıştır.



Şekil 14. Deneylerde kullanılan duracell activair 675 boyutundaki çinko hava pili.

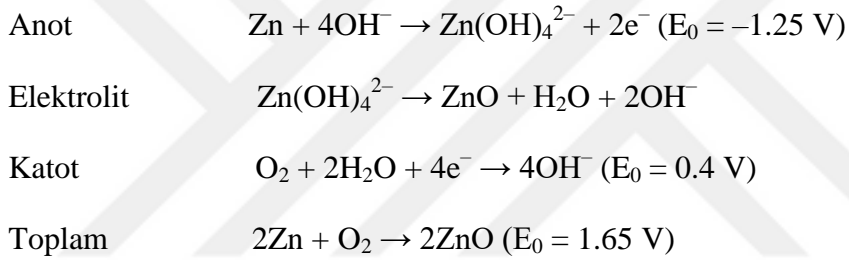
1.6.1.1. Çinko Hava Pili Çalışma Prensibi

Çinko hava pilleri, kimyasal reaksiyonlardan ortaya çıkan enerjiyi elektrik enerjisi dönüştürerek çalıştığı için geleneksel piller gibi çalışır. Ancak çinko hava pilleri, başlıca reaktanlardan biri olan oksijeni pilin içerisine yerleştirmek yerine dışarıdan alarak hem pilin boyutunu ve ağırlığını azaltıp daha kullanışlı hale getirir hem de maliyeti düşürür. Oksijen molekülleri pile üst kısımda bulunan küçük deliklerden girer ve daha sonra gözenekli karbondan yapılmış pozitif yüklü bir elektrot (katot) ile temas eder. Elektrotun gözeneklerinde bulunan su ve diğer moleküller, hidroksil üretmek için oksijen ile reaksiyona girer ve bu moleküller önceden var olan diğer hidroksiller ile bir hava ayırıcı çinko jelden oluşan negatif yüklü elektrota (anoda) göç eder. Hidroksil bir çinko molekülüne bağlanır ve hemen iki hidroksil, bir su molekülü ve çinko oksite ayrılan zinkat oluşturur.



Şekil 15. Çinko hava pilinin çalışma prensibi [88].

Çalışma prensibi anotta çinko oksidasyonu ve katotta oksijen indirgenmesi reaksiyonlarına dayanan pillerin reaksiyon denklemleri aşağıda verilmiştir.



Teorik olarak çinko hava pillerinde 1,65 V'luk bir açık devre voltajı belirtilir, fakat pratikte bu değer yaklaşık 1,35 V civarındadır.

Çinko hava pillerinin avantajları;

- Toksik bileşikler içermez.
- Yüksek oranlarda reaktif değildir.
- Yanıcı değildir.
- Düşük maliyetlidir.
- Geri dönüştürülebilirler

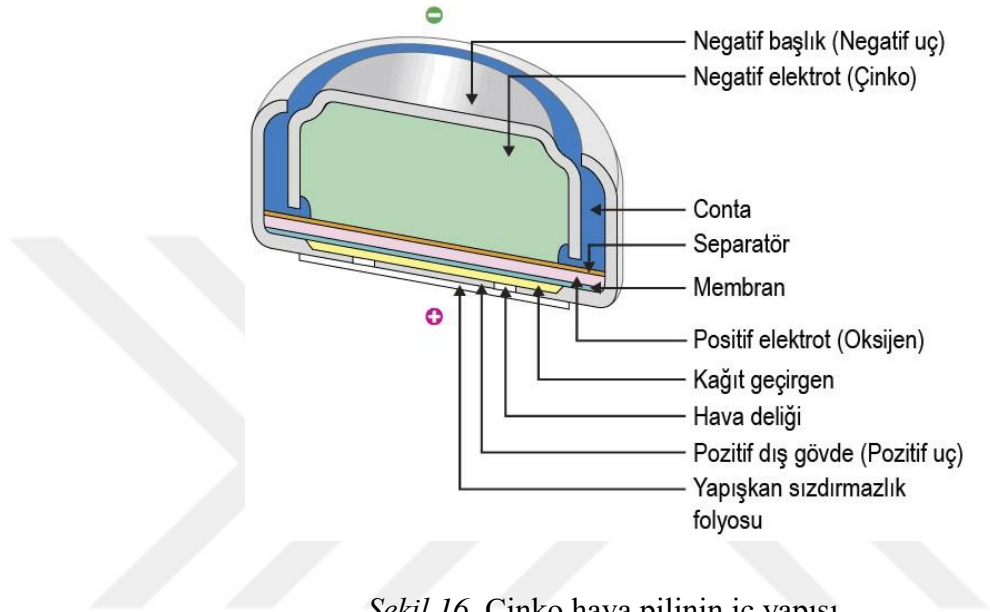
Çinko hava pillerinin dezavantajları;

- Neme ve aşırı sıcaklara karşı hassastır.
- Kimyasal kurumaya meyillidir.
- Şarj edilemez.

- İç direnci yüksektir.

1.6.1.2. Çinko Hava Pili Bileşenleri

Çinko hava pili 4 ana bileşenden oluşur. Bunlar; hava elektrotu, membran, elektrolit ve çinko elektrot.



1.6.1.2.1. Çinko Elektrot

Hava pillerinde anot olarak kullanılan çinko, enerji taşıyıcı bir malzeme olarak birçok iyi özelliğe sahiptir. Enerji yoğunluğu, tersinirlik, kararlılık ve kinetik gibi temel elektrokimyasal özellikler açısından bir karşılaştırılma yapıldığında çinko, diğer elementlerden daha dengeli elektrokimyasal özelliklere sahiptir. Bunların yanında ek olarak düşük denge potansiyeli, iyi iletkenlik, yüksek özgül enerji ve hacimsel enerji yoğunluğu, düşük toksisite, kolay bulunabilirliği ve bol miktarda bulunmasından kaynaklı düşük maliyetli olması gibi bir dizi özelliğe sahiptir. Çinkonun hidrojen oluşumunda yüksek potansiyeli ve sulu çözeltilerde verimli bir şekilde elektroliz edebilmesi onu elektrolizde kullanılan metaller arasında en yüksek enerji yoğunluğuna sahip metal yapar. Bu durum çinkonun farklı kimyalarda, geleneksel piller, akış pilleri ve yakıt hücrelerine kadar farklı fiziksel düzenlemelerde kullanılmasına izin vererek, tasarlanabilen ve kullanılabilen malzeme biçimleri açısından çok yönlü hale getirir [89].

1.6.1.2.2. Membran

Pillerde kullanılan ayırıcı görevinde olan membranlar, zıt kutuplu elektrotlar arasında bulunan, iyonik akışın geçmesini sağlayan ve elektrotların temas etmesini önleyen gözenekli yapılardır [90]. Bu membranlar farklı çeşitlerde yıllar boyunca kullanılmıştır. Bunlar; ilk kullanılmaya başlandığı zamanlarda sedir zona ve sosis kılıfı ile başlayarak, selülozik kağıtlardan ve selofandan dokunmuş kumaşlara, köpüklere ve zaman ilerledikçe iyon değişim membranları, polimerik malzemelerden yapılmış mikro gözenekli membranlara kadar devam etmiştir [91]. Çinko hava pillerinde kullanılan membranın işlevi hidroksil iyonunu (OH^-)'nu hava elektrotundan çinko elektrota taşımaktır. İdeal bir ayırıcı görevinde ki membranın gereksinimleri arasında, alkali çözeltide kararlılık, uygun gözenek boyutu, yüksek iyonik iletkenlik olması ve elektriksel iletkenliğinin olmaması yer alır [92]. Ayırıcı membran ile birlikte ayrıca elektrolitin hava katodundan sızmasını önlemek için politetrafloroetilen (PTFE) gibi süperhidrofobik malzeme kullanılır [93].

Ticari membranlar, gözenek boyutu 0,03-0,1 μm aralığında ve gözeneklilik yoğunluğu %30-%50 arasındadır. Mevcut olarak günümüzde kullanılan mikro gözenekli membranlar polietilen (PE), polipropilen (PP) ve laminatlardan (PE ve PP) yapılmaktadır. Mükemmel mekanik özellikler, kimyasal kararlılık ve kabul edilebilir maliyet sağladıkları için poliolefin malzemelerden yapılmaktadır [91].

1.6.1.2.3. Elektrolit

Çinko hava pillerinde yüksek iyonik iletkenliği ve düşük maliyeti sebebiyle potasyum hidroksit (KOH) kullanılır. Hava pilinde kullanılan KOH'un konsantrasyonu Zn korozyonunu ve H_2 oluşumunu en aza indirecek şekilde seçilir. %30'luk KOH elektroliti, iyi iyonik iletkenlik, çinko oksidin maksimum çözünürlüğü ve minimum çinko korozyonu gibi özellikleri nedeniyle tercih edilmektedir [94].

1.6.1.2.4. Hava Elektrodu

Çinko hava pilinde oksijen kullanımı hava elektrodunun hem oksijen indirgenme reaksiyonu (ORR) için uygun katalizörlere hem de oldukça gözenekli bir yapıya sahip olmasını gerektirir. Hava elektrodu ORR'nin meydana geldiği bir alt tabaka görevi görür. Çinko hava pilinin genel reaksiyonu göz önüne alındığında sadece çinko metali

ve oksijen kullanılır. Oksijen havadan sorunsuz bir şekilde sağlandığı zaman, deşarjdan sonra hava katodunda fiziksel bir hata olmadığı sũrece tekrar kullanılabilir [95].



2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

2.1.1. Polistiren (PS)

Polistiren (PS), monomer halde bulunan stirenin polimerizasyonu ile üretilen bir polimerdir. Katılma polimerizasyonu ile radikalik polimerizasyonla üretilmektedir. PS bir termoplastik ve amorf yapıdadır. Polistiren doğal halde saydam olarak bulunur ayrıca sert ve kırılğan bir yapısı vardır. Oksijen ve suyu tutma özelliği yok denecek kadar azdır. Polistiren şeffaflığı, iyi işlenebilmesi, akışkanlığı, gıdaya uygunluğu ve diğer birçok özellikleri nedeniyle yaygın olarak tercih edilmektedir. Polistiren kolay kırılan, darbe direnci düşük, çözücülere dayanıksız bir plastik olup oldukça sınırlı yerlerde kullanılabilir. PS, -70°C ile 70°C sıcaklıkları arasında kullanıma uygundur. Bazlara ve su çözeltilerine dayanıklı bir polimerdir; eterler, ketonlar, aromatik ve klorlu hidrokarbonlar, esterler ise polimeri çözerler veya etkilerler. UV ışınları PS'in bozunmasına neden olur ve bu özelliğinden dolayı uzun süreli dış ortamda kullanıma uygun değildir. Dış ortamda, UV ışınları ve nem etkisi ile belli bir süre sonra parlaklığını kaybeder, rengi sararır, mekanik özellikleri de zayıflar.

2.1.2. Polietilen glikol (PEG)

Polietilen glikol (PEG), biyolojik kullanım alanından endüstriyel üretim alanına kadar birçok uygulama alanında kullanılan bir polieter bileşimidir. PEG ayrıca molekül ağırlığının farklı oluşuna göre de polietilen oksit (PEO) veya polioksietilen (POE) olarak da bilinir. Bunlar etilen oksidin bir oligomerinin veya polimerini ifade etmektedir. Genel formülü $H_3(O-CH_2-CH_2)_n-OH$ olarak ifade edilir. PEG su, metanol, etanol, asetonitril, benzen ve diklorometan içinde çözünür, dietil eter ve heksan içinde

çözünmez. PEG'in hidrofilik oluşu yapışmaz yüzey uygulamalarında kullanımını kolaylaştırmaktadır. Ayrıca toksik olmaması ile sağlık alanında da kullanılıyor olması bu polimeri çekici kılan özelliklerinden biridir.

2.1.3. Tolüen

Tolüen tinerin karakteristik kokusuna sahip renksiz, suda çözünmeyen bir sıvıdır. Tolüen bir fenil grubuna bağlı CH_3 'dan oluşan benzen türevidir. Tolüenin bundan kaynaklı IUPAC ismi metil benzendir. Kimyasal formülü C_7H_8 'dir. Kaynama noktası 111°C 'dir. Ayrıca aromatik hidrokarbondur. Polar değildir fakat organik maddeler için iyi bir çözücüdür.

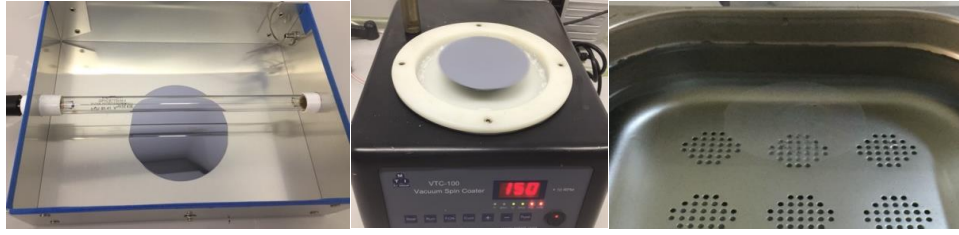
2.1.4. Kloroform

Kloroform kimyasal formülü CHCl_3 olarak bilinen organik bir bileşiktir. Renksiz ve ağır ve hoş kokulu bir sıvıdır. Uçuculuğu yüksek aynı zamanda suda karışmayan bir sıvıdır. Kaynama noktası 61.15°C 'dir. Toksik etkisi yüksek ve anestezi bir etkiye sahiptir.

2.2. Yöntem

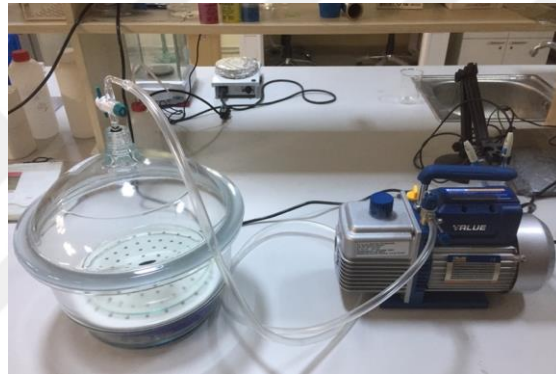
2.2.1. Membran Oluşturma Süreci

Membran oluşturma sürecinde membranlar, ilk olarak döndürmeli kaplama ile hazırlanmıştır. Membran çözeltisi destek olarak Silisyum (Si) altlığa kaplanmıştır. Döndürmeli kaplama da hızlı kurumasıyla hazırlanan membranların daha sonra altlıktan ayrılması için altlıkların yüzeyi UV-ozon cihazı kullanarak hidrofilik yapılmıştır. Daha sonrasında kaplanan membranlar saf su içeriyle dolu bir kaba daldırılarak membran ile altığın yüzeyi arası su ile dolarak membranın altlıktan kolayca ayrılması sağlandı. Böylece desteksiz olarak membranlar elde edilmiş oldu. Elde edilen membranları PEG'den temizlenmesi için saf su içerisinde bekleterek PEG fazının PS fazından uzaklaşması sağlandı. Böylece gözeneklerin içinin boş olması gaz geçirgenliği için bir avantaj oluşturmuştur.



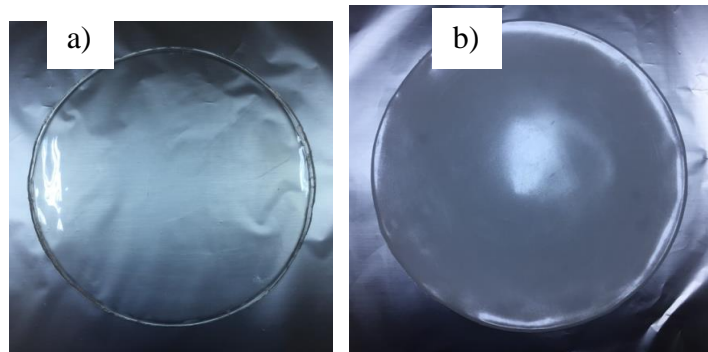
Şekil 17. Döndürmeli kaplama ile elde edilen desteksiz membran.

Hazırlanan ince desteksiz membranlar daha sonrasında oksijen geçirgenlik cihazında membran boyutunun daha büyük olması gerektiği için membranların üretimi 20 cm çapında cam petri kaplarında desikatör içerisinde yavaş kuruma ile hazırlanmıştır.



Şekil 18. Desikatör içerisinde vakumla kurutulan membran.

Yavaş kuruma ile hazırlanan membranlar döndürmeli kaplama ile hazırlanan membranlara göre kalınlığı daha fazla olmuştur. Kalınlığın fazla olması bize kalınlığın kontrol edilebilmesi kolaylığını ve gözenek dağılımının kalınlığa göre etkisini gözlemleme de bir avantaj sağlamıştır. Daha sonra deneylerde kullanılan tüm membranlar bu yöntemle üretilmeye başlanmıştır.



Şekil 19. a) PS-kloroform ağırlıkça %20 hazırlanan membran b) PS/PEG (9:1)-kloroform ağırlıkça %20 hazırlanan membran.

Şekil 19’da PEG katkılı ve katkısız polimerin dış görünümleri verilmiştir.

2.2.2. Oksijen Geçirgenlik Testi

Hazırlanan gözenekli membranları gözeneksiz membranlar ile kıyaslama yapabilmek için membranlara oksijen geçirgenlik testi uygulanmıştır. Elde edilen membranların oksijen geçirgenliğini test etmek için Tekstil Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan ‘Labthink TOY-C2 Film&Package Oxygen Permeability Tester’ cihazı kullanılmıştır.

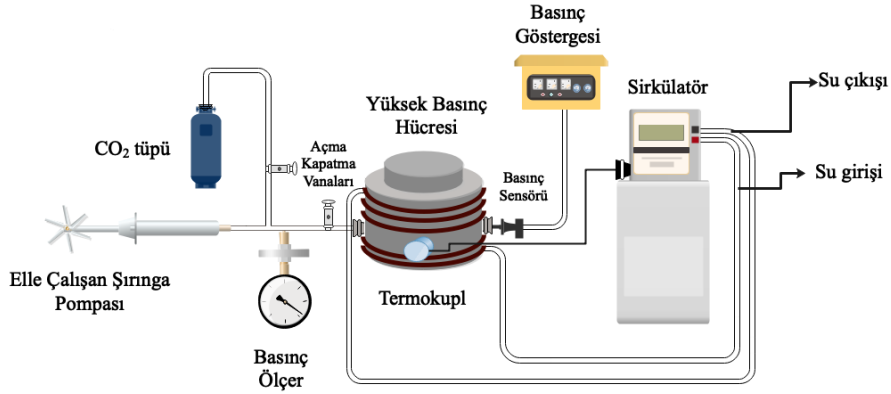


Şekil 20. LabThink TOY C2 Oxygen Permeability Tester oksijen geçirgenlik test cihazı.

Membranlar cihazda içerisinde ki hücelere yerleştirildi. Testin daha sağlıklı olması için hücre içerisinde kalan havanın ve nemin ortamdaki uzaklaşması için 2 saat boyunca Azot gazı ile süpürme işlemi yapıldı. Test için istenilen ortam sağlandığı zaman hücreye oksijen gazı vererek PEG katkılı ve katkısız membranlardan geçen oksijen gazının değeri ölçüldü.

2.2.3. Süper kritik CO₂ ile Tavlama

Hazırlanan membranlar Erciyes Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği laboratuvarında bulunan danışman hocam Sn. Levent Şendoğdular tarafından tasarlanıp kurulan skCO₂ basınç çemberi düzeneğinde skCO₂ ile tavlansmıştır. Membranlar çemberin iç düzeneğine yerleştirilmiş ve 36°C sıcaklıkta 8.1 Mpa basınçta CO₂ ile tavlansmıştır.



Şekil 21. Basınç çemberi çalışma prensibi

Basınç çemberi çalışma prensibi, çelik çember şeklindeki düzeneğin içerisine yerleştirilen numunelere CO₂ bir pompa yardımıyla sıkıştırılarak verilir. Çember içinde sıkıştırılmış CO₂ bir sıcaklık sirkülatorü ile ısıtılarak istenilen sıcaklık ve basınca getirildi. İstenilen değerlere ulaşmış ve ulaşmadığı bir basınç göstergesi ve sirkülatorüye bağlı termokupl ile sirkülatorü üzerinde bulunan ekrandan gözlemlendi.



Şekil 22. skCO₂ tavlama da kullanılan düzenek

2.2.4. Çinko Hava Pilleri Membran Montajı

Membranların çinko hava piline montajı yapılırken ilk olarak pilin çevresinde bulunan metal kılıfı pilin çevresinde sızdırmazlık sağlayan contaya zarar vermeden çıkarıldı. Metal kılıf bir yan keski ile kenardan soyularak çıkarıldı.



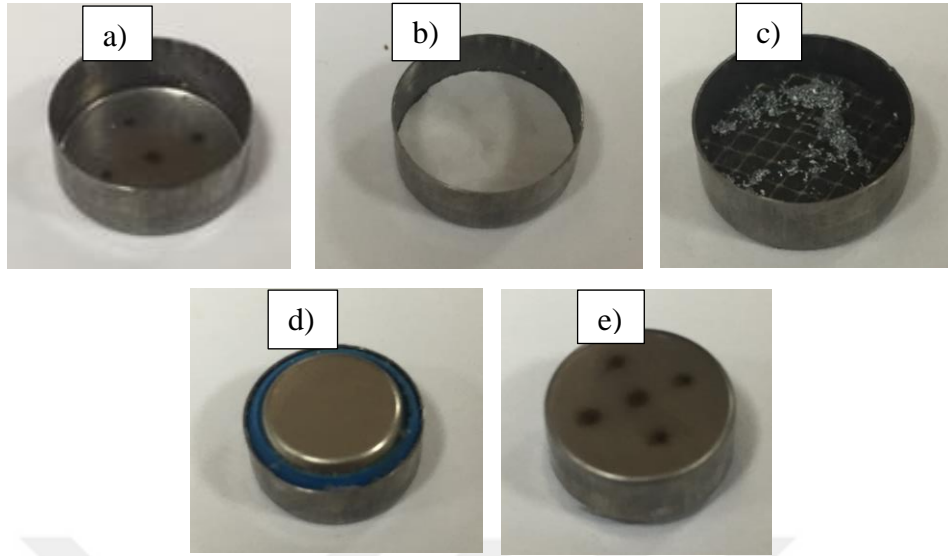
Şekil 23. Pilin metal kılıftan ayrılması

Üretilen numuneleri pilin içerisine monte edebilmek için pilin ölçülerinde PYE 104 panç press kullanılarak membranlar kesilmiştir.



Şekil 24. Membranları kesmek için kullanılan panç press

Metal kılıfı çıkarılan pilin aynı şekilde hazırlanmış başka bir kılıf monte edilmiştir. Test için üretilmiş olan farklı bir kılıfın içerisine pilin içerisinde bulunan hazır membranın boyutunda kesilen teste hazır membran konulmuştur.



Şekil 25. Membranın pilin içerisine montajı a) Metal kılıf b) Metal kılıfa membranın yerleştirilmesi c) Teflon bulunan ağ katmanı eklenmesi d) Pilin anot kısmıyla birleştirilmesi e) pilin son görünümü

Montajı yapılmış olan membranlar hava almaya başladığından dolayı bekletilmeden teste başlanmıştır.

2.2.5. Çinko Hava Pili Deşarj Testi

Montajı yapılmış olan piller ivium compact stat galvanostat ve empedans ölçüm cihazında test edilmiştir. Çinko hava pilini test etmek için CR2477 PCB tipi pil yuvası temin edilmiştir. Pil yuvasına hava delikleri açıkta kalacak şekilde pili takarak ölçüm cihazına bağlanmıştır.



Şekil 26. Ölçüm cihazına bağlanan pil

Hava piline cihazın kendi ara yüzünde bulunan testler arasından potansiyometri testi uygulanarak pilin deşarj potansiyel-zaman grafiği elde edilmiştir.



řekil 27. Deřarj testi dűzeneđi

3. BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

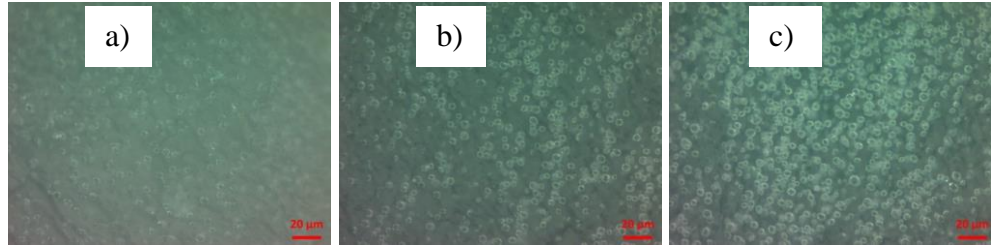
3.1. Optik Mikroskop Sonuçları

Tez kapsamında hazırlanan membranların, Erciyes Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Laboratuvarlarında bulunan ZEISS Axio Lab 5 konfokal optik mikroskop cihazında geçirimli ışık modunda görüntüleri alınmıştır.



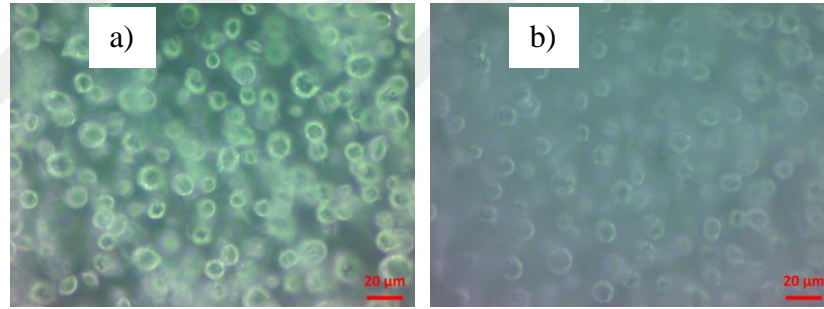
Şekil 28. ZEISS Axio Lab 5 konfokal optik mikroskop

PEG'in hidrofilikliği nedeniyle su içerisinde bekletilen numunelerde gözenek artışı görülmüştür. Bormashenko ve çalışma arkadaşları, PEG içeriğinin, nemli bir atmosfer altında klorlu çözücüler içinde bir PS çözeltisinden gözenekli bir film oluşturduklarında, yakından paketlenmiş bir yapının oluşumunu teşvik ettiğini gösterdi. Çalışmaları, PEG'in çözelti içinde su varlığında toplanmayı desteklediğine işaret etti. Solüsyon içerisinde su veya bir miktar nem olması durumunda, PEG'in hidrofilikliği gözeneklerin kümeleşmesini etkiledi ve gözenekli yapıyı değiştirdi [96]. Literatürde de anlatıldığı gibi hazırlanan numuneler belli saatlerde suda bekletilerek gözenek oluşumu incelenmiştir.



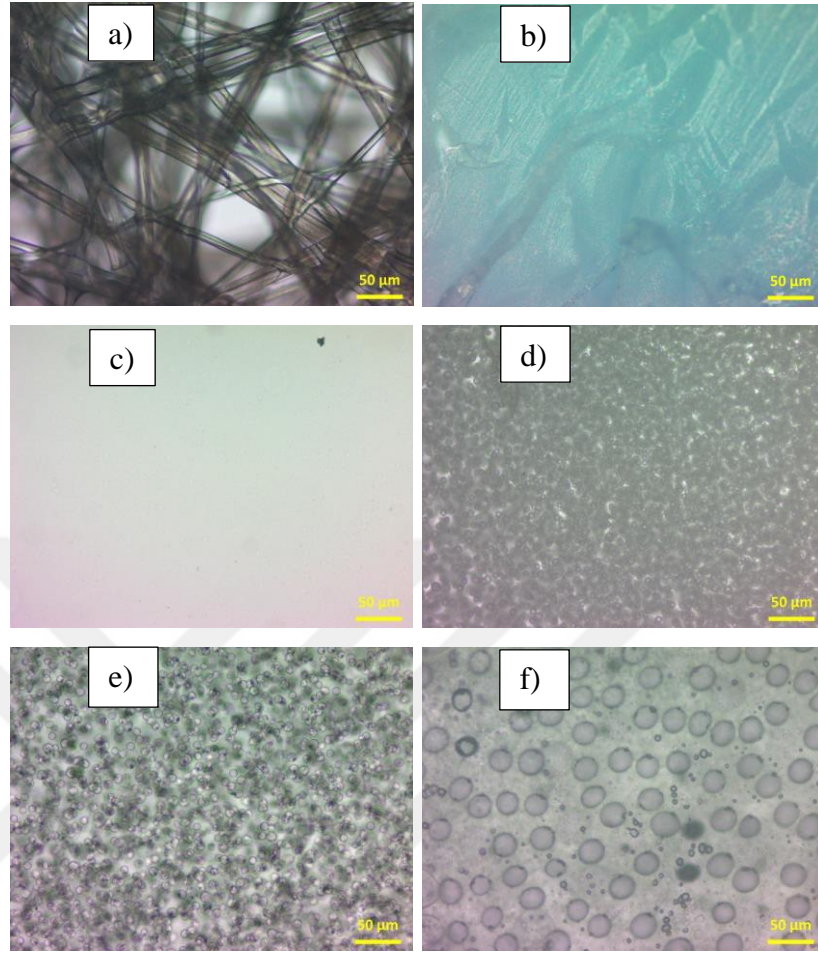
Şekil 29. PEG katkılı numunenin sırasıyla a) suda bekletilmeden b) 2 saat suda bekletme c) 1 gün suda bekletme optik mikroskop görüntüleri

Saf su içerisinde bekletilen membranlar da PEG'in hidrofilik özelliği nedeniyle daha iyi çözüldüğünü gözenek sayısında görülen artış ile desteklenmiştir. PEG'in suyu sevmesi içerisinde çözünmesinin yanı sıra membran içerisinde kalan kısmının bir miktar suyu da hapsedmesi beklenen bir sonuçtur. Bu durumda membran içerisinde kalan suyun kurutulması membran dan uzaklaştırılması sağlanmıştır. Optik mikroskop da bu durum gözlemlenmiş ve Şekil 32'de gösterilmiştir.



Şekil 30. Katkılı membranın 4 saat vakum fırınında kurutmadan a) önceki ve b) sonraki optik mikroskop görüntüsü

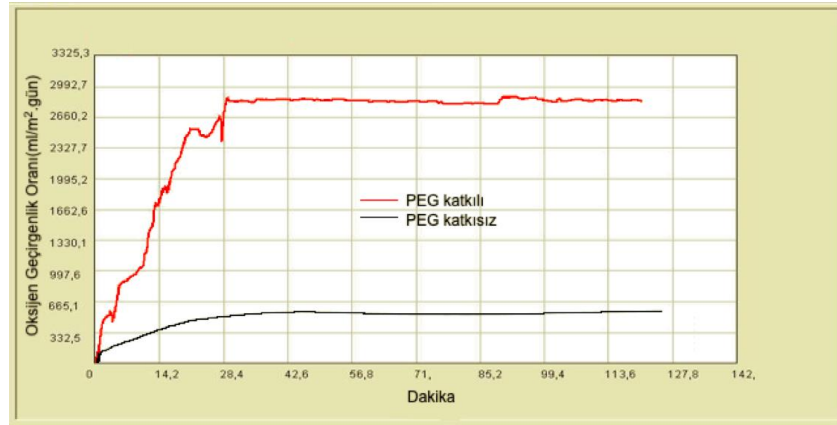
Pil deşarj testi uygulanan membranlar yukarıda anlatılan yöntemlerle üretilmiştir. Gözenek yoğunluklarını karşılaştırma yapabilmek adına düşük, orta ve yüksek gözenekleri bulunan ve gözenek oluşturucu olarak kullanılan PEG'i kullanmadan saf PS membran olmak üzere 4 farklı membran hazırlanarak test edilmiştir. Pil içerisinde bulunan ticari membranın ve pil içerisinde hidrofobikliği sağlayan teflonun yapısını göstermek için optik mikroskop da görüntüleri alınmıştır.



Şekil 31. Testlerde kullanılan Ticari (a ve b) ve Test (c, d, e, f) Membranların Optik mikroskop görüntüleri a) Ticari Selülozik Membran b) Pil İçerisinde bulunan Teflon c) Saf PS Membran d) Düşük Gözenekleri Bulunan Membran e) Orta gözenekleri bulunan membran f) Yüksek Yoğunlukta Gözenekleri Bulunan Membran

3.2. Oksijen Geçirgenlik Testi Sonuçları

Tez kapsamında çalışılan membranlar da gözenekliliğin oluşturulduğunu görebilmek için gözenek oluşturma malzemesi olarak kullanılan PEG'in katkılanması ile üretilen gözenekli membranın ve PEG katkısız hazırlanan gözeneksiz membranın gaz geçirgenliğini test etmek üzere oksijen geçirgenlik testi uygulanmıştır.



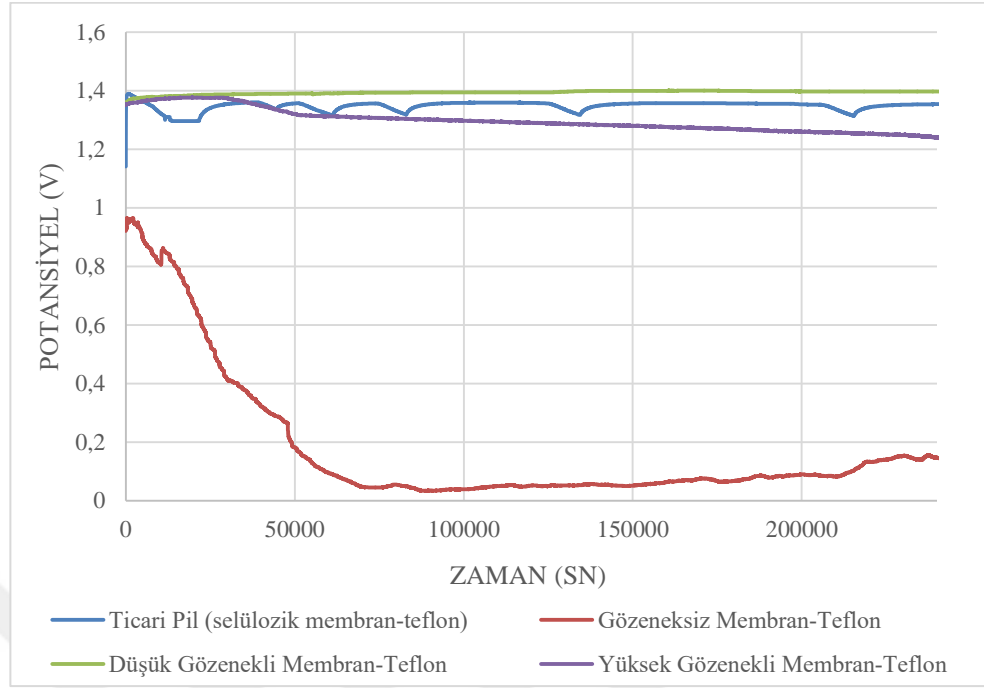
Şekil 32. PEG katkılı ve katkısız membranların oksijen geçirgenlik testi grafiği

Şekil 34’de görüldüğü üzere katkılı membrandan geçen oksijen miktarı, katkısız olan membrandan geçen oksijen miktarından daha fazladır. Elde edilen bu sonuçlara göre PEG katkılı membranın oluşturmuş olduğu gözenekler membran yüzeyinde gaz geçirgenliğinin kontrol edilebilir olduğunu göstermiş oldu.

3.3. Çinko Hava Pili Deşarj Sonuçları

Hazırlanan test membranlarının pil üzerinde ki etkilerini karşılaştırmak için ilk olarak orijinal pili değiştirmeden içerisinde selülozik membran ve teflonunun bulunduğu pilin deşarj grafiği elde edilmiştir. Test edilen pilin beklendiği gibi yaklaşık olarak 1.3 V ila 1.4 V aralığında çalıştığı görülmüştür. Sonrasında 3 farklı test membranının deşarj grafiği de elde edilerek Şekil 35’de gösterilmiştir.

Test membranları, gözeneksiz, yüksek ve düşük gözenekli membranlar olmak üzere 3 şekilde hazırlanan membranlar pil içerisine sadece selülozik membranın yerine konularak test edilmiştir. Pil içerisinde hidrofobikliği sağlayan teflon çıkartıldığı zaman oluşan korozyondan dolayı sonuç alınamamıştır. Bundan dolayı Şekil 35’de verilen grafikte teflon çıkarılmadan eklenen membranların ve orijinal pilin deşarj grafiği bir test seti olarak verilmiştir.

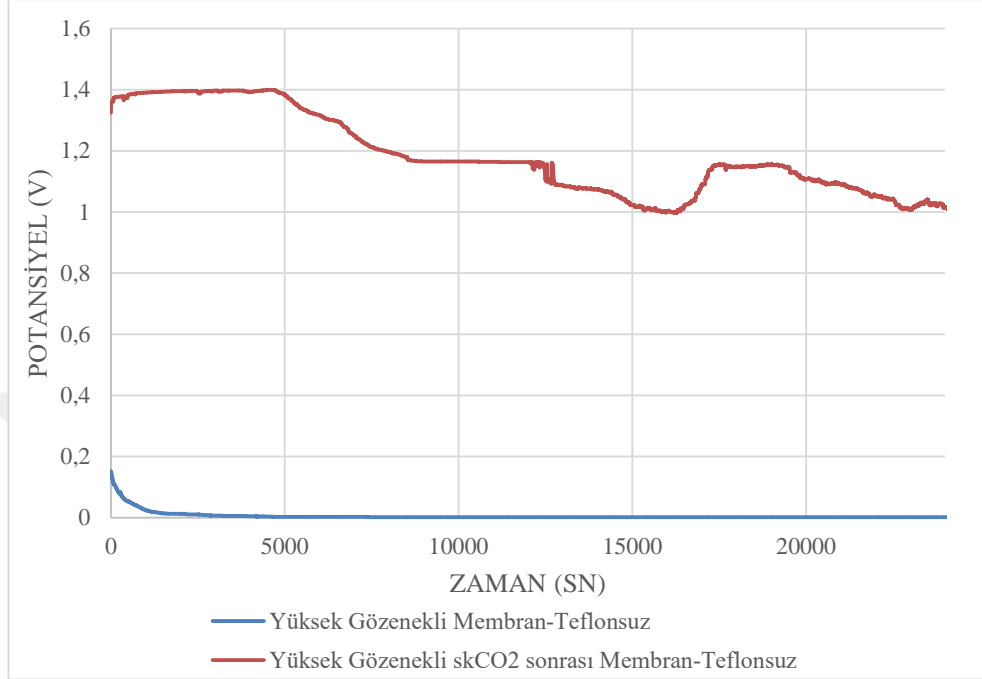


Şekil 33. Teflonu çıkarılmamış pillere monte edilmiş test numuneleri ve ticari pilin grafiği

Şekil 35’de ki verilere bakıldığında ticari pilin beklenilen bir şekilde yaklaşık olarak 1,35 V düzeylerinde olduğu fakat aralarda dalgalanmalar olduğu görülmektedir. Düşük ve yüksek gözenekli membranların monte edilmiş pillerdeki grafiğine bakıldığında orijinal pile yakın değerler verdiği görülmektedir. Gözeneksiz membranın vermiş olduğu değerlerde, hava geçişinin olmadığı ya da çok az olduğu sonucu çıkarılmıştır.

Daha önce ki bölümlerde CO₂’in yüzey enerjisine olan etkisi anlatılmıştır. Bu etkiye dayanarak hazırlanan test membranına hidrofobik özelliği kazandırılmıştır. Pilin içerisinde nemin etkilerine karşı koruma sağlayan hidrofobik özellikli teflonun çıkarılmasıyla skCO₂ sonrası elde edilen membranın teflonun yerine de kullanılması amaçlanmıştır. Öncelikle şekil 36’ da verilen grafikte teflonu çıkarılan pile CO₂ uygulanmamış yüksek gözenekli membran monte edilmiştir ve deşarj testi uygulanmıştır. Yüksek gözenekli membranın ikinci test seti olarak teflonsuz pillerde yapılan deşarj testinde seçilme nedeni, skCO₂ sonrası polimerlerde şişme meydana geldiğinden dolayı gözeneklerin kapanmasından en az etkilenen membran olmasıdır. Grafiğe bakıldığında da potansiyelin oldukça düştüğü görülür. Bunun nedeni hidrofobiklik sağlayan teflonun olmaması, pilin içerisine giren hava da bulunan nemin etkisi

olmuştur. Nemin etkisiyle pil korozyona uğrayarak potansiyelin de önemli derece de bir düşüş olmuştur.



Şekil 34. Yüksek Gözenekli Membranın Teflonsuz Pilde ve skCO₂ Sonrası Membranın Teflonsuz Pilde Deşarj Grafiği

Teflonun çıkarılmasıyla elde edilen grafikte nemi engellemek için bir ara yüzeyin gerekliliği açıkça görülmektedir. Pil içerisinde hem havayı geçirmesi için hem de nemi engellemek için iki farklı ayırıcıyı tek bir ayırıcı kullanımına düşürmek için hazırlanmış olan membran 36°C sıcaklıkta MPa basınçta skCO₂ ile tavlansak membranın yüzey hidrofobikliği kontrol edilmiştir. skCO₂ ile tavlansak membran teflonu çıkarılmış pile monte edilerek deşarj testi uygulanmıştır. Şekil 36'da verilen grafiğe bakıldığında ilk 5000 sn'de stabil bir sonuç verirken daha sonrasında membran da kararsızlık oluşmuştur.

4. BÖLÜM

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bulgular ve tartışma bölümünde verilen sonuçlar doğrultusunda membranların gözenek kontrolü hem oksijen geçirgenlik testinde hem de pil deşarj testlerinde sağlandığı görülmüştür. Testlerde kullanılan farklı boyut ve yoğunlukta gözenekleri bulunan membranların pil testlerinde de görüldüğü üzere gaz geçirimi ve nem tutma yetenekleri olumlu sonuçlar vermiştir fakat bu sonuçların hala daha geliştirilmesi gerekmektedir. Doktora sürecinde bu bulgulardan yola çıkılarak membran da oluşan kararsızlıkların giderilmesi için çapraz bağlı polimerler kullanılması hedeflenmektedir.

Bu bilgiler ışığında pil teknolojisinde kullanılan hazır ayırıcıların yerine tez kapsamında hazırlanan membranların daha da geliştirilerek kullanılabileceği hem maliyet hem de üretim kolaylığı açısından gelecek için ticarileştirilebilir olduğunu ortaya koymuştur.

Günümüzde üretim sektöründe yapılan Ar-Ge çalışmalarında ortaya çıkan ürünün kalite, maliyet ve kolay üretilebilir olması dikkat çekiyor. Bu kapsamda bu tezin vermiş olduğu sonuçları ticarileştirmek ve geliştirmek ülkemiz de yerel üretime katkı sağlayacağını ortaya koymaktadır.

KAYNAKÇA

1. Kendall, J.L., Canelas, D.A., Young, J.L., Desimone, J.M., 1999. Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide.
2. Koga, T., Seo, Y.S., Jerome, J.L., Ge, S., Rafailovich, M.H., Sokolov, J.C., Chu, B., Seeck, O.H., Tolan, M., Kolb, R., 2003. Low-density polymer thin film formation in supercritical carbon dioxide. **Applied Physics Letters**, **83**(21): 4309–4311.
3. Lu, W., Yuan, Z., Zhao, Y., Zhang, H., Zhang, H., Li, X., 2017. Porous membranes in secondary battery technologies. **Chemical Society Reviews**, **46**(8): 2199–2236.
4. Kim, J.F., 2020. Recent Progress on Improving the Sustainability of Membrane Fabrication. **Journal of Membrane Science and Research**, **6**(3): 241–250.
5. Ahmad, N.A., Leo, C.P., Ahmad, A.L., Ramli, W.K.W., 2014. Membranes with Great Hydrophobicity: A Review on Preparation and Characterization. [Http://Dx.Doi.Org/10.1080/15422119.2013.848816](http://dx.doi.org/10.1080/15422119.2013.848816), **44**(2): 109–134.
6. Yasuda, H., Peterlin, A., 1973. Diffusive and bulk flow transport in polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, **17**(2): 433–442.
7. Patel, N.P., Zielinski, J.M., Samseth, J., Spontak, R.J., 2004. Effects of Pressure and Nanoparticle Functionality on CO₂-Selective Nanocomposites Derived from Crosslinked Poly(ethylene glycol). **Macromolecular Chemistry and Physics**, **205**(18): 2409–2419.
8. Okkelman, I.A., Dolgova, A.A., Banerjee, S., Kerry, J.P., Volynskii, A., Arzhakova, O. V., Papkovsky, D.B., 2017. Phosphorescent Oxygen and Mechanosensitive Nanostructured Materials Based on Hard Elastic Polypropylene Films. **ACS Applied Materials & Interfaces**, **9**(15): 13587–13592.
9. Salavagione, H.J., Díez-Pascual, A.M., Lázaro, E., Vera, S., Gómez-Fatou, M.A., 2014. Chemical sensors based on polymer composites with carbon nanotubes and graphene: The role of the polymer. **Journal of Materials Chemistry A**, **2**(35): 14289–14328.

10. Kim, J., Salvatore, G.A., Araki, H., Chiarelli, A.M., Xie, Z., Banks, A., Sheng, X., Liu, Y., Lee, J.W., Jang, K.-I., Heo, S.Y., Cho, K., Luo, H., Zimmerman, B., Kim, J., Yan, L., Feng, X., Xu, S., Fabiani, M., Gratton, G., Huang, Y., Paik, U., Rogers, J.A., 2016. Battery-free, stretchable optoelectronic systems for wireless optical characterization of the skin. **Science Advances**, **2**(8): e1600418.
11. Kim, J.-H., Kim, S.-R., Kil, H.-J., Kim, Y.-C., Park, J.-W., 2018. Highly Conformable, Transparent Electrodes for Epidermal Electronics. **Nano Letters**, **18**(7): 4531–4540.
12. Adhikari, B., Majumdar, S., 2004. Polymers in sensor applications. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, **29**(7): 699–766.
13. Wang, M., Zhang, N., Tang, Y., Zhang, H., Ning, C., Tian, L., Li, W., Zhang, J., Mao, Y., Liang, E., 2017. Single-electrode triboelectric nanogenerators based on sponge-like porous PTFE thin films for mechanical energy harvesting and self-powered electronics. **Journal of Materials Chemistry A**, **5**(24): 12252–12257.
14. Wu, Y., Shah, D.U., Wang, B., Liu, J., Ren, X., Ramage, M.H., Scherman, O.A., 2018. Biomimetic Supramolecular Fibers Exhibit Water-Induced Supercontraction. **Advanced Materials**, **30**(27): 1707169.
15. Castellón, E., Zayat, M., Levy, D., 2018. Novel Reversible Humidity-Responsive Light Transmission Hybrid Thin-Film Material Based on a Dispersive Porous Structure with Embedded Hygroscopic and Deliquescent Substances. **Advanced Functional Materials**, **28**(27): 1704717.
16. Ma, M., Guo, L., Anderson, D.G., Langer, R., 2013. Bio-inspired polymer composite actuator and generator driven by water gradients. **Science**, **339**(6116): 186–189.
17. Yeo, T.L., Sun, T., Grattan, K.T.V., 2008. Fibre-optic sensor technologies for humidity and moisture measurement. **Sensors and Actuators, A: Physical**, **144**(2): 280–295.
18. He, H., Li, W., Zhong, M., Konkolewicz, D., Wu, D., Yaccato, K., Rappold, T., Sugar, G., David, N.E., Matyjaszewski, K., 2013. Reversible CO₂ capture with porous polymers using the humidity swing. **Energy and Environmental Science**, **6**(2): 488–493.

19. Han, J., Du, Z., Zou, W., Li, H., Zhang, C., 2015. Moisture-Responsive Hydrogel Impregnated in Porous Polymer Foam as CO₂ Adsorbent in High-Humidity Flue Gas. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, **54**(31): 7623–7631.
20. Lee, S., Park, J.W., 2019. Reversible humidity-driven tuning of the light scattering properties of PS:PEG-based porous polymer films: Understanding derived from the cross-sensitivity of a luminescent oxygen sensor. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, **298**: 126883.
21. Ulbricht, M., 2006. Advanced functional polymer membranes. **Polymer**, **47**(7): 2217–2262.
22. Bin Wang and Ritesh N. Vyas, **2012**. Polymer Thin Films.
23. Mohanty, K., Purkait, M.K., **2011**. Membrane Technologies And Applications.
24. Scholes, C., Kentish, S., Stevens, G., 2010. Carbon Dioxide Separation through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications. **Recent Patents on Chemical Engineering**, **1**.
25. Ono, S.S., Decher, G., 2006. Preparation of ultrathin self-standing polyelectrolyte multilayer membranes at physiological conditions using pH-responsive film segments as sacrificial layers. **Nano Letters**, **6**(4): 592–598.
26. Cheng, W., Campolongo, M.J., Tan, S.J., Luo, D., 2009. Freestanding ultrathin nano-membranes via self-assembly. **Nano Today**, **4**(6): 482–493.
27. Fujie, T., Matsutani, N., Kinoshita, M., Okamura, Y., Saito, A., Takeoka, S., 2009. Adhesive, Flexible, and Robust Polysaccharide Nanosheets Integrated for Tissue-Defect Repair. **Advanced Functional Materials**, **19**(16): 2560–2568.
28. Alcoutlabi, M., McKenna, G.B., 2005. Effects of confinement on material behaviour at the nanometre size scale. **Journal of Physics Condensed Matter**, **17**(15):.
29. Greco, F., Zucca, A., Taccola, S., Menciassi, A., Fujie, T., Haniuda, H., Takeoka, S., Dario, P., Mattoli, V., 2011. Ultra-thin conductive free-standing PEDOT/PSS nanofilms. **Soft Matter**, **7**(22): 10642–10650.
30. Sreenivasan, R., Bassett, E.K., Hoganson, D.M., Vacanti, J.P., Gleason, K.K.,

2011. Ultra-thin, gas permeable free-standing and composite membranes for microfluidic lung assist devices. **Biomaterials**, **32**(16): 3883–3889.
31. Halls, J.J.M., Cornil, J., dos Santos, D.A., Silbey, R., Hwang, D.H., Holmes, A.B., Brédas, J.L., Friend, R.H., 1999. Charge- and energy-transfer processes at polymer/polymer interfaces: A joint experimental and theoretical study. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, **60**(8): 5721–5727.
32. Jukes, P.C., Heriot, S.Y., Sharp, J.S., Jones, R.A.L., 2005. Time-Resolved Light Scattering Studies of Phase Separation in Thin Film Semiconducting Polymer Blends during Spin-Coating. **Macromolecules**, **38**(6): 2030–2032.
33. Walheim, S., Böltau, M., Mlynek, J., Krausch, G., Steiner, U., 1997. Structure formation via polymer demixing in spin-cast films. **Macromolecules**, **30**(17): 4995–5003.
34. Guo, X., Liu, L., Zhuang, Z., Chen, X., Ni, M., Li, Y., Cui, Y., Zhan, P., Yuan, C., Ge, H., Wang, Z., Chen, Y., 2015. A New Strategy of Lithography Based on Phase Separation of Polymer Blends. **Scientific Reports**, **5**:
35. Baxamusa, S.H., Stadermann, M., Aracne-Ruddle, C., Nelson, A.J., Chea, M., Li, S., Youngblood, K., Suratwala, T.I., 2014. Enhanced delamination of ultrathin free-standing polymer films via self-limiting surface modification. **Langmuir**, **30**(18): 5126–5132.
36. Kříž, J., Dybal, J., Kurková, D., 2003. Cooperativity in Macromolecular Interactions as a Proximity Effect: NMR and Theoretical Study of Electrostatic Coupling of Weakly Charged Complementary Polyions. **The Journal of Physical Chemistry B**, **107**(44): 12165–12174.
37. Wan, L.S., Liu, Z.M., Xu, Z.K., 2009. Surface engineering of macroporous polypropylene membranes. **Soft Matter**, **5**(9): 1775–1785.
38. Yang, H.C., Luo, J., Lv, Y., Shen, P., Xu, Z.K., 2015. Surface engineering of polymer membranes via mussel-inspired chemistry. **Journal of Membrane Science**, **483**: 42–59.
39. Lange, J., Wyser, Y., 2003. Recent Innovations in Barrier Technologies for

- Plastic Packaging - A Review. **Packaging Technology and Science**, **16**(4): 149–158.
40. Walheim, S., Böltau, M., Mlynek, J., Krausch, G., Steiner, U., 1997. Structure formation via polymer demixing in spin-cast films. **Macromolecules**, **30**(17): 4995–5003.
 41. Kim, J.K., Taki, K., Nagamine, S., Ohshima, M., 2008. Periodic porous stripe patterning in a polymer blend film induced by phase separation during spin-casting. **Langmuir**, **24**(16): 8898–8903.
 42. Goffri, S., Müller, C., Stingelin-Stutzmann, N., Breiby, D.W., Radano, C.P., Andreasen, J.W., Thompson, R., Janssen, R.A.J., Nielsen, M.M., Smith, P., Siringhaus, H., 2006. Multicomponent semiconducting polymer systems with low crystallization- induced percolation threshold. **Nature Materials**, **5**(12): 950–956.
 43. Moons, E., 2002. Conjugated polymer blends: Linking film morphology to performance of light emitting diodes and photodiodes. **Journal of Physics Condensed Matter**, **14**(47): 12235–12260.
 44. Arias, A.C., MacKenzie, J.D., Stevenson, R., Halls, J.J.M., Inbasekaran, M., Woo, E.P., Richards, D., Friend, R.H., 2001. Photovoltaic performance and morphology of polyfluorene blends: A combined microscopic and photovoltaic investigation. **Macromolecules**, **34**(17): 6005–6013.
 45. Utracki, L., B.D.Favis, **1989**. Handbook Of Polymer Science And Technology.
 46. BATES, F.S., 1991. Polymer-Polymer Phase Behavior. **Science**, **251**(4996): 898–905.
 47. Bechhold, H., 1907. Kolloidstudien mit der Filtrationsmethode. **Zeitschrift Für Elektrotechnik Und Elektrochemie**, **13**(32): 527–533.
 48. Elford, W.J., 1937. Principles governing the preparation of membranes having graded porosities. The properties of “gradocol” membranes as ultrafilters. **Transactions of the Faraday Society**, **33**(0): 1094–1104.
 49. Ferry, J.D., 1936. Ultrafilter membranes and ultrafiltration. **Chemical Reviews**, **18**(3): 373–455.

50. LOEB, S., SOURIRAJAN, S., 1963. Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane, In , pp: 117–132.
51. Fane, A.G. (Tony), Wang, R., Jia, Y., 2011. Membrane Technology: Past, Present and Future. **Membrane and Desalination Technologies**, 1–45.
52. Bhattacharyya, D., McCarthy, J.M., Grives, R.B., 1974. Charged membrane ultrafiltration of inorganic ions in single and multi-salt systems. **AIChE Journal**, **20**(6): 1206–1212.
53. Jitsuhara, I., Kimura, S., 1983. Structure And Properties Of Charged Ultrafiltration Membranes Made Of Sulfonated Polysulfone. **Journal Of Chemical Engineering Of Japan**, **16**(5): 389–393.
54. Tsuru, T., Nakao, S.I., Kimura, S., 1990. Effective Charge Density and Pore Structure of Charged Ultrafiltration Membranes. **Journal Of Chemical Engineering Of Japan**, **23**(5): 604–610.
55. Mitchell, J., **1833**. On The Penetration Of Gases.
56. F.R.S., T.G., 2009. LV. On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa. <https://doi.org/10.1080/14786446608644207>, **32**(218): 401–420.
57. Ismail, A.F., David, L.I.B., 2001. A review on the latest development of carbon membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, **193**(1): 1–18.
58. Alexander Stern, S., 1994. Polymers for gas separations: the next decade. **Journal of Membrane Science**, **94**(1): 1–65.
59. Gugliuzza, A., Drioli, E., 2007. PVDF and HYFLON AD membranes: Ideal interfaces for contactor applications. **Journal of Membrane Science**, **300**(1–2): 51–62.
60. Kappert, E.J., Raaijmakers, M.J.T., Tempelman, K., Cuperus, F.P., Ogieglo, W., Benes, N.E., 2019. Swelling of 9 polymers commonly employed for solvent-resistant nanofiltration membranes: A comprehensive dataset. **Journal of Membrane Science**, **569**: 177–199.
61. Yampolskii, Y., 2012. Polymeric Gas Separation Membranes. **Macromolecules**, **45**(8): 3298–3311.

62. Freeman, B.D., 1999. Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes. **Macromolecules**, **32**(2): 375–380.
63. Kim, J.K., Taki, K., Ohshima, M., 2007. Preparation of a unique microporous structure via two step phase separation in the course of drying a ternary polymer solution. **Langmuir**, **23**(24): 12397–12405.
64. Kim, J.-K., Taki, K., Nagamine, S., Ohshima, M., 2009. Preparation of a polymeric membrane with a fine porous structure by dry casting. **Journal of Applied Polymer Science**, **111**(5): 2518–2526.
65. Sidhikku Kandath Valappil, R., Ghasem, N., Al-Marzouqi, M., 2021. Current and future trends in polymer membrane-based gas separation technology: A comprehensive review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, **98**: 103–129.
66. Koga, T., Seo, Y.S., Zhang, Y., Shin, K., Kusano, K., Nishikawa, K., Rafailovich, M.H., Sokolov, J.C., Chu, B., Peiffer, D., Occhiogrosso, R., Satija, S.K., 2002. Density-Fluctuation-Induced Swelling of Polymer Thin Films in Carbon Dioxide. **Physical Review Letters**, **89**(12): 14–17.
67. Mark McHugh, V.K., 1994. **Supercritical Fluid Extraction: Principles And Practice**.
68. Koga, T., Akashige, E., Reinstein, A., Bronner, M., Seo, Y.-S., Shin, K., Rafailovich, M.H., Sokolov, J.C., Chu, B., Satija, S.K., 2005. The effect of density fluctuations in supercritical fluids: new science and technology for polymer thin films. **Physica B: Condensed Matter**, **357**(1): 73–79.
69. Vogt, C., Schreiber, R., Werther, J., Brunner, G., 2004. Coating of particles in a fluidized bed operated at supercritical fluid conditions. **Chemical Engineering and Technology**, **27**(9): 943–945.
70. Palermo, E., Si, M., Occhiogrosso, R., Berndt, C., Rudomen, G., Rafailovich, M., 2005. Effects of supercritical carbon dioxide on phase homogeneity, morphology, and mechanical properties of poly(styrene-blend-ethylene-stat-vinyl acetate). **Macromolecules**, **38**(22): 9180–9186.
71. Koga, T., Gin, P., Yamaguchi, H., Endoh, M.K., Asada, M., Sendogdular, L.,

- Kobayashi, M., Takahara, A., Akgun, B., Satija, S.K., Sumi, T., 2011. Generality of anomalous expansion of polymer chains in supercritical fluids. **Polymer**, **52**(19): 4331–4336.
72. Koga, T., Ji, Y., Seo, Y.S., Gordon, C., Qu, F., Rafailovich, M.H., Sokolov, J.C., Satija, S.K., 2004. Neutron reflectivity study of glassy polymer brushes in density fluctuating supercritical carbon dioxide. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, **42**(17): 3282–3289.
73. Koga, T., Seo, Y.S., Shin, K., Zhang, Y., Rafailovich, M.H., Sokolov, J.C., Chu, B., Satija, S.K., 2003. The role of elasticity in the anomalous swelling of polymer thin films in density fluctuating supercritical fluids. **Macromolecules**, **36**(14): 5236–5243.
74. Abramowitz, H., Shah, P.S., Green, P.F., Johnston, K.P., 2004. Welding colloidal crystals with carbon dioxide. **Macromolecules**, **37**(19): 7316–7324.
75. Li, Y., Park, E.J., Lim, K.T., Johnston, K.P., Green, P.F., 2007. Role of interfacial interactions on the anomalous swelling of polymer thin films in supercritical carbon dioxide. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, **45**(11): 1313–1324.
76. Mendoza-Galván, A., Trejo-Cruz, C., Solís-Canto, O., Luna-Bárceñas, G., 2012. Effect of a temperature gradient on ellipsometry measurements in supercritical CO₂. **Journal of Supercritical Fluids**, **64**: 25–31.
77. Dannenberg, E.M., 1986. Bound Rubber and Carbon Black Reinforcement. **Rubber Chemistry and Technology**, **59**(3): 512–524.
78. Karásek, L., Sumita, M., 1996. Characterization of dispersion state of filler and polymer-filler interactions in rubber-carbon black composites. **Journal of Materials Science**, **31**(2): 281–289.
79. Asada, M., Gin, P., Endoh, M.K., Satija, S.K., Taniguchi, T., Koga, T., 2011. Directed self-assembly of nanoparticles at the polymer surface by highly compressible supercritical carbon dioxide. **Soft Matter**, **7**(19): 9231–9238.
80. Harton, S.E., Kumar, S.K., Yang, H., Koga, T., Hicks, K., Lee, H., Mijovic, J., Liu, M., Vallery, R.S., Gidley, D.W., 2010. Immobilized polymer layers on

- spherical nanoparticles. **Macromolecules**, **43**(7): 3415–3421.
81. Jouault, N., Moll, J.F., Meng, D., Windsor, K., Ramcharan, S., Kearney, C., Kumar, S.K., 2013. Bound polymer layer in nanocomposites. **ACS Macro Letters**, **2**(5): 371–374.
 82. Jiang, N., Endoh, M.K., Koga, T., Masui, T., Kishimoto, H., Nagao, M., Satija, S.K., Taniguchi, T., 2015. Nanostructures and Dynamics of Macromolecules Bound to Attractive Filler Surfaces. **ACS Macro Letters**, **4**(8): 838–842.
 83. Farago, B., Monkenbusch, M., Richter, D., Huang, J.S., Fetters, L.J., Gast, A.P., 1993. Collective dynamics of tethered chains: Breathing modes. **Physical Review Letters**, **71**(7): 1015–1018.
 84. Li, M., Humayun, M., Hughes, B., Kozinski, J.A., Hwang, D.K., 2015. A microfluidic approach for the synthesis and assembly of multi-scale porous membranes. **RSC Advances**, **5**(121): 100024–100029.
 85. Van De Witte, P., Dijkstra, P.J., Van Den Berg, J.W.A., Feijen, J., 1996. Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation. **Journal of Membrane Science**, **117**(117): 1–31.
 86. Kim, J.F., Jung, J.T., Wang, H.H., Lee, S.Y., Moore, T., Sanguineti, A., Drioli, E., Lee, Y.M., 2016. Microporous PVDF membranes via thermally induced phase separation (TIPS) and stretching methods. **Journal of Membrane Science**, **509**: 94–104.
 87. <https://www.microbattery.com/hearing-aid-battery-tips-and-tricks>. Accessed January 11, 2022.
 88. <https://iolitec.de/en/node/648>. Accessed January 11, 2022.
 89. Zhang, G.X., 2019. Zinc as an Energy Carrier for Energy Conversion and Storage. **ECS Transactions**, **16**(34): 47–59.
 90. Linden, D., 1995. Handbook of batteries. **Fuel and Energy Abstracts**, **4**(36): 265.
 91. Arora, P., Zhang, Z., 2004. Battery separators. **Chemical Reviews**, **104**(10): 4419–4462.
 92. Lee, J.S., Kim, S.T., Cao, R., Choi, N.S., Liu, M., Lee, K.T., Cho, J., 2011.

- Metal–Air Batteries with High Energy Density: Li–Air versus Zn–Air. **Advanced Energy Materials**, **1**(1): 34–50.
93. Harting, K., Kunz, U., Turek, T., 2012. Zinc-air batteries: Prospects and challenges for future improvement. **Zeitschrift Fur Physikalische Chemie**, **226**(2): 151–166.
94. Caramia, V., Bozzini, B., 2014. Materials science aspects of zinc-air batteries: A review. **Materials for Renewable and Sustainable Energy**, **3**(2): 1–12.
95. Lee, J.S., Kim, S.T., Cao, R., Choi, N.S., Liu, M., Lee, K.T., Cho, J., 2011. Metal–Air Batteries with High Energy Density: Li–Air versus Zn–Air. **Advanced Energy Materials**, **1**(1): 34–50.
96. Bormashenko, E., Malkin, A., Musin, A., Bormashenko, Y., Whyman, G., Litvak, N., Barkay, Z., Machavariani, V., 2008. Mesoscopic patterning in evaporated polymer solutions: Poly(ethylene glycol) and room-temperature-vulcanized polyorganosilanes/-siloxanes promote formation of honeycomb structures. **Macromolecular Chemistry and Physics**, **209**(6): 567–576.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Berna AKTAŞ SAR

Uyruğu: Türkiye (T.C.)

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi, Nanobilim ve Nanoteknoloji	2019-
Lisans	Erciyes Üniversitesi, Biyomedikal Mühendisliği	2013-2019
Lise	Dumlupınar Lisesi	2008-2012

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev

YABANCI DİL

İngilizce