T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METAL ORGANİK KAFES YAPI VE ZEOLİTİK İMİDAZOL KAFES YAPI NANOKRİSTALLERİNİN SENTEZİ VE POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI

EBRU BAYCAN ENGÜLLÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. SENNUR DENİZ

İSTANBUL, 2017

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans Tezi olarak yaptığım bu çalışmada danışmanlığımı üstlenerek, her türlü bilgi ve deneyimiyle beni yönlendiren, yakın ilgi, anlayış ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Sennur DENİZ'e,

Hayatım boyunca her zaman aldığım kararlarda beni destekleyen, maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen ve bu yolda sonuna kadar devam etme cesaretini veren aileme,

Her zaman manevi desteğiyle bana güç veren ve motive eden sevgili eşim Bircan Engüllü'ye teşekkür ederim.

Temmuz, 2017

Ebru BAYCAN ENGÜLLÜ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMA LİSTESİ viii

ŞEKİL LİSTESİ iix

ÇİZELGE LİSTESİ xiii

ÖZET xiv

ABSTRACT xvi

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 6
1.3 Hipotez 6

BÖLÜM 2

NANOMALZEMELERİN YAPISI VE NANOPARTİKÜLLER 8

2.1 Nanopartiküllerin Özellikleri ve Sağladığı Avantajlar 11
2.1.1 Özgül Yüzey Alanı 11
2.1.2 Manyetik Özellikler 12
2.1.3 Optik Özellikler 12
2.1.4 Elektriksel Özellikler 13
2.1.5 Termal Özellikler 13
2.1.6 Kimyasal Özellikler 14
2.1.7 Mekanik Özellikler 15

BÖLÜM 3

METAL ORGANİK KAFES YAPILAR (MOF) 17

3.1 Bazı MOF Türleri 20
3.1.1 MOF-5 21
3.1.2 MOF-199 22
3.2 Zeolitik İmidazol Kafes Yapılar (ZIF) 22
3.2.1 ZIF-7 ve ZIF-8 26

BÖLÜM 4

METAL ORGANİK KAFES YAPILARIN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU . 28

4.1 Metal Organik Kafes Yapıların Sentez Yöntemleri 28
4.1.1 Yavaş Buharlaştırma Yöntemi 29
4.1.2 Hidrotermal ve Solvotermal Sentez Yöntemi 29
4.1.3 Mikrodalga Radyasyonu ile Sentez Yöntemi 29
4.1.4 Mekanokimyasal Sentez Yöntemi 30
4.1.5 Elektrokimyasal Sentez Yöntemi 31
4.1.6 Sonokimyasal Sentez Yöntemi 31
4.1.7 Difüzyon Yöntemi 32
4.2 Metal Organik Kafes Yapıların Karakterizasyonu 33
4.2.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 33
4.2.2 X Işını Kırınımı Yöntemi (XRD) 34
4.2.3 Termal Analiz 36
4.2.4 FTIR Spektrofotometresi 37
4.3 Metal Organik Kafes Yapıların Kullanım Alanları 37
4.3.1 Hidrojen ve Karbondioksit Adsorsiyonu 38
4.3.2 Metan (CH_4) Depolaması 39
4.3.3 Polimer/MOF Nanokompozit Membranlar 40
4.3.4 Kontrollü İlaç Salınımı 40
4.3.5 Katalizör 43

BÖLÜM 5

POLİMER/MOF NANOKOMPOZİT GAZ AYIRMA MEMBRANLARI 45

5.1 Polimer/MOF Nanokompozit Membranlarda Kullanılan Polimerler 48
5.1.1 Polieterimid (PEI) 48
5.1.2 Poliimid (PI) 49
5.1.3 Polibenzimidazol (PBI) 50
5.2 Polimer/MOF Nanokompozit Membran Hazırlama Yöntemleri 51
5.2.1 Çözeltide Harmanlama Yöntemi 51
5.2.2 Yerinde Polimerizasyon Yöntemi 52
5.2.3 Eriyikte Harmanlama Yöntemi 52

BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALAR 53

6.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler 54
6.2 Kullanılan Cihazlar 55
6.3 Nanodolgu Sentez Çalışmaları 55
6.3.1 Silika Nanopartiküllerinin Sentezi 55
6.3.2 Çeşitli MOF-5 Nanopartiküllerinin Sentezi 56
6.3.2.1 MOF-5 Sentezi 56
6.3.2.2 Nikel ve Kobalt Katkılı MOF-5 Sentezi 56
6.3.2.3 ÇM-MOF-5 ve ÇB-MOF-5 Sentezi 58
6.3.2.4 SiMOF-5 Sentezi 58
6.3.2.5 MOF-5T Sentezi 59
6.3.2.6 Nikel ve Kobalt Katkılı MOF-5T Sentezi 59

6.3.3 Çeşitli ZIF-8 Nanopartiküllerinin Sentezi 60
6.3.3.1 ZIF-8 Sentezi 60
6.3.3.2 ZIF-8-Mbim Sentezi 61
6.3.3.3 ÇM-ZIF-8 ve ÇB-ZIF-8 Sentezi 61
6.3.3.4 SiZIF-8 Sentezi 62
6.3.3.5 SiZIF-8-5D Sentezi 62
6.3.4 Çeşitli MOF-199 Nanopartiküllerinin Sentezi 63
6.3.4.1 MOF-199 Sentezi 63
6.3.4.2 ÇB1-MOF-199 ve ÇB2-MOF-199 Sentezi 63
6.3.4.3 Nikel ve Kobalt Katkılı MOF-199 Sentezi 64
6.3.4.4 SiMOF-199 Sentezi 65
6.3.5 Co-MOF Sentezi 65
6.4 Polimer/MOF Nanokompozit Membranların Hazırlanması 66
6.4.1 PI/MOF-199 Nanokompozit Membranların Hazırlanması 66
6.4.2 PBI/MOF-5 Nanokompozit Membranlarının Hazırlanması 67
6.4.3 PEI/ZIF-8 ve PEI/MOF-5 Nanokompozit Membranlarının Hazırlanması 68

BÖLÜM 7

DENEYSEL SONUÇLAR 69

7.1 Sentezlenen Nanodolgu Malzemelerinin Karakterizasyonu 69
7.1.1 Silika Partiküllerinin SEM ve FTIR Karakterizasyonu 69
7.1.2 Çeşitli MOF-5 Yapılarının Karakterizasyonu 72
7.1.2.1 MOF-5'in SEM ve FTIR Karakterizasyonu 72
7.1.2.2 NiMOF-5'in SEM ve FTIR Karakterizasyonu 73
7.1.2.3 CoMOF-5'in SEM ve FTIR Karakterizasyonu 75
7.1.2.4 ÇB-MOF-5'in SEM ve FTIR Karakterizasyonu 77
7.1.2.5 ÇM-MOF-5'in SEM ve FTIR Karakterizasyonu 78
7.1.2.6 SiMOF-5'in SEM ve FTIR Karakterizasyonu 79
7.1.2.7 MOF-5T'nin SEM ve FTIR Karakterizasyonu 80
7.1.2.8 NiMOF-5T'nin SEM ve FTIR Karakterizasyonu 81
7.1.2.9 CoMOF-5T'nin SEM ve FTIR Karakterizasyonu 83
7.1.3 Çeşitli ZIF-8 Yapılarının Karakterizasyonu 85
7.1.3.1 ZIF-8'in SEM, FTIR ve XRD Karakterizasyonu 85
7.1.3.2 ÇM-ZIF-8'in SEM ve FTIR Karakterizasyonu 88
7.1.3.3 ÇB-ZIF-8'in SEM ve FTIR Karakterizasyonu 89
7.1.3.4 ZIF-8-Mbim'in SEM ve FTIR Karakterizasyonu 90
7.1.3.5 SiZIF-8'in SEM ve FTIR Karakterizasyonu 91
7.1.4 Çeşitli MOF-199 Yapılarının Karakterizasyonu 93
7.1.4.1 MOF-199'un SEM, FTIR ve XRD Karakterizasyonu 93
7.1.4.2 SiMOF-199'un SEM ve FTIR Karakterizasyonu 95
7.1.4.3 ÇB1-MOF-199'un SEM ve FTIR Karakterizasyonu 96
7.1.4.4 ÇB2-MOF-199'un SEM ve FTIR Karakterizasyonu 99
7.1.4.5 NiMOF-199'un SEM ve FTIR Karakterizasyonu 101
7.1.4.6 CoMOF-199'un SEM ve FTIR Karakterizasyonu 102
7.1.5 Sentezlenen Nanodolgu Malzemelerinin BET Karakterizasyonu 104
7.2 Polimer/MOF Membran Karakterizasyonları 105
7.2.1 Poliimid/MOF-199 Membran FTIR Karakterizasyonları 105
7.2.1.1 Saf Poliimid Membran FTIR Karakterizasyonu 106

7.2.1.2 PI/MOF-199 Membranın FTIR Karakterizasyonu 106
7.2.1.3 PI/SiMOF-199 Membranın FTIR Karakterizasyonu 107
7.2.1.4 PI/ÇB1-MOF-199 Membranın FTIR Karakterizasyonu..... 108
7.2.1.5 PI/ÇB2-MOF-199 Membranın FTIR Karakterizasyonu..... 109
7.2.1.6 PI/NiMOF-199 Membranın FTIR Karakterizasyonu 110
7.2.1.7 PI/CoMOF-199 Membranın FTIR Karakterizasyonu..... 111
7.2.2 Polibenzimidazol/MOF-5 Membran Karakterizasyonu 112
7.2.2.1 Saf PBI Membranının FTIR Karakterizasyonu 112
7.2.2.2 PBI/MOF-5 Membranının FTIR Karakterizasyonu..... 113
7.2.2.3 PBI/ÇB-MOF-5 Membranın FTIR Karakterizasyonu 114
7.2.2.4 PBI/MOF-5 Membranlarının SEM Karakterizasyonu..... 116
7.2.2.5 PBI/ÇB-MOF-5 Membranının SEM Karakterizasyonu 117
7.2.2.6 PBI/MOF-5 Membranlarının Mekanik Test Sonuçları..... 118
7.2.3 Polieterimid/MOF Membran Karakterizasyonu 119
7.2.3.1 PEI/ZIF-8 Membranının SEM Karakterizasyonu 119
7.2.3.2 PEI/MOF-5 Membranlarının SEM Karakterizasyonu 120
7.2.3.3 PEI/MOF-5 Membranlarının FTIR Karakterizasyonu..... 122
7.2.3.4 PEI/MOF-5 Membranlarının Mekanik Test Sonuçları 122

BÖLÜM 8

SONUÇ VE ÖNERİLER..... 124

KAYNAKLAR..... 128

EK-A

ÇEŞİTLİ MOF'LARIN CO_2 VE H_2 ADSORPSİYON DEĞERLERİ 140

EK-B

LİTARATÜRDE BULUNAN BAZI KARIŞIK MATRİSLİ MEMBRANLARIN MEKANİK ÖZELLİKLERİ..... 146

ÖZGEÇMİŞ..... 148

KISALTMA LİSTESİ

BET	Brunauer–Emmett–Teller
CNT	Karbonnanotüp
ÇB	Çift Bağlayıcılı
ÇM	Çift Metalli
DEF	Dietilformamid
DMF	Dimetilformadid
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GME	Gmelinite
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KMM	Karışık Matrisli Membranlar
MCM	Mobile Crystalline Material
MIL	Malzeme Enstitüsü Lavoisier
MMM	Mixed Matris Membrane
MMT	Montmorillonit
MOF	Metal Organik Kafes Yapı
NU	Northwestern University
PEI	Polieterimid
NMP	N-Metil-Pirolidon
PI	Poliimid
PBI	Polibenzimidazol
PMP	Polimetilpenten
SBU	Secondary Building Units
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
XRD	X-Işını Difraksiyonu
ZIF	Zeolitik İmidazol Kafes Yapı

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1. 1 77 K'deki M_2(dhtp) için H_2 adsorpsiyon izotermleri 1
Şekil 1.2 Zamanın fonksiyonu olarak H_2 adsorpsiyon kapasiteleri 2
Şekil 1.3 77 K'deki hidrojen adsorpsiyon izotermleri (a) MOF-5 ve MOF-5 4d (4 gün hava ile temas edilen) (b) Ni-MOF-5 ve Ni-MOF-5 4d 3
Şekil 1.4 77 K'deki H_2 adsorpsiyon ve 273 K'deki CO_2 adsorpsiyon izotermleri 3
Şekil 1.5 ZIF'larda SOD yapısından GME yapısına geçiş 4
Şekil 1.6 77 K, 194.5 K ve 298 K'deki hidrojen adsorpsiyon izotermleri (a) DMF'li (b) DEF'li kristaller 5
Şekil 2.1 Altıgen gözenekleri içerisinde metan veetan bulunan moleküler elek, MCM-41 9
Şekil 2.2 a) Stilbite zeolit kristali, b) zeolit ZSM-5 10
Şekil 3.1 SBU'ların yapıları (a) üçgensel düzlemsel, (b) kare düzlem, (c) tetrahedral ve (d) paddlewheel 18
Şekil 3.2 MOF'un genel yapısı 18
Şekil 3. 3 MOF malzemelerinde sıkça kullanılan bağlayıcılara örnekler 19
Şekil 3. 4 a) Birleştirilmiş PCN-6 b) birleştirilmemiş MOF yapısı PCN-6 20
Şekil 3.5 Literatürde yer alan çeşitli MOF'lar 20
Şekil 3. 6 MOF-5'in kübik topolojisi 21
Şekil 3. 7 MOF-199'un kristal yapısı 22
Şekil 3. 8 Zeolitik imidazol kafes yapı ve benzediği zeolit yapı 22
Şekil 3. 9 ZIF türlerinin gözenek morfolojileri ve mevcut hacimleri (a) ZIF-4, (b) ZIF-7, (c) ZIF-8, (d) ZIF-20 ve (e) ZIF-68 (Pembe, çinko; gri, karbon; mavi, azot) 23
Şekil 3.10 ZIF'ların kristal yapıları (Sarı toplar kafesteki boşlukları göstermektedir. C, siyah; N, yeşil; O, kırmızı; Cl, pembe) 24
Şekil 3. 11 ZIF yapısına metal ve çözücü türünün etkisi. Atom renkleri: çinko, mavi tetrahedral veya mavi küre, karbon: siyah, oksijen: kırmızı, azot: yeşil ... 25
Şekil 3. 12 ZIF-7 partikülünün kristal yapısı 26
Şekil 3. 13 ZIF-8 nano kristallerinin kimyasal yapısı 26
Şekil 4. 1 Sentez yöntemi dağılımı 28
Şekil 4. 2 Sonokimyasal sentez yöntemi 32
Şekil 4. 3 Taramalı elektron mikroskobunun şematik görünüşü 34
Şekil 4. 4 X-ışını kırınım çalışma prensibi 35
Şekil 4. 5 Kristal düzlemlerden yansıma Θ=gelme açısı=yansıma açısı, λ=ışının dalga boyu 35

Şekil 4. 6 MOF-5 (a) ve ZIF-8'e (b) ait kristal yapılar 39
Şekil 4. 7 Yüzey alanı ile bazı MOF'lardaki hidrojen alım kapasitesini gösteren grafik..... 39
Şekil 4. 8 Şematik olarak ilaç yüklü MOF 41
Şekil 5. 1 (a) Kovalent bağlarla bağlanan polimer ve inorganik fazların yapısal gösterimi (b) Van der Waals ya da hidrojen bağları ile bağlanan polimer ve inorganik fazların yapısal gösterimi 46
Şekil 5. 2 Ultem yapısı..... 48
Şekil 5. 3 Poliimidin kimyasal yapısı 49
Şekil 5. 4 Polibenzimidazolün kimyasal formülü..... 50
Şekil 6. 1 Sentezlenen MOF-5 nanokristalleri..... 56
Şekil 6. 2 Nikel ve kobalt katkılı MOF-5 nanokristalleri: a) Ni10 MOF-5, b) Ni50 MOF-5, c) Co10 MOF-5, d) Co50 MOF-5 57
Şekil 6. 3 Sentezlenen ZIF-8 nanokristalleri 60
Şekil 6. 4 MOF-199 ve türleri a) MOF-199, b) ÇB1-MOF-199, c) ÇB2-MOF-199, d) Si-MOF-199 63
Şekil 6. 5 Sentezlenen Co-MOF nanokristalleri 66
Şekil 6. 6 a) Saf PI membranın ve b) % 10 MOF-199 içeren PI/MOF-199 nanokompozit membranın fotoğrafları..... 67
Şekil 6. 7 Saf PBI membranın fotoğrafı 67
Şekil 6. 8 PEI/Ni-MOF-5 nanokompozit membranların fotoğrafları 68
Şekil 7. 1 Sentezlenen silika 1 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) Silika 1 (x50000), (b) Silika 2(x100000)..... 70
Şekil 7. 2 Sentezlenen silika 2 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) Silika 2 (x20000), (b) Silika 2(x50000)..... 70
Şekil 7. 3 Sentezlenen silika 3 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) Silika 3 (x20000), (b) Silika 3(x50000)..... 71
Şekil 7. 4 Sentezlenen silika 4 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) Silika 4 (x20000), (b) Silika 4(x50000)..... 71
Şekil 7. 5 Silika partiküllerinin FTIR spektrumu 72
Şekil 7. 6 MOF-5 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) MOF-5 (x20000), (b) MOF-5 (x50000) 73
Şekil 7. 7 MOF-5'in FTIR spektrumu 73
Şekil 7. 8 Sentezlenen Ni10MOF-5 partiküllerinin SEM mikrografları: (a)Ni10MOF-5 (x20000), (b) Ni10MOF-5 (x50000) 74
Şekil 7. 9 Sentezlenen Ni50MOF-5 partiküllerinin SEM mikrografları: (a)Ni50MOF-5 (x20000), (b) Ni50MOF-5 (50000) 74
Şekil 7.10 Ni10MOF-5 ve Ni50MOF-5'in FTIR Spektrumu..... 75
Şekil 7. 11 Co10MOF-5 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) Co10MOF-5(x10000), (b) Co10MOF-5 (x20000) 75
Şekil 7. 12 Co50MOF-5 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) Co50MOF-5(x10000), (b) Co50MOF-5 (x20000) 76
Şekil 7. 13 Co10MOF-5 ve Co50MOF-5'in FTIR spektrumu 76
Şekil 7. 14 ÇB-MOF-5 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) ÇB-MOF-5 (x10000), (b) ÇB-MOF-5 (x20000) 77
Şekil 7. 15 ÇB-MOF-5'in FTIR spektrumu 78
Şekil 7. 16 Sentezlenen ÇM-MOF-5 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) ÇM-MOF-5 (x10000), (b) ÇM -MOF-5 (x20000)..... 78
Şekil 7. 17 ÇM-MOF-5'in FTIR spektrumu..... 79

Şekil 7. 18 Sentezlenen SiMOF-5 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) SiMOF-5 (x10000), (b) SiMOF-5 (x20000) 80
Şekil 7. 19 SiMOF-5'in FTIR spektrumu 80
Şekil 7. 20 Sentezlenen MOF-5 T partiküllerinin SEM mikrografları: (a) MOF-5 T (x1000), (b) MOF-5 T (x5000) 81
Şekil 7. 21 MOF-5 T'nin FTIR spektrumu 81
Şekil 7. 22 Sentezlenen Ni10MOF-5 T partiküllerinin SEM mikrografları: (a) Ni10MOF-5 T (x5000), (b) Ni10MOF-5 T (10000) 82
Şekil 7. 23 Sentezlenen Ni50MOF-5 T partiküllerinin SEM mikrografları: (a) Ni50MOF-5 T (x10000), (b) Ni50MOF-5 T (20000) 82
Şekil 7. 24 Ni10MOF-5 T ve Ni50MOF-5 T'nin FTIR spektrumu 83
Şekil 7. 25 Co10MOF-5 T partiküllerinin SEM mikrografları: (a) Co10MOF-5 T (x10000), (b) Co10MOF-5 (x20000) 84
Şekil 7. 26 Co50MOF-5 T partiküllerinin SEM mikrografları: (a) Co50MOF-5 T (x10000), (b) Co50MOF-5 (x20000) 84
Şekil 7. 27 Co10MOF-5 T ve Co50MOF-5 T'nin FTIR spektrumu 85
Şekil 7. 28 ZIF-8 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) ZIF-8 (x20000), (b) ZIF-8 (x50000) ve (c) ZIF-8 (x100000) 86
Şekil 7. 29 ZIF-8'in FTIR spektrumu 87
Şekil 7. 30 ZIF-8 kristallerinin XRD desenleri 87
Şekil 7. 31 ÇM-ZIF-8 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) ÇM-ZIF-8 (x50000), (b) ÇM-ZIF-8(x100000) 88
Şekil 7. 32 ÇM-ZIF-8'in FTIR spektrumu 88
Şekil 7. 33 Sentezlenen ÇB-ZIF-8 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) ÇB-ZIF-8 (x50000), (b) ÇB-ZIF-8 (x100000) 89
Şekil 7. 34 ÇB-ZIF-8'in FTIR spektrumu 90
Şekil 7. 35 ZIF-8-Mbim partiküllerinin SEM mikrografları: (a) ZIF-8-Mbim (x50000), (b) ZIF-8-Mbim (x100000) 90
Şekil 7. 36 ZIF-8-Mbim'in FTIR spektrumu 91
Şekil 7. 37 Sentezlenen SiZIF-8 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) SiZIF-8 (x50000), (b) SiZIF-8 (x100000) 91
Şekil 7. 38 Sentezlenen SiZIF-8-5D partiküllerinin SEM mikrografları: (a) SiZIF-8-5D (x50000), (b) SiZIF-8-5D(x100000) 92
Şekil 7. 39 SiZIF-8 ve SiZIF-8-5D'nin FTIR spektrumu 92
Şekil 7. 40 MOF-199 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) MOF-199 (x20000), (b) MOF-199 (x50000) 93
Şekil 7. 41 MOF-199'un FTIR spektrumu 94
Şekil 7. 42 Sentezlenen MOF-199 kristalinin XRD difraktogramı 94
Şekil 7. 43 Sentezlenen SiMOF-199 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) SiMOF-199 (x20000), (b) SiMOF-199 (x50000) 95
Şekil 7. 44 SiMOF-199'un FTIR spektrumu 96
Şekil 7. 45 Sentezlenen ÇB1-MOF-199 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) ÇB1-MOF-199 (x20000), (b) ÇB-MOF-199 (x50000) 96
Şekil 7. 46 ÇB1-MOF-199'un FTIR spektrumu 97
Şekil 7. 47 BDC'nin FTIR spektrumu 98
Şekil 7. 48 BTC'nin FTIR spektrumu 98
Şekil 7. 49 ÇB2-MOF-199 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) ÇB2-MOF-199 (x20000), (b) ÇB2-MOF-199 (x50000) 99
Şekil 7. 50 ÇB2-MOF-199'un FTIR spektrumu 100

Şekil 7. 51 BTTC'nin FTIR spektrumu 100
Şekil 7. 52 Ni10MOF-199 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) Ni10MOF-199 (x20000), (b) Ni10MOF-199 (x50000) 101
Şekil 7. 53 Ni50MOF-199 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) Ni50MOF-199 (x10000), (b) Ni50MOF-199 (x20000) 101
Şekil 7. 54 Ni10MOF-199 ve Ni50MOF-199'un FTIR spektrumu 102
Şekil 7. 55 Co10MOF-199 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) Co10MOF-199 (x20000), (b) Co10MOF-199 (x50000) 103
Şekil 7. 56 Co50MOF-199 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) Co50MOF-199 (x20000), (b) Co50MOF-199 (x50000) 103
Şekil 7. 57 Co10MOF-199 ve Co50MOF-199'un FTIR spektrumu 104
Şekil 7. 58 Poliimid'in FTIR spektrumu 106
Şekil 7. 59 PI/MOF-199 nanokompozit membranın FTIR spektrumu 107
Şekil 7. 60 PI/SiMOF-199 nanokompozit membranın FTIR spektrumu 108
Şekil 7. 61 PI/ÇB1-MOF-199 nanokompozit membranın FTIR spektrumu 109
Şekil 7. 62 PI/ÇB2-MOF-199 nanokompozit membranın FTIR spektrumu 110
Şekil 7. 63 PI/Ni10MOF-199 ve PI/Ni50MOF-199 nanokompozit membranın FTIR spektrumu 111
Şekil 7. 64 PI/Co10MOF-199 ve PI/Co50MOF-199 nanokompozit membranın FTIR spektrumu 112
Şekil 7. 65 PBI membranının FTIR spektrumu 113
Şekil 7. 66 PBI/MOF-5 nanokompozit membranın FTIR spektrumu, (a) %10 PBI/MOF-5, (b) PBI/MOF-5 114
Şekil 7. 67 %10 PBI/ÇB-MOF-5'in FTIR spektrumu 115
Şekil 7. 68 %15 ve %30 PBI/ÇB-MOF-5 nanokompozit membranlarının FTIR spektrumu 115
Şekil 7. 69 Saf PBI, %10 ve %15 nanodolgu içeren PBI/MOF-5 nanokompozit membranların SEM mikrografları 116
Şekil 7. 70 %10, %15 ve %30 nanodolgu içeren PBI/ÇB-MOF-5 membranların SEM mikrografları 117
Şekil 7. 71 PEI/ZIF-8-30 nanokompozit membranların SEM mikrografları 119
Şekil 7. 72 PEI/MOF-5 membranlarının kesit yüzeylerinin SEM görüntüleri 120
Şekil 7. 73 Ni-MOF-5 nanokristallerinin SEM görüntüleri 121
Şekil 7. 74 PEI/Ni-MOF-5 nanokompozit membranlarının SEM görüntüleri 121
Şekil 7. 75 PEI, % 30 nanodolgu katkılı PEI/MOF-5-30 ve PEI/Ni-50-MOF-5-30 membranlarının FTIR spektrumları 122

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1. 1 ZIF yüzey alanı,CO_2 alım kapasitesi ve seçiciliği 5
Çizelge 3. 1 ZIF-7,-11,-93,-94'ün yapısı ve çeşitli özellikleri 25
Çizelge 4. 1 MOF sentez yöntemlerinin enerji, zaman ve sıcaklık açısından karşılaştırılması 32
Çizelge 6. 1 Sentezlerde ve membran hazırlamada kullanılan kimyasal malzemeler. 54
Çizelge 6. 2 Silika partiküllerinin sentezlendiği sıcaklık ve katalizör miktarları 55
Çizelge 6. 3 Ni-MOF-5 ve Co-MOF-5 sentezi için metal bileşenlerin mol bileşimi .. 57
Çizelge 6. 4 ÇM-MOF-5 ve ÇB-MOF-5 sentezi için metal ve organik bileşenlerin mol bileşimi 58
Çizelge 6. 5 Ni-MOF-5T ve Co-MOF-5T sentezi için metal bileşenlerin mol bileşimi 60
Çizelge 6. 6 ÇM-ZIF-8 ve ÇB-ZIF-8 sentezi için metal ve organik bileşenlerin mol bileşimi 61
Çizelge 6. 7 ÇB1-MOF-199 ve ÇB2-MOF-199 sentezi için organik bileşenlerin mol bileşimi 64
Çizelge 6. 8 Ni-MOF-199 ve Co-MOF-199 sentezi için metal bileşenlerin mol bileşimi 64
Çizelge 7. 1 Sentezlenen nanodolgu malzemelerinin BET analizi sonuçları 105
Çizelge 7. 2 PBI/MOF-5 nanokompozit membranlarının mekanik özellikleri 119
Çizelge 7. 3 PEI/Ni-MOF-5 ve PEI/Co-MOF-5 membranlarının mekanik özellikleri 123

ÖZET

METAL ORGANİK KAFES YAPI VE ZEOLİTİK İMİDAZOL KAFES YAPI NANOKRİSTALLERİNİN SENTEZİ VE POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI

Ebru BAYCAN ENGÜLLÜ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç.Dr. Sennur DENİZ

Bugün yapılan çoğu araştırma, spesifik gazlara yüksek seçicilik ve geçirgenlik gösteren yeni membran yapılarının geliştirilmesine ve yeni malzemelerin keşfedilmesine adres olmaktadır. 20 yıl öncesine kadar, hibrit membran olarak da bilinen katkılı matrisli membranlarda (KMM) inorganik madde olarak zeolitler, karbon moleküler elek yapılar ve inorganik oksitler kullanılmaktaydı. Bu hibrit membranlar polimer membranların işlenebilirliğiyle inorganik membranların süper geçirgenlik ve seçicilik özelliklerini birleştirmiştir. Sonrasında organik köprü ve inorganik grupların birleşimini içermesi sebebiyle gaz ayırma katkı maddelerinin iyi bir üyesi olan metal organik kafes yapılar (MOF'lar) bulunmuştur. MOF'lar gözenekliliği kontrol edilebilen ve bazı gazlara afinite gösteren geniş yüzey alanına sahiptir. MOF parçacıklarının polimer membranlarda katkı maddesi olarak kullanımı ile seçicilik ve geçirgenliğin aynı anda arttığı gösterilmiştir.

Zeolitik imidazol kafes yapılar (ZIF'lar) ise gözenekli malzemelerin yeni bir sınıfıdır ve geniş gözenek boyutu yelpazesinde sentezlenerek nanodolgu maddeleri olarak kullanılmaktadır. Çok sayıda MOF arasında üstün kimyasal ve ısıl kararlılıklarından, düşük fiyata kolayca sentezlenebilmelerinden dolayı ZIF'lar oldukça dikkat çekmektedir ve bu özelliklerinden dolayı gaz depolama, kimyasal sensör ve ayırma prosesi gibi çeşitli önemli uygulamalar için umut verici materyallerdir.

Bu çalışmada, silika, MOF-5, ZIF-8 ve MOF-199 nanodolgu malzemeleri sentezlenmiştir. Sentezlenen MOF türleri iki farklı organik bağlayıcı bileşen ve iki

farklı metal bileşeni kullanılarak hibrit MOF yapıları elde edilmiştir. Sentezlenen silika nanopartiküllerinin yüzeyine MOF kaplanarak SiMOF yapılarının sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen MOF'lar ile poliimid, polibenzimidazol ve polieterimid polimerleri kullanılarak nanokompozit membranlar hazırlanmıştır. Sentezlenen MOF'lar ve hazırlanan polimer/MOF'lar SEM, FTIR, XRD, BET analizleri ve mekanik testlerle karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: MOF-5, ZIF-8, MOF-199, Silika nanopartikülleri, Polimer/MOF nanokompozit membranlar, Poliimid, Polibenzimidazol, Polieterimid

ABSTRACT

METAL ORGANIC FRAMEWORK AND ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORK NANOCRYSTAL SYNTHESIS AND PREPARATION OF POLYMER NANOCOMPOSITES

Ebru BAYCAN ENGÜLLÜ

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser:Assist. Prof. Dr.Sennur DENİZ

Today, much of the research work is being addressed to the investigation of new materials and to the development of new membrane structures that exhibit higher selectivity and permeability to specific gases. Over the last two decades, inorganic particles e.g. zeolite, carbon molecular sieve and inorganic oxides have been used to prepare mixed-matrix membranes (MMM's), also called hybrid membranes. These hybrid membranes combine the superior permeability and selectivity of inorganic membranes with the processability of polymer membranes. Then it was found that, metal organic frameworks (MOF's) were good candidates as additives for gas separation since they consist of a combination of an inorganic cluster and an organic bridge. MOF's have large surface area, controlled porosity and affinity towards certain gases. Addition of MOF particles as additive to polymer membranes has already shown that permeability and selectivity can be simultaneously increased.

Zeolitic imidazolate frameworks (ZIF's) are a new class of porous materials and used as nanofillers by being synthesised in a wide spectrum of pore sizes. ZIF's attract a great deal of attention due to their outstanding chemical and thermal stabilities among a large number of MOF's and ability to be easily synthesised at low prices and they are promising materials for a variety of important applications such as gas storage, chemical sensor and separation process due to these properties.

In this study, silica, MOF-5, ZIF-8 and MOF-199 nanofiller materials are synthesized. The synthesized MOF types are used with two different organic ligands and two different metals to obtain hybrid MOF structures. SiMOF structures are synthesized whereby the surface of silica nanoparticles are coated by MOF nanoparticles. Polyimide, polybenzimidazole and polyetherimide polymers are used with synthesized MOF's to prepare nanocomposite membranes. These synthesized MOF's and prepared Polymer/MOF's structures are characterized with SEM, FTIR, XRD, BET analysis and mechanical tests.

Keywords: MOF-5, ZIF-8, MOF-199, Silica nanoparticles, Polimer/MOF nanocomposite membranes, Polyimide, Polybenzimidazole, Polyetherimide.

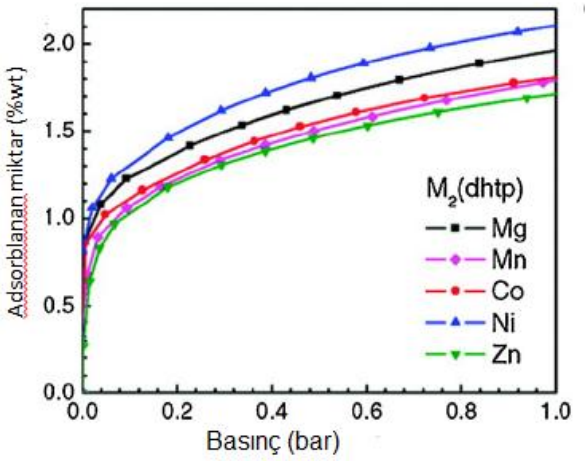
BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Gözenekli metal organik kafes yapıların (MOF'ların) hidrojen depolamada kullanımı, hidrojenin gelecek nesil araçlar için alternatif yakıt olması nedeniyle; CO_2 depolama ve gaz karışımlarından ayırmada kullanımı ise sera gazı emisyonlarının önemli bir kaynağı olduğu için önemli araştırma konuları olmuştur.

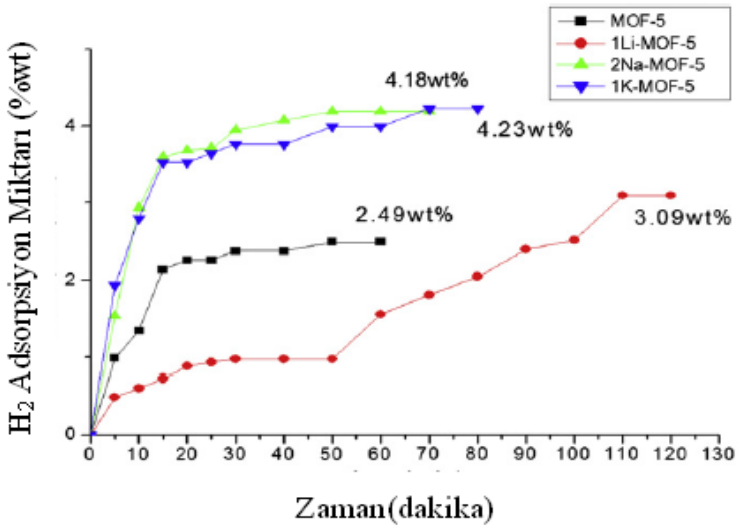
MOF'larda hidrojen alımı genel olarak hidrojen ile metal kümelerinin yaptığı etkileşimlerle gerçekleşmektedir. Değişik metallerin hidrojen alımı üzerindeki etkisini incelemek için bir araştırma yapılmıştır. Burada aynı yapıdaki MOF'lar farklı metal iyonları (M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn) ve aynı bağlayıcı (dhtp =2,5-dihidroksiterefitalat) ile sentezlenmiştir. Şekil 1.1'de görüldüğü gibi araştırmanın sonuçları hidrojen alımına metal türünün güçlü bir etkisini olduğunu göstermiştir [1].



Şekil 1.1 77 K'deki M_2(dhtp) için H_2 adsorpsiyon izotermleri [1]

Birçok teorik çalışma metal katkısının MOF'lardaki H_2 alım kapasitesini arttırdığını desteklemiştir. Bu gelişmenin katılan metal iyonu ile hidrojen arasındaki güçlü etkileşimlerden kaynaklandığı ileri sürülmüştür. Bununla birlikte teorik olarak elde edilen ideal metal iyon geometrisini deneyler ile elde etmek oldukça zordur. Mulfort ve Hupp metal iyonu ile bağlayıcının kimyasal indirgenmesiyle lityum katkılı birleştirilmiş MOF sentezlemiştir. Lityum katkısı ile MOF'un gravimetrik hidrojen alımının %75 arttığı gözlemlenmiştir (77 K 1 atm'de wt % 1,63 katkılı; wt % 0,93 katkısız MOF). Bu artışın sebebi katyon ile hidrojenin direkt bağlanması ve eklenen her lityum katyonu başına 60 hidrojen molekülü adsorplanması olarak açıklanmıştır [1].

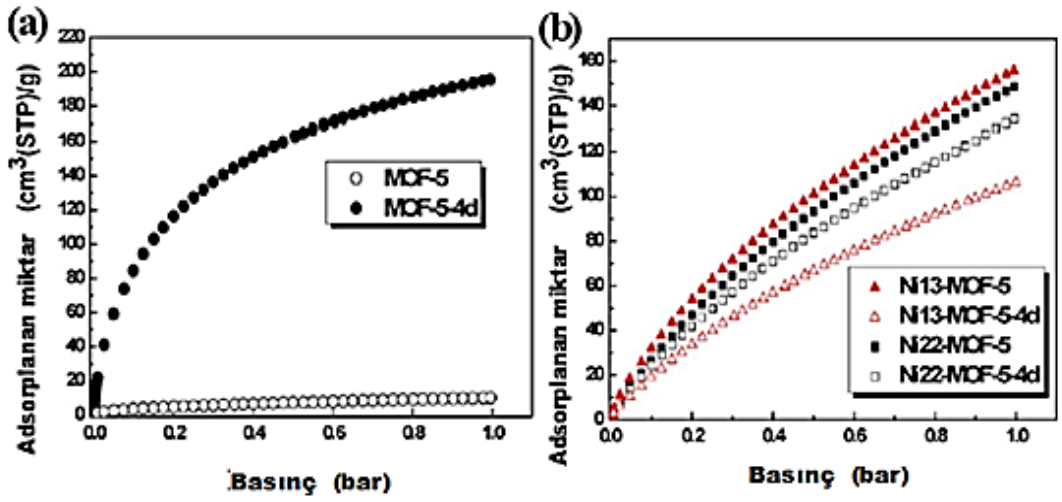
MOF'un hidrojen alımına metal katkısının etkisini inceleyen bir diğer çalışma da K^+, Na^+ ve Li^+ katyonları katılarak yapılmıştır. Şekil 1.2'de gösterilen, 77 K ve 25 atm'de yapılan bu çalışmada gravimetrik hidrojen alım kapasitesinin $K^+ > Na^+ > Li^+$ şeklinde izlenen sırada arttığı gözlenmiştir [2].



Şekil 1.2 Zamanın fonksiyonu olarak H_2 adsorpsiyon kapasiteleri [2]

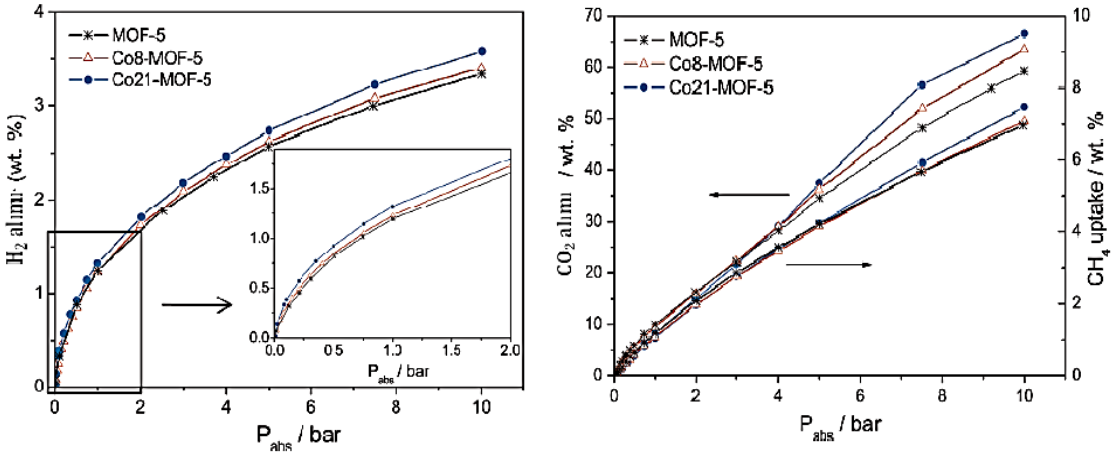
Metal katkısını inceleyen diğer bir çalışmada da MOF-5 içerisindeki metal iyonunun belli bir miktarını Ni(II) iyonu ile değiştirilerek Ni-MOF-5 sentezlemiştir. Aktive edilmiş nikel katkılı MOF-5'in hidrostabilitesinin ve hidrojen alım kapasitesinin Şekil 1.3'te gösterildiği gibi arttığı gözlemlenmiştir [3].

MOF-5'in hidrojen alım kapasitesi wt %1.78 iken Ni22-MOF-5'in hidrojen alım kapasitesi wt %1.35'tür. Aktive edildikten sonra MOF-5'in kapasitesi wt %0.01'e düşerken Ni22-MOF-5'in wt %1.23'e düşer [3].



Şekil 1.3 77 K'deki hidrojen adsorpsiyon izotermleri (a) MOF-5 ve MOF-5 4d (4 gün hava ile temas edilen) (b) Ni-MOF-5 ve Ni-MOF-5 4d [3]

2010 yılında Botas ve arkadaşları hidrojene yüksek ilgisi olan kobalt iyonu ile MOF-5 sentezlemiş H_2 ve CO_2 alım kapasitelerini incelemiştir. Çalışmada molce %10 katkılı Co8-MOF5 ve %50 katkılı Co21-MOF-5 sentezlenmiştir. Şekil 1.4'te görüldüğü gibi kobalt iyonu miktarı arttıkça H_2 ve CO_2 alımı artmıştır [4].



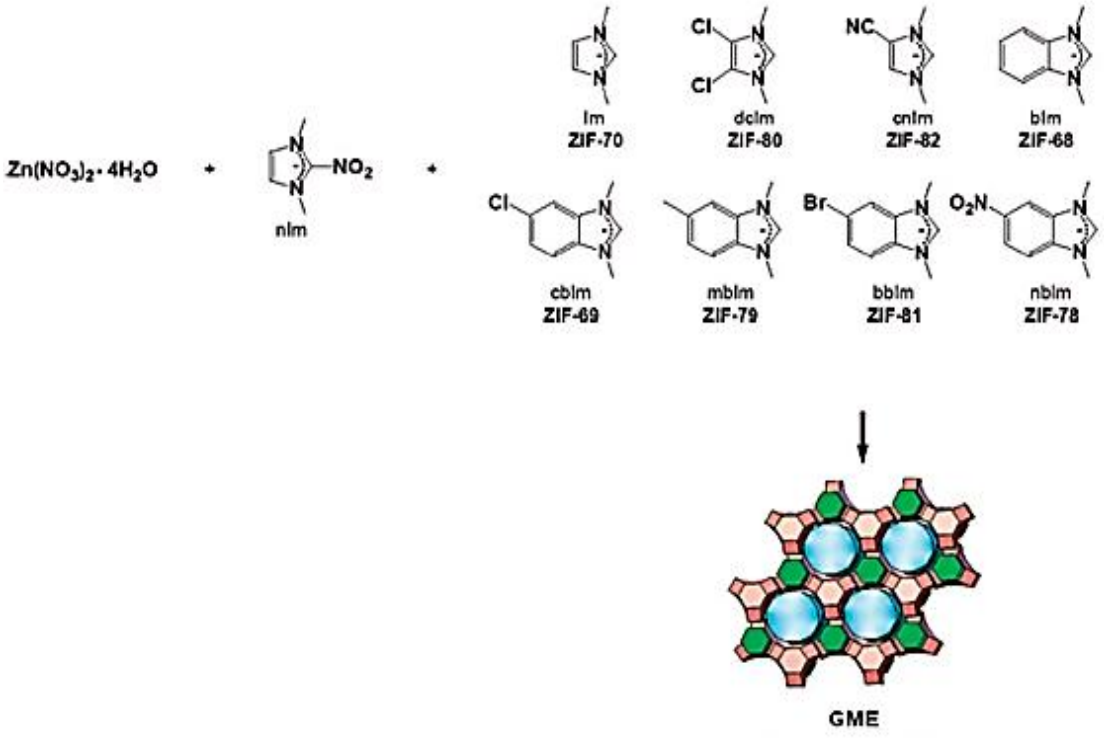
Şekil 1.4 77 K'deki H_2 adsorpsiyon ve 273 K'deki CO_2 adsorpsiyon izotermleri [4]

MOF'lardaki organik bağlayıcılarda metal kümelerinin yanı sıra hidrojen depolama için uygun yerlerdir. Bağlayıcının çeşidi MOF'un yüzey alanına ve gözenekliliğine etki edebilir. Roswell ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada IRMOF-2, IRMOF-3, IRMOF-6, IRMOF-9, IRMOF-13 ve IRMOF-20'yi içeren bir seri MOF farklı karboksilat bağlayıcılar ile sentezlenmiştir. IRMOF (izoretiküler metal organik kafes), izoretiküler yapı çoğunlukla aynı yöntem ile sentezlenen, aynı yapıdaki, aynı metal iyonu ile farklı

bağlayıcılar kullanılarak oluşturulan yapılardır. Bu çalışmada organik birimlerinin kimyasal farklılıkları hidrojen depolama kapasitesine yansımıştır [5].

Her kafes $Zn_4O(CO_2)_6$ kümeleri ve organik birimler ile oktahedralik bir yapıda meydana gelmiştir. Sonuç olarak her durumdaki kafes üzerinde yüzey alanları aynı olmalıdır ve hidrojen alım kapasitesindeki herhangi bir değişiklik organik birim ile ilişkilendirilebilir.

Yukarıdakine benzer bir çalışma zeolitik imidazol kafes yapılar (ZIF'lar) için de gerçekleştirilmiştir. Bir seri izoretiküler yapıdaki ZIF'ların CO_2 alım kapasitelerini ve CO_2 seçiciliğini araştırılmıştır. ZIF'lar çok değişik yapıda olabilmektedir. Metal iyonu ile nlm (nitroimizdazol) bağlandığında sodalit yapısı elde edilir. Şekil 1.5'te gösterilen bu çalışmada istenilen gmelinite (GME) yapısı ikinci bir bağlayıcı eklenerek sağlanmıştır. Bu çalışmada büyük gözenek boyutlu ve gözenek çaplı GME yapılı ZIF'lar olan ZIF-68,-69,-70,-78,-79,-80,-81,-82 incelenmiştir. Çizelge 1.1'de gösterildiği gibi incelenen ZIF'lar içerisinde CO_2'e ilgisi en yüksek olan ZIF-78 olarak belirlenmiştir [6].

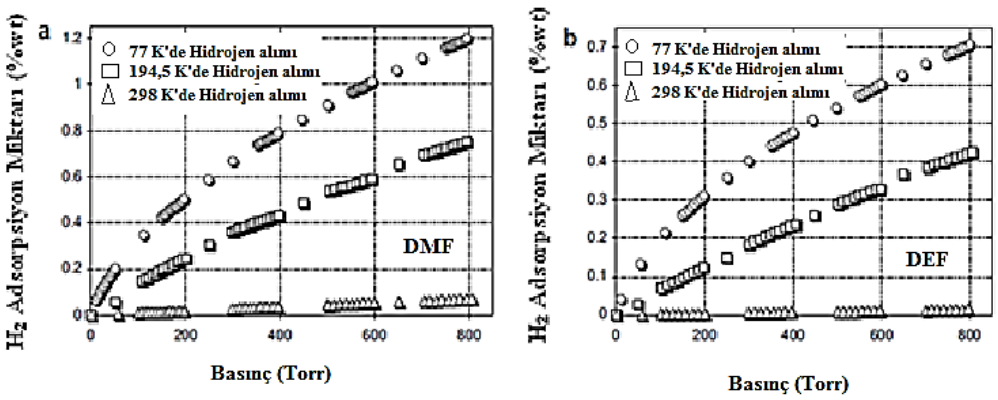


Şekil 1.5 ZIF'larda SOD yapısından GME yapısına geçiş [6]

Çizelge 1.1 ZIF yüzey alanı, CO_2 alım kapasitesi ve seçiciliği [7]

Madde	BET(m^2 /g)	CO_2(cm^3/g)
ZIF-95	1050	19,7
ZIF-100	595	32,6
ZIF-78	620	51,5
ZIF-81	760	38,2
ZIF-79	810	33,5
ZIF-69	950	40,6
ZIF-68	1090	37,6
ZIF-82	1300	52,7
ZIF-70	1730	55,0

MOF'ların gaz adsorplamasında hem çözücü hem de çift bağlayıcının etkisini araştırmak için MOF-5-177 sentezlenmiştir. Karışık bağlayıcılı MOF kristalleri saf MOF-5 ve MOF-177 ile benzer yapı göstermiştir. Dietilformamid (DEF) çözücüsü kullanılarak sentezlenen MOF-5-177'ye göre, dimetilformamid (DMF) çözücü kullanılarak sentezlenen kristaller daha büyük yüzey alnına ve gözenek hacmine, daha küçük gözenek çapına sahiptir. Şekil 1.6'da, bu özelliklerde DMF'li MOF-5-177'nin DEF'liye göre daha çok H_2 alım kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Diğer yandan karışık bağlayıcı MOF-5-177'nin alım kapasitesi saf MOF-5 ve MOF-177'den daha azdır [8].



Şekil 1.6 77 K, 194.5 K ve 298 K'deki hidrojen adsorpsiyon izotermleri (a) DMF'li kristaller (b) DEF'li kristaller [8]

Son olarak polimer/MOF gaz ayırma membranlarını konu alan literatürdeki bazı çalışmalar da aşağıda özetlenmiştir:

Poliimid/MOF-5 ile yapılan bir çalışmada MOF-5 içeren membranın saf poliimid membrana göre gaz geçirgenliğini %120 arttırdığı kaydedilmiştir. Bir başka çalışmada da Poliimid/ZIF-8 kullanılarak yapılmıştır [9]. Bu çalışmada CO_2, H_2 ve CH_4 için sırasıyla %158, %147, %271 arttırdığı gözlenmiştir [10]. ZIF-8 kullanılarak yapılan diğer bir çalışmada PBI polimeri kullanılmıştır. Saf PBI için ayırma oranı 4.2 iken PBI/ZIF-8 için bu değer 82.5 olmuştur [11].

Poliimid polimeri ve MOF-5 [9], ZIF-8 [10], MOF-199 [9], MIL-53 [12]; Polibenzimidazol polimeri ve ZIF-7 [13] ve ZIF-8 [11] kullanılarak hibrit matris membranlar hazırlanmış ve H_2, CO_2, N_2, CH_4 ve O_2 gazları ile yapılan analiz sonuçları saf polimer membrana göre hibrit matris membranların geçirgenliği ve seçiciliği arttırdığını göstermiştir. Yapılan bu çalışmaların sonuçları MOF'ları MMM için uygun nanopartikül adayı yapmaktadır.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı, çeşitli yapılardaki MOF ve ZIF nanodolgu malzemelerinin sentezlenmesi ve sentezlenen bu nanodolgu malzemeleri ile mekanik özellikleri geliştirilmiş, geçirgenlik ve seçicilik performansı yüksek polimer/MOF nanokompozit gaz ayırma membranlarının hazırlanmasıdır. Bu amaç için silika, MOF-5, MOF-199 ve ZIF-8 nanodolgu malzemeleri ve türevleri sentezlenerek; poliimid, polieterimid ve polibenzimidazol polimerleri ile katkılı matris membranlar hazırlanmıştır.Yapılan karakterizasyonlarla, üretilen nanodolgu malzemeleri ve membranların yapısındaki bileşenler, morfolojik ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

1.3 Hipotez

1990'larda daha büyük yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip malzeme arayışı sonucunda ortaya çıkan metal organik kafes (MOF) yapısı metal bileşikleri ve bu metal bileşiklerini birbirine bağlayan organik bağlayıcıdan oluşur. MOF'ların en önemli özelliği çeşitli metallerle (çinko, demir, kobalt vb.) ve organik bağlayıcılarla (benzimidazol, karboksilik asitler vb.) büyük yüzey alanına, yüksek gözenek hacmine, esnek kafes yapısına ve manyetik özelliklere sahip yapılar meydana getirmesidir. Bu

üstün özellikli MOF'ların başta gaz depolama/ayırma olmak üzere, kontrollü ilaç salınımı, katalizör ve manyetik malzeme olarak çeşitli alanlarda kullanımları ve kullanım özelliklerinin geliştirilmesi için araştırılmalar devam etmektedir. MOF'lar gaz adsorplamada hem bireysel hem de hibrit matris membranların içerisinde polimer ile kullanılmaktadır. MOF'larda adsorpsiyon mekanizması fizikseldir. Bundan dolayı büyük yüzey alanına sahip MOF-5, ZIF-8, HKUST-1 gibi MOF'lar gaz adsorplamada en çok araştırma konusu olmuş MOF'lardır. Hatta HKUST-1, ZIF-8 ticari olarak satılmaktadır.

MOF'ların yapısı hem metal iyonuna hem de bağlayıcıya bağlıdır. Birçok MOF yapısında fonksiyonelleştirilebilir yüzey özelliklerinden yararlanılmaktadır. Örneğin; aynı metal iyonundan oluşan MOF-5 (1,4-benzendikarboksilik asit) ve ZIF-8 (2-metilimidazol) sırasıyla kübik ve sodalit yapıya sahiptir. Bu yapı farklılığı içerdikleri organik bağlayıcıdan kaynaklanmaktadır. MOF'ların bir alt sınıfı olan zeolitik imidazol kafes yapılar isimlerini zeolitlere olan yapısal benzerliklerinden almaktadır. ZIF'lar genellikle çinko, kobalt gibi metal iyonları ve çeşitli imidazol bağlayıcılarından oluşur. Çok çeşitli yapıda MOF ve ZIF bulunmaktadır.

MOF'ların sentezinde en yaygın kullanılan yöntem solvotermal yöntemdir. Solvotermal yöntem, uygun bir çözücü (dimetilformamid, metanol vb.) içerisinde metal iyonlarının ve organik bağlayıcının belirli bir süre ve sıcaklıkta, ağzı kapalı bir kapta kendi basıncında reaksiyon gerçekleştirilmesine dayanan yöntemdir. Solvotermal en çok kullanılan yöntem olmasına rağmen, uzun reaksiyon süresi ve yüksek sıcaklık gibi reaksiyon koşullarının MOF'a zarar vermesinden dolayı elektrokimyasal, mikrodalga ile ve mekanokimyasal gibi sentez yöntemleri geliştirilmiştir.

MOF'ların sentez sonundaki özellikleri çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile belirlenir. MOF'ların karakterizasyonunda en çok kullanılan cihazlardan olan taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile partikülün görünümü, X ışını kırınımı yöntemi (XRD) ile kafes yapısı, termogravimetrik analiz (TGA) ile sıcaklık artışının yapının kararlılığı üzerine etkisi ve FTIR spektrofotometresi ile de yapıdaki atomlar arasındaki bağlar belirlenir.

BÖLÜM 2

NANOMALZEMELERİN YAPISI VE NANOPARTİKÜLLER

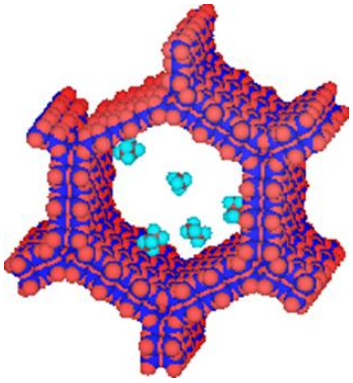
Nanoteknoloji kavramı, ilk olarak Richard Feynman'nın 1959 yılındaki America Physical Society toplantısında "Bizler, bir şekilde atomları tek tek düzenleyebiliyor olsaydık ne olurdu?" sorusu ile ortaya çıkmıştır [14]. Nanoteknolojinin, malzeme üretiminden başlayarak, elektronik, manyetik, optik, mekanik ve biyomedikal amaçlı işlemler gibi birçok disiplini de kapsayan geniş bir uygulama alanı bulunmaktadır.

Nanoteknoloji malzeme biliminin en önemli trendlerinden biridir ve son günlerde nanoteknolojiye olan ilgi nanomalzemelerin eşsiz kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olmasından dolayı artmaktadır [15]. Nanomalzemeler en az bir boyutunda 1 mikrometreden daha küçük yapı elemanına sahip olan malzemelerdir. Nanogözenekli malzemelerin gözenek boyutu 1 nm ile 1000 nm arasında değişmektedir. Ayrıca bu aralık kendi içinde üç sınıfa ayrılmaktadır. International Union of Pure and Applied Chemistry'e (IUPAC) göre mikrogözenekli malzemeler 0–2-nm; mezogözenekli malzemeler 2-50 nm aralığında ve makrogözenekli malzemeler 50 nm'den büyük olacak şekilde sınıflandırılmıştır [16]. Nanomalzeme terimi malzemenin kalınlık, uzunluk ve genişlik boyutlarından en az birinin nano ölçekte (1-100 nm) olduğu malzemeleri ifade etmek için kullanılır [15].

Nanomalzemeler, gözenekli matris içerisine dağılmış nanometrik boyuttaki ya da nano aralıktaki metal kümeler ile nanometrik boyuttaki partikülleri ve malzemeleri içerir. Nanopartikül ise en az bir boyutlu atomik ve moleküler yapı birimleri gibi yapıları 1 mikrondan küçük partiküllerdir. Nanopartiküller amorf ya da kristal biçiminde olabilir ve bunların yüzeyleri sıvı haldeki damlacıklar veya gazlar için taşıyıcı olarak hareket edebilir [14].

Nanomalzemeler kökenine göre (doğal ve yapay), kimyasal yapısına göre (inorganik, organik ve karışık) ve homojenliğine göre (tek ya da hibrit bileşim) sınıflandırılabilir. Nanomalzemelere, metalik nanopartiküller, zeolitler, silika, karbon yapılar, metal organik kafes yapılar örnek olarak verilebilir [15]. Aşağıda zeolitler, silika ve metal organik kafes yapılar açıklanmıştır.

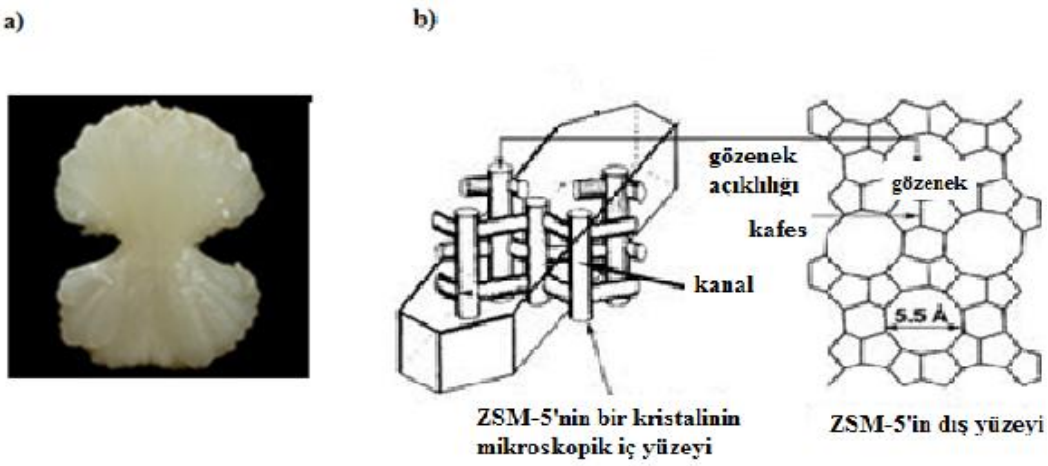
Silisli nanopartiküller çeşitli silika nanopartiküllerini (inorganik SiO_2 nanopartikülleri) ve gözenekli silika malzemelerini (çeşitli silanlar ile sentezlenmiş silikalar) içerir [15]. Gözenekli silika nanopartikülleri çeşitli gözenek boyutunda (2-80 nm), şeklinde (küresel, lamel gibi) ve çeşitli yüzey özelliklerinde elde edilebilir. 1971'de Chiola vd. tarafından MCM-41 adlı silika nanopartikülün (Şekil 2.1) patenti alınmış olmasına rağmen, Mobile Crystalline Material (MCM)-41'in eşsiz yapısı ve özellikleri 1992'de Berck, Kresge ve Vartuli'nin yaptığı çalışmalar ile ortaya konulmuştur. Şekil 2.1'de Açık Mavi = hidrojen, Kahverengi = karbon, Kırmızı = oksijen, Mavi = silisyumtaneciklerini göstermektedir. Bu çalışmalardan sonra silika nanopartiküllerine olan ilgi artmaya başlamıştır [16]. 3-aminopropiltrietoksisilan, 3-aminopropiltrietoksisilan ve kloropropiltrietoksisilan gibi farklı sililleme maddeleri kullanılarak bir silanizasyon prosedürü ile kimyasal modifikasyonu gerçekleştirilerek silika nanopartikülüne hareketsizlik, mekanik dayanıklılık ve suda çözünürlük gibi özellikler sağlanabilir [17].



Şekil 2.1 Altıgen gözenekleri içerisinde metan ve etan bulunan moleküler elek, MCM-41 [18]

Ayrıca inorganik oksit olan silika nanopartikülleri katalizör, stabilize edici, elektronik ve termal yalıtıcı, nem sensörü, kozmetikte, gıdada, verniklerde ve ilaç sektöründe katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [19].

Mikro-gözenekli malzemelerin en büyük grubunu temsil eden zeolitler, Bronsted ve Lewis asidi siteleri ile büyük negatif yüklü kafesler oluşturmak üzere oksijen atomu aracılığıyla birbirine bağlanmış SiO_4 ve AlO_4'ten oluşan üç boyutlu kristal yapılardır. İlk zeolit Şekil 2.2'de görülen stilbite 1756 yılında Cronstedt tarafından mineraldeki kristal suyunun kaynatılarak uzaklaştırılması sonucu keşfedilmiştir. Bundan dolayı zeolit ifadesi yunanca zeo (kaynatma) ve lithos (taş) kelimelerinden türetilmiştir. Cronstedt'ten beri elli tane doğal zeolit keşfedilmiştir [16]. En çok bilinen zeolitler ZSM-5 (Şekil2.2), zeolit Beta, zeolitler X, Y ve A, Silikalit-1'dir [20]. Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilme adsorbsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitler de açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur [21]. Zeolitlerin en yaygın kullanım alanları seçici adsorbent (havadaki N_2 ve O_2'nin zeolite A ile ayrılması), atmosferik kirleticilerin (SO_x gibi) uzaklaştırılması, atık çözeltilerinden radyoaktif iyonların geri kazanılması ve en önemlisi büyük yüzey alanlarından dolayı katalizör (hidrokarbon reaksiyonlarında ZSM-5 zeoliti katalizör olarak kullanılır) olarak kullanılmaları olmuştur [20].



Şekil 2.2 a) Stilbite zeolit kristali [22], b) zeolit ZSM-5 [23]

Son olarak bu tez konusunu da oluşturan metal organik kafes yapılar organik elektron verici bağlayıcı ile (oksit) metal katyonları tarafından meydana gelen, organik-inorganik hibrit moleküler malzemelerin sınıfının bir üyesidir. Metal organik kafes yapılar gözenekli koordinasyon polimerleri olarak bilinen nano, mezo, mikro gözenekli yapılardır. Bu karma malzemelerin kafes yapısı kanallar ya da gözeneklerden oluşan tek boyutlu (zincir), iki-boyutlu (tabaka) veya üç boyutlu bir ağ şeklinde olabilir.

Misafir molekülün yapısını veya boyutunu değiştirerek, MOF'lar sergilediği farklı gözenek boyutları, çeşitli yapılar, kimyasal ve termal kararlılık ve iç yüzeylerinin fonksiyonelleştirilmelerinden dolayı son on yılda önemli ölçüde dikkat çekmeye başlamıştır. MOF'ların bir alt sınıfı olan zeolitik imidazol kafesler, zeolit yapısındaki gözenekli malzemelerdir. MOF'lar ve ZIF'lar gaz ayırma ve depolama; ilaç taşıma, katalizör ve manyetik malzeme olarak kullanılabilir [1].

2.1 Nanopartiküllerin Özellikleri ve Sağladığı Avantajlar

Nanopartiküller nanogözenekli olmayan malzemelerle karşılaştırıldıklarında, nano boyutlarından dolayı fiziksel ve kimyasal özellikler açısından (optik, elektrik, katalizör vb.) etkileyici bir fark gösterir. Bu nanomalzemelerin büyük spesifik yüzey alanları, cihazları daha da küçültebilmek için gelecek vaat eden bir kullanım alanıdır. Ayrıca nanomalzemeler çeşitli kimyasallar kullanılarak hedef molekül için fonksiyonelleştirilebilmektedir. Bu özellik de biyoloji ve çevre (CO_2 ayırma gibi) uygulamalarında nanomalzemeleri önemli bir kullanım alanı yapmaktadır [15].

Nanopartiküllerin kendine özgü özellikleri, bu partiküllerin birçok alanda değişik şekillerde kullanımına olanak sağlamaktadır. Bahsedilen özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir.

2.1.1 Özgül Yüzey Alanı

Nanopartiküllerin boyutları azaldıkça, yüzeylerinin hacimlerine olan oranı da artar. Özgül yüzey alanı (m^2/g), yüzey alanın stabilizasyonu, nano partiküllerin topolojisi (pürüzsüzlük) destek malzeme, ara yüzey gibi özelliklerle ilgili olduğu gibi, asıl olarak katalitik reaktivite ve diğer benzer özelliklerle (örn. sensörler) de ilgilidir. Bu özellikten metal oksit katalizörlerde de yararlanılmaktadır (örneğin otomotiv sektörü için seryum oksit katalizörleri). Metal parçacıkların yüzey alanı arttıkça, yüzeydeki enerjinin artması sonucu biyolojik aktiviteleri de artabilir. Örneğin, gümüş nanopartikülleri, anti-mikrobiyel uygulamalar için kullanılmaktadır. Ayrıca, özgül yüzey alanındaki artış, metal nanopartiküllerin sinterleme sıcaklığını da düşürmektedir. Polimer dolgusu olarak kullanımda, büyük yüzey alanı, güçlü polimer/dolgu etkileşimine neden olur. Bu da, gelişmiş malzeme performansı sağlar ve daha az malzeme kullanımına olanak tanıyarak maliyetin düşmesine yardımcı olur. Ancak nanopartikül üretiminin maliyeti, az malzeme kullanarak sağlanan bu karı dengeleyebilir.

Silikat nanopartiküllerin tabaka halindeki yapılarına sahip olmaları ve polimerik malzemeye göre düşük miktarda silikat eklenmesine rağmen oldukça büyük özgül alan elde edilmesini sağlayabilmeleri, camlar için bariyer (düşük cam geçirgenliği) görevi gören fiziksel bir yapı oluşturabilir. Ayrıca, molekülün metale nüfuz etmesi için kat etmesi gereken ortalama yolu büyük miktarda uzatarak, düşük moleküler ağırlığı olan maddeler oluşturulmasını sağlayabilir. Bu özellik, otomotiv yakıt sistemlerinde ve filmlerde, gıda ve kimyasal ambalajlama gibi çeşitli uygulamalar için kullanılabilir. Ayrıca, alev geciktirici uygulamalar için de uygundur. Nanaopartiküller, nispeten küçük bir yüzey alanı için oldukça yüksek alev geciktiriciliğine sahiptirler. Bu özellik de onları, halojene dayalı alev geciktiricilerin yerine geçmeleri için uygun adaylar haline getirir [24].

2.1.2 Manyetik Özellikler

Parçacık boyutunun nano-boyuta düşmesi, sıklıkla manyetik davranışta (kütlesel malzemedekilere göre) gelişmeye neden olur. Örneğin, nano-boyuttaki yapı taşlarından oluşan mükemmel yumuşak kıvamlı manyetik malzemeler (transformatörler, çeşitli sensörler vs.) bulunduğu gibi, sert manyetik malzemeler (değişken sıçrama mıknatısları) de bulunmaktadır.

Nanomalzemeler, bir matriste ya da substratta düzenli dağıtılmışlarsa, veri depolama malzemeleri olarak kullanılabilirler. Metal nanopartiküller, bio-yakıtlar için pazar malzemeleri (ferro akışkanlar) olarak kullanılabilirler. Tek başlarına metalik manyetik nanopartiküller (genellikle çekirdek/kabuk yapısında), süper-manyetik davranış sergileyebilir ve ilaç taşıyıcı sistemler (örneğin Ni_3 ve Fe_4), hipertermi ve MRI5 kontrast reaktifleri gibi çeşitli medikal uygulamalarda kullanılabilirler. ZnO, TiO, CdS, CdSe, ZnSe ve $PbSe_6$ gibi nanopartiküller içeren polimer kompozitleri de medikal görüntüleme ve genetik malzeme manipülasyonunda kullanılabilirler[24].

2.1.3 Optik Özellikler

Soğurma ya da emilim dalga-boyu, boyut seçimiyle ve ligandlarla kontrol edilebilir. Örneğin, nanopartikül boyutu ışığın kritik dalga-boyundan daha küçükse, saydamlık elde edilebilir. Bu da nanomalzemelerin (örneğin metaller, silikatlar ya da metal oksit seramikler), saydamlık ve diğer özelliklerini (UV, IR-soğurma, iletkenlik, mekaniksel güç vs.) birleştirerek, bariyer filmler ve kaplama uygulamaları için oldukça uygun hale

getirmektedir. Ayrıca, ilginç optik (ışık soğurma/filtre etme) özellikler kozmetik uygulamalarda da kullanılabilir. Optik özellikler ayrıca yüzey plazmon rezonans için de uygundur. Metal nanopartiküller bir süredir yüksek hassaslıktaki sensörler ve biyolojik numunelerin gelişmiş görüntüleme mikroskopisi için kullanılmaktadırlar [24].

2.1.4 Elektriksel Özellikler

Nanopartiküllerin bazı özellikleri sayesinde taşımayı kontrol etmek mümkündür. Örneğin, kimyasal yapı ve boyut, iyonik potansiyeli ya da elektron afinitesini kontrol eder. Kendiliğinden düzenlendiklerinde, iç partiküller yoluyla, ligandın doğası ve uzunluğu birleştirilerek ya da mekanik basınç uygulanarak daha da fazla kontrol sağlanabilir. Bu da, elektronik ve donanım mantığı uygulamaları için elverişlidir. Metal nanopartikülleri metal olmayanların tersine, daha ince bir tabakaya ve daha güvenilir bir elektriksel rotaya sahip olduklarından, tipik olarak daha fazla noktadan temasa sahiptirler. Bu özellikten iletken gümüş mürekkebinde ve diğer elektronik uygulamalarda yararlanılmaktadır. Metal oksit seramik nanopartiküller, elektromanyetik dalgalara karşı özel tepki gösteren, özel aygıtlar elde etmek amacıyla kullanılabilirler [24].

2.1.5 Termal Özellikler

Homojen olarak yayıldıklarında, polimer sistemlere yönelik metal nanopartiküllerin termal özelliklerinde belirgin bir geliştirme sağlanarak, işleme süresi kısaltılabilir. Sinterleme ve erime sıcaklığı, azalan nanopartikül boyutuyla küçülür.

Bazı uygulamalar için yüksek termal iletkenlik gereklidir. Küçük partiküller temel matrise daha verimli eklenebilir (matris kuvveti azaltılmadan) ve daha iyi termal iletkenlik sağlayabilirler. Tabakalar halindeki silikatların, genellikle termoplastik bileşiklerin, ısı deformasyon sıcaklığını (belirli boyutlardaki bir cismin, belirlenmiş bir yük altında deforme olmaya başladığı sıcaklık) geliştirdikleri iyi bilinmektedir. Bu özellik, düşük maliyetli termoplastiklerin, şimdiye kadar çok daha pahalı olan kopolimerlerin kullanıldığı alanlarda uygulanmalarını yaygınlaştırabilir. Örneğin, ucuz polipropilen bileşikler, araba motor kapağı altı uygulamaları için, daha pahalı olan poliamidlerin yerine geçebilir. Termal istikrarın (oksidatif istikrar) modifiye edilip edilemeyeceği tartışmalıdır. Zira yüksek oranda hızlandırılmış olan testlerin, matriste oluşan ayrışım ürünlerine silikatlar tarafından sağlanan bariyer etkisinden

yararlanabildiği ve böylece de dengenin ayrışımdan uzaklaştırıldığı açıktır. Ancak gerçekte silikatlar, çoğu durumda ayrışımı destekliyor gibi görünmektedir. Silikatlar; polimerlerin, cam geçiş sıcaklığınıve ısı altında eğilme sıcaklığını artırarak yanabilirliklerini etkileyebilirler. Bu tür özellikler ise inşaat ve maden endüstrisi için yararlı olabilir [24].

2.1.6 Kimyasal Özellikler

Reaktivite, kataliz ve ilgili uygulamalar (sensörler vs.) için en önemli özellik olarak kabul edilebilir. Bu özellik, yakıtlar (ve yakıt katkı maddeleri), yakıt pilleri ve patlayıcılar gibi bazı mühim uygulama alanları için kritik bir özelliktir. Kataliz, büyük yüzey alanı/hacim oranı ve olası homojen nanopartikül dağılımıyla gelişmektedir. Bu da, genellikle kullanılmakta olan platin grubunun, değerli metallerin (yakıt pilleri ve katalitik dönüştürücülerde fazlasıyla kullanılmaktadırlar) ihtiyaç duyulan miktarlarının azaltılmasında yardımcı olur ve yalnızca nanopartikül halindeyken etkili katalizör olabilen altının ve bunun gibi daha az kullanılan diğer metallerin de kullanımının önünü açar.

Silikatlar bazen geleneksel alev geciktiricilerle sinerjik davranış sergileyebilirler. Bu sinerji, daha az miktarda pahalı alev geciktirici kullanarak, daha ekonomik formüller bulunması için araştırılabilir. Ayrıca eğer bu sinerji, çevreye zararlı olan bileşenlerin daha düşük miktarda kullanımını olanaklı kılacaksa, çevreye daha dost formülasyonlar da yapılabilir. Bunların yanında, geleneksel alev geciktiriciler tipik olarak kompozitlerin mekaniksel performansını düşürmektedirler. Oysa silikatların eklenmesiyle çoğunlukla bunları iyileştirmek mümkün olmaktadır.

Metal nanopartiküller biosit uygulamalarında kullanılabilirler. Daha önce de sözü edildiği gibi, kararlı haldeki gümüş nanopartiküller, su bazlı biosit polimerik kaplamalar için uygun bir formda üretilebilirler. Ayrıca, banyo demirbaşlarına yönelik anti bakteriyel seramiklere ve sargı bezlerine de eklenmektedirler. Kaplamaların koruyucu özelliklerinde artma, metal nanopartikül (örneğin Zn, Pb ve Mn) eklenerek de elde edilebilir. Metal partiküller, nispeten kolaylıkla işlevselleştirilebilirler; bu da kendiliğinden düzenlenmeyi (organize olmuş malzemeler) tetiklemek için ya da substratlara bağlanmak için (örneğin biyolojik sensörler) kullanılabilir. Polimer kompozitleri, kompleks oksit nanopartikülleri doplar, bu kompozitlerin yararlı

özelliklerini, güçlü agresif bir ortama maruz bırakma esnasında iyileştirir. Yine (metallerde olduğu gibi), metal oksitlerin kimyasal, özellikle de katalitik özellikleri, en ilginç potansiyeli oluşturmaktadır. Nadir toprak oksitler, havadaki neme ve başka kirleticilere karşı hassastırlar. Bu nedenle de kimyasal reaktivite, yüzey özelliklerini – özellikle de yüzeydeki dopantların ışığı soğurması - önemli miktarda etkileyebilir. Ayrıca, büyük yüzey/hacim oranı bu etkiyi daha da artırır ve nanometrik ölçekten yararlanmayı kritik hale getirir. Silikat nanopartiküller, kolaylıkla iyon değişimine uğrayabilir ve bu özellik de bunların, düşük maliyette kompozit üretmek için birçok polimerle uyumlu (gelişmiş uyumluluk) olduklarını gösterir [24].

2.1.7 Mekanik Özellikler

Kompozitlerde, nanopartikülün kimyasına, en-boy oranına, dağılma ve polimer matrisiyle fazlar arası etkileşimlere (yüzey kaplamayla ve polimer formülasyonuna eklenenuyumlulaştırıcı maddelerle düzenlenen) bağlı olarak, nihai kompozitlerin mekanik özelliklerinde farklı güçlendirme oranları elde etmek mümkündür.

Metal oksitin kimyasına bağlı olarak, morfolojisinde, matris materyalle arasındaki fazlar arası etkileşimlerde, son kompozitin mekanik özelliklerinde farklı etkiler elde edilebilir (örneğin yüksek ya da düşük oranda katılık, güç, sertlik vs.). Bu durum nispeten düşük partikül/hacim oranlarında elde edilebilir. Silikat nanopartiküller, kompozitlerdeki mekanik gücü geliştirmek için kullanılırlar ve böylece daha düşük ağırlıklı ancak bunun yanında da hala güçlü olan malzemeler elde etmeye olanak tanırlar.

Silikatların mekanik özellikleri, daha büyük partiküllerin başaramayacağı biçimde gücü artırmaktadır. Özellikle, güçlendirici partiküller kullanıldığında gerçekleşen etki, gücünde orantılı düşüşe neden olmadan büyük elastik modülü elde ettirmektedir. Sonuç olarak bu, düşük maliyetli termoplastikerin, şimdiye kadar yalnızca çok daha pahalı olan polimerlerin kullanıldığı alanlardaki kullanımını genişletebilir. Böylece, tabakalı silikatlardan oluşan nanokompozitler, saf polimerlere göre daha gelişmiş mekanik özelliklere sahip olabilirler (örneğin, modül, çekme direnci ve su dayanırlığı). Bu özellikler paketleme ya da enjeksiyon kalıplama parçaları için önemli olabilir. Metal nanopartiküller de metal-seramik nanokompozitlerinde mekanik güçlendirici (geliştirilmiş sertlik) olarak kullanılabilirler. Oksit olmayan seramik nanopartiküller de daha gelişmiş modül, kırılma sertliği ve tabakalar arası güç sağlar. Tüm bunlara rağmen,

bazı uzmanların görüşlerine göre, belirli nanopartikül ve bazı kompozitler kısa süreli bir "altın çağ" yaşayacak ve ardından da yerlerini nanotüp kompozitlere bırakacaklardır. Şu konuda şüphe yoktur ki, mekanik özellikler söz konusu olduğunda, halihazırda birçok araştırma grubu tarafından da gösterilmiş olduğu gibi, nanotüpler bu alana çok önemli bir katkı sağlamak üzere hazırlanmaktadırlar [24].

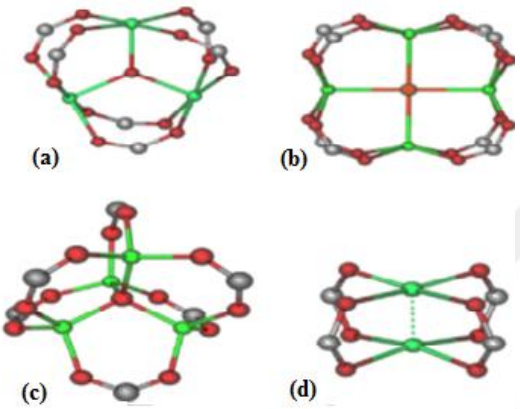
BÖLÜM 3

METAL ORGANİK KAFES YAPILAR (MOF)

1990'larda keşfedilen metal organik kafes yapılar, geleneksel katalizörlere oranla ilgi çekici özelliklere sahip olan katalitik malzeme ihtiyacından dolayı geliştirilmişlerdir. Geçiş metalleri ile organik ligandların kopolimerizasyonu ile oluşan MOF'lar, yeni bir malzeme sınıfıdır ve bu malzemelerin organik köprü - inorganik metal iyonu çifti, kusursuz bir katkılı matrisli membran (KMM) yapısı oluşumunu sağlamaktadır. Ayrıca MOF'ların çok fazla sayıda metal ve organik bağ kombinasyonu mevcuttur. Sentez sırasında bu kombinasyonların değişimiyle fiziksel ve kimyasal özellikleri ayarlanabilmektedir ve bu durum deneysel çalışmalar için önemli bir avantajdır. MOF'lar ayrıca düşük yoğunluğa, büyük ve üniform gözenek hacmine, çeşitli yapı ve gözenek boyutuna, oldukça geniş yüzey alanına, spesifik adsorpsiyon afinitesine ve geniş bir kimyasal yapı çeşitliliğe sahiplerdir. İki nanometreden daha küçük gözenek boyutları olan bu mikrogözenekli malzemeler, bulunduklarından bu yana gaz depolama, gaz ayırma, karbondioksit tutma, sensör teknikleri, katalizör gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır [25], [26], [27], [28]. Zornoza ve arkadaşları bu açıklamalara uygun olarak MOF esaslı KMM'lerin geniş uygulama alanlarıyla artan bir araştırma konusu haline geldiğini ifade etmişlerdir [29].

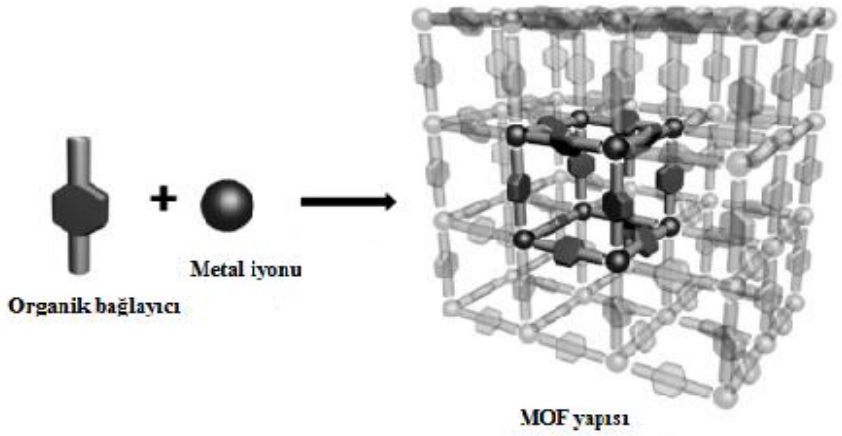
Son 10 yıl içerisinde metal organik kafes yapılar bilimsel çalışmalarda büyük ölçüde dikkat çekmiş ve bu alanda birçok çalışma yayınlanmıştır. Bu büyük ilginin kaynağı çeşitli ilgi çekici molekül yapılarının yanı sıra sahip olduğu özellikler ve gelecek vadeden uygulama alanlarıdır. MOF'lar, var olan materyallerden daha geniş gözenek ve yüzey alanına veya tasarım yeteneğine sahiptir. Bu malzemeler manyetizma ve ışıma gibi fiziksel özelliklere göre de çok amaçlı olarak dizayn edilebilir [30].

Bir nanopartikül olan MOF'un yapısını açıklayabilmek için ikincil yapı birimlerini anlamak (Secondary building units=SBU) gerekir. Organik bağlayıcılar önemli SBU'lardır ve onların yapısı MOF şekillenirken değişebilir. Metal iyonları ve köprü görevi gören bağlayıcılar arasındaki ilk bağdan kaynaklanan metal küme tabanlı SBU'lar Şekil 3.1'de gösterilmiştir. 1a metal atomlarının üçgensel düzlem, 1b kare düzlem, 1c tetrahedral (dört yüzlü), 1d de paddlewhell şeklinde düzenlendiğini gösterir [1].



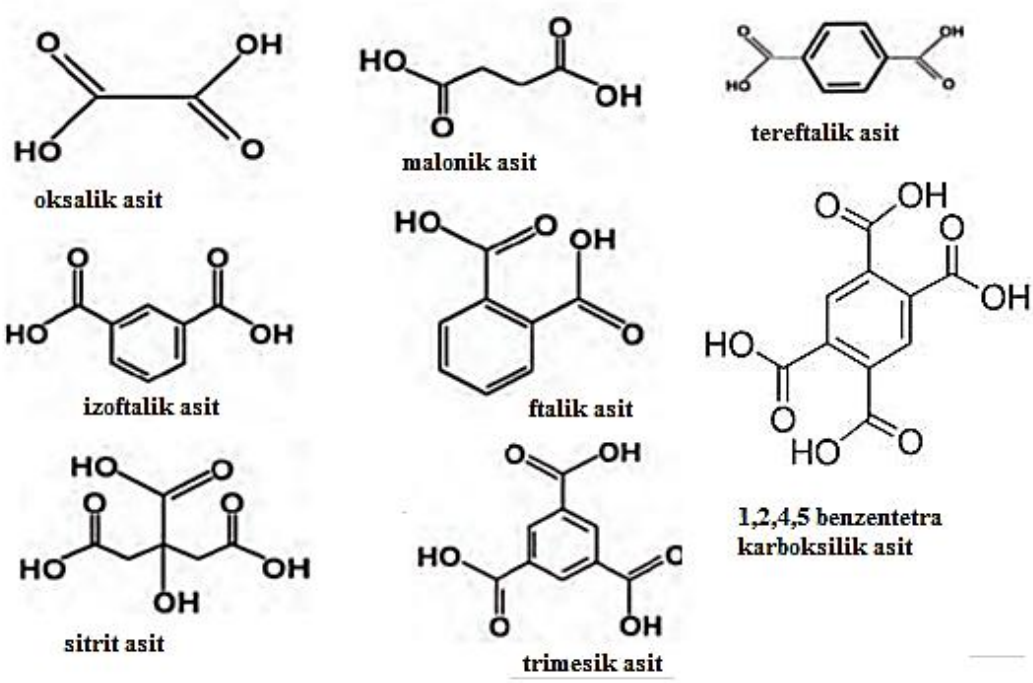
Şekil 3.1 SBU'ların yapıları (a) üçgensel düzlemsel, (b) kare düzlem, (c) tetrahedral ve (d) paddlewheel [1]

Metal organik kafes yapılar koordinasyon bağları tarafından kurulan moleküler düzeneklerden oluşturulmuştur. Bu yapılar merkezde metal iyonu ve bunların etrafında organik bağlayıcıların bulunduğu yüksek gözenekliliğe sahip organik koordinasyon bileşikleridir. Şekil 3.2'de kullanılan malzemelerin bağlanarak bir kristali oluşturması şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.2 MOF'un genel yapısı [31]

Metal çeşidinin ve organik bağlayıcıların her ikisinde de seçeneğin çok olması nedeniyle sentezlenebilecek potansiyel yapıların sayısı da çok büyüktür. En çok kullanılan organik bağlayıcılar Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Bugüne kadar sentezlenen MOF türlerinin sayısı 2000'den fazladır [32].

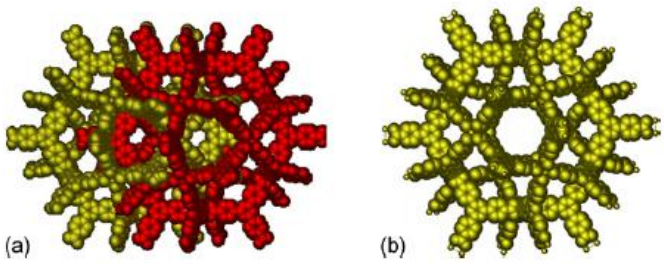


Şekil 3.3 MOF malzemelerinde sıkça kullanılan bağlayıcılara örnekler [32]

Büyük iç yüzey alanı MOF'ların katalizör ve depolama gibi kullanım alanlarında en çok istenilen özelliktir. 1998 yılında Langmuir yüzey alanı 310 m^2 /g olan ilk kalıcı mikrogözenekli MOF elde edilmiştir. O zamandan beri yüzey alanı artırmak için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bunun sonucunda literatürde 1000 m^2/g değerinden daha büyük yüzey alanına sahip çok sayıda MOF kaydedilmiştir. Yapılan en son çalışmada ise BET yüzey alanı 7000 m^2 /g olan en büyük yüzey alanına sahip NU-109,110 (NU = Northwestern University) MOF'ları sentezlenmiştir. Örneğin NU-110 kristali bir tuz tanesi kadar olsaydı, iç yüzeyi açıldığında bir masayı kaplayabilirdi. Başka bir açıdan bakarsak, 1 gram NU-110 bir buçuk futbol sahası kaplayabilir [33].

MOF'ların gözenekleri pek çok uygulama için atılması gereken çözücü molekülleri ile işgal edilir. Çözücü molekülleri uzaklaştırılırken, büyük yapıda daha fazla olmak üzere, yapısal çöküş meydana gelebilir. Bozulmadan kalan kafes yapısında gözenekliliği sağlamak mikro gözenekli MOF'lara göre mezo gözeneklilerde daha zordur. MOF'lar geniş gözenekleri sağlamak için tasarlanmış bağlayıcılardan oluşturulmalarına rağmen

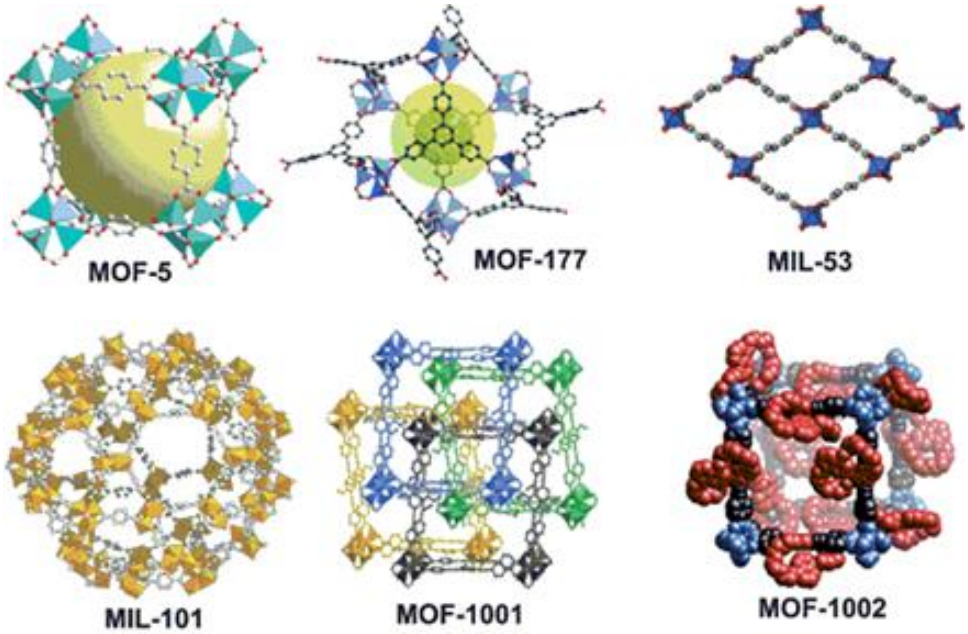
bazen kafesler alma verimliliğini arttırmak için Şekil 3.4'te gösterildiği gibi birbirlerinin içine geçer (catenated). Bu gibi durumlarda, gözenek boyutları büyük ölçüde azalır, fakat bu bazı uygulamalarda faydalı olabilir. Bilerek oluşturulmuş içiçe geçmiş kafeslerde H_2 depolama gibi uygulamalarda performansı arttırdığı kanıtlanmıştır [1].



Şekil 3.4 a) Birleştirilmiş PCN-6 b) birleştirilmemiş MOF yapısı PCN-6 [1]

3.1 Bazı MOF Türleri

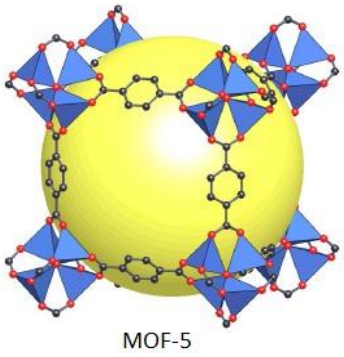
Göz önünde bulundurulan endüstriyel ve ticari uygulamalar doğrultusunda yapılan çalışmalar neticesinde çok sayıda MOF literatüre kazandırılmıştır. Literatürde yer alan bazı MOF türleri Şekil 3.5'te gösterilmektedir. Bu tez çalışması kapsamında yapılan deneylerde MOF-5, MOF-199 ve çeşitli türevleri sentelenmiştir. MOF-5, MOF-199 hakkındaki genel bilgiler aşağıda (Bölüm 3.1.1 ve 3.1.2'de) açıklanmıştır.



Şekil 3.5 Literatürde yer alan çeşitli MOF'lar [34]

3.1.1 MOF-5

En sık çalışılan adsorban malzemelerinden biri olan MOF-5, 1,4- benzendikarboksilat (BDC) bağları ile bağlanan ZnO_4 gruplarından oluşmaktadır. Şekil 3.6'da MOF-5'in ($Zn_4O(C_8H_4O_4)_3$) kübik topolojisi görülmektedir. Şekildeki mavi, gri ve kırmızı kısımlar sırasıyla çinko, karbon ve oksijen moleküllerini temsil ederken, açık gözeneğin içine yerleşmiş sarı küre ise en geniş van der Waals küresini göstermektedir [35], [36].

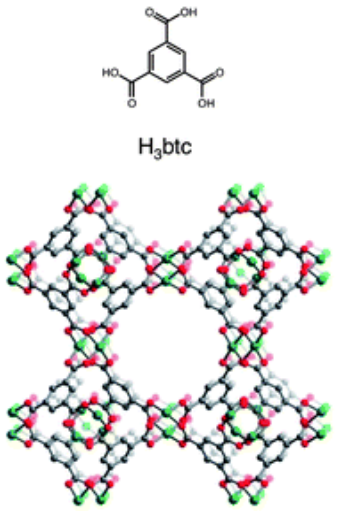


Şekil 3.6 MOF-5'in kübik topolojisi [35]

MOF-5 birçok MOF türünden daha yüksek olarak 400 °C'ye kadar yüksek termal kararlılığa (termogravimetrik analiz ile ölçülmüştür) sahiptir. Ayrıca 2900 m^2/g yüzey alanına sahip olan MOF-5; gözenekli ve kristal yapıdadır, gözenek boyutu ise 0.7 – 0.8 nm aralığındadır [35]. Mikrogözenekli yapısıyla MOF-5 karbonlama reaksiyonları [37], hidrojen adsorpsiyonu [8] ve gaz ayırma-depolama [38] gibi işlemlerde kullanılmaktadır. Gaz adsorpsiyonu özellikleri, MOF-5 ile ilgili araştırmaların ana kaynağı olmuştur ve araştırmacılar bu konu ile ilgili MOF-5'in adsorplama kapasiteleri üzerinde çalışmaktadırlar [35]. Botas, Calleja, Sánchez-Sánchez ve Orcajo MOF-5'in gaz adsorpsiyon özelliklerini geliştirmek amacıyla farklı yüzdelerde kobalt (Co) içeren MOF-5 malzemeleri üzerinde çalışmışlardır. % 8 ve % 21 oranlarında Co içeren maddeler bu çalışmada sırasıyla Co8MOF-5 ve Co21-MOF-5 olarak kodlanmış; sonuç olarak bu maddelerin yüksek basınçta H_2, CH_4 ve CO_2 için yüksek adsorpsiyon kapasitelerinde hazırlandıkları ifade edilmiştir. Özellikle karbondioksit adsorpsiyon değerinin, Co21-MOF-5 maddesi için orijinal MOF-5 ve Co8-MOF-5'e göre istendiği gibi geliştiği görülmüştür. TG analizi sonucunda ise Co8-MOF-5 ve Co21-MOF-5 maddelerinin ana ağırlık kaybının organik bağların bozunması sonucu 440 – 470 °C'de oluştuğu görülmüş ve Co içeriğinin termal kararlılığı düşürdüğüne karar verilmiştir [4].

3.1.2 MOF-199

MOF-199, bakır temelli MOF'ların hem büyük yüzey alanı hem de ticari olarak satılabilir olmasından dolayı en çok dikkat çeken üyesidir. Ticari adı Basolite® C 300 [39] olan MOF-199, HKUST-1 ya da $Cu_3(BTC)_2$ olarak da isimlendirilmektedir. Şekil 3.7'de yeşil, gri ve kırmızı kısımlar sırasıyla Cu, C ve O atomlarını göstermektedir.

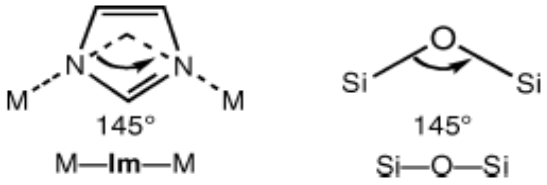


Şekil 3.7 MOF-199'un kristal yapısı [40]

Bakır temelli HKUST-1'in BET yüzey alanı 1507 m^2/g ve gözenek hacmi 0.75 cm^3/g'dır. Adsorpsiyon özellikleride hidrojen için 77 K ve 1 barda wt %1,44 [41] ve karbondioksit için 295.25 K ve 6 barda 10 mmol/g olarak bulunmuştur [42].

3.2 Zeolitik İmidazol Kafes Yapılar (ZIF)

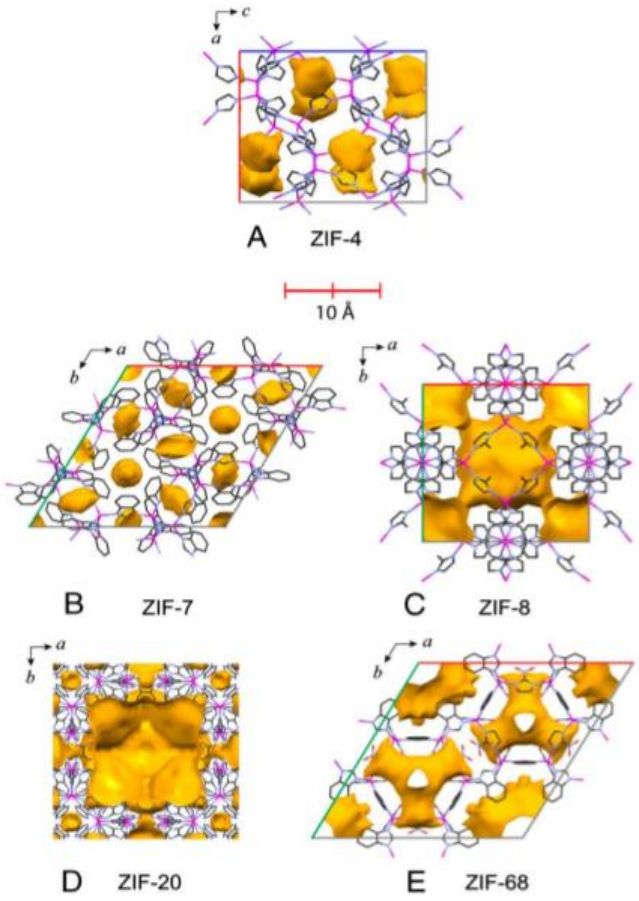
Zeolitik İmidazol Kafes yapılar (ZIF'lar), MOF ailesinin bir üyesi olup topolijik olarak zeolitlerle aynı yapıya sahiptir. ZIF kristalleri tetrahedral biçimli geçiş metallerinin (Fe, Co, Cu, Zn) organik imidazol bağlayıcılarla bağlandığı koordine kristal yapılardır. Şekil 3.8'de gösterilen Si-O-Si yapılarının 145 derecelik açısı ile benzer yapıya sahip olan bu metal-imidazol-metal yapılar bu sebepten dolayı zeolit benzeri yapılar olarak da anılır.



Şekil 3.8 Zeolitik imidazol kafes yapı ve benzediği zeolit yapı [43]

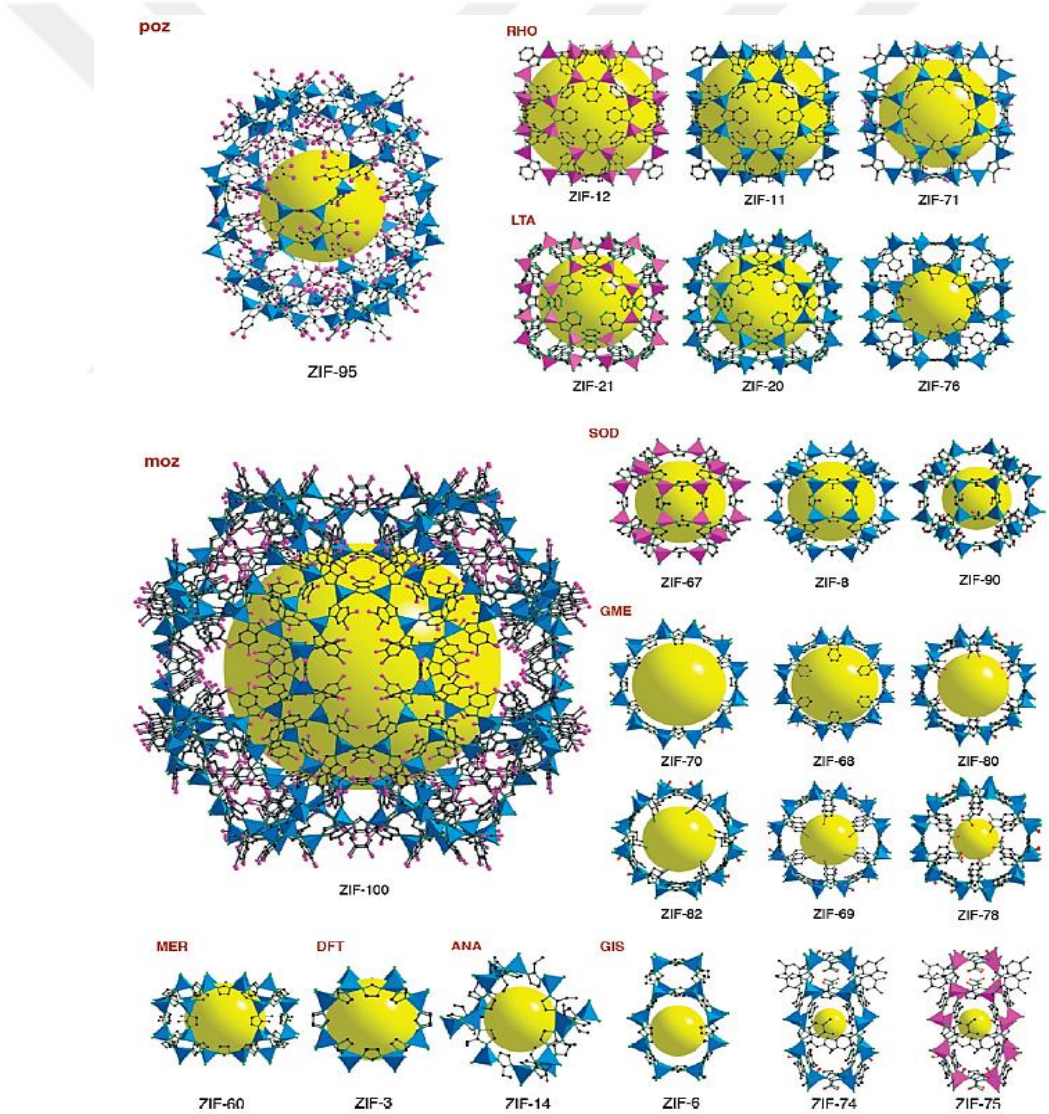
Zeolit imidazol kafes yapılar $M(Im)_2$ formülüyle tanımlanırken, zeolitler sahip oldukları $Al(Si)O_2$ birim formülüyle bilinirler. Formülde kullanılan M geçiş metalini sembolize ederken Im imidazol bağlayıcısını sembolize etmektedir. Zeolitler ve karbon yapılı nano tüpler gibi bilinen nano gözenekli malzemelerle karşılaştırıldığında, zeolit imidazol kafes yapıların en büyük avantajı sentez esnasında bağlayıcı etkinliğinin ve gözenek boyutunun kontrol edilebilmesidir [44].

Zeolitik imidazol kafes yapılar (ZIF); geniş yüzey alanı, üniform gözenek yapısı ve üstün ısıl ve kimyasal kararlılığı ile oldukça dikkat çekmektedir. Bu üstün özellikleri sayesinde genellikle gaz adsorpsiyonu ve depolama, kataliz ve moleküler ayırma uygulamalarında kullanılmaktadır. Ayrıca ZIF'ların termal ve nem stabiliteleri diğer MOF türleri ile kıyaslanınca daha yüksektir [45], [46], [47], [48]. Şekil 3.9'da bazı ZIF türlerinin gözenek morfolojileri görülmektedir.



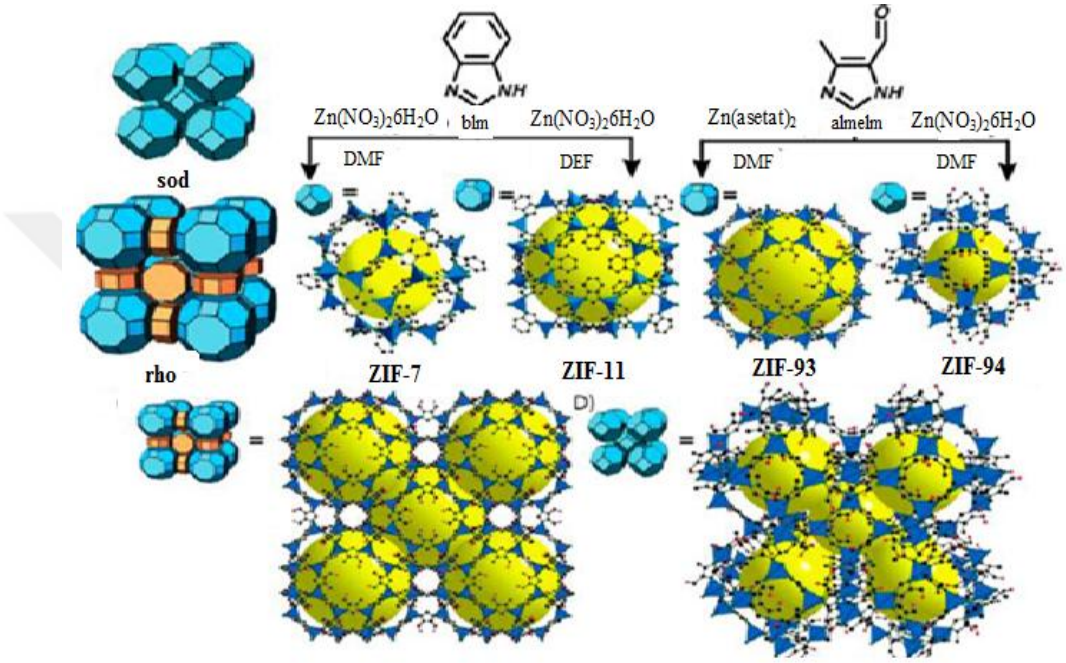
Şekil 3.9 ZIF türlerinin gözenek morfolojileri ve mevcut hacimleri (a) ZIF-4, (b) ZIF-7, (c) ZIF-8, (d) ZIF-20 ve (e) ZIF-68 (Pembe, çinko; gri, karbon; mavi, azot) [49]

Şekil 3.10'da gösterildiği şekilde ANA, BCT, DFT, GIS, GME, LTA, MER, RHO ve SOD gibi zeolit yapılarına sahip ZIF'lar dasentezlenmiştir. Buradaki on beş yapı (ZIF 60-62, -68-70, -73-76 ve -78-82) karışık bağlayıcı kullanılarak sentezlenmiştir. İmidazol bağlayıcının iki farklı türü özellikle yan zincirinde -NO_2 (nlm) ya da -CH_3 (mlm) içeren türü ya da aromatik halka bağlayıcı MER, GIS, GME ya da LTA yapısındaki ZIF'lerin sentezinde kullanılmıştır. Bu kristal yapılarda hidrofilik ve hidrofobik üç boyutlu gözenekli yapılar vardır. Brombenzimidazol (brbIm), benzimidazol (bIm), cnIm, cbIm, dcIm, imidazol (Im), metilbenzimidazol (mbIm), nitroimidazol (nIm), ve nitrobenzimidazol (nbIm) bağlayıcıları GME yapısı ile bir izoretikular malzeme serisi (ZIF-68-70 ve ZIF-78-82) oluşturulmuştur. GME sadece yapısı geniş gözenekli ZIF'larda bulunan bir yapıdır [7].



Şekil 3.10 ZIF'ların kristal yapıları (Sarı toplar kafesteki boşlukları göstermektedir. C, siyah; N, yeşil; O, kırmızı; Cl, pembe)[7]

MOF yapısını daha önce de belirtildiği gibi metalin, organik bağlayıcının ve çözücünün türü etkilemektedir. Yapılan bir çalışmada ZIF-7 ve ZIF-11 aynı metal iyonu ve bağlayıcı, fakat farklı çözücü kullanılarak (sırasıyla DMF ve DEF), ZIF-93 ve ZIF-94 ise farklı metal iyonları (sırasıyla çinko asetat ve çinko nitrat) ve aynı bağlayıcı ve çözücü kullanılarak sentezlenmiştir. Farklı çözücü kullanılması ve farklı metal iyonları farklı yapıların oluşmasına neden olmuştur (Şekil 3.11). Farklı yapılarda ZIF'ların kullanım alanlarına göre farklı özelliklerin oluşmasını sağlar (Çizelge 3.1).



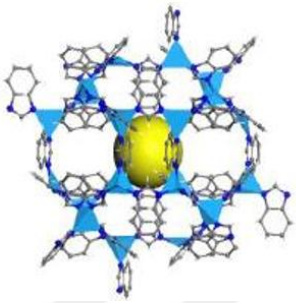
Şekil 3.11 ZIF yapısına metal ve çözücü türünün etkisi. Atom renkleri: çinko, mavi tetrahedral veya mavi küre, karbon: siyah, oksijen: kırmızı, azot: yeşil [50]

Çizelge 3.1 ZIF-7,-11,-93,-94'ün yapısı ve çeşitli özellikleri [50]

ZIF Türü	Formül	Yapı	Yoğunluk (g/cm^3)	Gözenek hacmi (cm^3/g)	Gözenek çapı Å
ZIF-7	$Zn(blm)_2$	sod	1.24	0.207	7.5
ZIF-11	$Zn(blm)_2$	rho	1.02	0.457	14.9
ZIF-93	$Zn(almelm)_2$	rho	0.99	0.464	17.9
ZIF-94	$Zn(almelm)_2$	sod	1.32	0.229	9.1

3.2.1 ZIF-7 ve ZIF-8

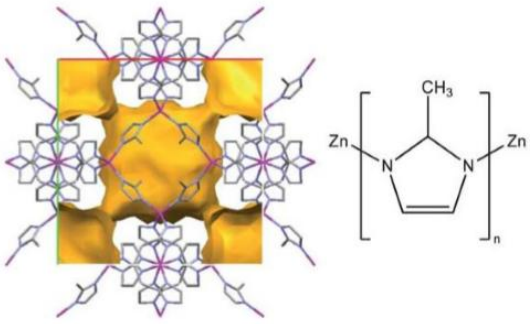
Sodalit topolojisi ile ZIF-7 ($Zn(bIm)_2$), benzimidazol (bIm) anyonları ile çinko katyonlarının köprülenmesi sonucu oluşmaktadır. Şekil 3.12'de ZIF-7 partikülünün kristal yapısı görülmektedir. Gözenek boyutları; kristalografik veriler ile H_2 (0.29 nm) ve CO_2 (0.33 nm) gazlarının kinetik çapları arasında, ~0.3 nm olarak belirlenmiştir [51].



Şekil 3.12 ZIF-7 partikülünün kristal yapısı [52]

Gaz ayırma membranlarında kullanılan ZIF-7'nin bu özelliği sayesinde membranlar, H_2'nin CO_2 ve diğer gazlardan ayrılmasında moleküler elek etkisi ile yüksek seçicilik göstermektedir. Buna ek olarak ısıl kararlılığı (550 °C'ye kadar), su ve organik çözücülere karşı gösterdikleri kimyasal direnci kimyasal prosesler için çok önemlidir [52], [51], [53].

$Zn(mIm)_2$ (mIm= 2-metilimidazol) formülüne sahip ZIF-8 (Şekil 3.13), zeolitik imidazol kafes yapılı gözenekli katılar içinde en çok çalışılan türdür. Diğer gözenekli MOF malzemeler ile kıyaslanınca, ZIF-8 yüksek ısıl (400 °C'ye kadar) ve kimyasal kararlılığa sahiptir ve bu özelliklerinin yanı sıra aynı zamanda hidrojen ve metana karşı adsorpsiyon afinitesi (absorban ve absorplayıcı arasındaki kimyasal benzerlik) göstermektedir [54], [55], [56].



Şekil 3.13 ZIF-8 nano kristallerinin kimyasal yapısı [57]

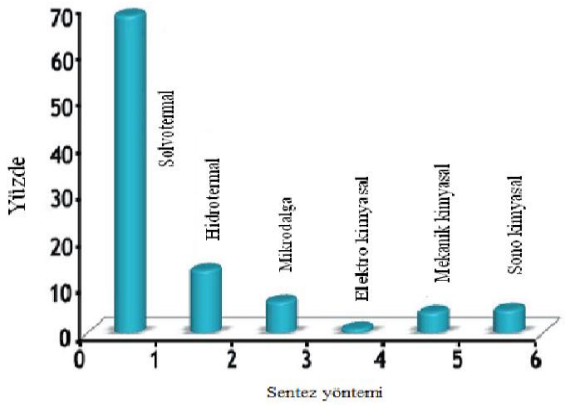
Gözenek boyutları 3.4 Å olarak belirlenen ZIF-8 membranları ile N_2, CH_4, O_2, CO_2 gibi büyük moleküllü gazlardan daha küçük molekül çapına sahip olan H_2 gazı ayrılabilmektedir. Ayrıca 3.4 Å'dan daha büyük moleküllü gazların membrandan geçişi de ZIF-8'in esnek yapısı sayesinde mümkündür [48], [55].

BÖLÜM 4

METAL ORGANİK KAFES YAPILARIN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU

4.1 Metal Organik Kafes Yapıların Sentez Yöntemleri

Metal organik kafes yapılar bir, iki veya üç boyutlu olabilen metal iyonlarıyla organik bağlayıcıların koordinasyonu sonucunda oluşan nanogözenekli yapılardır. Son zamanlarda H_2 taşınımı, CO_2 adsorpsiyonu, ilaç salınımı gibi alanlarda ve katalizör olarak verimli bir şekilde kullanılabilme özellikleri neticesinde MOF yapılarına olan ilgi artmıştır. MOF'lar genellikle belli bir pH, sıcaklık ve basınç değerinde metal tuzlarının ve bağlayıcıların bir çözücü içerisinde çözündürülmesiyle sentezlenir. Bu yöntemin yanı sıra MOF'lar için daha kısa sürede daha kararlı ve gözenekli yapılar elde etmek için yeni yöntemler geliştirilmiştir. MOF hazırlanması için solvotermal yöntem başta olmak üzere mekaniksel, elektrokimyasal, iyonokimyasal gibi çok sayıda üretim yöntemi Şekil 4.1'de özetlenmiştir.



Şekil 4.1 Sentez yöntemi dağılımı [58]

4.1.1 Yavaş Buharlaştırma Yöntemi

Yavaş buharlaştırma yöntemi herhangi bir enerji kaynağına ihtiyaç duymayan geleneksel MOF sentez yöntemidir. Diğer sentez yöntemlerine göre tercih edilen bir yöntem olmasına rağmen uzun sentez süreleri büyük bir dezavantaj oluşturmaktadır. Yavaş buharlaşma yönteminde, başlangıç malzemelerini içeren çözelti sabit bir sıcaklıkta çözücünün yavaş buharlaşması ile konsantre edilir. Bu sıcaklık çoğunlukla oda sıcaklığı olmaktadır [58].

4.1.2 Hidrotermal ve Solvotermal Sentez Yöntemi

Hidrotermal ya da solvotermal sentez MOF'ları elde etmek için kullanılan en yaygın ve etkili yöntemlerdir. Kapalı bir sistemde uygun sıcaklık aralığında (genellikle 80-260°C) organik bağlayıcılar ile metal tuzlarının su ya da diğer organik çözücüler de (DMF, DEF, metanol vb.) çözündürülmesiyle gerçekleştirilir. Genellikle solvotermal reaksiyonlar çözücünün kaynama noktasının üzerinde kendi basıncı altında kapalı bir kapta gerçekleştirilir [58].

4.1.3 Mikrodalga Radyasyonu ile Sentez Yöntemi

Bazı MOF sentezleri solvotermal yöntem ile yüksek sıcaklıkta ve uzun sürede gerçekleştirilmektedir. Bu durum endüstriyel boyutta düşünüldüğünde zaman kaybına ve enerji için yüksek maliyet anlamına gelmektedir. Bunun için mikrodalga ile ısıtma yönteminin avantajlarını bir araya getiren mikrodalga destekli sentez yöntemi geliştirilmiştir [58].

Mikrodalga yöntemi kimyanın birçok alanında, özellikle yüksek hızlı sentezlerin performansları için değer biçilemez bir teknik olarak ilgi odağı olmuştur. Oluşan partiküllerin şekil ve boyutlarını kontrol etmek için iyi bir yol olarak görülmektedir. IRMOF partiküllerini veya geniş gözenekli MIL-101 gibi bilinen çok çeşitli gözenekli yapıların dakikalar içerisinde sentezinin gerçekleştirilmesine izin vermektedir [59].

Bu yöntemin avantajları, tekrarlanabilirlik, hızlı ısıtma, geniş sıcaklık aralıklarına ulaşabilmesi ve solvotermal yönteme göre daha kısa reaksiyon süresi ve kinetik açıdan daha hızlı reaksiyona imkan vermesidir [59].

4.1.4 Mekanokimyasal Sentez Yöntemi

Mekanokimyasal sentezleme, yüksek enerjili bir bilyalı öğütücü içinde, tekrarlanan soğuk kaynaklanma, kopma ve yeniden kaynaklanma sonucu kontrollü ve ince bir yapıya sahip kompozit tozlarının üretilebildiği bir toz metalurjisi yöntemidir. Bu prosesin ilk adımını oluşturan mekanik alaşımlama, bir değirmen veya öğütücü yardımıyla hammaddenin öğütücü ortam (inert veya hava) ve bilya varlığında mekanik bir etki sonucunda istenilen mikro yapı, tane boyutu ve içeriğe dönüşmesi işlemidir. Bu prosesin ikinci adımını ise kimyasal çözümlendirme oluşturur. Mekanik işlem sonrası oluşabilecek kirlilik ve yan ürünlerin giderilmesini sağlayan bu saflaştırma işlemi mekanik etki ile üretilen maddenin asit liçine maruz bırakılmasıdır. Genel tanımıyla liç işlemi, bir çözücü yardımıyla bir karışım içerisindeki hedef metalin geri kazanılması veya hedef metali saflaştırmak için yan ürünlerin çözeltiye alınması prosesidir [59].

Moleküller arası bağların kimyasal dönüşümle mekanik kırılması mekanokimyasal sentezle gerçekleşir. Mekanokimyasal reaksiyonla gözenekli MOF sentezi ilk defa 2006 yılında rapor edilmiştir ve seçilen mekanokimyasal MOF çalışmaları da Friscic tarafından özetlenmiştir. Mekanokimyasal reaksiyonlar oda sıcaklığında ve organik çözücüyü uzaklaştırmaya gerek duyulmadan çözücüsüz şartlarda gerçekleştirilmektedir. Küçük MOF partiküllerinin verimleri kısa reaksiyon süresince belirlenebilir ve reaksiyon normal olarak 10-60 dk arası gerçekleşmektedir. Çoğunlukla başlangıç maddesi olarak metal tuzlarındansa yan ürün olarak su açığa çıkaran metal oksitler tercih edilmektedir. Sıvı yardımlı öğütmeye (LAG) küçük miktardaki çözücü eklenmesi moleküler seviyede mobilitelerini artırmasından dolayı mekanokimyasal reaksiyonları hızlandırmaktadır. Ayrıca sıvı yapısal yönlendirici ajan olarak da çalışmaktadır. Son zamanlarda iyon ve sıvı yardımlı öğütme (ILAG) yönteminin geliştirilmesinin tabakalı MOF'ların seçici yapıları için yüksek verimli olduğu rapor edilmiştir. Bununla birlikte mekanokimyasal sentez spesifik MOF tipleri ve uygulaması zor büyük miktarda ürünlerle sınırlıdır. HKUST-1 çözücü kullanmadan mekanokimyasal sentez yöntemiyle başarılı bir şekilde üretilmiştir. Son zamanlarda mekanokimyasal yaklaşım ZIF sentezi için ZnO ve imidazol (HIm), 2-trimetil imidazol (HMeIM) ve başlatıcı olarak 2-etil imidazol (HEtIm) kombinasyonları kullanılarak 30-660 dk'da gerçekleşmiştir [60].

4.1.5 Elektrokimyasal Sentez Yöntemi

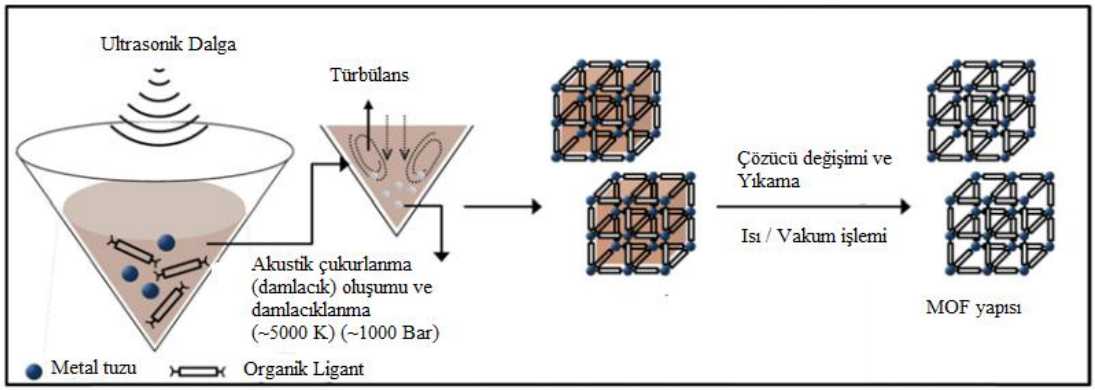
MOF'un elektrokimyasal sentezinde çözünmüş bağlayıcı molekülleri ve reaksiyon ortamındaki iletken tuzlar ile reaksiyon veren metal tuzları yerine metal kaynağı olarak metal iyonları anodik çözeltiden elde edilir. Katottaki metal tortusu piratik çözücüler tarafından uzaklaştırılır ve sonuç olarak da H_2 üretilir. Elektrokimyasal yol normal kesikli reaksiyonlarla karşılaştırıldığında yüksek katı içeren sürekli proseslerin yürütülmesinde de uygulanabilir. MOF'ların elektrokimyasal sentezi ilk olarak 2005'te HKUST-1 için BASF'taki araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir.

Son zamanlarda HKUST-1, ZIF-8, Al-MIL-100, Al-MIL-53 ve Al-MIL-53-NH_2 elektrokimyasal pildeki anodik eriyik ile sentezlenmiştir. Çözücü, elektrolit, voltaj akım yoğunluğu, sentez sıcaklığın etkisi ve MOF'ların elde edilen dokusal özellikleri gibi sentez parametreleri keşfedilmiştir. Elektrokimyasal MOF sentezinin geleneksel yöntemlere göre daha düşük sıcaklıklarda daha hızlı sentez yapılabilmesi gibi avantajları vardır [60].

Mueller ve arkadaşları önceden solvotermal sentez ile hazırlanan HKUST-1 üretmek için elektrokimyasal yöntemi geliştirmişlerdir. Trimesik asit varlığında bir bakır tabakanın elektrolizi saf uyumlu katı oluşumunu hızlıca başlatmaktadır. Bu yöntemin ilgi çekmesinin sebebi ölçeklendirilebilir olması ve hızının yanında zıt yüklerin yokluğuna bağlı yüksek saflıktır [59].

4.1.6 Sonokimyasal Sentez Yöntemi

Sonokimyasal yöntem ile geleneksel yöntemlerle yapılandan daha küçük parçacık boyutlarına sahip ve kristalizasyon zamanının düşürüldüğü homojen ve hızlandırılmış çekirdeklenme gerçekleştirilir. Verilen bir MOF yapısı için bir substrat çözeltisi karışımı boru tipi Pyrex reaktöre konur, bu reaktör dış soğutma olmadan, ayarlanabilen basınç çıkışı ile sonikatör bir çubuğa bağlanır. Sonikasyon sonrası çözeltide damlaların oluşması ve düşmesi akustik çukurlaşma olarak tanımlanır. Ürünler; yüksek sıcaklık (~5000 K), basınç (~1000 bar) ve oldukça fazla ısıtma ve soğutma hızları altında (>10^{10} K/s) iyi kristallerden oluşur. HKUST-1 ultrasonik banyoda üretilmiştir. Son zamanlarda NaOH ve TEA kullanılarak ayarlanabilen pH sentez şartları altında sonokimyasal yöntem ile ZIF-8 üretilmiştir. Geleneksel solvotermal yöntemle ortalama 24 saat olan sentez süresi sonokimyasal yöntemle 30 dakikaya indirilebilmiştir [61].



Şekil 4.2 Sonokimyasal sentez yöntemi [61]

4.1.7 Difüzyon Yöntemi

Bu yöntemin prensibi yavaşça farklı türleri bir araya getirmesidir.Birinci yaklaşım çözücü sıvı difüzyonudur. Öncelikle farklı yoğunluklara sahip iki tabaka oluşturulur; Bir tanesi çözücüde ürün içerirken diğeri ise çöktüren çözücüdür. Bunlar çözücü tabakasıyla ayrılmıştır. Çökeltici çözücü, ayrılmış tabakaya yavaşça difüze olur. Ara yüzde kristal büyümesi gözlenir [62]. Yukarıda anlatılan üretim yöntemleri Çizelge 4.1'de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.1 MOF sentez yöntemlerinin enerji, zaman ve sıcaklık açısından karşılaştırılması [58]

Sentez Yöntemleri	**Enerji**	**Zaman**	**Sıcaklık (°C)**
Yavaş Buharlaştırma	Yok	7 gün -7 ay	25
Solvotermal	Isıl enerji	48-96 saat	80-180
Mikrodalga	Mikrodalga radyasyonu	4 dakika-4 saat	30-100
Elektrokimyasal	Elektriksel enerji	10-30 dakika	0-30
Mekanik kimyasal	Mekaniksel enerji	30 dakika-2 saat	25
Sono kimyasal	Ultrasonik enerji	30-180 dakika	0-40

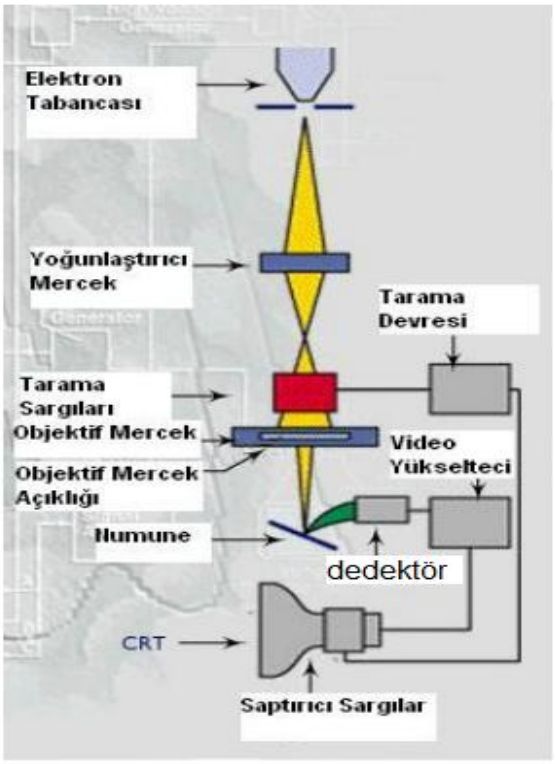
4.2 Metal Organik Kafes Yapıların Karakterizasyonu

Metal organik kafes yapıların kristal yapılarını ve kullanım alanlarındaki özelliklerini incelemek için çeşitli cihazlar geliştirilmiştir.

4.2.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

İnsan gözünün çok ince ayrıntıları görebilme olanağı sınırlıdır. Bu nedenle görüntü iletimini sağlayan ışık yollarının merceklerle değiştirilerek, daha küçük ayrıntıların görülebilmesine olanak sağlayan optik cihazlar geliştirilmiştir. Ancak bu cihazlar, gerek büyütme miktarlarının sınırlı oluşu gerekse elde edilen görüntü üzerinde işlem yapma imkânının olmayışı nedeniyle araştırmacıları bu temel üzerinde yeni sistemler geliştirmeye yöneltmiştir. Elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanımı ile yüksek büyütmeler üzerinde işlem ve analizler yapılabilen görüntülerin elde edildiği cihazlar geliştirilmiştir.

Elektrooptik prensipler çerçevesinde tasarlanmış Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM), bu amaca hizmet eden cihazlardan birisidir. SEM'de görüntü, Şekil 4.3'te görüldüğü gibi yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir [63].



Şekil 4.3 Taramalı elektron mikroskobunun şematik görünüşü [63]

4.2.2 X Işını Kırınımı Yöntemi (XRD)

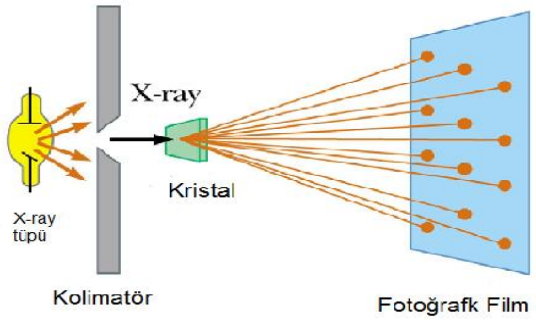
Kristal yapı, üç boyutlu uzayda düzgün tekrarlanan bir deseni temel alan bir atomik yapıya sahiptir. Bu nedenle, katıların kristal yapısı, yapıda bulunan atom gruplarının ya da moleküllerin katıya özgü olacak şekilde geometrik düzende bir araya gelmesi ile oluşur. İlk kez Max van Laue tarafından kristal yapı ve yapı içerisindeki atomların dizilişleri X-ışını kırınım desenleri kullanılarak incelenmiştir.

Bir malzemenin atomik yapısını görüntülemek, yüksek çözünürlüğe sahip çeşitli elektron mikroskopları kullanılarak mümkündür. Fakat bilinmeyen yapıları belirtmek veya yapısal parametreleri tayin etmek için kırınım tekniklerini kullanmak gerekir. Katıların kristal yapılarını incelemek için en çok kullanılan kırınım tekniği X-ışını kırınımıdır. Bu tekniğin ince film analizi için uygun olması, temelde iki nedenden dolayıdır; ilki X-ışınlarının dalga boyları, yoğunlaştırılmış maddedeki (condensed matter) atomik mesafeler ölçüsündedir ve bu özellik, yapısal araştırmalarda kullanılmalarını sağlar. İkincisi X-ışını saçılım teknikleri, yıkıcı değildir ve incelenen numuneyi değiştirmez (Arslan, 2010).

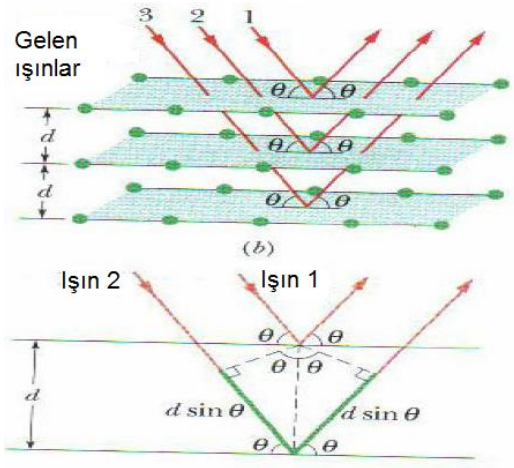
Katı malzemelerin incelenmesinde kullanılan X-ışınlarının dalga boyları, atomlar arası mesafelerle kıyaslanabilir büyüklükte olup yaklaşık olarak 0,5 Å ile 2,5 Å arasında değişir [64].

X-ışınların çalışma prensibi Şekil 4.4'te görüldüğü gibi X-ışınları kristal yapı üzerine düşürüldüğünde, ışınlar katı yüzeyinden küçük geliş açılarıyla tam yansımaya uğrarlar ve ışınlar kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Kristal yapıdaki bu saçılımlar kırınım olarak adlandırılır ve kırınım çok sayıda atomu içeren saçılmalardan meydana gelir. X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı Bragg Kanunu ile açıklanır [65].

W.L. Bragg kristallerin paralel atom düzlemlerinden oluştuğunu göz önüne almıştır (Şekil 4.5). Gelen dalgalar her bir düzlemden ayrı ayrı yansımaya uğrarlar. Birbiri üzerine dizili pek çok "aynadan" yansımaya uğrayan ışık girişim desenleri oluşturur (Gelen açı yansıma açısına eşittir).



Şekil 4.4 X-ışını kırınım çalışma prensibi [65]



Şekil 4.5 Kristal düzlemlerden yansıma Θ=gelme açısı=yansıma açısı, λ=ışının dalga boyu [65]

Şekil 4.5'te komşu kristal düzlemleri arasındaki mesafe farkı nedeniyle iki farklı ışın demeti hafifçe farklı uzunlukta yol kat eder. İki demeti dik çizgilerle birbirine bağlayarak bu yol farkı gösterilebilir. Yol farkı dalga boyunun tam katları şeklinde olduğunda yapıcı bir girişim meydana gelir. Buna Bragg KırınımYasası denir.

4.2.3 Termal Analiz

Termal analiz yöntemlerini iki ana başlık altında toplayabiliriz. Bunlar, kütle kaybı ölçümüne dayalı termal analiz yöntemleri ve sıcaklık farkı ölçümüne dayalı yöntemlerdir. Kütle kaybı ölçümüne dayalı yöntem, TG (termogravimetri) iken DTA (diferansiyel termal analiz) ve DSC (diferansiyel taramalı kalorimetri) sıcaklık farkı ölçümüne dayalı yöntemlerdir [66].

Termogravimetri (TG) yönteminde programlı olarak arttırılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütlesinde meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Sonuçta elde edilen sıcaklık kütle eğrilerine termogram veya termal bozunma eğrileri denilir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıdır [66].

Termogravimetrik analiz yönteminde incelenen en belirgin değişiklikler bozunma ve yükseltgenme reaksiyonları, buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi fiziksel işlemlerle sınırlıdır.

Termogravimetrik analiz yönteminin uygulamalarının en yaygın kullanıldığı alan polimerlerle ilgili çalışama alanlarıdır. Termogramlar, hazırlanan çeşitli polimer ürünleri için bozunma mekanizmaları hakkında bilgi verir. Bunlara ek olarak, bozunma şekilleri her bir polimer için karakteristik olduğundan, bunların tanımlanmalarında kullanılabilmektedir.

Diferansiyel Termal Analiz (DTA) yönteminde ise numune ve termal olarak inert olan referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanır. Diferansiyel termal analiz çok ufak ısıl etkilerinin değişimini kaydetmek için yapılır. DTA sıcaklıktaki değişimi esas parçayla diğer standart parçalar arasındaki ilişkiyi kurarak sağlar. Örnek ve referans madde aynı anda ısıtılıp soğutulduktan sonra sıcaklık farkı eğrisi – zaman eğrisi gibi diferansiyel analizin sonuçları çizilir. Değişim anında sıcaklık farkı keskin bir şekilde

yükselir ve ısıtma veya soğutma durumuna bağlı değildir. İkisi arasındaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Bu iki madde bir arada ısıtılır. Sıcaklık düzgün bir şekilde arttırılır. TG'deki gibi sadece kütle kaybına bağımlı olmadığı için daha geniş bir kullanım alanı vardır [66].

4.2.4 FTIR Spektrofotometresi

Molekülleri oluşturan atomlar sürekli bir hareket içinde olduklarından, molekülün öteleme hareketleri, bir eksen etrafında dönme hareketleri ve bir kimyasal bağın uzunluğunun periyodik olarak azalıp çoğalmasına veya moleküldeki açıların periyodik olarak değişmesine neden olan titreşim hareketleri doğar. Moleküllerde ortaya çıkan titreşimler, gerilme ve eğilme hareketlerini oluşturur.

v=0 titreşim düzeyinde bulunan ve ν frekansı ile titreşmekte olan bir molekülü v=1 ile belirlenen titreşim düzeyine çıkarmak için, yani titreşim enerjisini arttırmak için bu molekülü titreşim frekansına eşit frekansa sahip bir foton ile etkileştirmek gerekir. Moleküllerde titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişleri gerçekleştirecek fotonlar, elektromanyetik ışımanın infrared bölgesinde yer alırlar. Moleküller için infrared absorpsiyon spektrumları tanımlanmıştır.

Moleküllerin infrared absorpsiyon bantlarında iki bölge tanımlanır. İnfrared bölgesinin 4000-1000 cm^{-1} arasında kalan kısmı fonksiyonel grup bölgesidir; < 1000 cm^{-1} bölgesi parmak izi bölgesidir. İnfrared bölgesinin parmak izi bölgesinde gözlenen bantların tümü incelenen moleküle özgüdür. Moleküllerin infrared spektrumları yardımıyla yapılarının aydınlatılması bu yöntemin en yaygın olarak kullanıldığı alandır [67].

4.3 Metal Organik Kafes Yapıların Kullanım Alanları

MOF'lar mikroskopik boyutta bal peteklerine benzeyen boşluklara sahip olan gözenekli yapılardır. Küçük miktarlarda bile büyük yüzey alanına ve yüksek gözenekliliğe sahip olan MOF'lar bu özellikleri sayesinde birçok kullanım alanında avantaj sağlar. Bu yapılar gazlar için depo görevi görebilir. Gaz molekülleri MOF katılarının sahip olduğu büyük boşluk hacimleri içerisine yayılır ve gözenekler tarafından tutulur. MOF'ların gözenekli yapısı onların gaz depolamasının yanında diğer alanlarda da kullanılmasına

imkan verir. Genel olarak MOF'ların kullanım alanlarını gaz depolama, katalizör, ilaç taşıma, manyetik madde olarak kullanım olarak özetleyebiliriz.

4.3.1 Hidrojen ve Karbondioksit Adsorsiyonu

Günümüzde hidrojen depolama teknikleri yüksek basınçlı tankları, kriyojenik tankları, kimyasal adsorpsiyon ve fiziksel adsorpsiyon ile depolamayı içerir. Kimyasal adsorpsiyon yöntemi, daha fazla hidrojen depolama kapasitesine yol açan, adsorban (gaz molekülü) ve adsorbent malzemeler arasındaki kimyasal bağların oluşmasını sağlar. Diğer taraftan fiziksel adsorpsiyon, adsorban ve adsorbent arasındaki zayıf etkileşimlere (esas olarak Van der Waals etkileşimleri) dayanır. Fiziksel adsorpsiyon büyük yüzey alanına sahip maddeler ile gaz alımında daha çok tercih edilir Ayrıca fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyonun aksine hızlı kinetiğe, geri dönüşüme ve ısı kontrolüne sahiptir. Bu nedenle büyük yüzey alanlı ve düşük yoğunluklu malzemeler olan metal organik kafesler ve aktif karbonlar gaz depolama için en çok tercih edilen malzemelerdir [1].

Literatürde MOF'ların gaz depolama kapasiteleri ve ayırma üzerine metal ve organik bağlayıcı çeşidinin, MOF'un kristal yapısının ve yüzey alanının etkisi incelenmiştir [1]. Sahip oldukları büyük yüzey alanı ve gözenek hacminden dolayı adsorpsiyon için en uygun MOF adayları MOF-5 ve -177, MIL-53, HKUST-1, ZIF-8 ve-7 dir.

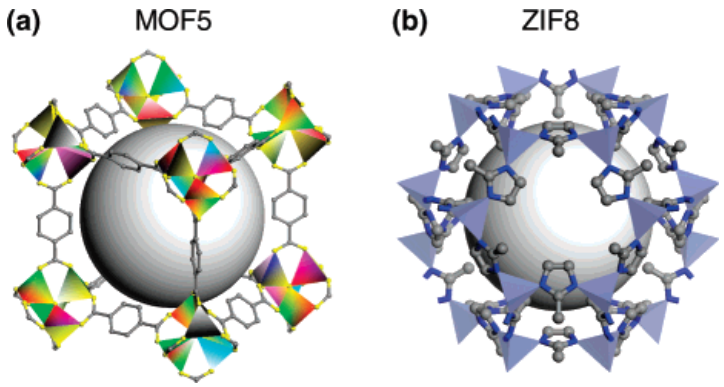
Yapılan araştırmalar sonucunda çinko temelli MOF-177'nin BET yüzey alanı 3275 m^2/g, gözenek hacmi 1,61 cm^3/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon özelliği karbondioksit için 298 K ve 14 barda wt % 47.98 olarak bulunmuştur [38].

MOF-177 gibi çinko temelli olan MOF-5'in BET yüzey alanı 3362 m^2/g ve gözenek hacmi 1.19 cm^3/g' dır. Adsorpsiyon özellikleri de hidrojen için 77 K ve 1 barda wt %1.86 [68] ve karbondioksit için 298 K ve 14 barda wt %47.98 olarak bulunmuştur [38].

Bakır temelli HKUST-1'in BET yüzey alanı 1507 m^2/g ve gözenek hacmi 0.75 cm^3/g'dır. Adsorpsiyon özellikleride hidrojen için 77 K ve 1 barda wt %1.44 [41] ve karbondioksit için 295.25 K ve 6 barda 10 mmol/g olarak bulunmuştur [42].

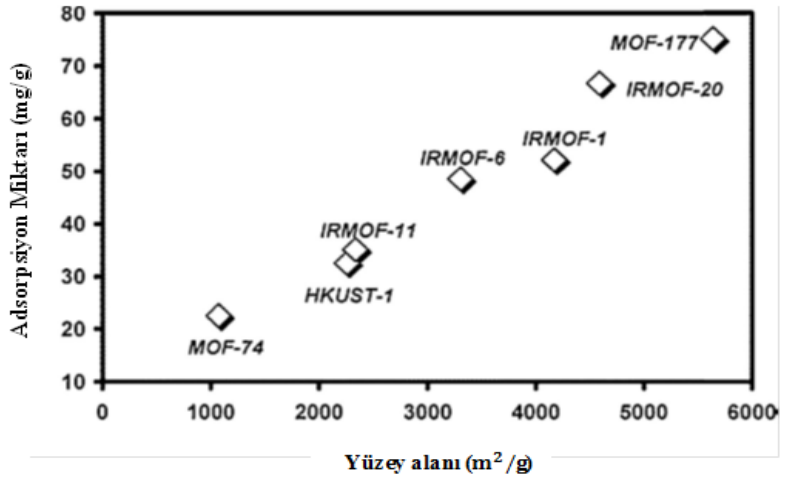
Şekil 4.6'da görüldüğü gibi MOF-5 ile benzer yapıda olan, çinko temelli ve 2-metilimidazol bağlayıcısı kullanılarak sentezlenen ZIF-8 tıpkı HKUST-1 gibi ticari olarak satılan bir MOF çeşididir. Ticari ismi Basolite® Z1200'dür [39]. ZnO_4 kümeleri

MOF-5'te benzendikarboksilik asit ile ZIF-8'de 2-metilimidazol tarafından bağlanır [69]. BET yüzey alanı 1300-1600 m^2/g'dır [10]. Adsorpsiyon özellikleride hidrojen için 77 K ve 1 barda wt %1.3 [69] ve karbondioksit için 60 mg/g olarak bulunmuştur [70].



Şekil 4.6 MOF-5 (a) ve ZIF-8'e (b) ait kristal yapılar

MOF'lardaki gaz adsorpsiyonu fiziksel bir olay olduğu için artan yüzey alanıyla adsorpsiyon kapasitesi doğru orantılı bir şekilde artmaktadır. Şekil 4.7'de gösterildiği gibi MOF ailesi içerisinde en büyük yüzey alnına sahip olan MOF-177 diğer MOF'lar içerisinde daha fazla hidrojen alımı göstermiştir.



Şekil 4.7 Yüzey alanı ile bazı MOF'lardaki hidrojen alım kapasitesini gösteren grafik [1]

4.3.2 Metan (CH_4) Depolaması

Doğalgaz içerisinde %95 oranında metan bulunmaktadır. Bundan dolayı metanın depolanması önemlidir. MOF kullanılarak ilk metan depolaması 2000 yılında ortaya çıkmıştır. Daha sonra çeşitli MOF'lar ile depolama çalışmaları yapılmıştır. MOF-177 ağırlıkça %22 (298 K ve 100 bar), HKUST-1 %15.7 (150 bar), MIL-101 %14.2 (125

bar) ve IRMOF-1 228 cm^3 (STP)/g (298 K ve 36 bar) gibi sonuçlar kaydedilmiştir. Sonuçlar gözenekli ve büyük yüzey alanlı MOF'ların metan depolamada hidrojen ve karbondioksit depolamada olduğu gibi gelecek vaat ettiği görülmüştür [58].

4.3.3 Polimer/MOF Nanokompozit Membranlar

Polimer membranlar (polieterimid, polisülfon, poliimid) düşük sermaye miktarı, kolaylıkla boyutlandırılabilmesi, yüksek basınçlarda kararlı yapıda olmaları gibi özelliklerden dolayı birçok gaz ayırma işleminde kullanılmaktadır. Polimer membranların gaz ayırmadaki en büyük dezavantajları gazlar arasındaki seçicilik ve geçirgenliği yeteri kadar sağlayamamasıdır. Bunun üzerine katkılı matris membranlar geliştirilmiştir. Bu membranlar polimer ve çeşitli dolgu maddeleri ile sentezlenir.

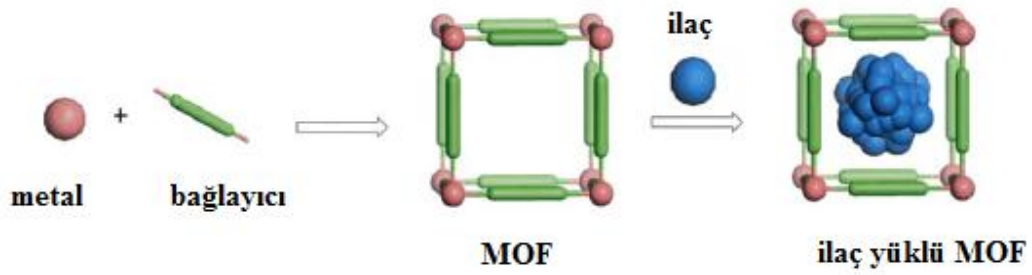
Dolgu maddeleri zeolitler, organik bağlayıcılar, karbon nanatüpler olabilir. Son zamanlarda MOF'ların gaz karışımlarındaki seçiciliklerinin ve adsorplama kapasitelerinin alanındaki araştırmaların artması ile hibrit matrisli membran yapımında dolgu maddesi olarak MOF'ların kullanımı ilgi çekmeye başlamıştır. Bu ilginin en önemli nedenleri MOF'ların ayırma özelliklerindeki geniş çeşitliliği ve membran oluşumu sırasında MOF ve polimer arasındaki yapışma uyumluluğunun yüksek olmasıdır. MOF'lar ayarlanabilir gözenek yapılarından, büyük yüzey alanlarından (MOF-5=3000 $Cu(BTC)_3$=1500 ZIF-8=1600 m^2/g) ve gaz karışımlarında gösterdikleri seçicilik performansından dolayı MMM için uygun nanopartikül haline gelmeye başlamıştır.

4.3.4 Kontrollü İlaç Salınımı

Mevcut tedaviler vücut içerisindeki özel olmayan dağılımlarının doğurduğu yüksek dozlar, kötü ilaç kinetikleri ve yüksek yan etkilerinden dolayı sınırlı tedaviler olmaktadır. Geleneksel ilaçların etkisin artırabilmek için pek çok strateji geliştirilirken son yirmi yılda nanopartikül temelli tedaviler ilgi çekmeye başlamıştır. Küçük moleküllü ilaçların birçok sakıncası bu yeni gelişmelerin kullanımı ile kontrol altına alınabilir. Metal organik kafes yapılar yüksek ilaç yüklemelerine, biyolojik olarak parçalanma ve çok yönlü işlevselliği sayesinde, ilaç iletimi için gelecek vaat eden bir platform olarak ortaya çıkmıştır. Çok sayıdaki MOF malzemesi ile büyük miktarlarda ibuprofen, prokainamid ve nitrik oksit gibi kimyasalların büyük miktarları absorbe edilebilir ve serbest bırakabilir. MOF' ların boyutları azaltılarak nanoboyutta oluşturulan

MOF'ların (NMOF) ilaç taşıyıcısı olarak kullanımları daha uygundur. NMOF'lar ilaç iletimi için gelecek vaat etmesine rağmen onların canlılar için kullanımına uygun olması için birçok gelişmenin meydana gelmesi gerekmektedir [71].

Tipik olarak, bir tedavi edici nanopartikül, nanopartikül taşıyıcı içerisine yerleştirilen etken bir madde ile oluşturulur; bu amaç için çeşitli polimerik nanotanecikler, miseller, lipozomlar, demir oksit ve altın gibi nanotaşıyıcılar kullanılabilir. İlaç yüklü MOF'un şematik gösterimi Şekil 4.8'de verilmiştir. Nanomateryallerin önemli özellikleri küçük boyutu, yüksek ilaç yükleme potansiyeli, yüzey özellikleri, ilaç salım kinetiği, geliştirilmiş ilaç kinetiği ve biyouyumluluktur. Buna ek olarak nanopartiküller hedefleme bağlayıcıları ile özel olarak hastalıklı dokuya (tümör bölgesi gibi) hedeflenebilir. Ayrıca görüntüleme ve tedavi edici gibi çoklu etken madde içeren nanopartiküller ile hem görüntüleme hem de tedavi geleneksel ilaçlara göre oldukça zor olan bu durum gerçekleştirilebilir [71].



Şekil 4.8 Şematik olarak ilaç yüklü MOF [71]

Bir ilaç taşıyıcısı olarak MOF'lar tasarlanırken hem metal hem de bağlayıcısının insan vücudunda en az toksik etkiye neden olacak şekilde biyouyumlu seçilmelidir. Krom ve diğer metaller oldukça toksik iken bazı metaller vücutta büyük miktarlarda bulunmaktadır. Örneğin demir, hemoglobinin bir bileşenidir ve kan plazmasında yaklaşık olarak 22 mikromolar bulunmaktadır. Dokularda aynı zamanda bakır (68 mM), manganez (180 mM), nikel (2 mM) ve çinko (180 mM) gibi çeşitli metaller içermektedir. Demir oksit nanopartikülleri klinik MRI kontrast ajanları olarak kabul edilir ve in vitro deneyler, bu parçacıkların bir toksisite sergilemediğini göstermiştir [71].

MOF'ların potansiyel ilaç taşıyıcı sistem olarak araştırılan ilk grubu MIL (Materials of Institut Lavoisier)'dir. MOF'ların MIL ailesi üç değerlikli metal merkezleri ve

karboksilik asit köprü bağlayıcıları ile hazırlanmıştır. MIL ailesi geniş gözenekleri (25-34 A°), üstün yüzey alanları (3100-5900 m^2/g) ve kafes içine fonksiyonel grupların yerleştirilmesi gibi yeteneklerinden dolayı ilaç taşınımın da büyük umut vaat etmektedir [71].

Krom bazlı MIL-101 ve MIL-100 ile ibuprofen depolama ve salınımını incelenmiştir. MIL-100 için 0.347 g ibuprofen/g MOF ve MIL-101 için 1.376 g ibuprofen/g MOF gibi yüksek ibuprofen depolanması gerçekleştirilmiştir. İki malzeme arasında ilaç depolama miktarlarının farklılığı, en ciddi fark malzemelerin gözenek boyutlarından kaynaklandığı düşünülebilir. Çünkü MIL-101 12 700 ve 20 600 A°'lik birimleri ile daha büyük gözenek boyutuna sahiptir. (8200 ve 12 700 MIL-100 A°) [71].

Ibuprofen salınım kinetiği, 37 °C'de yapay vücut sıvısı (SBF)'da ibuprofen yüklü malzemeler ile süspansiyon halinde araştırıldı. MIL-100 için ilk iki saatte zayıf bağlanmış ilaç molekülleri ilk salınımı gerçekleştirirken toplam ilacın salınımı üç gün sürmüştür. MIL-101 için ise ilk sekiz saat kararlı bir salınım görülmüş ve toplam salınım altı gün sürmüştür. Bu MOF'lar toksik krom içermektedir ve ilaç salınımında kullanımları sınırlıdır. MIL-101'in demir metali içerikli daha az toksik olan benzeri ilaç taşıyıcısı olarak daha uygundur [71].

MIL ailesi içindeki MOF'lara göre daha esnek bir yapıya sahip olan MIL-53 için de kontrollü ilaç salımını araştırılmıştır. Hem MIL-53 (Cr) hem de daha az toksik olan MIL-53 (Fe) ile sırasıyla 0.220 g ibuprofen/g MOF ve 0.210 g ibuprofen/g MOF depolama miktarlarını elde etmiştir. İlaç salınım kinetiği araştırması, 37 °C'de yapay vücut sıvısı (SBF) ile gerçekleştirilmiştir. Tüm ilaç iletimi üç haftada gerçekleştirilmiştir. Bu uzun ilaç salınım süresi kafes yapısının esnekliği ve ilaç-kafes arasındaki güçlü etkileşim ile ilişkilendirilebilir [71].

MIL ailesi gibi hidrofobik gözenekli MOF'lar düşük sulu çözünürlüğe sahip ilaç moleküllerinin kapsüllemesi için idealdir. MOF'lar negatif ya da pozitif yük taşıyabilecek şekilde veya hidrofobik gözeneklere sahip olabilecek şekilde tasarlanabilir. Bu tür MOF'lar zıt yük içeren ilaçların saklanması içinde kullanılabilir. Katyonik olarak yükünü serbest bırakmayı tetikleyebilecek adenin çinko(II) iyonları ve parabifenildikarboksilik asit içeren anyonik bir MOF geliştirilmiştir. Anyonik olan MOF'un biyolojik sıvıdaki katyonların değişimi ile depolama ve katyonik ilaçların serbest bırakılmasındaki kullanımı araştırılmıştır [71].

MOF'lar ayrıca ilaç iletimi için önemli bir sorun temsil eden gaz halindeki terapotiklerin taşıyıcısı olarak incelenmiştir. Nitrik oksit (NO) anti bakteriyel, anti-trombotik ve yara iyileştirici uygulamalar dahil olmak üzere çeşitli tedavi uygulamaları vardır. Morris ve diğerleri tarafından MOF'lar için NO'nun salınımı ve depolanması araştırılmıştır. Daha önceden sentezlenmiş metalleri sırasıyla nikel ve kobalt, bağlayıcısı 2,5-dihidroksitereftalik asit olan iki farklı MOF daha önce NO absorblamış malzemelere göre doymamış metal merkezleri ile gram başına yedi kat daha fazla NO absorlayabilir. Şekil 3.17 bu MOF' ların NO depolamasını ve salımını ifade etmektedir [71].

Nikel ve kobalt biyolojik uygulamalarda kullanılmak için çok toksik olmakla birlikte, şimdiye kadar anlatılan çalışma terapotik yüklerin büyük miktarda absoplanması ve serbest bırakılması için MOF' ların uygun olduğunu göstermektedir. NO'nun önemli dozlarının taşınımı kanser tedavisi ile ilgilidir. Çünkü yüksek konsantrasyonlardaki NO'nun anti kanser aktivite gösterdiği, daha düşük konsantrasyonlarda ise tümörojenik özelliklerini gösterdiği belirlenmiştir [71].

2013 yılında göğüs kanseri gibi kanserlerde kullanılan geniş spektrumlu bir kanser ilacı olan 5-fluorouracil (5-FU) ve $Cu(BTC)_3$ MOF'unu kullanılarak bir araştırma yapılmıştır. Dört farklı kanser hücresi NCIH292 hücreleri (akciğer mukoepidermoid kanseri) MCF-7 hücreleri (meme karsinomu), HT29 hücreleri (kolon adenokarsinomu) ve HL60 hücreleri (promiyelostik lösemi) hedef seçilerek 1 g MOF başına 0.82 g ilaç kullanılmıştır. Fareler üzerinde yapılan araştırmada ilaç salınımının 48 saat içerisinde % 82 oranına ulaştığı ve MCF-7 hücrelerinde NO üretiminde önemli ölçüde azalma olduğu gözlenmiştir (Lucena vd., 2013)

MOF'lar vücudun hedef bölgelerine tedavi edici maddelerin taşınımı için potansiyel nanovektörlerdir. Yüklü parça ile etkileşimli fonksiyonel grupların varlığı, yüksek gözenekliliği ve büyük yüzey alanı ile onların ilaç salınımı kontrol edilebilir.

4.3.5 Katalizör

Gözenekli malzemeler olan MOF'lar katalizör olarak kullanılabilir. MOF'lar sahip oldukları büyük yüzey alanlarından dolayı katalizör olarak kullanımları da mevcuttur. MOF'ların zeolitlere ve fonksiyonelleştirilmiş mezogözenekli silikalara göre en büyük avantajı katalitik olarak aktive edilmiş metallerle sentezlenebiliyor olması ve katalizör madde ile birlikte sentezlenebiliyor olmasıdır [1].

Şu ana kadar birçok reaksiyon için MOF katalizör araştırmaları yapılmıştır. Örneğin NO'yu azaltmak veya ayırmak için Cu^{II}-MOF, CO oksidasyonu için Ni^{II}-MOF, olefinlerin dehidrojeneresyonu için Rh^{II}-MOF, alkollerin oksidasyonu için $Ru^{II}/^{II}$-MOF. Tüm bu örnekler aktivitenin, metal katyonunun redoks davranışıyla ya da Lewis asiditesiyle ilişkilidir. CO nin CO_2'ye oksidasyonu için hazırlanan 3 boyutlu Na^+ alkali metal iyonları ve $[Ni_8L_{12}]^{20-}$ (H_3L=4,5 imidazole dikarboksilik asit) bağlayıcı ile oluşturulan MOF kararlı bir katalitik aktivite göstermiştir [1].

Metal reaktif MOF'lar organik bağlayıcı ile tam olarak koordine olamayan metal merkezleri içermektedir. En bilinen metal aktif MOF yapılarından biri, bakır birimlerinin termal aktivasyon ile reversible olarak koordine olmuş su moleküllerini kaybetmesi ile oluşmaktadır. Bu yolla organik bağlayıcı ile tam koordine olmayan metal birimleri oluşmaktadır ve metal aktif katalitik özellik gösteren MOF sentezi sağlanmaktadır [73.]

Doymamış metal birimleri içeren MOF katalitik yapılarına ilk örnek mikroporlara sahip $Mn_3[(Mn_4Cl)_3BTT_8(CH_3OH)_{10}]_2$ (H_3BTT = 1,3,5-benzenetristetrazol-5-yl) bileşiğidir. Bu bileşik aldehit ve ketonların siyonametilsilan varlığında katalizlenmesini sağlamaktadır. Doymamış Mn^{+2} iyonları, yapı içerisinde Lewis asit katalizörü gibi davranır [74].

Zn–MOF' lar alkilasyon ve benzilasyon reaksiyonlarında kullanılması, Co, Fe ve Cr içeren MOF yapılarının oksidasyon reaksiyonlarında kullanılması doymamış metal iyonlarının yapı içerisinde katalitik bölgeler olarak davranmasına örnek olarak gösterilmektedir [73] .

Teorik olarak MOF'ların gözenekleri kullanılacak reaksiyona göre ayarlanabilir. Katalizör olarak kullanılabilecek MOF'larda boyut, şekil ve seçici katalitik uygulamalar gözeneklilik ve katalitik olarak aktif geçiş metali merkezlerin varlığına bağlıdır [1].

BÖLÜM 5

POLİMER/MOF NANOKOMPOZİT GAZ AYIRMA MEMBRANLARI

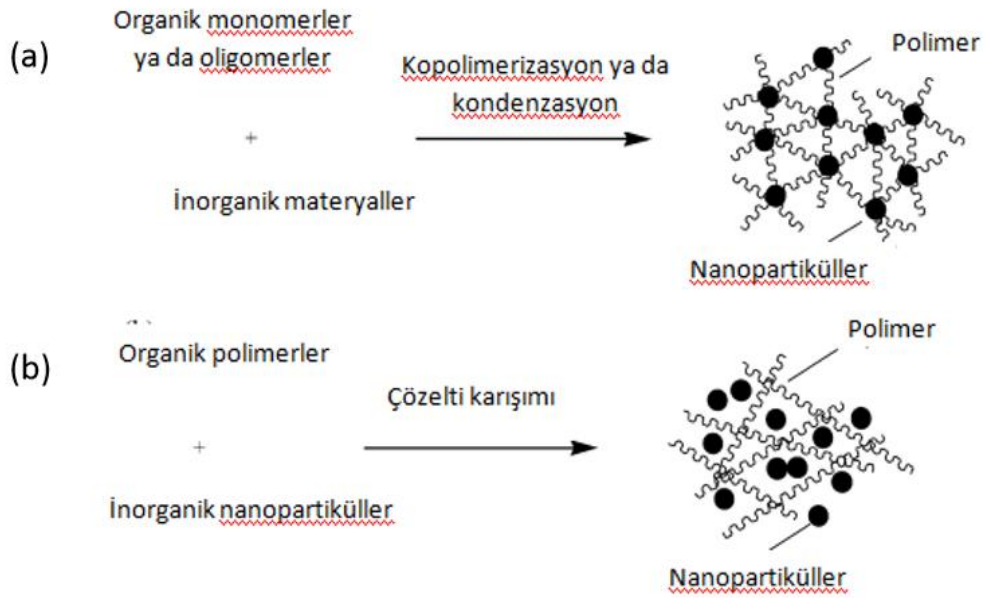
Son yirmi yıldır polimerik membranların gaz ayırma performanslarında önemli ölçüde gelişmeler gerçekleşmiştir ve polimerik membranların yapısı, geçirgenliği ve seçiciliği arasındaki ilişki üzerine bilgiler son derece gelişmiştir. Polimerik membranların avantajlarına ve gösterdiği gelişime rağmen, Robeson tarafından ortaya konulduğu gibi polimerik membranlar gaz geçirgenliği ve seçiciliği arasındaki dengeleme eğilimi ile halen sınırlandırılmaktadır [75].

Bir polimerin kimyasal yapısındaki modifikasyonlar ya seçiciliğe kıyasla geçirgenliğin gelişmesine ya da tam aksine yol açar. Ek olarak, polimerik membranların segmental esnekliği membranların benzer boyuttaki penetranları ayırt etme kabiliyetini sınırlar ve genellikle yüksek sıcaklıklarda performans kararlılığını düşürür. Diğer yandan, moleküler elek materyalleri gibi inorganik membran materyalleri ayırmayı sağlamak için genellikle moleküler boyuttaki farklılığa dayanır. Laboratuvar ölçeğinde bu membranlar yüksek derecede ilgi çeken gaz geçirgenlik ve ayırma performansı göstermektedir. Diğer yandan, kırılgan yapılarından dolayı geniş membranları işlemek halen zor ve maliyetlidir. Bu yüzden polimerik membranlar halen ilgi çekicidir fakat gaz ayırma özelliklerini arttıracak ve Robeson çizgisinin üzerine çıkaracak başka yaklaşımlar gerekmektedir [75].

Polimer matrisi içerisinde nanometre seviyesinde dağılmış inorganik nano dolgular olarak tanımlanan polimer-inorganik nanokompozit materyaller, gaz ayırma için araştırılmaktadır ve polimerik membranların dengeleme (trade-off) problemine bir çözüm sağlamak için potansiyele sahiptir. Örneğin; birçok polimer-inorganik

nanokompozit membranlar saf polimerik membranlara kıyasla daha yüksek gaz geçirgenlikleri fakat benzer ya da eşit gelişmiş gaz seçicilikleri gösterirler. Nano kompozit materyaller her materyalin avantajları ile birleştirilebilir: Örneğin; polimerin esnekliği ve işlenebilirliği ve inorganik dolguların seçiciliği ve termal kararlılığı. Ek olarak, nanokompozit membranların gaz ayırma performansı kimyasal modifikasyon ile daha da iyileştirilebilir. Örnek olarak, bir inorganik dolgu yüzeyi üzerine organik fonksiyonel grupların ilavesi yalnızca polimerik membran içerisinde inorganik materyalin daha iyi dağılmasına katkıda bulunmaz, aynı zamanda uygun seçicilik ve geçirgenlik ile sonuçlanan penetranların daha iyi absorpsiyonuna ve taşınımına katkı sağlar. Membran yapısı ya polimer matrisinin çapraz bağlanma derecesi ile ya da nanokompozit materyal içindeki polimer ve inorganik fazlar arasında bulunan bağların bağlanma türü ile kontrol edilebilir [75].

Şekil 5.1'de gösterildiği gibi, polimer-inorganik nanokompozit membranlar yapılarına göre ikiye ayrılabilir: (a) kovalent bağlarla bağlanan polimer ve inorganik fazlar ve (b) van der Waals ya da hidrojen bağları ile bağlanan polimer ve inorganik fazlar [75].



Şekil 5.1 (a) Kovalent bağlarla bağlanan polimer ve inorganik fazların yapısal gösterimi (b) Van der Waals ya da hidrojen bağları ile bağlanan polimer ve inorganik fazların yapısal gösterimi [75]

Membranların performansı polimerik matris içine silika partikülleri gibi inorganik materyallerin ilavesi ile geliştirilebilir. Polimerik matris içerisine silika partiküllerinin

ilavesi polimer zincir paketlemesini bozabilir ve böylece geçirgenliği arttırabilir. Kusakabe ve arkadaşları polimer matrisine inorganik silika partiküllerinin ilavesi ile CO_2geçirgenliğinde on kat artış elde etmişlerdir. Sadeghi ve arkadaşları, %10 içeriğe kadar silika ilavesi ile etilen vinil asetat kompozitinin gaz geçirgenliğinde %200 artış permselektivitesinde ise %60-80 artış gözlemlemişlerdir. Silika partikülleri sol-jel yöntemi ile hazırlanmıştır [76].

Rafiq ve arkadaşları 2011 yılında yaptığı bir çalışmada gaz ayırma için karışım matris membranlar (MMMs) geliştirmişlerdir. Polisülfon/Poliimid (PSF/PI) asimetrik membranları içerisine inorganik silika nanopartikülleri eklenerek faz dönüşüm yöntemi ile membranlar hazırlanmıştır. Membranlar taramalı elektron mikroskopisi (SEM), Xray difraksiyonu (XRD), Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FTIR), termogravimetrik analiz (TGA) kullanılarak karakterize edilmiştir. Geçirgenlik sonuçları %20 PSF/PEI karışımına ağ% 5.2 silika içeriğinin ilavesi ile CO_2 geçirgenliğinin (73.7 ± 0.2 GPU) arttığını göstermiştir. Ağ.% 15.2 silika içeriği ile birlikte 2-10 bar arasında CO_2=CH_4 = 61.0 ± 0.3–60.2 ± 0.4 olarak en yüksek permselektivite elde edilmiştir. Çeşitli CO_2/CH_4 bileşimlerinde gaz karışımı testi kullanılarak seçicilik ideal gaz seçiciliği ile tutarlı sonuçlar göstermiştir [76].

Hosseini ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada nanoboyutlu gümüş iyonları ile muamele edilmiş magnezyum oksit partiküllerinin ilavesi ile arttırılmış performansta gaz ayırma membranları geliştirilmiştir. İlk olarak, nanokompozit membranlar nano boyuttaki magnezyum oksit partiküllerinin Matrimid matrisi içine farklı oranlarda ilavesi ile üretilmiştir. MgO nanopartiküllerinin ilavesi membranların gaz geçirgenliğinde bir artışa yol açmıştır. En yüksek geçirgenlik ağ.%40 MgO içeren membranlar için elde edilmiştir [77].

Ahn ve arkadaşları gözeneksiz dumalı silika nanopartikülleri içeren polisülfondan (PSf) hazırladıkları karışım matris membranların gaz geçirgenlik özelliklerini araştırmışlardır. Hidrojen, helyum, oksijen, azot, metan ve karbondioksit gaz geçirgenlikleri silika hacim fraksiyonunun bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür, difüzyon ve çözünürlük katsayıları time-lag yöntemi ile belirlenmiştir. PSf membranlarda silika nanopartiküllerin gaz geçirgenliği üzerine etkisi tahminlerin aksine Maxwell modeline dayanır. Saf PSf membrana kıyasla O_2 geçirgenliği yaklaşık 4 kat ve CH_4 geçirgenliği yaklaşık 5 kat daha fazladır. Diğer yandan, PSf/silika karışım matris membranların O_2/N_2 ve CO_2/CH_4

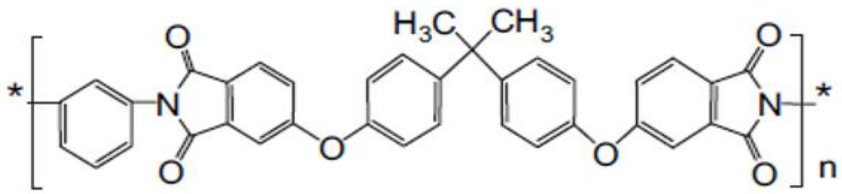
gazları için seçiciliğe karşı geçirgenliği kapsayan performansı artan silika içeriği ile dengeleme üst sınırına benzer bir eğimi takip eder [78].

5.1 Polimer/MOF Nanokompozit Membranlarda Kullanılan Polimerler

Bu tez çalışması kapsamında hazırlanan polimer/MOF nanokompozit membranlarda polieterimid (PEI), poliimid (PI) ve polibenzimidazol (PBI) polimerleri kullanılmıştır. Aşağıda bu polimerlerin özellikleri açıklanmıştır.

5.1.1 Polieterimid (PEI)

Şekil 5.2'de kimyasal yapısı gösterilen polieterimid (Ultem®), iyi bilinen bir mühendislik termoplastiği sınıfıdır. Camsı geçiş sıcaklığı 216°C'dir ve bu özelliğinin sayesinde plastik deformasyona uğramadan yüksek basınç ve sıcaklık uygulamalarında kullanılabilmektedirler. Ayrıca yüksek ısıl-kimyasal-mekanik kararlılığı, yüksek miktarda bulunabilirliği, benzer performanstaki polimerlerden daha ekonomik oluşları sayesinde polimer membran malzemeleri arasında yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Polimer omurgasındaki eter bağları ile sağlanan esnekliği sayesinde PEI membranlar, oksijen/azot (O_2/N_2) gazlarına karşı yüksek seçicilik göstermektedir. Ayrıca yapılan çalışmalarda O_2/N_2gazları dışında birçok önemli gaz çifti için de yüksek seçicilik sergilediği ifade edilmektedir. Polieterimidin gaz ayırma tasarımlarında kullanılabilmelerini sağlayan diğer bir avantajı ise kaynaşmış halka yapıları ve sert omurga yapısı sayesinde sahip olduğu yüksek difüzyon seçiciliğidir [79], [80], [81], [82].



Şekil 5.2 Ultem yapısı [83]

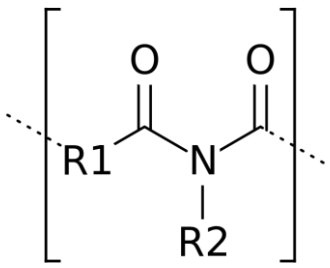
1987'de Peinemann [84] tarafından çözücü olarak halojelenmiş bir hidrokarbon kullanılarak hazırlanan düz - levha asimetrik membranlar, CO_2/CH_4 gaz ayırımı için kullanılmış ve seçiciliği 30-40 arasında bulunmuştur. Kneifel ve Peinmann [85] ise çözücü olarak N-metil-pirolidon (NMP) kullanarak gözenekli ve yoğun içi boş lif PEI

membranı hazırlamış ve çalışmanın sonucunda He/N_2 gaz çifti için seçicilik 170 olarak hesaplanmıştır.

Shamsabadi, Kargari ve ark. çalışmalarında hazırladıkları asimetrik PEI membranlarının karakterizasyon analizlerini yaparak H_2/CH_4 ayırımlarını değerlendirmişlerdir. Bununla birlikte membranların saf gaz geçirgenlik ve seçicilik özellikleri üzerinde operasyon koşullarının, polimer konsantrasyonunun ve koagülasyon banyosu sıcaklığının etkilerini araştırmışlardır. Ayrıca bu çalışma için operasyon koşulları, Marun Petrochemical ve İran rafinerilerinin gerçek artık gaz akımlarına benzer seçilmiştir [79]. Hashemifard ve ark. [86] montmorillonit (MMT) nano kil dolgu maddelerinin PEI karışık matrisli membranlar üzerindeki (özellikle karbon dioksitin uzaklaştırılması üzerinde) etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla beş farklı montmorillonit nano dolgu maddesi (saf MMT, Cloisite 15A, genel MMT, hidrofobik MMT ve hidrofilik MMT) kullanılarak kuru/ıslak faz dönüşüm tekniği ile asimetrik düz levha KMM'ler üretilmiştir. Çeşitli karakterizasyon analizleri yapılan membranların CO_2/CH_4ayırımı için seçici geçirgenlikleri şu şekildedir: Cloisite 15A > genel MMT> hidrofilik MMT> hidrofobik MMT> saf MMT. En iyi seçicilik sonucu % 0.5 Cloisite 15A içeren membranda olup, bu durumda seçicilik saf PEI membranına göre % 28 oranında gelişmiştir.

5.1.2 Poliimid (PI)

Son yıllarda üstün nitelikli polimerlere olan gereksinimin artması nedeniyle, bu tür malzemelere ilişkin çalışmalar hızla artmıştır. İleri teknoloji malzemeleri arasında yeralan poliimidler, yüksek sıcaklık, üstün mekanik ve kimyasal dayanımları, mükemmel elektriksel özellikleri nedeniyle, özellikle mikroelektonik sanayiinden uzay ve askeri amaçlı çalışmalara uzanan geniş bir kullanım alanına sahiptirler [87], [88]. Poliimidin kimyasal yapısı Şekil 5.3'te verilmiştir.



Şekil 5.3 Poliimidin kimyasal yapısı [89]

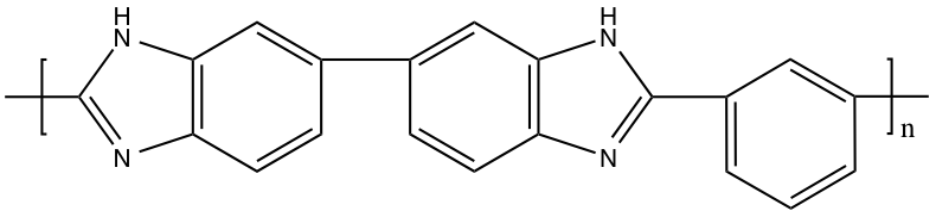
Aromatik poliimidler, polimer omurgası üzerinde yer alaln ftalimid yapısının varlığı ile karakterize edilmektedir. Aromatik poliimidler mükemmel ısıl kararlılıkları yanında, üstün elektriksel ve mekaniksel özellikler de sergilemektedir. Bu üstün özellikleri nedeniyle, elektronik endüstrisinde ara tabaka yalıtkanı (dielektrik) olarak , uzay ve askeri amaçlı cihazlarda, yüzey örtü maddelerinde ve son yıllarda da yüksek seçimli geçirgenliği nedeniyle gazların ayrılmasında membran olarak kullanılabilmektedir.

Aromatik poliimidler bu mükemmel özelliklerin yanında, çözücülerde çözünmemeleri ve yüksek Tg ve Tm değerlerine sahip olmaları nedeniyle bazı alanlarda kullanımı sınırlı kalmıştır. Bu amaçla, polimerin omurgası üzerine ya esnek gruplar (fenil, naftalen vb.) yerleştirilerek yada polimerin kopolimerleri hazırlanarak (poli(amid-imid), poli(ester-imid), poli(eter-imid) vb.) polimerin modifikasyonu gerçekleştirilmektedir [90], [91], [92], [93], [94], [95].

Poliimidlerin endüstriyel açıdan önemli hale gelmesini sağlayan birçok eşsiz fiziksel özellikleri bulunmaktadır. Üstün ısıl kararlılık, düşük dielektrik sabiti ve ısıl genleşme katsayısı bu özelliklerdendir. Ayrıca poliimidler çok iyi gaz ayırma özelliği de göstermektedir [96].

5.1.3 Polibenzimidazol (PBI)

Poli-[2,2'-(m-fenilen)-5,5'-dibenzimidazol]'ün kısaltılmış hali olan polibenzimidazol (Celazole®) ya da PBI, yüksek kimyasal ve termal dayanım sağlayan uzun zincirli aromatik polimerlerdir. PBI'ın kimyasal yapısı Şekil 5.4'te verilmiştir [97], [98], [99].



Şekil 5.4 Polibenzimidazolün kimyasal formülü [100]

Elektrodiyaliz, yakıt hücreleri, ozmoz teknikleri, ultra nano filtrasyon ya da gaz ayrıştırmalarında genellikle yarı geçirgen olan PBI içi boş liflerinden elde edilen membranlar kullanılmaktadır [101-112]. Genellikle asit yüklemesi yapılarak geçirgenliği arttırılan PBI liflerinin mekanik özelliklerinin korunması amacıyla, iyonik

çapraz bağlı, kovalent çapraz bağlı ya da kompozit membran gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir [113], [114], [115].

İçi boş PBI nano liflerinden elde edilen membranlar, atık su uygulamaları, farmasotik ve meyve suyu konsantrasyonları, deniz suyunun tuzdan arıtılması, güç jeneratörlerinde ve hatta uzayda içme suyu eldesi gibi birçok alanda ozmoz uygulamaları olarak kullanılmaktadır [116]. İçi boş PBI nano liflerinin dar gözenekli yapısı sayesinde mükemmel bir seçicilik elde edilmektedir [117].

5.2 Polimer/MOF Nanokompozit Membran Hazırlama Yöntemleri

Polimer nanokompozit çalışmalarında uygulanacak membran prosesine özel ve birbirleriyle uyumlu bir polimer ve nanopartikül ikilisi seçiminden sonraki aşama, bu polimer nanokompozit membran için uygun bir sentez yöntemine karar vermektir.

Polimer ve inorganik materyallerin özellikleri arasındaki farklılıklar ve nano yapılı dolgu maddesinin kümeleşme hızındaki farklılıklardan dolayı, polimer-inorganik nanokompozit membranlar bilinen yöntemlerle hazırlanamazlar [75].

Katı termoset reaktif prepolimer ya da termoplastik polimer ile katı nano partiküllerden oluşan membranlar için çözeltide harmanlama, eriyikte harmanlama veya silindirli haddeleme (roll-milling) yöntemleri tercih edilir.

Sıvı termoset reaktif prepolimerler ya da termoplastik polimerler ile katı nano partiküllerden oluşan membranlar için yerinde (in-situ) polimerizasyon, emülsiyon polimerizasyonu veya yüksek hızla karıştırma/yüksek devirde öğütme (high-shear) yöntemleri kullanılmaktadır [118]. Bu bölümde bu yöntemlerden en yaygın olanları üzerinde detaylı olarak durulmuştur.

5.2.1 Çözeltide Harmanlama Yöntemi

Bu yöntemde öncelikle bir çözücü kullanılarak elde edilen polimer çözeltisine inorganik nano partiküller eklenir ve karıştırılır. Homojen bir şekilde karışmış polimer çözeltisinden çözücü uzaklaştırılmasıyla da membran elde edilir. Genel olarak bütün inorganik nano partiküllere uygulanabilen basit bir yöntemdir. Ayrıca bu yöntem ile polimer ve inorganik maddelerin konsantrasyonları kolayca kontrol edilebilir. Fakat membrana eklenen inorganik partiküllerin kümeleşme eğiliminde olması sık yaşanılan önemli bir sorundur [75].

5.2.2 Yerinde Polimerizasyon Yöntemi

Bu yöntemde ilk olarak nano boyuttaki partiküller, monomer içerisinde dağılırlar. Burada çözücünün rolü çözeltide harmanlama yönteminden farklı olarak polar haldeki monomere geçmesidir [119]. Daha sonra uygun bir başlatıcı, hızlandırıcı ve çapraz bağlayıcı gibi bileşiklerin ilavesiyle belirli bir sıcaklıkta nano partikül molekülleri ya da tabakaları arasında polimerizasyon gerçekleşir. Bu sentez yönteminde fonksiyonel gruplara sahip inorganik partiküller, polimer zincirlerine kovalent bağlar ile bağlanmaktadır ve ayrıca uygulanan sıcaklığı reaksiyonun başlatıcısı belirlemektedir. Oluşan polimer zincirlerinin uzunluğu ise moleküllerin ya da tabakaların aralarının açılmasını ve sonuç olarak iyi bir dağılım gerçekleşmesini sağlar. Bu yöntemde ilk etaptaki monomer ve partikül dağılım durumu ve dağıldıktan sonra bu iki yapının temas süresi önemli parametrelerdir. Hidrojeller için uygun olan bu yöntem,reaksiyonun gerçekleşmesi için eklenen başlatıcı, hızlandırıcı, çapraz bağlayıcı gibi bileşiklerin nanoparçacık ile olan istenmeyen etkileşimden dolayı her membran üretimi için uygun değildir. Bununla birlikte bu sentez yönteminde de inorganik nanopartiküllerin kümeleşme hareketi görülebilmektedir [120], [75].

5.2.3 Eriyikte Harmanlama Yöntemi

Bu yöntemde polimer ve nano partikül camsı geçiş sıcaklığının üzerinde mekanik olarak karıştırılır. Bu yöntem organik çözücü kullanılmadığı ve çevreye zararlı atık oluşturmadığı için hem yerinde polimerizasyon hem de çözeltide harmanlama yönteminden avantajlıdır. Ayrıca bu yöntemin en önemli avantajı, ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama gibi endüstriyel prosesler için de uygun bir yöntem olmasıdır [119].

BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında, ilk olarak silika, MOF-5, ZIF-8 ve MOF-199 nanodolgu maddeleri sentezlenmiştir. Bu sentezlenen MOF türlerinemolce % 10 ve % 50 oranında nikel (Ni) ve kobalt (Co) yüklemesi yapılarak; iki farklı organik bağlayıcı bileşen ve iki farklı metal bileşeni kullanılarak farklı MOF yapıları sentezlenmiştir. Sentezlenen silika nanopartiküllerinin yüzeyine MOF kaplanarak SiMOF ve SiZIF yapılarının sentezi gerçekleştirilmiştir.

Sonrasında sentezlenen MOF'lar ile poliimid, polibenzimidazol ve polieterimid polimerleri kullanılarak nanokompozit membranlar hazırlanmıştır. Sentezlenen MOF'ların ve hazırlanan polimer/MOF nanokompozit membranların mekanik testleri, SEM ve FTIR analizleri yapılmıştır.

6.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Kullanılan kimyasal malzemeler Çizelge 6.1'de listelenmiştir.

Çizelge 6.1 Sentezlerde ve membran hazırlamada kullanılan kimyasal malzemeler

Malzeme Adı	**Kısaltma**	**Kimyasal Formül**	**Firma Adı**
Çinko nitrat hegza hidrat		$Zn(NO_3)_26H_2O$	Acros Organics
Nikel nitrat hegza hidrat		$Ni(NO_3)_26H_2O$	Emsure®ACS
Kobalt nitrat hegza hidrat		$Co(NO_3)_26H_2O$	Acros Organics
Bakır asetat mono hidrat		$Cu(CH_3COO)_2.H_2O$	Acros Organics
Çinko asetat di hidrat		$Zn(CH_3COO)_22H_2O$	Acros Organics
1,4-benzendikarboksilik asit (tereftalik asit)	BDC	$C_6H_4(COOH)_2$	Acros Organics
1,3,5-benzentrikarboksilik asit (trimesik asit)	BTC	$C_9H_6O_6$	Acros Organics
1,2,4,5 benzentetrakarboksilik asit	BTTC	$C_{10}H_6O_8$	Acros Organics
2-Metilimidazol		$C_4H_6N_2$	Acros Organics
2-Metilbenzimidazol		$C_8H_8N_2$	Alfa Aesar
Tetraetilortosilikat	TEOS	$Si(OC_2H_5)_4$	Acros Organics
Dimetilformamid	DMF	$(CH_3)_2NCOH$	Lab-Scan
Diklorometan	DCM	CH_2Cl_2	Lab-Scan
Trietilamin	TEA	$N(CH_2CH_3)_3$	Acros Organics
Metanol		CH_3-OH	Lab-Scan
Etanol		C_2H_5-OH	J.T.Baker
Kloroform		CH_3Cl_2	J.T.Baker
N-metil pirolidon	NMP	C_5H_9NO	Acros Organics
Polibenzimidazol (Celazole® U60)	PBI		PBI Performance Products Inc.
Polieterimid (Ultem® 1000)	PEI		GE Plastics
Poliimid (Matrimid® 5218)	PI		Huntsman Advanced

6.2 Kullanılan Cihazlar

Santrifüjleme işlemi için Hettich EBA 20 santrifüj cihazı ve sabit sıcaklıkta ısıtma ve karıştırma işlemleri için Heidolph MR 3001 K sıcaklık kontrollü ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

6.3 Nanodolgu Sentez Çalışmaları

6.3.1 Silika Nanopartiküllerinin Sentezi

Silika nanopartiküllerinin sentezi Stöber yöntemi ile yapılmıştır [121]. Karıştırma yöntemi olarak manyetik karıştırma uygulanmıştır. Bu yöntem de katalizör olarak kullanılan 6 mmol amonyak, 80 mmol su ve 33 mmol etil alkol bir balonda manyetik karıştırıcı ile 1200 rpm'de karıştırılarak sıcaklığın 50°C'ye gelmesi beklenmiştir. 10 mmol tetraetoksisilan (TEOS) ve 33 mmol daha etil alkol eklendikten sonra hazırlanan çözelti 19 saat 50°C'de karıştırmaya bırakılmıştır. Etil alkol TEOS karışımının balona bir enjektör yardımıyla yavaşça damlatılmasına dikkat edilmiştir. Reaksiyon tamamlandığında karışım 4000 rpm'de santrifüjlenerek silika partikülleri sıvı fazdan ayrılmış ve etil alkol ile 3 kez yıkanmış ve 105 °C'de kurutulmuştur.

Sonrasında ise silika partiküllerinin sentezine, sıcaklık ve katalizör miktarının etkisini incelemek için ilk parametre olarak sıcaklık 50°C'den 60°C'ye çıkarılmıştır. İkinci parametre olan katalizör miktarı için yapılan deneylerde 50°C ve 60°C'de katalizör miktarı yarıya indirilmiştir (Çizelge 6.2).

Çizelge 6.2 Silika partiküllerinin sentezlendiği sıcaklık ve katalizör miktarları

Sentezler	**Sıcaklık (°C)**	**Katalizör Miktarı (mmol)**
Silika-1	50	6
Silika-2	60	6
Silika-3	50	3
Silika-4	60	3

6.3.2 Çeşitli MOF-5 Nanopartiküllerinin Sentezi

6.3.2.1 MOF-5 Sentezi

MOF-5 nanopartiküllerinin sentezi için Arjmandi ve ark. [122] tarafından sunulan çalışmadan yararlanılmıştır. Öncelikle bu prosedürde, ligandları ve kafes yapının merkez metal atomunu oluşturmak için iki çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltiler sırasıyla: DMF çözücüsü-TEA (trietanolamin) katalizi-1,4 benzendikarboksilik asit ve DMF-TEA-çinko nitrat hekzahidrat. 520 mmol DMF, 16 mmol TEA ve 2 mmol 1,4-benzendikarboksilik asit karışımı ile 520 mmol DMF, 16 mmol TEA ve 4 mmol $ZnNO_3.6H_2O$ karışımı oda sıcaklığında hazırlanmıştır. İki karışım birbirine eklendikten sonra 2 saat süre ile oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Reaksiyon boyunca oluşan beyaz renkli MOF-5 nanokristalleri santrifüj yoluyla ayrılmıştır. Santrifüjleme ile ayrılan MOF-5 kristalleri kloroformla üç kez yıkanmış ve santrifüj işlemi tekrarlanmıştır. Elde edilen MOF-5 kristalleri taze kloroformda kullanılıncaya kadar bırakılmıştır. Analizler için 105 °C'de kurutulmuştur (Şekil 6.1).



Şekil 6.1 Sentezlenen MOF-5 nanokristalleri

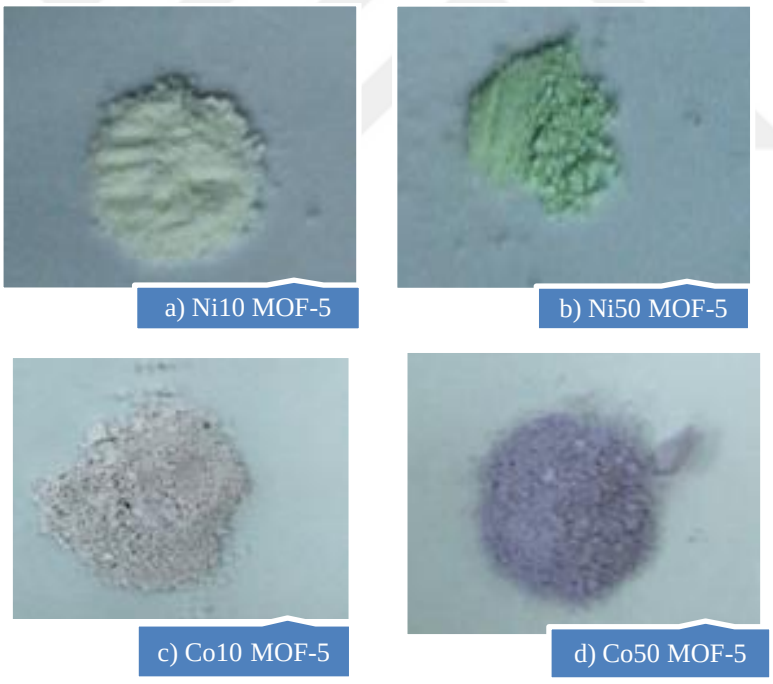
6.3.2.2 Nikel ve Kobalt Katkılı MOF-5 Sentezi

MOF-5 sentezinde kullanılan çinko metal bileşeninin mol miktarının %10 ve %50'si oranında nikel ve kobalt katkılı Ni-MOF-5 ve Co-MOF-5 bölüm 6.3.2.1'de açıklanan işlemler ve mol miktarları kullanılarak sentezlenmiştir. Kullanılan metal ve organik bağlayıcı bileşenlerin miktarları Çizelge 6.3'te listelenmiştir. Ni-MOF-5 ve Co-MOF-5 nanokristallerinin kurutulduktan sonra fotoğrafları Şekil 6.2'de gösterilmiştir. Sentez sonunda elde edilen Ni-MOF-5 ve Co-MOF-5 nanopartikülleri kullanılıncaya kadar

kloroformda bekletilmiştir ve çözücüleri haftada bir yenilenmiştir. Karakterizasyon için analizlerde kullanılacak Ni-MOF-5 ve Co-MOF-5 nanokristalleri analiz öncesi 105 °C'de kurutulmuştur.

Çizelge 6.3 Ni-MOF-5 ve Co-MOF-5 sentezi için metal bileşenlerin mol bileşimi

MOF Türü	**Çinko nitrat hegza hidrat (mmol)**	**Nikel nitrat hegza hidrat (mmol)**	**Kobalt nitrat hegza hidrat (mmol)**
MOF-5	4	-	-
Ni10-MOF-5	3.6	0.4	-
Ni50-MOF-5	2	2	-
Co10-MOF-5	3.6	-	0.4
Co50-MOF-5	2	-	2



Şekil 6.2 Nikel ve kobalt katkılı MOF-5 nanokristalleri: a) Ni10-MOF-5, b) Ni50-MOF-5, c) Co10-MOF-5, d) Co50-MOF-5

6.3.2.3 ÇM-MOF-5 ve ÇB-MOF-5 Sentezi

MOF-5 sentezinde kullanılan çinko metal bileşeninin mol miktarının %50'si oranında çinko asetat mono hidrat ve organik bağlayıcı bileşeninin %50'si oranında 1,3,5 benzentrikarboksilik asit bölüm 6.3.2.1'de açıklanan işlemler ve mol miktarları kullanılarak sentezlenmiştir. Kullanılan metal ve organik bağlayıcı bileşenlerin miktarları Çizelge 6.4'te listelenmiştir. Sentez sonunda elde edilen ÇM-MOF-5 (çift metalli) ve ÇB-MOF-5 (çift bağlayıcılı) hibrit nanopartikülleri kullanılıncaya kadar kloroformda bekletilmiştir. Karakterizasyon için analizlerde kullanılacak ÇM-MOF-5 ve ÇB-MOF-5 nanokristalleri 105 °C'de kurutulmuştur.

Çizelge 6.4 ÇM-MOF-5 ve ÇB-MOF-5 sentezi için metal ve organik bileşenlerin mol bileşimi

MOF Türü	**Çinko nitrat hegza hidrat** **(mmol)**	**Çinko asetat dihidrat** **(mmol)**	**1,4 benzen dikarboksilik asit (BDC)** **(mmol)**	**1,3,5- benzen trikarboksilik asit(BTC)** **(mmol)**
MOF-5	4	-	2	-
ÇM-MOF-5	2	2	2	-
ÇB-MOF-5	4	-	1	1

6.3.2.4 Si-MOF-5 Sentezi

Si-MOF-5 sentezi iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

İlk Aşama: Yerinde (In situ) Çekirdeklendirme

312 mmol DMF, 9.8 mmol 1,4-benzendikarboksilik asit ve 9 mmol TEA karışımı, 312 mmol DMF, 1.23 mmol $Zn(NO_3)_2 6H_2O$, 9 mmol TEA ve 0.1 g silika (Bölüm 6.3.1'de sentezlenen silika) içeren karışıma eklenmiştir. İki saat süre ile oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Reaksiyon boyunca oluşan beyaz renkli Si-MOF-5 katı kristalleri santrifüj yoluyla ayrılmıştır. Santrifüjleme ile ayrılan Si-MOF-5 kristalleri kloroform ile üç kez yıkanmıştır [29].

İkinci Aşama: Kristal Büyümesi

İlk aşamada kullanılan mol miktarlarının %30 fazlası alınarak ikinci aşama için sentez miktarları belirlenmiştir. 400 mmol DMF, 12.7 mmol 1,4-benzendikarboksilik asit ve 11.7 mmol TEA karışımı ile 0.14 g Si-MOF-5 ile 30.8 ml DMF, 1.6 mmol $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ ve 11.7 mmol TEA karışımı iki ayrı çözelti olarak hazırlanmıştır. Beş dakika boyunca ultrasonik banyoda bekletildikten sonra iki çözelti karıştırılmıştır. Oluşan son karışım iki saat boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Sentez sonunda oluşan beyaz partiküller santrifüjlenmiş ve üç kez kloroform ile yıkanmıştır. Kullanılana kadar taze kloroformda bekletilmiştir. Karakterizasyon için analizlerde kullanılacak Si-MOF-5 105 °C' de kurutulmuştur.

6.3.2.5 MOF-5T Sentezi

8.95 mmol $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ ve 2.98 mmol 1,4-benzendikarboksilik asit ile 675 mmol DMF içinde hazırlanan çözelti 105 °C'de sabit sıcaklıkta 20 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. 20 saat sonunda elde edilen beyaz renkli MOF-5T kristalleri içeren çözelti oda sıcaklığına soğutulmuştur. Soğutma işleminden sonra çözeltiden MOF-5T kristalleri santrifüj işlemi ile ayrılmıştır ve üç kez DMF ile yıkandıktan sonra taze DMF'te kullanılıncaya kadar bekletilmiştir. Karakterizasyon için analizlerde kullanılacak MOF-5T kristalleri 105 °C'de kurutulmuştur.

6.3.2.6 Nikel ve Kobalt Katkılı MOF-5T Sentezi

MOF-5T sentezinde kullanılan çinko metal bileşeninin mol miktarının %10 ve %50'si oranında nikel ve kobalt katkılı Ni-MOF-5T ve Co-MOF-5T bölüm 6.3.2.2'de açıklanan işlemler ve mol miktarları kullanılarak sentezlenmiştir. Kullanılan metal bileşenlerin miktarları Çizelge 6.5'te listelenmiştir. Sentez sonunda elde edilen Ni-MOF-5T ve Co-MOF-5T nanopartikülleri kullanılıncaya kadar DMF'te bekletilmiştir. Karakterizasyon için analizlerde kullanılacak Ni-MOF-5T ve Co-MOF-5T 105 °C'de kurutulmuştur.

Çizelge 6.5 Ni-MOF-5T ve Co-MOF-5T sentezi için metal bileşenlerin mol bileşimi

MOF Türü	**Çinko nitrat hegza hidrat (mmol)**	**Nikel nitrat hegza hidrat (mmol)**	**Kobalt nitrat hegza hidrat (mmol)**
MOF-5T	8.95	-	-
Ni10MOF-5T	8.055	0.895	-
Ni50MOF-5T	4.475	4.475	-
Co10MOF-5T	8.055	-	0.895
Co50MOF-5T	4.475	-	4.475

6.3.3 Çeşitli ZIF-8 Nanopartiküllerinin Sentezi

6.3.3.1 ZIF-8 Sentezi

ZIF-8 nanopartikülleri Song ve ark. [57] tarafından sunulan çalışmadan modifiye edilmiş bir yöntem ile sentezlenmiştir. 1.23 mmol $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ ve 616 mmol metanol ile hazırlanan çözelti, 9.88 mmol 2-metil imidazol ve 616 mmol metanol ile hazırlanan çözeltiye eklenerek elde edilen renksiz ve şeffaf çözelti 1 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Reaksiyon sonunda oluşan beyaz renkli kristaller santrifüjlenerek ayrılmıştır ve üç kez metanol ile yıkandıktan sonra taze metanolde kullanılıncaya kadar bekletilmiştir**.** Karakterizasyon için analizlerde kullanılacak ZIF-8 nanokristalleri 105°C'de kurutulmuştur (Şekil 6.3).



Şekil 6.3 Sentezlenen ZIF-8 nanokristalleri

6.3.3.2 ZIF-8-Mbim Sentezi

1.23 mmol $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ ve 616 mmol metanol ile hazırlanan çözelti, 9.88 mmol 2-metilbenzimidazol ve 616 mmol metanol ile hazırlanan çözeltiye eklenerek elde edilen çözelti 1 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Reaksiyon sonunda oluşan kahverengimsi kristaller 1 saat sonunda santrifüjlenerek ayrılmıştır. Üç kez metanol ile yıkandıktan sonra taze metanol de kullanılıncaya kadar bekletilmiştir. Karakterizasyon için analizlerde kullanılacak ZIF-8 nanokristalleri 105°C'de kurutulmuştur.

6.3.3.3 ÇM-ZIF-8 ve ÇB-ZIF-8 Sentezi

ZIF-8 sentezinde kullanılan çinko metal bileşeninin mol miktarının %50'si oranında çinko asetat mono hidrat ve organik bağlayıcı bileşeninin %50'si oranında 2-metilbenzimidazol bölüm 6.3.3.1'de açıklanan işlemler ve mol miktarları kullanılarak sentezlenmiştir. Kullanılan metal ve organik bağlayıcı bileşenlerin miktarları Çizelge 6.5'te listelenmiştir. Sentez sonunda elde edilen ÇM-ZIF-8 (çift metalli) ve ÇB-ZIF-8 (çift bağlayıcılı) hibrit nanopartikülleri kullanılıncaya kadar metanolde bekletilmiştir. Karakterizasyon için analizlerde kullanılacak ÇM-ZIF-8 ve ÇB-ZIF-8 nanopartikülleri 105 °C'de kurutulmuştur.

Çizelge 6.6 ÇM-ZIF-8 ve ÇB-ZIF-8 sentezi için metal ve organik bileşenlerin mol bileşimi

ZIF Türü	**Çinko nitrat hegzahidrat (mmol)**	**Çinko asetat dihidrat (mmol)**	**2-Metilimidazol (mmol)**	**2-Metilbenzimidazol (mmol)**
ZIF-8	1.23	-	9.88	-
ZIF-8-Mbim	1.23	-	-	9.88
ÇM-ZIF-8	0.615	0.615	9.88	-
ÇB-ZIF-8	1.23	-	4.94	4.94

6.3.3.4 Si-ZIF-8 Sentezi

İlk Aşama: Yerinde (In situ) Çekirdeklendirme

1.23 mmol $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ ve 610 mmol metanol ile hazırlanan çözelti, 9.88 mmol 2-metil imidazol ve 610 mmol metanol ile hazırlanan çözeltiye eklenmiştir. Hazırlanan çözeltiye en son 0.1 g silika eklenmiştir. Elde edilen renksiz ve şeffaf çözelti 1 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Reaksiyon sonunda oluşan beyaz renkli santrifüjlenerek ayrılmış ve üç kez metanol ile yıkandıktan sonra metanolde kullanılıncaya kadar bekletilmiştir.

İkinci Aşama: Kristal Büyümesi

247 mmol metanol, 12 mmol 2-Metilimidazol ve 0.14 g Si-ZIF-8 ile 247 mmol metanol, 555 mmol su, 1.58 mmol $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ karışımı iki ayrı çözelti olarak hazırlanmıştır. Beş dakika boyunca ultrasonik banyoda bekletildikten sonra iki çözelti karıştırılmıştır. Oluşan son karışım 2 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Sentez sonunda oluşan beyaz partiküller santrifüjlenmiş ve sırasıyla iki kez su ve metanol ile yıkanmıştır. Karakterizasyon için analizlerde kullanılacak Si-ZIF-8 nanokristalleri 105°C'de kurutulmuştur.

6.3.3.5 Si-ZIF-8-5D Sentezi

İlk Aşama: Yerinde (In situ) Çekirdeklendirme

1.96 mmol $Zn(NO_3)_2.6H_2O$, 138 mmol 2-Metilimidazol, 2438 mmol su ve 0.1 g silika ile oluşturulan karışım manyetik karıştırıcıda beş dakika karıştırılmıştır. Reaksiyon sonucu oluşan çözeltiden kristaller santrifüj işlemi ile ayrılmıştır. Daha sonra su ile iki kez yıkanarak santrifüjlenmiştir.

İkinci Aşama: Kristal Büyümesi

246 mmol metanol, 12 mmol 2-metilimidazol ve 0.14 g Si-ZIF-8-5D ile 246 mmol metanol, 555 mmol su, 1.6 mmol $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ karışımı iki ayrı çözelti olarak hazırlanmıştır. Bu çözeltiler beş dakika boyunca ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Çözeltiler karıştırıldıktan sonra iki saat boyunca manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Reaksiyon sonucu oluşan ürün santrifüjlenmiştir ve iki kez su ve metanol ile yıkanmıştır. Karakterizasyon için analizlerde kullanılacak Si-ZIF-8-5D nanokristalleri 105°C'de kurutulmuştur.

6.3.4 Çeşitli MOF-199 Nanopartiküllerinin Sentezi

6.3.4.1 MOF-199 Sentezi

4.7 mmol 1,3,5-benzentrikarboksilik asit 24 ml (8/8/8 ml) DMF/EtOH/H_2O çözeltisine ve 8.07 mmol $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$ (bakır asetat monohidrat), 24 ml (8/8/8 ml) DMF/EtOH/H_2O çözeltisine eklenerek iki ayrı çözelti elde edilmiştir. Elde edilen iki karışım bir balonda birbirine eklendikten sonra oda sıcaklığında 23 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi başlatıldıktan bir kaç dakika sonra 6.9 mmol TEA eklenmiştir. Santrifüj sonrasında ayrılan kristaller santrifüjlenmiş ve iki defa DMF ve üç defa DCM ile yıkanmıştır. Karakterizasyon için analizlerde kullanılacak MOF-199 nanokristalleri 105°C'de kurutulmuştur. MOF-199 nanokristallerinin kurutulduktan sonra fotoğrafı Şekil 6.4'te gösterilmiştir [123].



Şekil 6.4 MOF-199 ve türleri a) MOF-199, b) ÇB1-MOF-199, c) ÇB2-MOF-199, d) Si-MOF-199

6.3.4.2 ÇB1-MOF-199 ve ÇB2-MOF-199 Sentezi

MOF-199 sentezinde kullanılan organik bağlayıcı bileşeninin %50'si oranında 1,3,5 benzentrikarboksilik asit ile 1,2,4,5-benzentetrakarboksilik asit ve bölüm 6.3.4'de açıklanan işlemler ve mol miktarları kullanılarak ÇB-MOF-199 türleri sentezlenmiştir. Kullanılan metal ve organik bağlayıcı bileşenlerin miktarları Çizelge 6.7'de listelenmiştir. Sentez sonunda elde edilen ÇB1-MOF-199 ve ÇB2-MOF-199

nanopartikülleri kullanılıncaya kadar dikolorometanda bekletilmiştir. Karakterizasyon için analizlerde kullanılacak ÇB-MOF-199 nanokristali 105 °C'de kurutulmuştur.

Çizelge 6.7 ÇB1-MOF-199 ve ÇB2-MOF-199 sentezi için organik bileşenlerin mol bileşimi

MOF Türü	**1,4-benzendikarboksilik asit(BDC) (mmol)**	**1,3,5-benzentrikarboksilik asit(BTC) (mmol)**	**1,2,4,5-benzentetrakarboksilik asit (BTTC) (mmol)**
MOF-199	-	4.7	-
ÇB1-MOF-199	2.38	2.38	-
ÇB2-MOF-199	2.38	-	2.38

6.3.4.3 Nikel ve Kobalt Katkılı MOF-199 Sentezi

MOF-199 sentezinde kullanılan bakır metal bileşeninin mol miktarının %10 ve %50'si oranında nikel ve kobalt katkılı Ni-MOF-199 ve Co-MOF-199 bölüm 6.3.4'te açıklanan işlemler ve mol miktarları kullanılarak sentezlenmiştir. Kullanılan metal ve organik bağlayıcı bileşenlerin miktarları Çizelge 6.8'de listelenmiştir. Sentez sonunda elde edilen Ni-MOF-199 ve Co-MOF-199 nanopartikülleri kullanılıncaya kadar diklorometan çözücüsünde bekletilmiştir. Karakterizasyon için analizlerde kullanılacak Ni-MOF-199 ve Co-MOF-199 nanokristalleri 105 °C'de kurutulmuştur.

Çizelge 6.8 Ni-MOF-199 ve Co-MOF-199 sentezi için metal bileşenlerin mol bileşimi

MOF Türü	**Bakır asetat monohidrat (mmol)**	**Nikel nitrat hegzahidrat (mmol)**	**Kobalt nitrat hegzahidrat (mmol)**
MOF-199	8.07	-	-
Ni10MOF-199	7.26	8.07	-
Ni50MOF-199	4.03	4.03	-
Co10MOF-199	7.26	-	8.07
Co50MOF-199	4.03	-	4.03

6.3.4.4 Si-MOF-199 Sentezi

Si-MOF-199 sentezi iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

İlk Aşama: Yerinde (In situ) Çekirdeklendirme

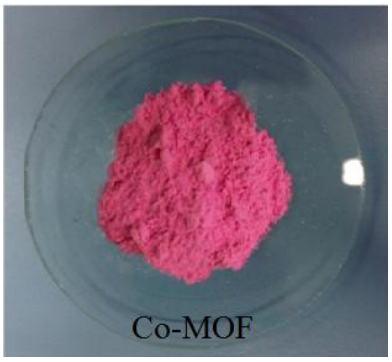
4.76 mmol BTC 24 ml (8/8/8 ml) DMF/EtOH/H_2O çözeltisine ve 8.07 mmol $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$ ve 0.1 g silika 24 ml (8/8/8 ml) DMF/EtOH/H_2O çözeltisine eklenerek iki ayrı karışım olarak hazırlanmıştır. Elde edilen iki karışım bir balonda birbirine eklendikten sonra oda sıcaklığında 23 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi başlatıldıktan bir kaç dakika sonra 6.9 mmol TEA eklenmiştir. Santrifüj sonrasında ayrılan kristaller, iki defa DMF ve üç defa DCM ile yıkanmıştır.

İkinci Aşama: Kristal Büyümesi

Birinci aşamada kullanılan mol miktarlarının %30 fazlası kullanılarak ikinci aşama sentezi için miktarlar belirlenmiştir. 6.188 mmol BTC, 10.5 mmol $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$ ve toplam çözücü DMF/EtOH/H_2O 62.4 ml olarak belirlenmiştir. Sentezde belirlenen mollerin dörtte biri kullanılarak sentez yapılmıştır. 1.55 mmol BTC ve 0.14 g birinci aşamadaki Si-MOF-199, 7.8 ml (2.6/2.6/2.6 ml) DMF/EtOH/H_2O çözeltisine, 2.63 mmol $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$, 2.21 mmol (2.6/2.6/2.6 ml) DMF/EtOH/H_2O çözücüsüne eklenerek iki ayrı karışım hazırlanmıştır. İki karışım beş dakika boyunca ultrasonik banyoda bekletildikten sonra karıştırılmış ve son karışıma 2.21 mmol TEA eklenmiştir. 23 saat sonra oluşan Si-MOF-199 partikülleri santrifüjlendikten sonra iki kez DMF ve üç kez DCM ile yıkanmıştır. Karakterizasyon için analizlerde kullanılacak Si-MOF-199 nanokristalleri 105°C'de kurutulmuştur.

6.3.5 Co-MOF Sentezi

$Co(NO_3)_2.4H_2O$ (0.41 g, 1.65 mmol) ve BTC (0.20 g, 0.95 mmol) 15 ml su ile hazırlanan çözelti 24 saat boyunca 140 ^oC'de ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 24 saat sonunda sıcaklık 120 ^oC'ye düşürülerek ve 5 saat boyunca karıştırılmıştır. 5 saat sonunda sıcaklık 100^oC'ye düşürülerek reaksiyon karışımı 5 saat daha karıştırılmıştır. Reaksiyon balonu oda sıcaklığına soğuyuncaya kadar karıştırılmaya devam etmiştir. Oluşan pembe renkli Co-MOF kristalleri santrifüjlenerek ayrılmıştır ve üç defa su ile yıkanmıştır. Etüvde 40°C'de kurutulan Co-MOF kristallleri Şekil 6.5'te gösterilmektedir.

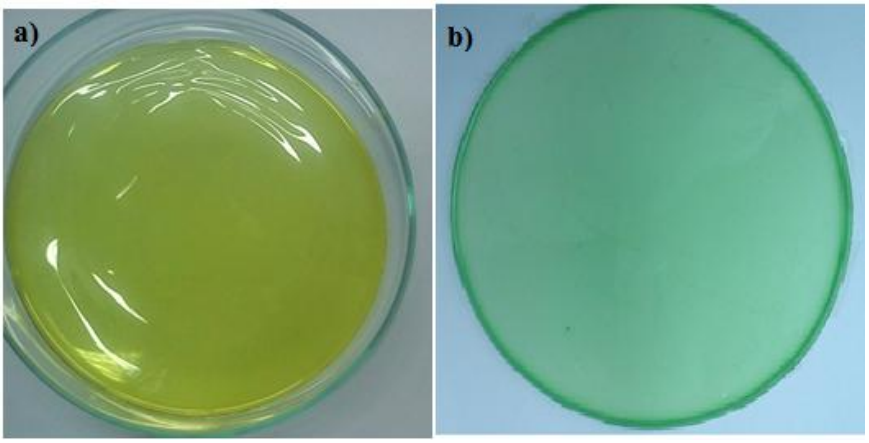


Şekil 6.5 Sentezlenen Co-MOF nanokristalleri

6.4 Polimer/MOF Nanokompozit Membranların Hazırlanması

6.4.1 PI/MOF-199 Nanokompozit Membranların Hazırlanması

Poliimid (PI) ve çözücü olarak diklorometan kullanılarak ağırlıkça % 5'lik PI membran çözeltisi hazırlanmış ve bu çözeltiye polimer miktarının ağırlıkça % 10'u oranında MOF-199, ÇB1-MOF-199, ÇB2-MOF-199, SiMOF-199, Ni10MOF-199, Ni50MOF-199, Co10MOF-199 ve Co50MOF-199 MOF'ları eklenmiştir. PI/MOF-199 nanokompozitleri çözelti-döküm yöntemi kullanılarak membran formunda elde edilmiştir. Farklı MOF-199 türleri ile hazırlanan nanokompozit membran çözeltileri iki gün manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında karıştırıldı ve MOF'ların homojen dağılımı sağlanmıştır. Membran çözeltileri 30 dakika ultrasonik banyoda karıştırıldıktan sonra uygun miktarda çözelti son membran kalınlığı 40-50 µm olacak şekilde 11 cm çapındaki petri kaplarına dökülmüştür. Diklorometan çözücüsünün uzaklaştırılması için petri kapları kapalı şekilde 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Çözücünün tamamen uzaklaştırılması ve membran morfolojisinin kontrol edilmesi amacıyla membranlara 200°C'de etüvde 15 saat ısıl işlem uygulanmıştır. Isıl işlem sonunda Şekil 6.6'da gösterildiği gibi kalınlıkları ortalama 50 µm değişen membranlar elde edilmiştir.



Şekil 6.6 a) Saf PI membranın ve b) % 10 MOF-199 içeren PI/MOF-199 nanokompozit membranın fotoğrafları

6.4.2 PBI/MOF-5 Nanokompozit Membranlarının Hazırlanması

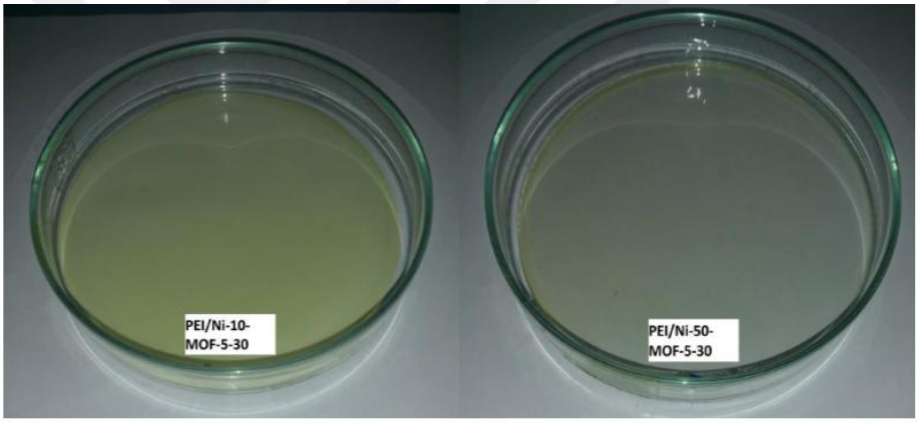
Polibenzimidazol (PBI) ve çözücü olarak n-metil pirolidon (NMP) kullanılarak ağırlıkça % 1.5 PBI içeren membran çözeltisi 120°C'de 48 saat manyetik karıştırma yapılarak hazırlanmıştır. Bu süre sonunda membran çözeltisi oda sıcaklığına soğutulduktan sonra vakum sisteminde süzülmüştür. Şekil 6.7'de gösterilen saf PBI membranını bu çözeltiden 15 ml petri kaplarına dökülerek hazırlanmıştır. PBI/MOF-5 nanokompozit membranları için PBI çözeltisine polimerin ağırlıkça % 10, 15 ve 30'u oranında MOF-5 veya ÇB-MOF-5 eklenerek PBI/MOF-5 ve PBI/ÇB-MOF-5 membran çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan nanokompozit çözeltileri 45 dk ultrasonik banyoda karıştırıldıktan sonra petri kaplarına 15 ml döküldü ve vakum etüvünde 15 saat 75°C'de, 2 saat 95°C'de, 2 saat 120°C'de ve 1 saat 150°C'de bekletilerek çözücü uzaklaştırılarak ısıl işlem uygulanmıştır. Membran kalınlıkları 40-50 µm aralığında olacak şekilde PBI/MOF-5 nanokompozit membranları hazırlanmıştır.



Şekil 6.7 Saf PBI membranın fotoğrafı

6.4.3 PEI/ZIF-8 ve PEI/MOF-5 Nanokompozit Membranlarının Hazırlanması

PEI/ZIF-8 ve PEI/MOF-5 nanokompozit membranları n-metil pirolidon (NMP) çözücüsünde PEI (ağırlıkça % 10) ve PEI miktarının ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 30'u oranında ZIF-8 veya MOF-5 eklenerek elde edilen membran döküm çözeltilerinden hazırlanmıştır. PEI/Ni-10-MOF-5, PEI/Ni-50-MOF-5, PEI/Co-10-MOF-5 ve PEI/Co-50-MOF-5 membran çözeltileri ise partikül oranı polimerin kütlece % 10, % 15 ve % 30 olacak şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler oda sıcaklığında PEI çözündükten sonra manyetik karıştırıcıda 1 gün ve ultrasonik banyoda 30 dk karıştırılmıştır. Bu çözeltiler 70-100 μm kalınlığında membran elde edilecek şekilde 11 cm çapında petri kaplarına dökülmüştür. Petri kapları vakum etüvünde 50°C'de 24 saat, 70°C'de 24 saat, 90°C'de 1.5 saat ve 120°C'da 1.5 saat vakum ortamında tutularak NMP uzaklaştırılmıştır. Oda sıcaklığında soğutulan membranlar kullanılıncaya kadar vakumlu desikatörde saklanmıştır (Şekil 6.8).



Şekil 6.8 PEI/Ni-MOF-5 nanokompozit membranların fotoğrafları

BÖLÜM 7

DENEYSEL SONUÇLAR

7.1 Sentezlenen Nanodolgu Malzemelerinin Karakterizasyonu

Sentezlenen silika, MOF-5, ZIF-8 ve MOF-199 nanodolgu malzemeleri ile bunların türevlerinin SEM, FTIR, XRD ve BET analizleri yapılmıştır.

7.1.1 Silika Partiküllerinin SEM ve FTIR Karakterizasyonu

Sentezlenen silika partiküllerinin morfolojileri SEM mikrografları alınarak incelenmiştir.

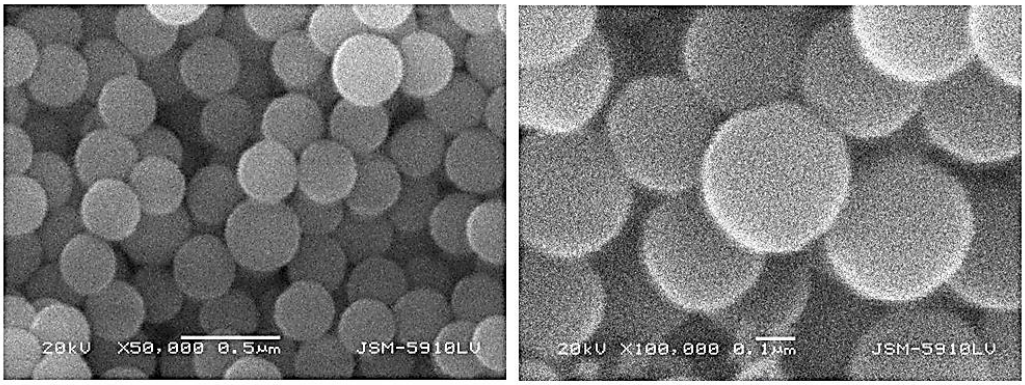
Silika-1 partiküllerinin SEM mikrografları Şekil 7.1'de gösterildiği gibi sırasıyla x50000 ve x100000 büyütme ile alınmıştır. Partiküllerin küresel geometride olduğu gözlenmiştir ve Silika-1 partiküllerinin boyutlarının 200-300 nm aralığında dağılım gösterdiği anlaşılmıştır.

Silika-2 partiküllerinin SEM mikrografları Şekil 7.2'de gösterildiği gibi sırasıyla x20000 ve x50000 büyütme ile alınmıştır. Partiküllerin küresel geometride olduğu gözlenmiştir. Silika-2 partiküllerinin boyutlarının 300-1100 nm aralığında geniş bir dağılım gösterdiği anlaşılmıştır.

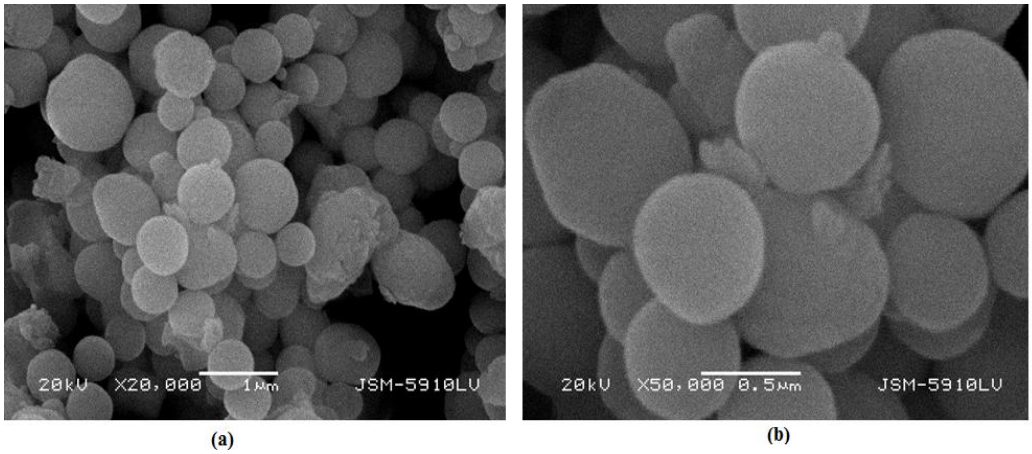
Silika-3 partiküllerinin SEM mikrografları Şekil 7.3'te gösterildiği gibi sırasıyla x20000 ve x50000 büyütme ile alınmıştır. Partiküllerin küresel geometride olduğu gözlenmiştir. Silika-3 partiküllerinin boyutlarının 460-1120 nm aralığında geniş bir dağılım gösterdiği anlaşılmıştır.

Silika-4 partiküllerinin SEM mikrografları Şekil 7.4'te gösterildiği gibi sırasıyla x20000 ve x50000 büyütme ile alınmıştır. Partiküllerin küresel geometride olduğu gözlenmiştir. Silika-4 partiküllerinin boyutlarının 780 nm'de eş dağılım gösterdiği anlaşılmıştır.

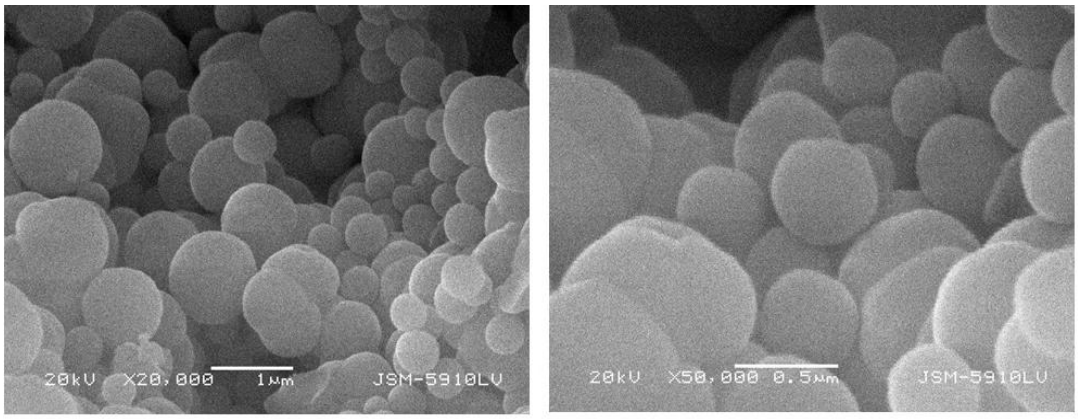
Sentezlenen partiküllerin SEM mikrografları incelendiğinde, partikül boyutunun Silika-4>Silika-3>Silika-2>Silika-1 sıralamasına göre değiştiği gözlemlenmiştir. Sıcaklığın arttırılmasının ve katalizör miktarının yarıya indirilmesinin partikül boyutunun büyümesine neden olduğu sonucu elde edilmiştir.



Şekil 7.1 Sentezlenen Silika-1 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) Silika-1 (x50000), (b) Silika-1 (x100000)

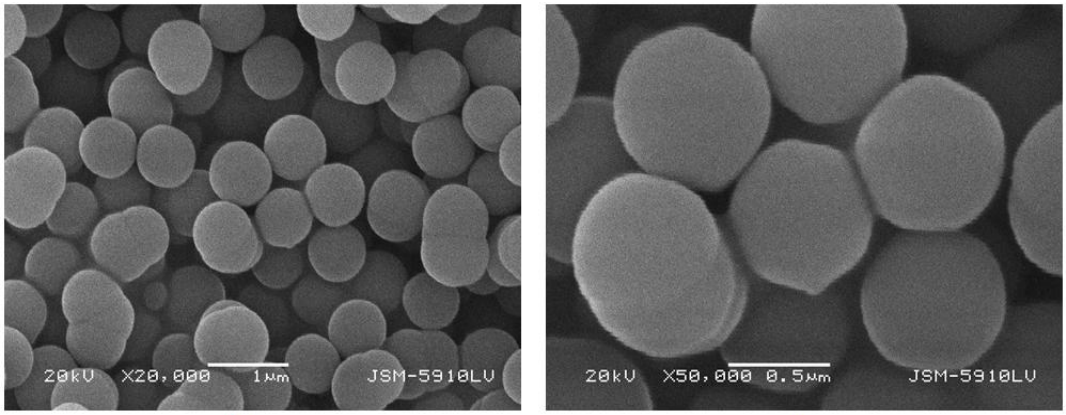


Şekil 7.2 Sentezlenen Silika-2 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) Silika-2 (x20000), (b) Silika-2 (x50000)



(a) (b)

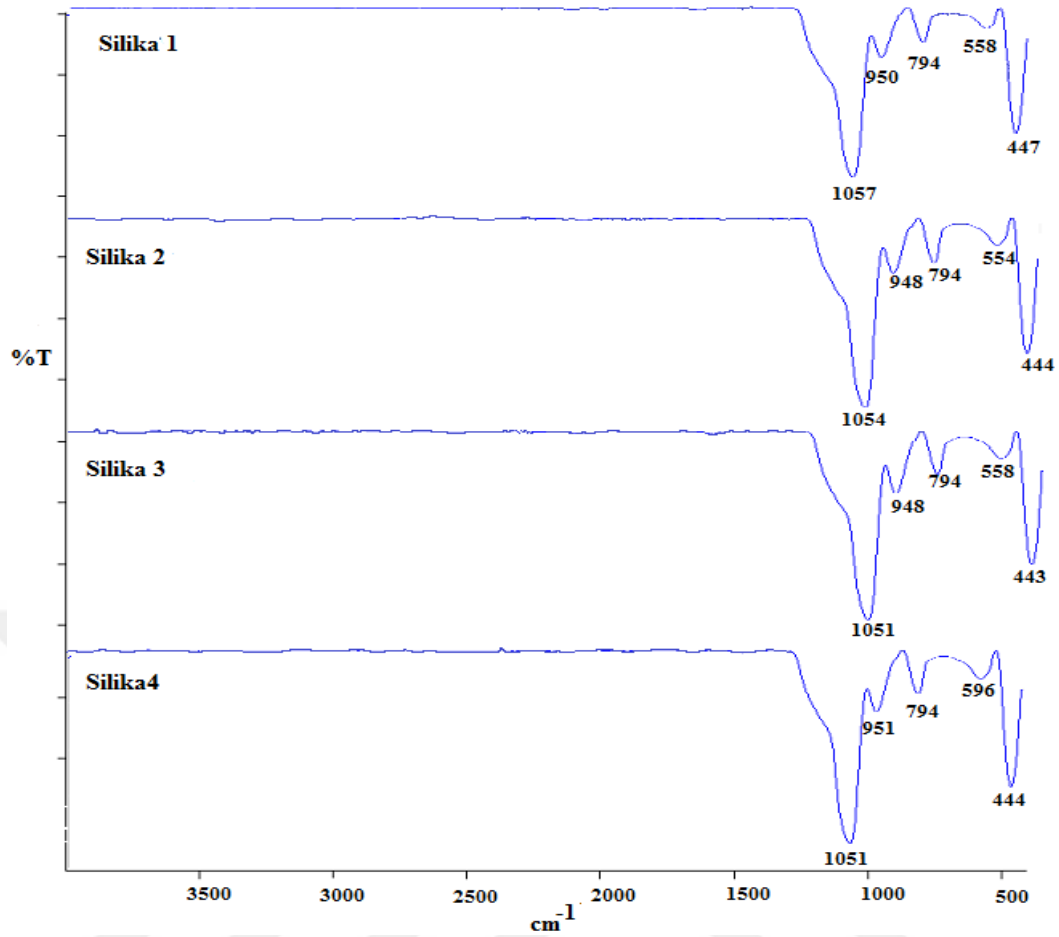
Şekil 7.3 Sentezlenen Silika-3 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) Silika-3(x20000), (b) Silika-3(x50000)



(a) (b)

Şekil 7.4 Sentezlenen Silika-4 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) Silika-4(x20000), (b) Silika-4(x50000)

Sentezlenen silika partiküllerinin FTIR spektrumunda (Şekil 7.5); 1100 cm^{-1}civarındaki pik silikon-oksijen bağlarının varlığını gösterirken, 800 cm^{-1} civarındaki pikler silika yapısındaki Si-O-Si simetrik gerilmelerini göstermektedir [124].



Şekil 7.5 Silika partiküllerinin FTIR spektrumu

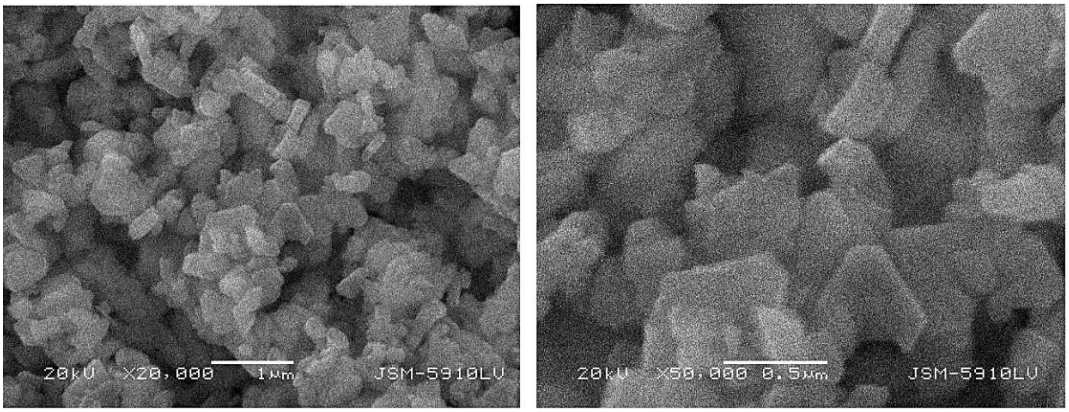
7.1.2 Çeşitli MOF-5 Yapılarının Karakterizasyonu

Bu bölümde sentezlenen MOF-5, MOF-5T, NiMOF-5, CoMOF-5, SiMOF-5, ÇM-MOF-5, H2-MOF-5 nanopartiküllerinin SEM ve FTIR karakterizasyon sonuçları incelenmiştir.

7.1.2.1 MOF-5'in SEM ve FTIR Karakterizasyonu

Sentezlenen MOF-5 kristallerinin morfolojileri SEM ile görüntüler alınarak incelenmiştir. MOF-5'in SEM mikrografları Şekil 7.6'da da gösterildiği gibi sırasıyla x20000 ve x50000 büyütme ile alınmıştır.

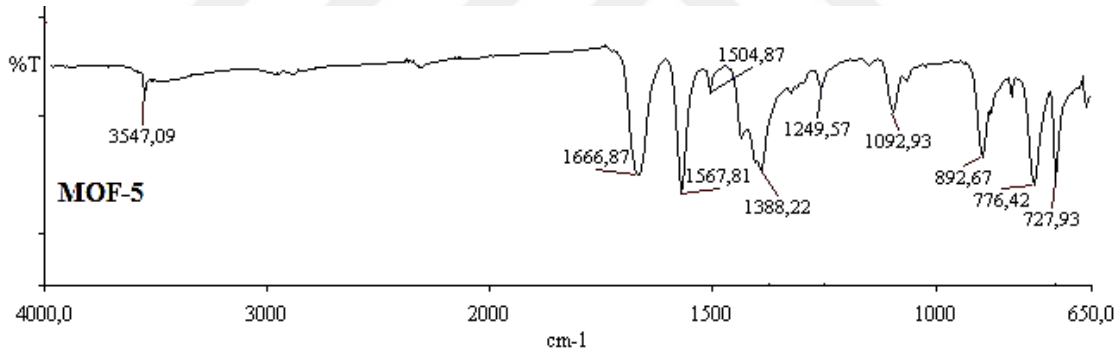
Yapılan literatür çalışmalarında MOF-5 nanokristallerinin kübik kristal yapıda elde edildiği rapor edilmiştir [3]. Bu tez çalışmasında sentezlenen MOF-5 kristallerinin belirli bir kristal geometrisinde olmadığı ve partikül boyutlarının ise 80-250 nm olmak üzere geniş bir aralıkta dağılım gösterdiği SEM görüntülerinden anlaşılmıştır.



Şekil 7.6 MOF-5 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) MOF-5 (x20000), (b) MOF-5 (x50000)

Şekil 7.7'de gösterilen FTIR spektrumunda, MOF-5'in karakteristik pikleri olan 1500 cm^{-1} ve 1560 cm^{-1} 1,4-benzendikarboksilik asitteki aromatik C-C asimetrik, 1380 cm^{-1} ise simetrik gerilmeleri gösterir [68].

Yapıdaki çinko metalinin varlığı Zn-O bağını ifade eden 653 cm^{-1} ve 700 cm^{-1}civarındaki pikler göstermektedir [125].



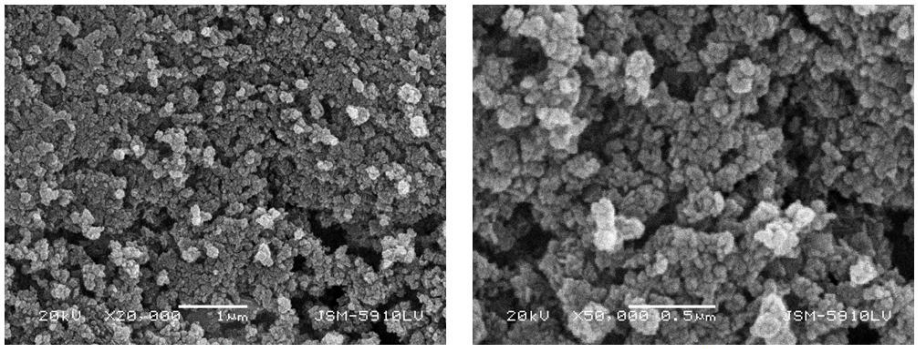
Şekil 7.7 MOF-5'in FTIR spektrumu

7.1.2.2 NiMOF-5'in SEM ve FTIR Karakterizasyonu

Sentezlenen Ni10MOF-5 ve Ni50MOF-5 kristallerinin morfolojileri SEM ile görüntüler alınarak incelenmiştir.

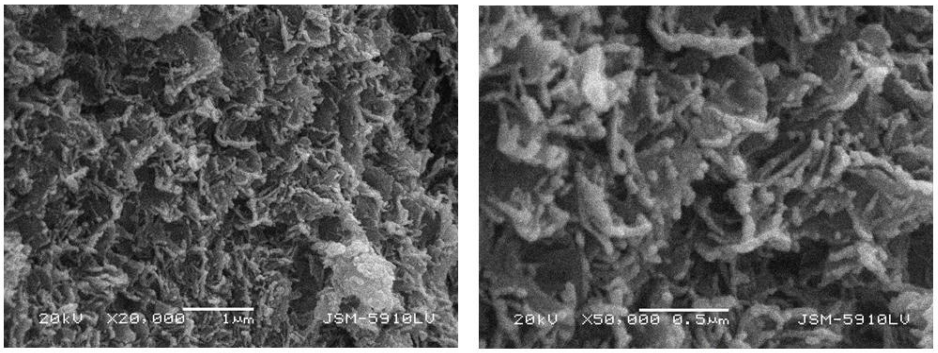
Ni10MOF-5'in SEM mikrografları Şekil 7.8'de gösterildiği gibi sırasıyla x20000 ve x50000 büyütme ile alınabilmiştir. Ni10MOF-5 nanokristallerinin x50000 büyütmede alınan SEM görüntüsünde kübik kristal yapısının oluşmasına karşın, partiküllerde aglomerasyon oluşumu gözlenmektedir ve partikül boyutunun 100 nm altında dar bir dağılım gösterdiği anlaşılmaktadır.

Ni50MOF-5'in SEM mikrografları Şekil 7.9'da gösterildiği gibi sırasıyla x20000 ve x50000 büyütme ile alınmıştır. Ni50MOF-5 partiküllerinin SEM görüntülerinden MOF-5 yapısında nikel miktarının artmasının büyük ölçüde partikül aglomerasyonuna neden olduğu anlaşılmaktadır.



(a) (b)

Şekil 7.8 Sentezlenen Ni10MOF-5 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) Ni10MOF-5 (x20000), (b) Ni10MOF-5 (x50000)

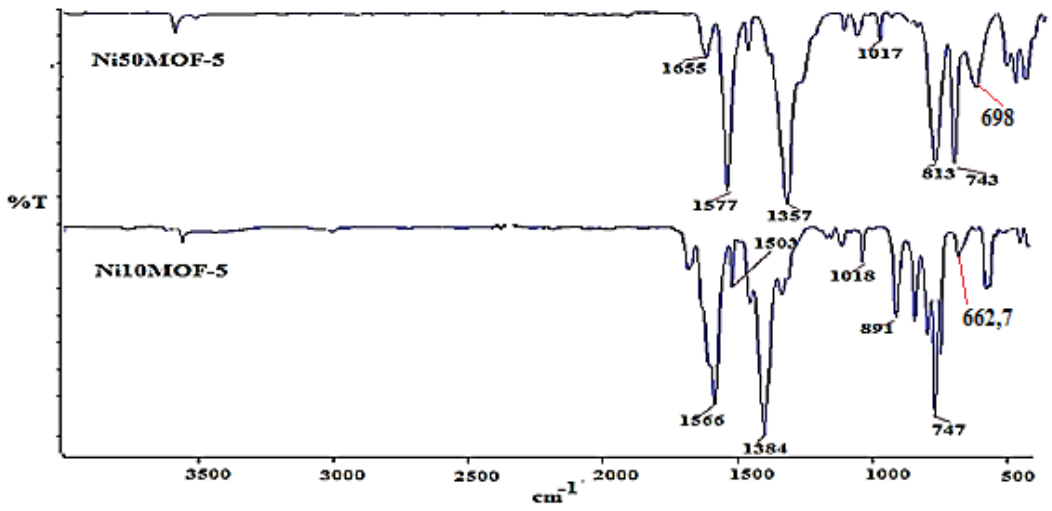


(a) (b)

Şekil 7.9 Sentezlenen Ni50MOF-5 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) Ni50MOF-5 (x20000), (b) Ni50MOF-5 (x50000)

Şekil 7.10'da gösterilen Ni10MOF-5 ve Ni50MOF-5'in FTIR spektrumunda nikel metalinin FTIR spektrum değerleri 500 cm^{-1}'in altında pikler vermektedir. 455 cm^{-1} değeri Ni-O bağını ifade etmektedir. Bundan dolayı FTIR analizi ile nikel metalinin yapıdaki varlığı belirlenememiştir [126].

MOF-5 yapısını ise 1500 cm^{-1} ve 1560 cm^{-1} 1,4-benzendikarboksilik asitteki C-C asimetrik, 1380 cm^{-1} ise simetrik gerilmeleri göstermektedir [68]. Yapıdaki çinko metalinin varlığı Zn-O bağını ifade eden 620 cm^{-1}, 653 cm^{-1} ve 762 cm^{-1} pikleri ile göstermektedir [125].



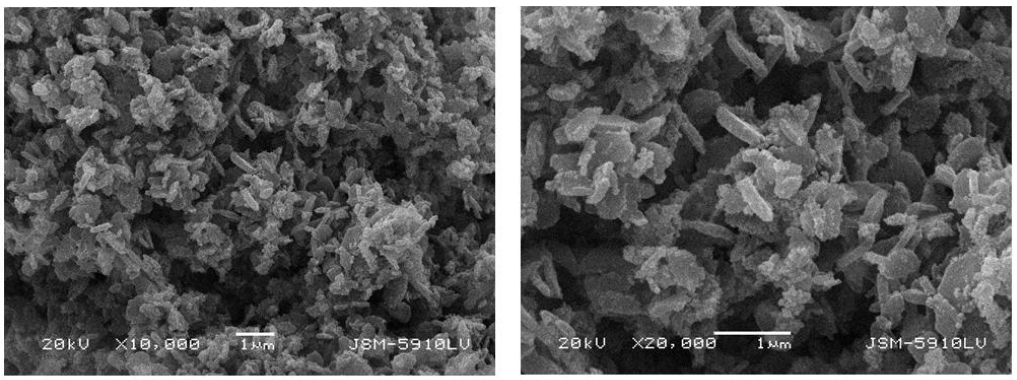
Şekil 7.10 Ni10MOF-5 ve Ni50MOF-5'in FTIR Spektrumu

7.1.2.3 CoMOF-5'in SEM ve FTIR Karakterizasyonu

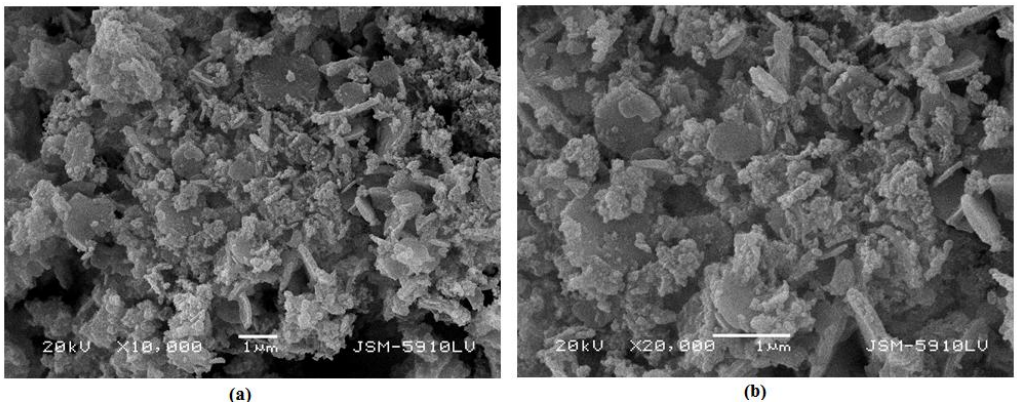
Sentezlenen Co10MOF-5 ve Co50MOF-5 kristallerinin morfolojileri SEM ile görüntüler alınarak incelenmiştir.

Co10MOF-5'in SEM mikrografları Şekil 7.11'de gösterildiği gibi sırasıyla x10000 ve x20000 büyütme ile alınmıştır. Co10MOF-5 kristalleri plaka ve çubuk şeklinde yapılar göstermiştir ve partikül boyutlarının 680 nm-1µm aralıkta dağılım gösterdiği saptanmıştır.

Co50MOF-5'in SEM mikrografları Şekil 7.12'de gösterildiği gibi sırasıyla x10000 ve x20000 büyütme ile alınmıştır. Co50MOF-5 kristalleri plaka ve çubuk yapıları göstermiştir ve kısmi aglomerasyon oluşumu görülmüştür ve partikül boyutlarının büyük mikro boyutlarda olduğu saptanmıştır.



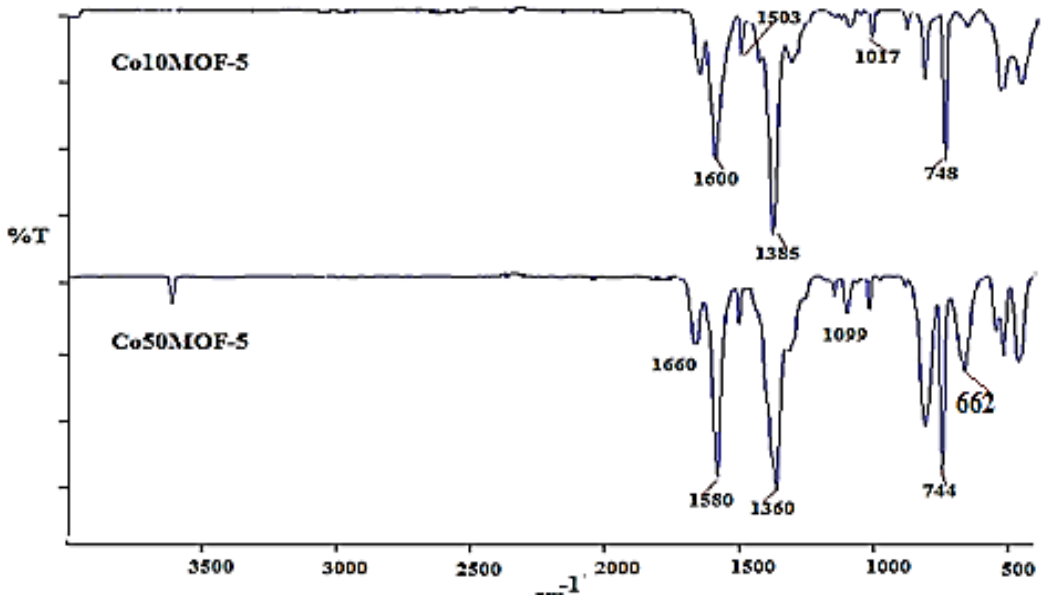
Şekil 7.11 Co10MOF-5 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) Co10MOF-5(x10000), (b) Co10MOF-5 (x20000)



Şekil 7.12 Co50MOF-5 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) Co50MOF-5(x10000), (b) Co50MOF-5 (x20000)

Şekil 7.13'te gösterilen Co10MOF-5 ve Co50MOF-5'in FTIR spektrumunda kobalt metalinin FTIR spektrum değerleri 500 cm^{-1}'in altında pikler vermektedir. 421 cm^{-1} değeri Co-O bağını ifade eder. Bundan dolayı FTIR analizi ile kobalt metalinin yapıdaki varlığı belirlenememiştir [127].

MOF-5 yapısını ise 1500 cm^{-1} ve 1560 cm^{-1} 1,4-benzendikarboksilik asitteki C-C asimetrik, 1380 cm^{-1} ise simetrik gerilmeleri göstermektedir [68]. Yapıdaki çinko metalinin varlığı Zn-O bağını ifade eden 620 cm^{-1}, 653 cm^{-1} ve 762 cm^{-1} pikleri ile gösterilmektedir [125].

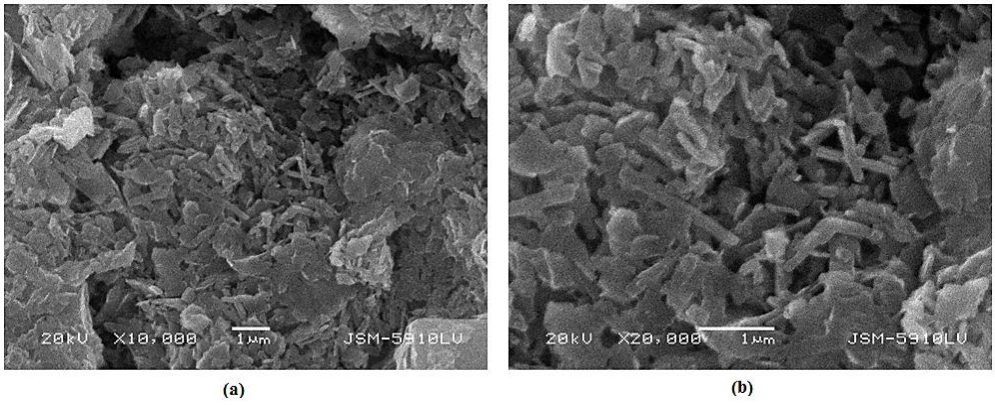


Şekil 7.13 Co10MOF-5 ve Co50MOF-5'in FTIR spektrumu

7.1.2.4 ÇB-MOF-5'in SEM ve FTIR Karakterizasyonu

Sentezlenen ÇB-MOF-5 (çift bağlayıcılı hibrit) kristallerinin morfolojileri SEM ile görüntüler alınarak incelenmiştir ÇB-MOF-5'in SEM mikrografları Şekil 7.14'te gösterildiği gibi sırasıyla x10000 ve x20000 büyütme ile alınmıştır.

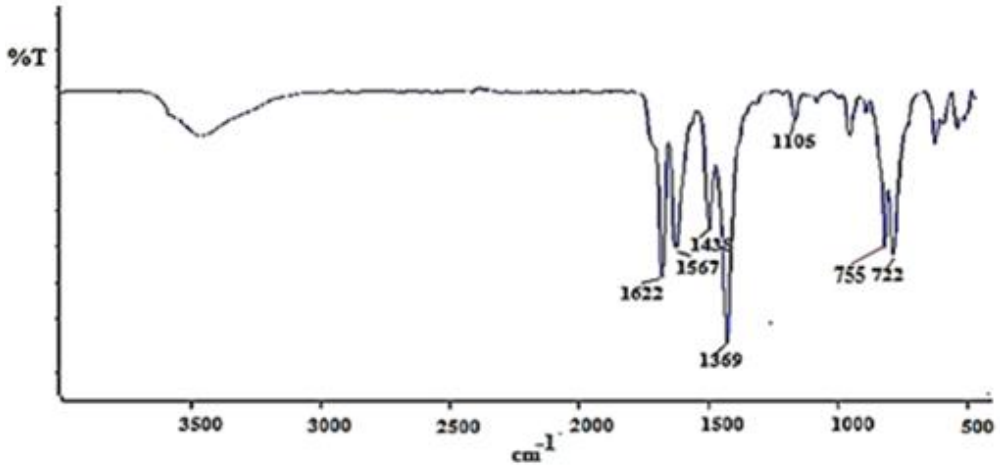
SEM mikrografları (Şekil 7.14) ÇB-MOF-5 kristallerinin çubuk kristal yapısında elde edildiğini fakat kısmi aglomerasyon oluştuğunu göstermiştir. MOF-5 yapısına ikinci bağlayıcı olarak ilave edilen 1,3,5- benzentrikarboksilik asit'in eklenmesinin çubuk kristallerin oluşumuna neden olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 7.14 ÇB-MOF-5 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) ÇB-MOF-5(x10000), (b) ÇB-MOF-5 (x20000)

MOF-5'in bağlayıcısı olan 1,4-benzendikarboksilik asitteki C-C asimetrik gerilmeleri 1500 cm^{-1} ve 1560 cm^{-1}, simetrik gerilmeleri 1380 cm^{-1}'deki pikler göstermektedir [68]. Yapıdaki çinko metalinin varlığı Zn-O bağını ifade eden 620 cm^{-1}, 653 cm^{-1} ve 762 cm^{-1} pikleri ile göstermektedir [125].

İkinci bağlayıcı olarak ilave edilen 1,3,5- benzentrikarboksilik asitin Şekil 7.15'te gösterilen 1645-1590 cm^{-1} ve 1450-1370 cm^{-1} bant aralıkları sırasıyla yapısındaki karboksilat gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme aralıklarını işaret etmektedir [128].

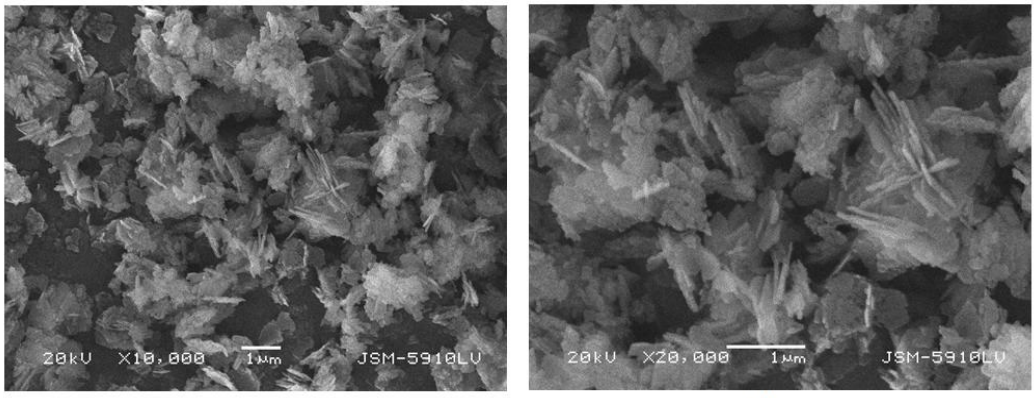


Şekil 7.15 ÇB-MOF-5'in FTIR spektrumu

7.1.2.5 ÇM-MOF-5'in SEM ve FTIR Karakterizasyonu

Sentezlenen ÇM-MOF-5 (çift metalli hibrit) kristallerinin morfolojileri SEM ile görüntüler alınarak incelenmiştir. ÇM-MOF-5'in SEM mikrografları Şekil 7.16'da gösterildiği gibi sırasıyla x10000 ve x20000 büyütme ile alınmıştır.

Sentezlenen ÇM-MOF-5 kristallerinin SEM görüntülerinden, iğne kristallerin büyük ölçüde aglomerasyon oluşumu ile birlikte meydana geldiği ve belirgin bir kristal geometrisinin gözlenemediği anlaşılmıştır.

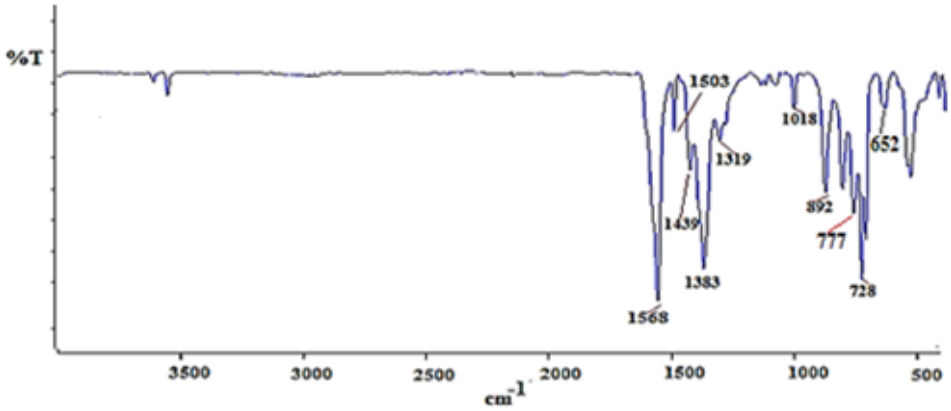


(a) (b)

Şekil 7.16 Sentezlenen ÇM-MOF-5 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) ÇM-MOF-5 (x10000), (b) ÇM-MOF-5 (x20000)

Şekil 7.17'de gösterilen ÇM-MOF-5'in FTIR spektrumunda, 1500 cm^{-1} ve 1560 cm^{-1}'de görülen pikler 1,4-benzendikarboksilik asitteki C-C asimetrik, 1380 cm^{-1}'deki pik ise simetrik gerilmeleri göstermektedir [68]. Yapıdaki çinko metalinin varlığı Zn-O bağını ifade eden 620 cm^{-1}, 653 cm^{-1} ve 762 cm^{-1} pikleri ile göstermektedir [125].

ÇM-MOF-5'in MOF-5'ten farklılığını belirleyen ikinci metal bileşen olarak eklenen çinko asetattaki COO^-'ın asimetrik ve simetrik gerilmelerini sırasıyla 1550 cm^{-1} ve 1458 cm^{-1}'deki pikleri göstermektedir [129].

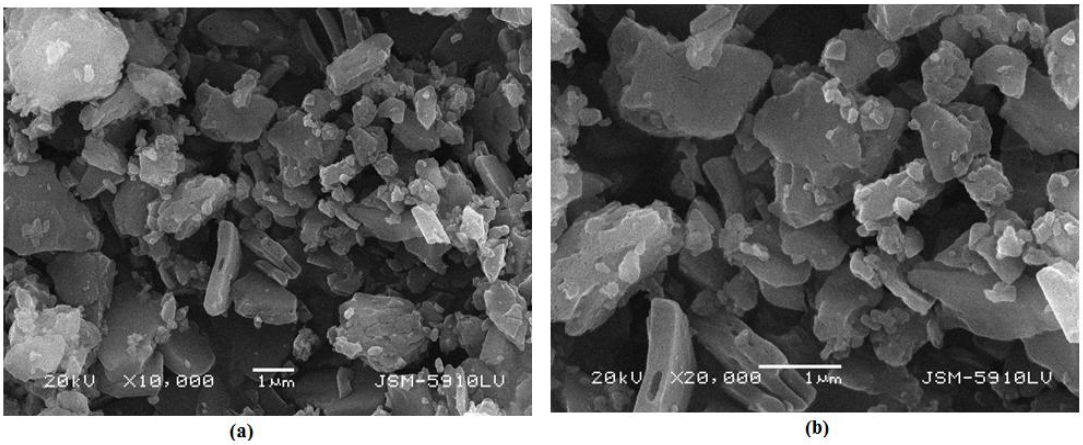


Şekil 7.17 ÇM-MOF-5'in FTIR spektrumu

7.1.2.6 SiMOF-5'in SEM ve FTIR Karakterizasyonu

Sentezlenen SiMOF-5 kristallerinin morfolojileri SEM ile görüntüler alınarak incelenmiştir. SiMOF-5'in SEM mikrografları Şekil 7.18'de gösterildiği gibi sırasıyla x10000 ve x200000 büyütme ile alınmıştır.

Sentezlenen SiMOF-5 kristallerinin SEM görüntülerinden; MOF-5 kristallerinin 1-1.5 µm boyutunda plaka formunda oluşumları gözlenirken 200-300 nm çapında küresel silika nanopartikülleri görülmemektedir. Küresel silika nanopartiküllerinin tamamıyla MOF-5 yapısına gömüldüğü anlaşılmaktadır. Bu nedenle SiMOF-5 sentezinin farklı mol oranlarında yapılması gerektiği saptanmıştır.

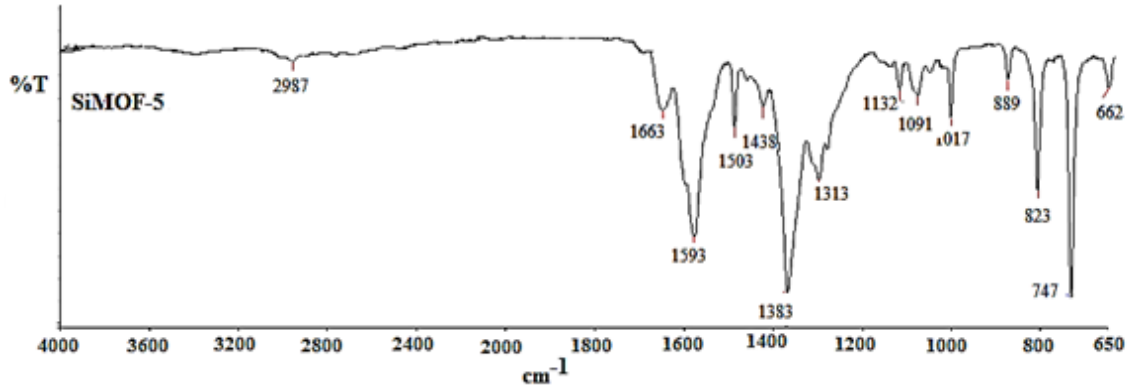


(a) (b)

Şekil 7.18 Sentezlenen SiMOF-5 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) SiMOF-5 (x10000), (b) SiMOF-5 (x20000)

Şekil 7.19'da gösterilen SiMOF-5'in FTIR spektrumunda 1500 cm^{-1} ve 1560 cm^{-1} 1,4-benzendikarboksilik asitteki C-C asimetrik, 1380 cm^{-1} ise simetrik gerilmeleri göstermektedir [68]. Yapıdaki çinko metalinin varlığı Zn-O bağını ifade eden 620 cm^{-1}, 653 cm^{-1} ve 762 cm^{-1} pikleri ile göstermektedir [125].

1200 cm^{-1} ile 1100 cm^{-1} arasındaki pikler silika yapısındaki silikon-oksijen bağlarının varlığını göstermektedir. 800 cm^{-1} civarındaki pikler ise silika yapısındaki Si-O-Si simetrik gerilmelerini göstermektedir [124].

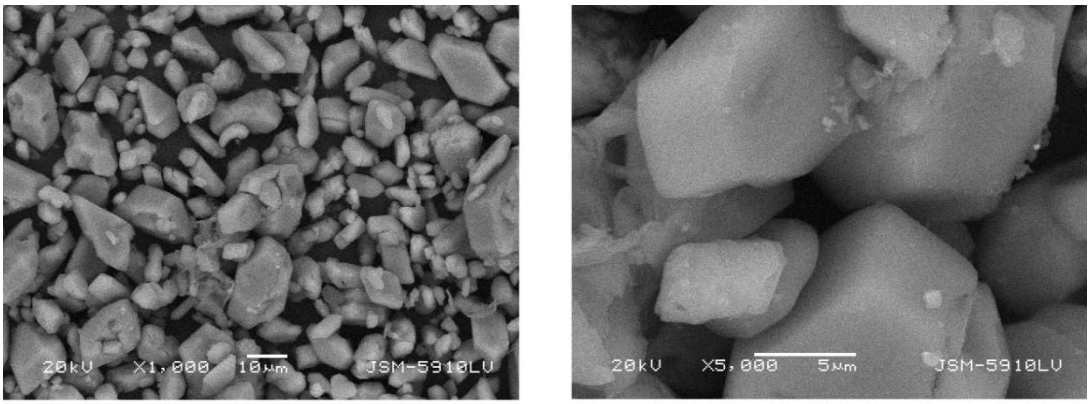


Şekil 7.19 SiMOF-5'in FTIR spektrumu

7.1.2.7 MOF-5T'nin SEM ve FTIR Karakterizasyonu

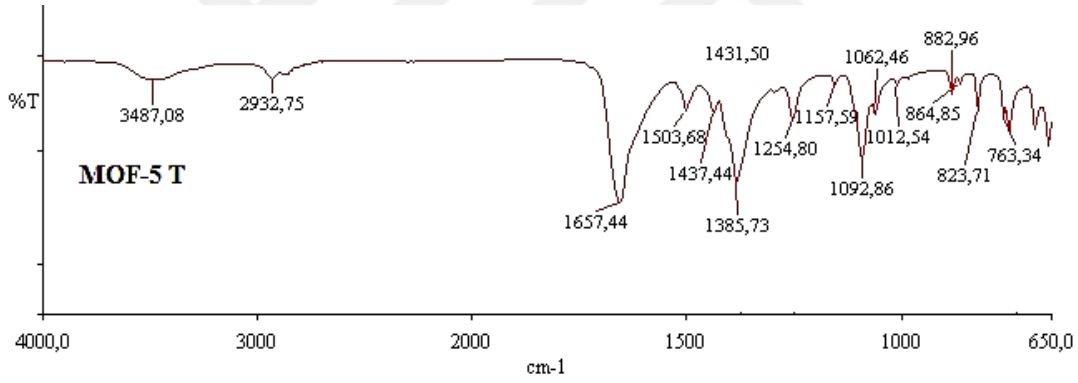
Sentezlenen MOF-5T kristallerinin morfolojileri SEM ile görüntüler alınarak incelenmiştir. MOF-5T'nin SEM mikrografları Şekil 7.20'de gösterildiği gibi sırasıyla x1000 ve x5000 büyütme ile alınmıştır.

MOF-5 T kristalleri SEM görüntülerinden anlaşıldığı gibi kübik olmayan geometrik formlar şeklinde elde edilmiştir ve partikül boyutlarının mikro boyutta oldukça büyük oluştuğu gözlemlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının yüksek olması ve reaktanların mol oranlarının MOF-5T partikül yapısını ve boyutunu etkilediği saptanmıştır.



Şekil 7.20 Sentezlenen MOF-5T partiküllerinin SEM mikrografları: (a) MOF-5T (x1000), (b) MOF-5T (x5000)

Şekil 7.21'de gösterilen MOF-5T FTIR spektrumunda MOF-5T yapısını 1500 cm^{-1} ve 1560 cm^{-1} 1,4-benzendikarboksilik asitteki C-C asimetrik, 1380 cm^{-1} ise simetrik gerilmeleri göstermektedir [68]. Yapıdaki çinko metalinin varlığı Zn-O bağını ifade eden 620 cm^{-1}, 653 cm^{-1} ve 762 cm^{-1} pikleri ile göstermektedir [125].



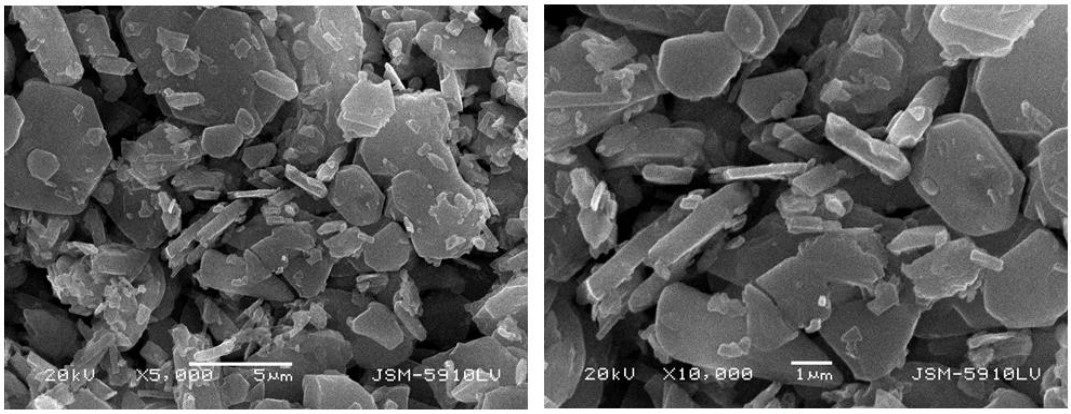
Şekil 7.21 MOF-5T'nin FTIR spektrumu

7.1.2.8 NiMOF-5T'nin SEM ve FTIR Karakterizasyonu

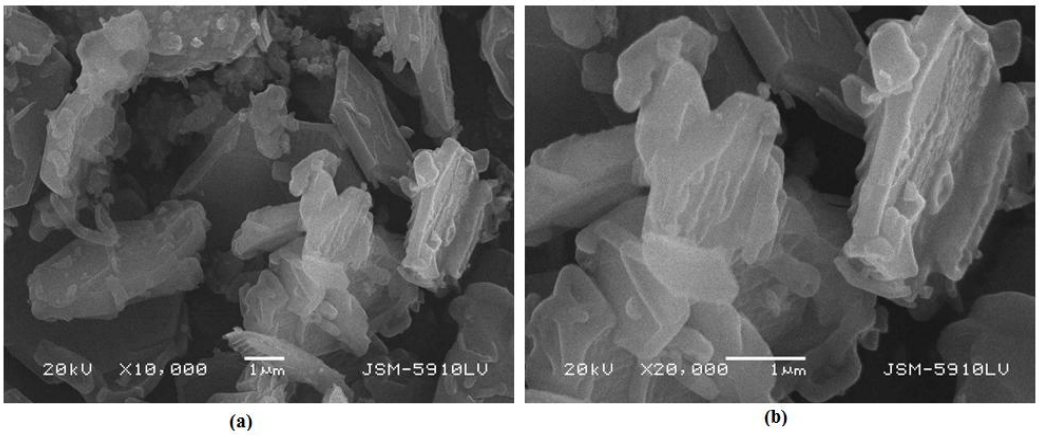
Sentezlenen Ni10MOF-5T ve Ni50MOF-5T kristallerinin morfolojileri SEM ile görüntüler alınarak incelenmiştir.

Ni10MOF-5T'in SEM mikrografları Şekil 7.22'de gösterildiği gibi sırasıyla x5000 ve x10000 büyütme ile alınmıştır. Ni10MOF-5T kristallerinin belli bir geometrik formda oluşmadığı anlaşılmıştır ve partiküllerin 1 µm'den büyük boyutlarda oluştuğu saptanmıştır.

Ni50MOF-5T'in SEM mikrografları Şekil 7.23'te gösterildiği gibi sırasıyla x5000 ve x10000 büyütme ile alınmıştır ve Ni50MOF-5T kristallerinin birkaç mikron boyutunda plaka formunda oluştuğunu göstermiştir.



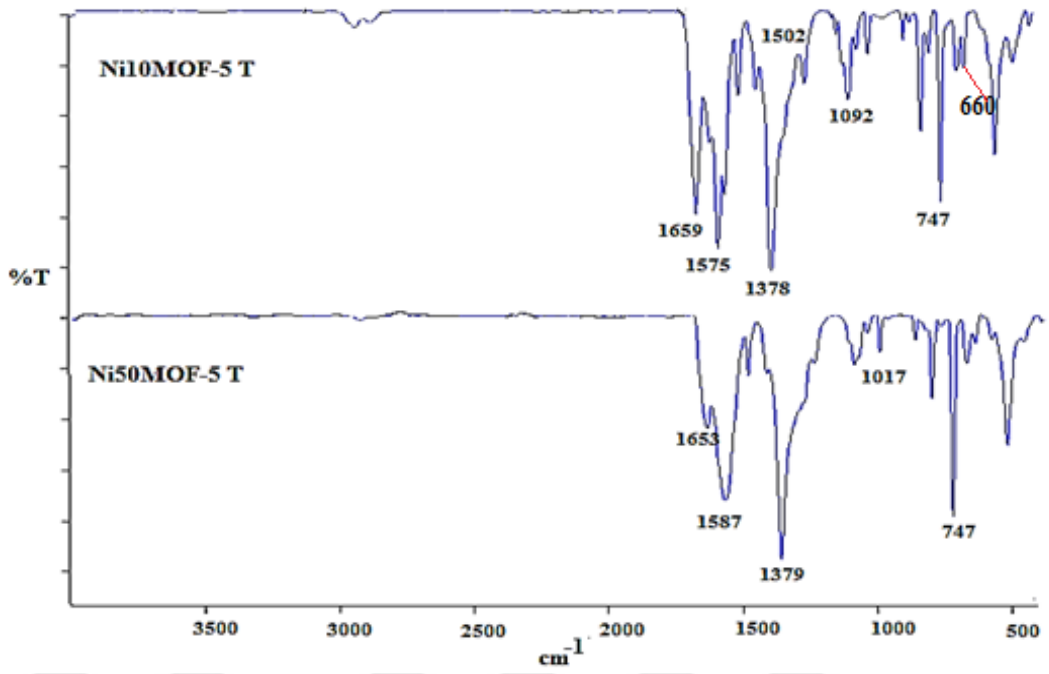
Şekil 7.22 Sentezlenen Ni10MOF-5 T partiküllerinin SEM mikrografları: (a) Ni10MOF-5 T (x5000), (b) Ni10MOF-5 T (x10000)



Şekil 7.23 Sentezlenen Ni50MOF-5T partiküllerinin SEM mikrografları: (a) Ni50MOF-5T (x10000), (b) Ni50MOF-5T (x20000)

Şekil 7.24'te gösterilen Ni10MOF-5T ve Ni50MOF-5T'nin FTIR spektrumunda nikel metalinin FTIR spektrum değerleri 500 cm^{-1}'in altında pikler vermektedir. 455 cm^{-1} değeri Ni-O bağını ifade etmektedir. Bundan dolayı FTIR analizi ile nikel metalinin yapıdaki varlığı belirlenememiştir [126].

MOF-5 yapısını ise 1500 cm^{-1} ve 1560 cm^{-1} 1,4-benzendikarboksilik asitteki C-C asimetrik, 1380 cm^{-1} ise C-C simetrik gerilmeleri göstermektedir [68]. Yapıdaki çinko metalinin varlığı Zn-O bağını ifade eden 620 cm^{-1}, 653 cm^{-1} ve 762 cm^{-1} pikleri ile göstermektedir [125].



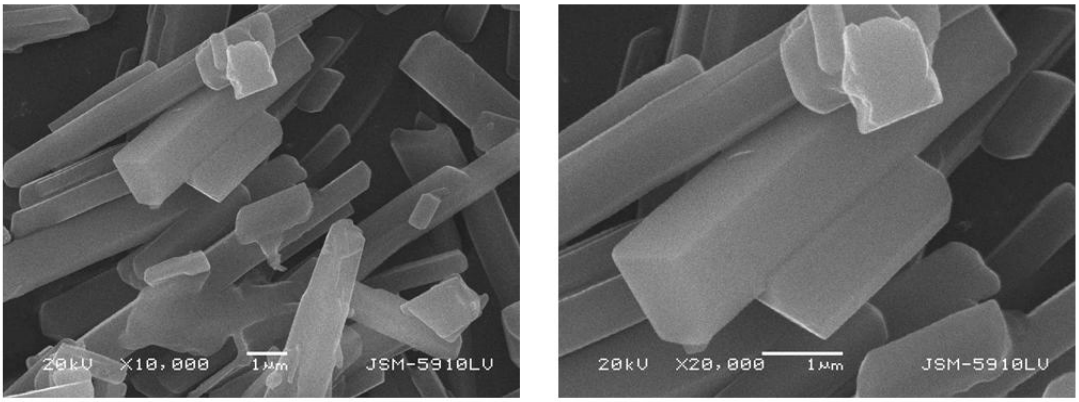
Şekil 7.24 Ni10MOF-5T ve Ni50MOF-5T'nin FTIR spektrumu

7.1.2.9 CoMOF-5T'nin SEM ve FTIR Karakterizasyonu

Sentezlenen Co10MOF-5T ve Co50MOF-5T kristallerinin morfolojileri SEM ile görüntüler alınarak incelenmiştir.

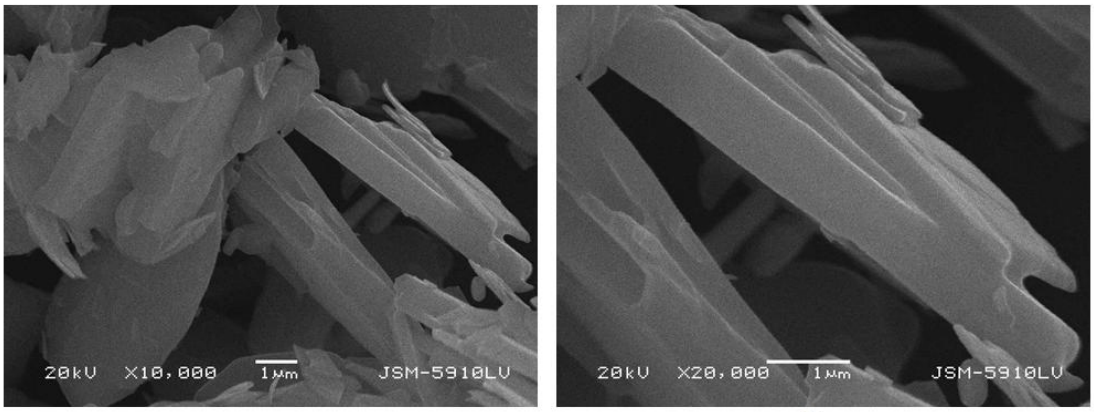
Co10MOF-5T'in SEM mikrografları Şekil 7.25'te gösterildiği gibi sırasıyla x10000 ve x20000 büyütme ile alınmıştır. Co10MOF-5T kristalleri basit tetragonal geometride elde edilmiştir ve partikül boyutlarının 1.5 µm'den büyük olduğu saptanmıştır.

Co50MOF-5T'in SEM mikrografları Şekil 7.26'da gösterildiği gibi sırasıyla x10 000 ve x20 000 büyütme ile alınmıştır. Co50MOF-5T kristallerinin arasında aglomerasyon olduğu ve MOF-5T sentezinde Co atomunun miktarının artmasıyla tetragonal kristal yapının bozulduğu anlaşılmıştır ve partikül boyutlarının büyük mikro boyutlarda olduğu saptanmıştır.



(a) (b)

Şekil 7.25 Co10MOF-5T partiküllerinin SEM mikrografları: (a) Co10MOF-5T (x10000), (b) Co10MOF-5T (x20000)

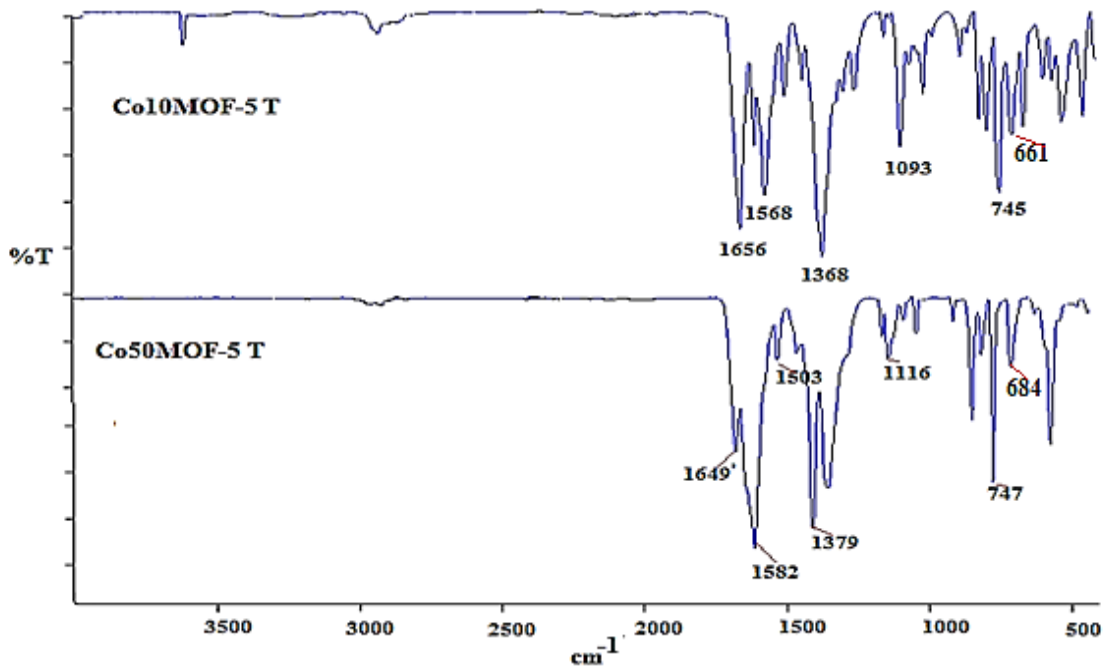


(a) (b)

Şekil 7.26 Co50MOF-5T partiküllerinin SEM mikrografları: (a) Co50MOF-5T (x10000), (b) Co50MOF-5T (x20000)

Şekil 7.27'de gösterilen Co10MOF-5T ve Co50MOF-5T'nin FTIR spektrumunda kobalt metalinin FTIR spektrum değerleri 500 cm^{-1}'in altında pikler vermektedir. 421 cm^{-1} değeri Co-O bağını ifade eder. Bundan dolayı FTIR analizi ile kobalt metalinin yapıdaki varlığı belirlenememiştir [127].

MOF-5 yapısını ise 1500 cm^{-1} ve 1560 cm^{-1} 1,4-benzendikarboksilik asitteki C-C asimetrik, 1380 cm^{-1} ise C-C simetrik gerilmeleri göstermektedir [68]. Yapıdaki çinko metalinin varlığı Zn-O bağını ifade eden 620 cm^{-1}, 653 cm^{-1} ve 762 cm^{-1} pikleri ile göstermektedir [125].



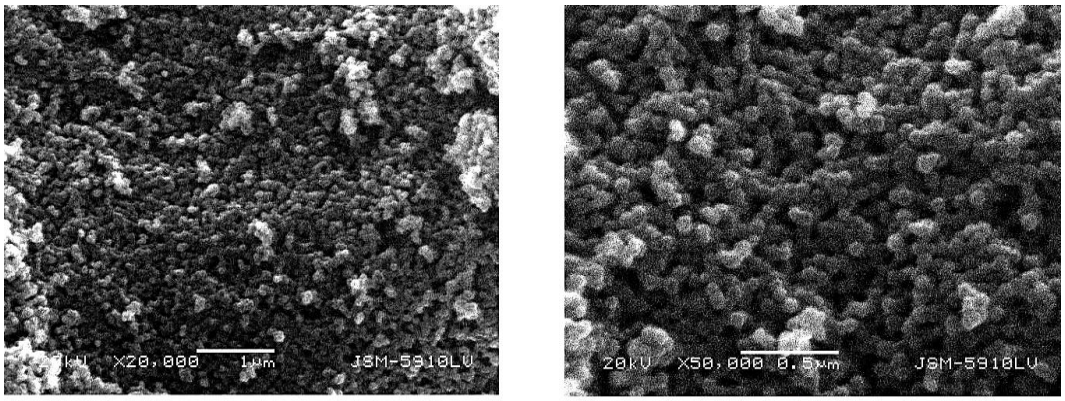
Şekil 7.27 Co10MOF-5T ve Co50MOF-5T'nin FTIR spektrumu

7.1.3 Çeşitli ZIF-8 Yapılarının Karakterizasyonu

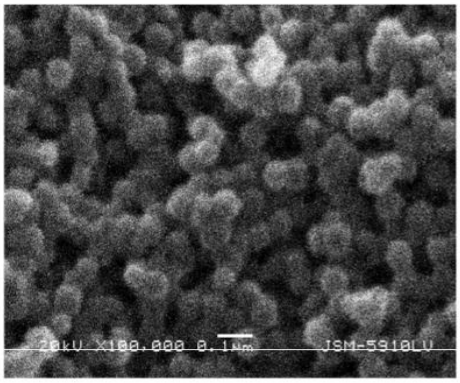
Bu bölümde sentezlenen ZIF-8, SiZIF-8, ÇM-ZIF-8, ÇB-ZIF8 ve ZIF8-Mbim nanopartiküllerinin SEM ve FTIR karakterizasyonu ile ZIF-8'in XRD analiz sonuçları incelenmiştir.

7.1.3.1 ZIF-8'in SEM, FTIR ve XRD Karakterizasyonu

Sentezlenen ZIF-8 kristallerinin morfolojileri SEM ile görüntüleri alınarak incelenmiştir. ZIF-8'in SEM mikrografları Şekil 7.28'de gösterildiği gibi sırasıyla 20000, 50000 ve 100000 büyütme ile alınmıştır. SEM görüntüleri, sentezlenen ZIF-8 kristallerinin literatürle uyumlu olarak polihedral yapıda olduklarını ve partikül boyutlarının ise 40-50 nm aralığında olduğunu göstermiştir [130].



(a) (b)

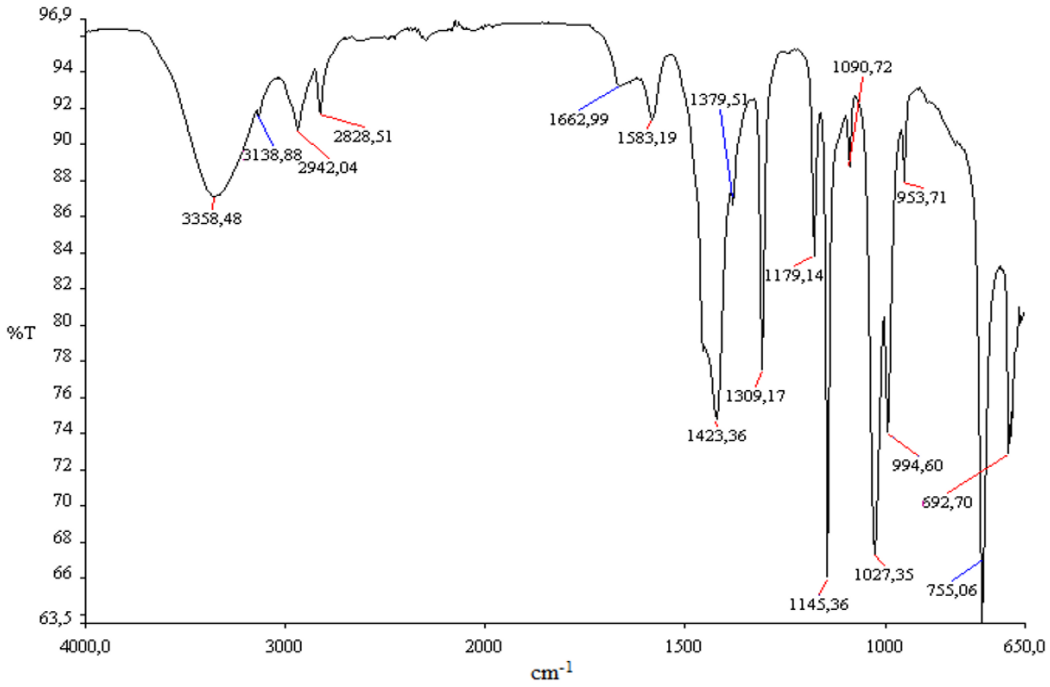


(c)

Şekil 7.28 ZIF-8 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) ZIF-8 (x20000), (b) ZIF-8 (x50000) ve (c) ZIF-8 (x100000)

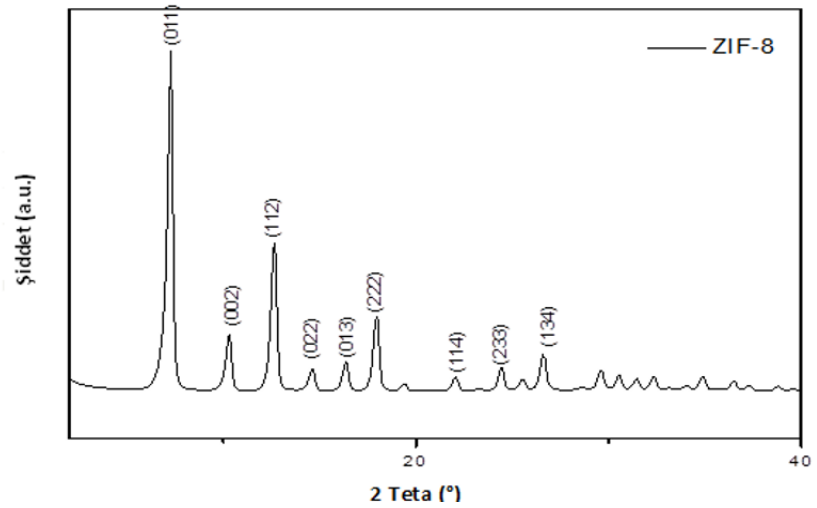
ZIF-8 FTIR spektrumları, oda sıcaklığında 1 cm^{-1}'lik spektral çözünürlükte 650 cm^{-1} ve 4000 cm^{-1} dalga numaraları arasında elde edilmiştir. Şekil 7.29'da gösterilen ZIF-8'in FTIR spektrumunda 1580 cm^{-1}'deki pik ZIF-8 yapısında bulunan C=N bağlarının gerilmelerini ve 1145 cm^{-1} ile 990 cm^{-1}'deki C-N gerilmeleri göstermektedir. Bu FTIR sonuçları sentezlenen ZIF-8 kristallerinin literatür ile uyumlu olduğunu göstermektedir [10]. Fakat literatür ile sentezlenen ZIF-8 arasında bir uyuşmazlık olduğu görülmektedir. Şekil 7.29'da, 3400-2200 cm^{-1} arasında belirgin bir pik oluşmuştur. Bu aralıkta görülen gerilme genelde N-H bandının karakteristik yapısıdır [135]. Bu spektrumun ise 2-metil imidazol'ün tamamen reaksiyona girmemesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Yapıdaki Zn-N bağını 423 cm^{-1}'deki pik ifade etmektedir. Bundan dolayı FTIR analizi ile Zn-N bağının varlığı belirlenememiştir [131].



Şekil 7.29 ZIF-8'in FTIR spektrumu

Şekil 7.30'da görülen ZIF-8'in XRD desenleri, konumları ve yoğunlukları itibariyle tipik ZIF-8 SOD yapısına karşılık gelmektedir. Çinko nitrat ile sentezlenen ZIF-8 kristallerinin XRD pikleri, yapısal kararlılıkları açısından literatür ile uyumlu görülmektedir [129], [136]. Ayrıca, 10° (2θ=7.2)'in altındaki keskin pik, ZIF-8'in kristal yapıda sentezlendiğini göstermektedir.

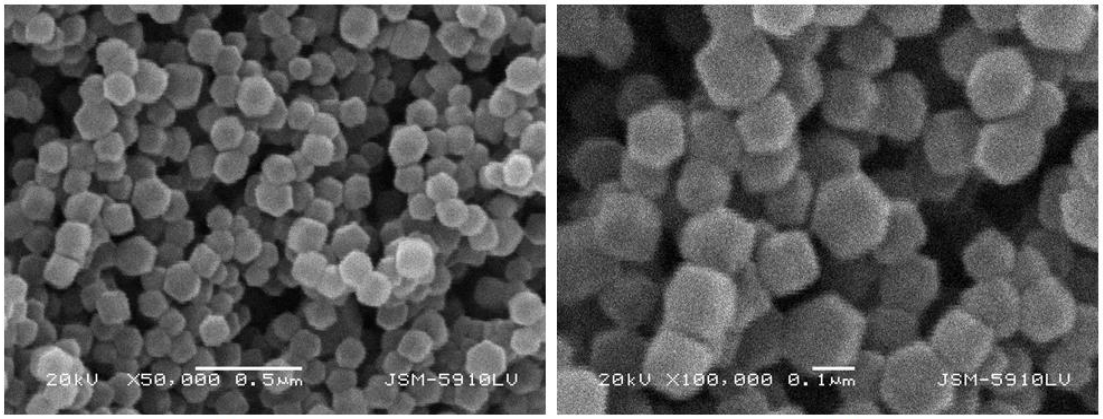


Şekil 7.30 ZIF-8 kristallerinin XRD desenleri

7.1.3.2 ÇM-ZIF-8'in SEM ve FTIR Karakterizasyonu

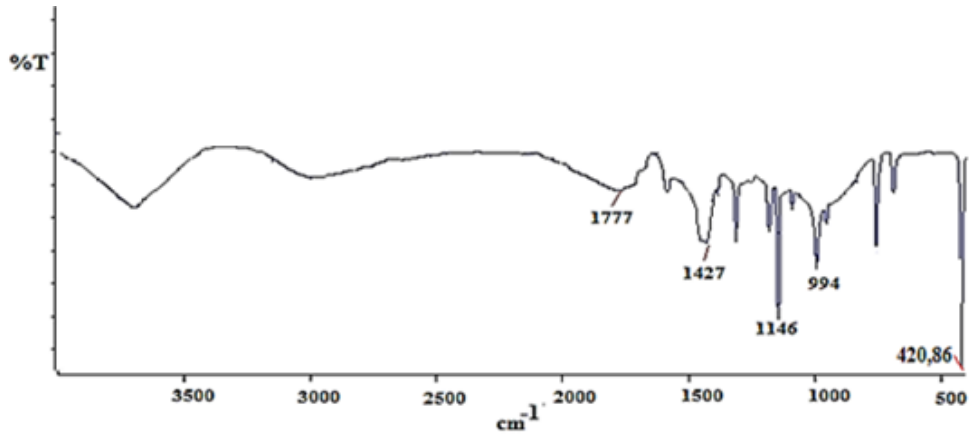
Sentezlenen ÇM-ZIF-8 (çift metalli hibrit) kristallerinin morfolojileri SEM ile görüntüler alınarak incelenmiştir. ÇM-ZIF-8'in SEM mikrografları Şekil 7.31'de gösterildiği gibi sırasıyla x50000 ve x100000 büyütme ile alınmıştır.

Sentezlenen ÇM-ZIF-8 kristalleri polihedral yapıda olup partikül boyutları ise 120-180 nm aralığında dağılım göstermiştir.



Şekil 7.31 ÇM-ZIF-8 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) ÇM-ZIF-8 (x50000), (b) ÇM-ZIF-8(x100000)

Şekil 7.32'de gösterilen ÇM-ZIF-8'in yapısındaki ZIF-8 in belirgin pikleri; 1580 cm^{-1} piki C=N bağlarını, 1145 cm^{-1} ve 990 cm^{-1} pikleri C-N gerilmesini gösterir [10]. Yapıdaki Zn-N bağını 423 cm^{-1}'deki pik ifade etmektedir [131]. ÇM-ZIF-8'in ZIF-8'den farklılığını belirleyen çinko asetattaki COO^- in asimetrik ve simetrik gerilmelerini sırasıyla 1550 cm^{-1} ve 1458 cm^{-1} pikleri gösterir [129].

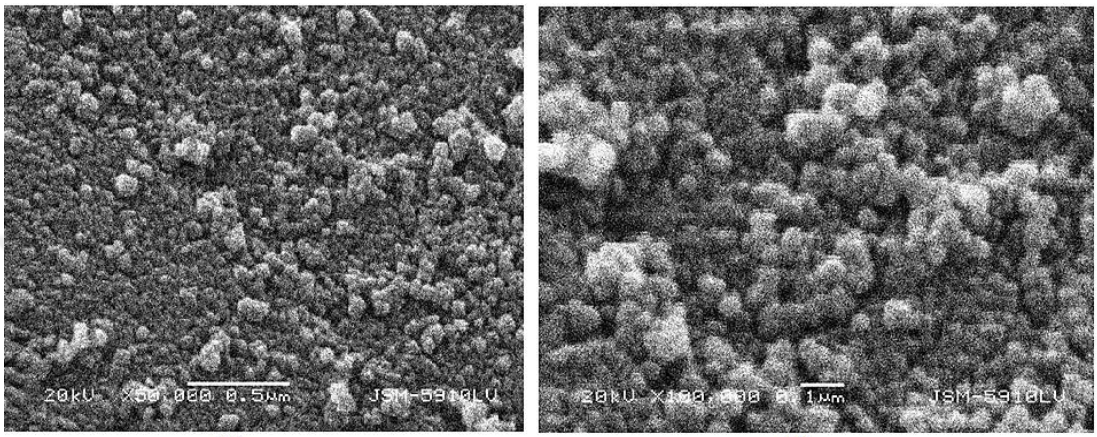


Şekil 7.32 ÇM-ZIF-8'in FTIR spektrumu

7.1.3.3 ÇB-ZIF-8'in SEM ve FTIR Karakterizasyonu

Sentezlenen ÇB-ZIF-8 (çift bağlayıcılı hibrit) kristallerinin morfolojileri SEM ile görüntüler alınarak incelenmiştir. ÇB-ZIF-8'in SEM mikrografları Şekil 7.33'te gösterildiği gibi sırasıyla x50000 ve x100000 büyütme ile alınmıştır.

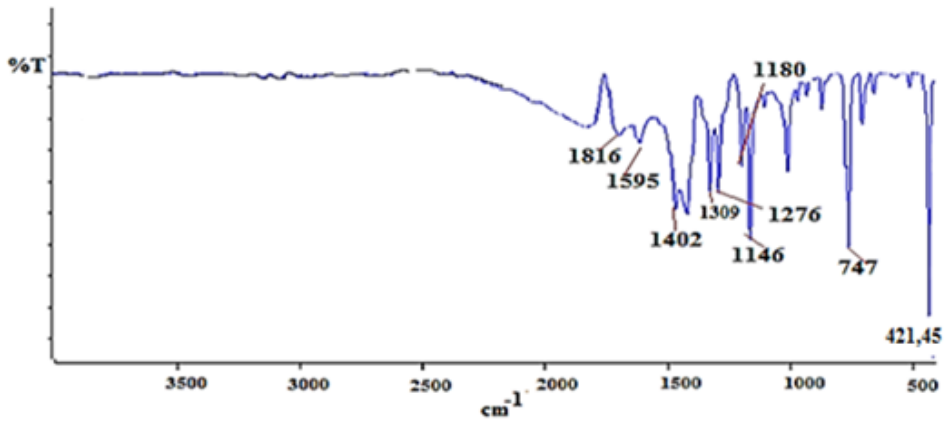
Sentezlenen ÇB-ZIF-8 kristalleri küresel yapıda olup partikül boyutları ise 45 -100 nm aralığında dağılım göstermiştir.



Şekil 7.33 Sentezlenen ÇB-ZIF-8 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) ÇB-ZIF-8 (x50000), (b) ÇB-ZIF-8(x100000)

Şekil 7.34'te gösterilen ÇB-ZIF-8'in FTIR spektrumunda 1580 cm^{-1}'deki pik imidazolün C=N bağlarını, 1145 cm^{-1} ve 990 cm^{-1}'deki pikler ise C-N gerilmelerini gösterir [10]. 1460 cm^{-1} metil grubunun düzlem içi CH gerilmelerini 1399 cm-1 düzlem dışı CH gerilmelerini gösterir [132]. Yapıdaki Zn-N bağını 423 cm^{-1}'deki pik ifade etmektedir [131].

İkinci bağlayıcı olan 2-metilbenzimidazol'ün sahip olduğu benzen halkası karakteristik pikleri 1615 cm^{-1} benzenin C=C gerilmesini, 1460-1150 cm^{-1}aralığındaki çeşitli pikler halkanın düzlem içi C-H gerilmelerini, 741 cm-1'deki pik ise düzlem dışı C-H gerilmelerini gösterir [132].

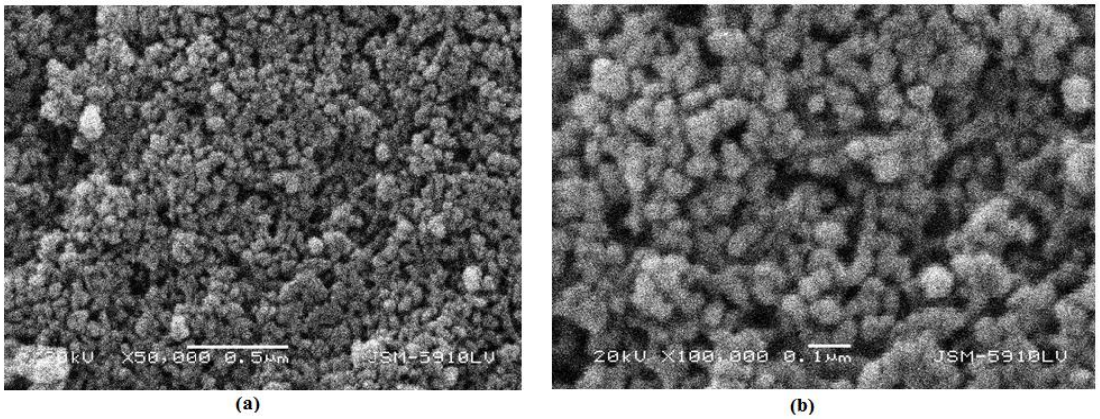


Şekil 7.34 ÇB-ZIF-8'in FTIR spektrumu

7.1.3.4 ZIF-8-Mbim'in SEM ve FTIR Karakterizasyonu

Sentezlenen ZIF-8-Mbim kristallerinin morfolojileri SEM ile görüntüler alınarak incelenmiştir. ZIF-8- Mbim'in SEM mikrografları Şekil 7.35'te gösterildiği gibi sırasıyla x50000 ve x100000 büyütme ile alınmıştır.

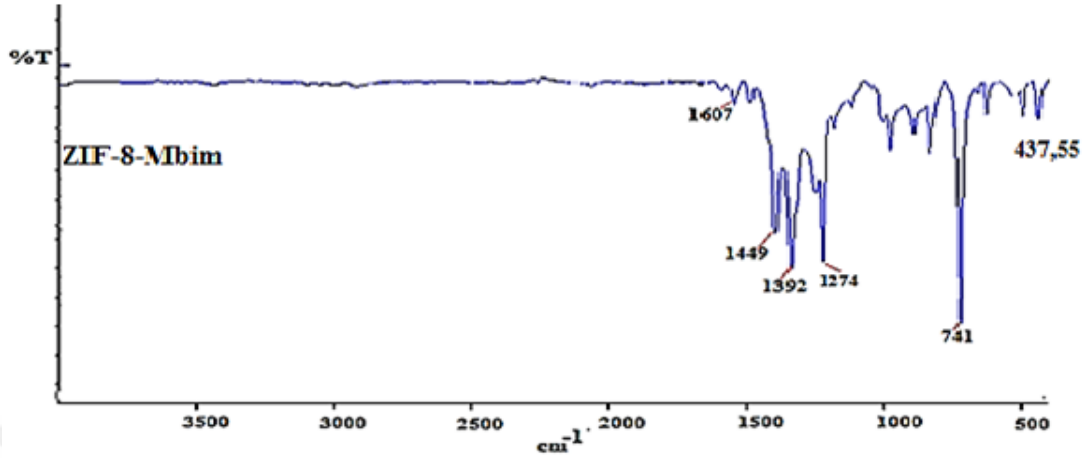
SEM mikrograflarından sentezlenen ZIF-8-Mbim kristallerinin polihedral yapıda elde edildiği ve partikül boyutlarının 30-60 nm aralığında dağılım gösterdiği saptanmıştır.



Şekil 7.35 ZIF-8-Mbim partiküllerinin SEM mikrografları: (a) ZIF-8-Mbim (x50000), (b) ZIF-8-Mbim (x100000)

Şekil 7.36'da gösterilen ZIF-8-Mbim'in FTIR spektrumunda 1580 cm^{-1}'deki pik imidazolün C=N bağlarını, 1145 cm^{-1} ve 990 cm^{-1} 'deki pikler ise C-N gerilmelerini gösterir [10]. 1460 cm^{-1} metil grubunun düzlem içi C-H gerilmelerini 1399 cm^{-1} düzlem dışı C-H gerilmelerini gösterir. Yapıdaki Zn-N bağını 423 cm^{-1}'deki pik ifade etmektedir [131].

Benzen halkası karakteristik pikleri 1615 cm^{-1} benzenin C=C gerilmesini, 1460-1150 cm^{-1}aralığındaki çeşitli pikler halkanın düzlem içi C-H gerilmelerini,741 cm^{-1}'deki pik ise düzlem dışı C-H gerilmelerini gösterir [132].

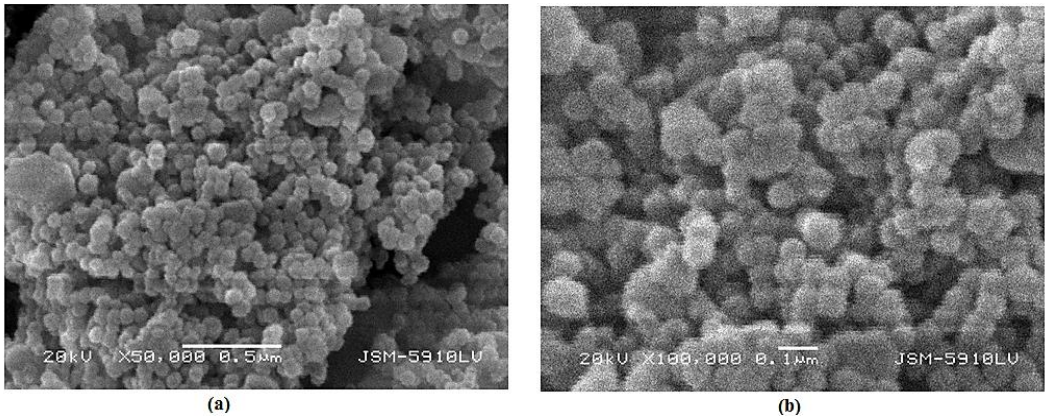


Şekil 7.36 ZIF-8-Mbim'in FTIR spektrumu

7.1.3.5 SiZIF-8'in SEM ve FTIR Karakterizasyonu

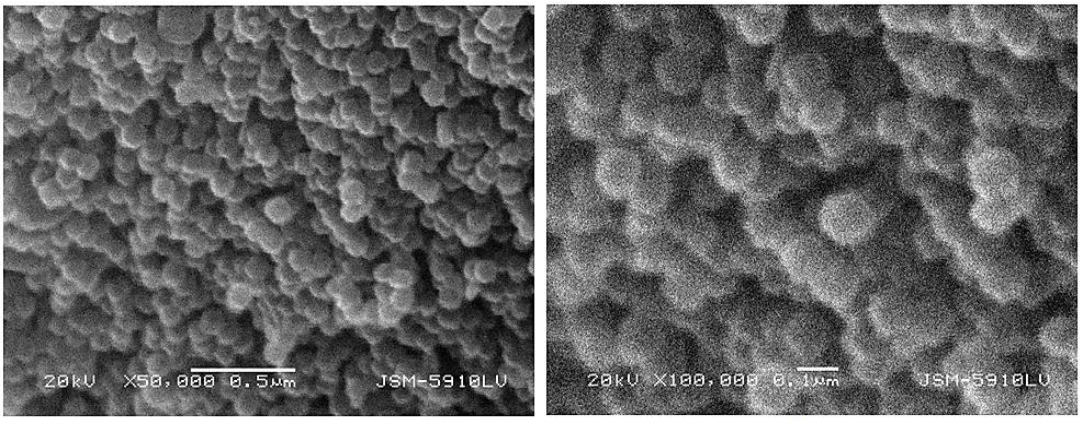
Sentezlenen SiZIF-8 ve SiZIF-8-5D kristallerinin morfolojileri SEM ile görüntüler alınarak incelenmiştir. SiZIF-8'in SEM mikrografları Şekil 7.37'de gösterildiği gibi sırasıyla x50000 ve x100000 büyütme ile alınmıştır. Sentezlenen SiZIF-8'in silika nanopartikülleri üzerine polihedral kristal yapısında kaplandığı anlaşılmıştır ve partikül boyutları 75 nm civarında dağılım göstermiştir.

SiZIF-8-5D'nin SEM mikrografları Şekil 7.38'de gösterildiği gibi sırasıyla x50000 ve x100000 büyütme ile alınmıştır. Sentezlenen SiZIF-8-5D'nin kristal yapısı küreseldir. Partikül boyutları ise 90-125 nm civarında dağılım göstermiştir.



(a) (b)

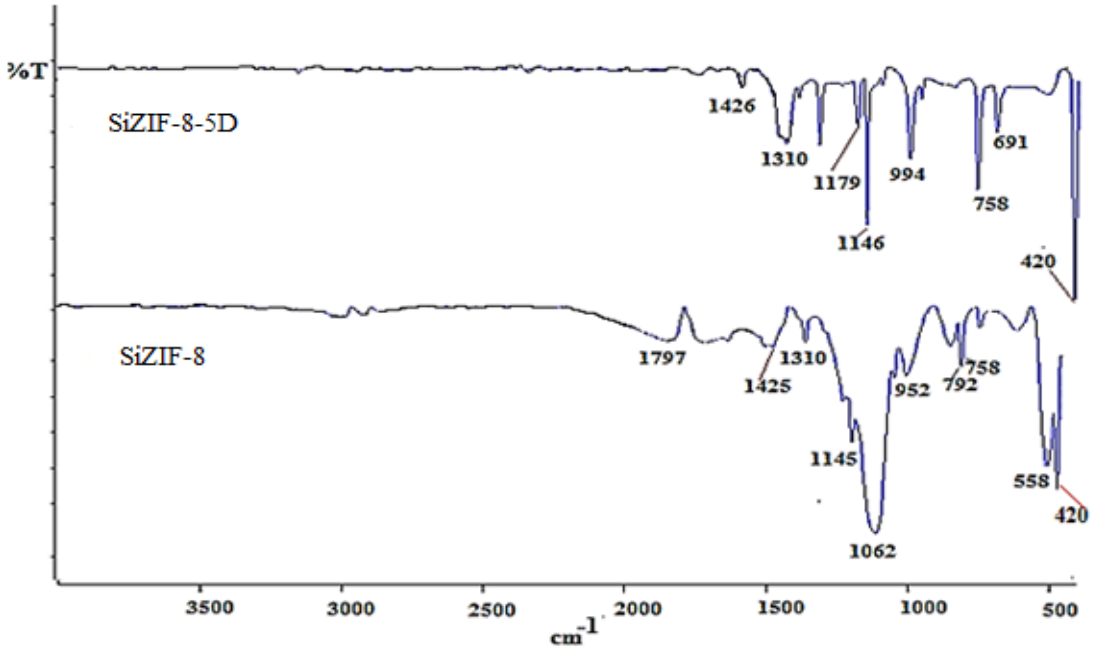
Şekil 7.37 Sentezlenen SiZIF-8 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) SiZIF-8 (x50000), (b) SiZIF-8 (x100000)



Şekil 7.38 Sentezlenen SiZIF-8-5D partiküllerinin SEM mikrografları: (a) SiZIF-8-5D (x50000), (b) SiZIF-8-5D (x100000)

Şekil 7.39'da gösterilen silika kaplı ZIF-8 türlerindeki, ZIF-8'in varlığını 1580 cm^{-1} 'deki C=N bağları, 1145 cm^{-1} ve 990 cm^{-1}'deki C-N gerilmeleri gösterir [10]. Yapıdaki Zn-N bağını 423 cm^{-1}'deki pik ifade etmektedir [131].

Yapıdaki silika için 1200 cm^{-1} ile 1100 cm^{-1} arasındaki pikler silikon-oksijen bağlarının varlığını gösterirken 800 cm^{-1} civarındaki pikler silika yapısındaki Si-O-Si simetrik gerilmelerini gösterir [124].



Şekil 7.39 SiZIF-8 ve SiZIF-8-5D'nin FTIR spektrumu

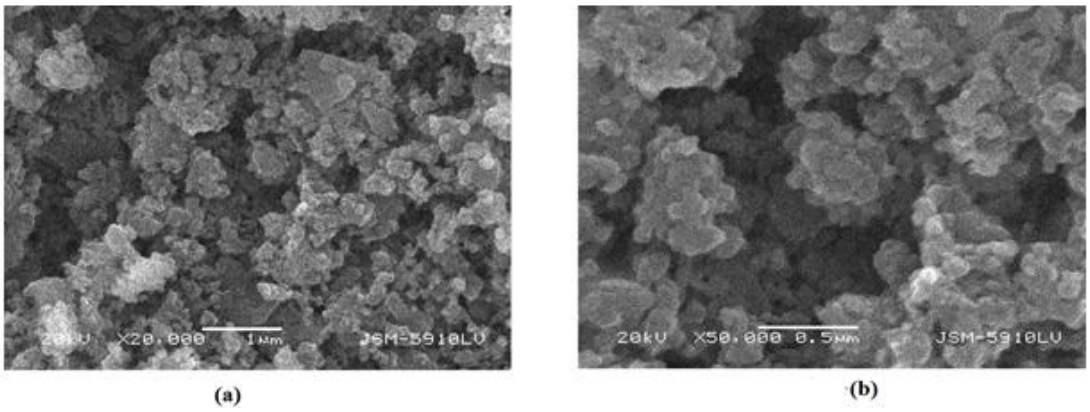
7.1.4 Çeşitli MOF-199 Yapılarının Karakterizasyonu

Bu bölümde sentezlenen MOF-199, NiMOF-199, CoMOF-199, SiMOF-199, ÇB1-MOF-199, ÇB2-MOF199 nanopartiküllerinin SEM ve FTIR karakterizasyon sonuçları ve MOF-199 XRD analizi incelenmiştir.

7.1.4.1 MOF-199'un SEM, FTIR ve XRD Karakterizasyonu

Sentezlenen MOF-199 kristallerinin morfolojileri SEM ile görüntüler alınarak incelenmiştir. MOF-199'un SEM mikrografları Şekil 7.40'da gösterildiği gibi sırasıyla x 20000 ve x50000 büyütme ile alınmıştır.

Yapılan literatür çalışmalarında MOF-199 nanokristallerinin oktahedral yapıda elde edildiği rapor edilmiştir [42]. Bu tez çalışmasında sentezlenen MOF-199 partiküllerin kübik ve küresel olmak üzere iki farklı geometride olduğu gözlenmiştir ve kısmen aglomerasyonların olduğu belirlenmiştir. MOF-199 partiküllerinin boyutlarının 40-60 nm aralığında dağılım gösterdiği anlaşılmıştır.

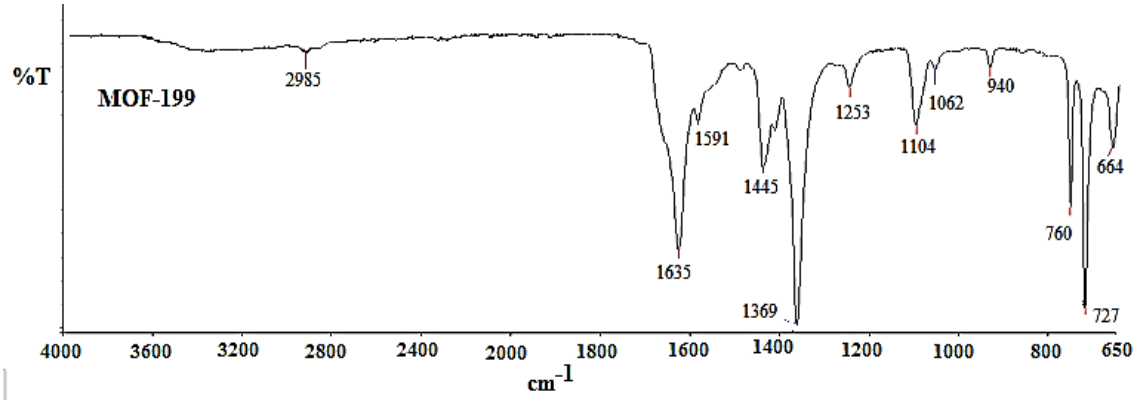


Şekil 7.40 MOF-199 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) MOF-199 (x20000), (b) MOF-199 (x50000)

Şekil 7.41'de gösterilen MOF-199'un FTIR spektrumunda 1300 cm^{-1} in altında kalan alan MOF-199'nun bağlayıcısı olan 1,3,5-trikarboksilik asit'in (BTC) titreşimlerine atanabilecek çeşitli bant aralıklarından oluşmaktadır. 1300-1700 cm^{-1} arasında kalan alan ise karboksilat gruplarını ve bakır alanlarına yerleşmiş BTC bağlayıcısını ifade eder.

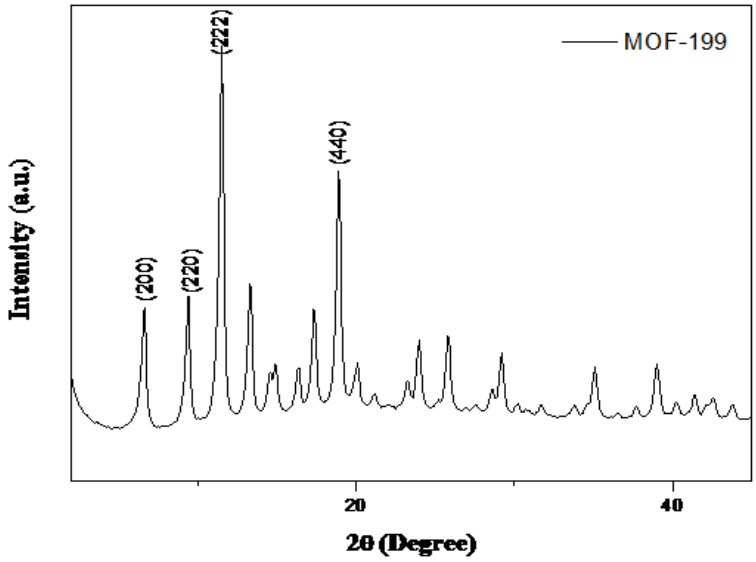
1645-1590 cm^{-1} ve 1450-1370 cm^{-1} bant aralıkları sırasıyla BTC'deki karboksilat gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme aralıklarını işaret etmektedir [128].

760 cm^{-1} civarındaki dalgalanmaların bakır gruplarına işaret ettiği saptanmış, 1100-1110 cm^{-1}aralığındaki piklere ise C-O-Cu gerilmelerinin sebep olduğu belirtilmiştir [133].



Şekil 7.41 MOF-199'un FTIR spektrumu

Bakır asetat ile sentezlenen MOF-199'un XRD difraktogramında oluşan pikler sentezlenen MOF-199 yapısında Cu, Cu_2O gibi herhangi bir yüzey safsızlığı olmadığını göstermiştir. Elde edilen XRD pikleri MOF-199'un karakteristik yapısına aittir ve sentezlenen kristallerin XRD analizleri literatürde yer alan çalışmalar ile uyum göstermektedir [134]. MOF-199'un karakteristik pikleri (2θ = 6.9°, 9.5°, 11.6°, 13.4°, 17.5°, 19.0°) Şekil 7.42'deki XRD difraktogramında gösterilmiştir.

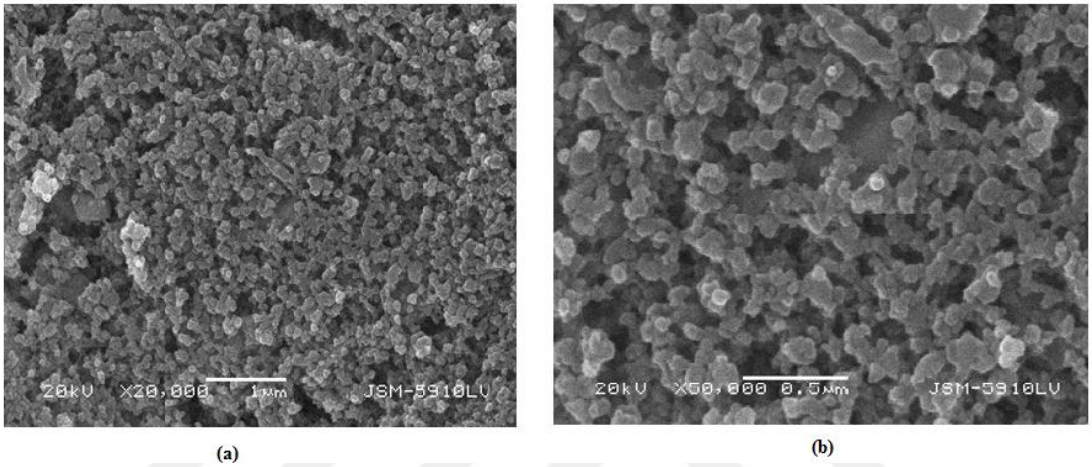


Şekil 7.42 Sentezlenen MOF-199 kristalinin XRD difraktogramı

7.1.4.2 SiMOF-199'un SEM ve FTIR Karakterizasyonu

Sentezlenen SiMOF-199 kristallerinin morfolojileri SEM ile görüntüler alınarak incelenmiştir. SiMOF-199'un SEM mikrografları Şekil 7.43'te gösterildiği gibi sırasıyla x20000 ve x50000 büyütme ile alınmıştır.

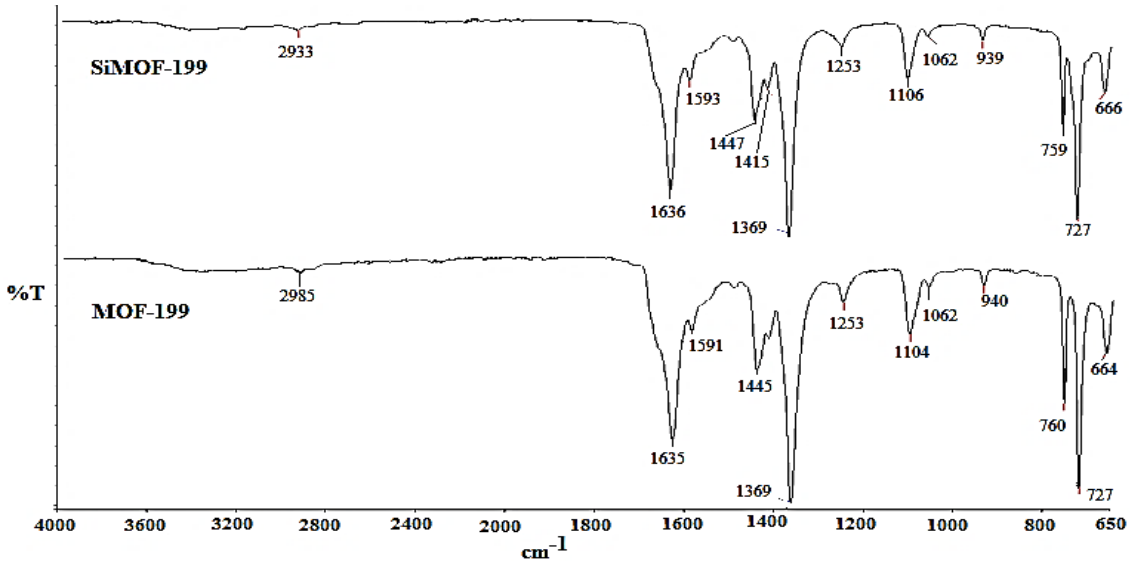
Partiküllerin kübik ve silikadan kaynaklı küresel olmak üzere iki farklı geometride olduğu gözlenmiştir ve kısmen aglomerasyonların olduğu belirlenmiştir. SiMOF-199 partiküllerinin boyutlarının 60-150 nm aralığında dağılım gösterdiği anlaşılmıştır.



Şekil 7.43 Sentezlenen SiMOF-199 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) SiMOF-199 (x20000), (b) SiMOF-199 (x50000)

1200 cm^{-1} ile 1100 cm^{-1} arasındaki pikler silikon-oksijen bağlarının varlığını gösterir. 800 cm^{-1} civarındaki pikler silika yapısındaki Si-O-Si simetrik gerilmelerini gösterir. 3000 cm^{-1} ile 3500 cm^{-1} arasında görülen geniş bant, hidrojen bağlanmış su moleküllerinin OH gerilme bantları ile örtüşür ve moleküler suya bağlanmış hidrojen ile yüzey silanollerinin Si-O-H gerilmelerini gösterir.

Şekil 7.44'te gösterilen SiMOF-199'un FTIR spektrumunda 1650 cm^{-1}'lerdeki absorbe su moleküllerini gösterirken, 1380 cm^{-1}' deki zayıf pikler hidrolize uğramamış etoksi CH'ları gösterir. 1500 cm^{-1} ve 3000 cm^{-1} deki güçlü pikler yapının MOF-199 içerdiğini ifade eder [124].

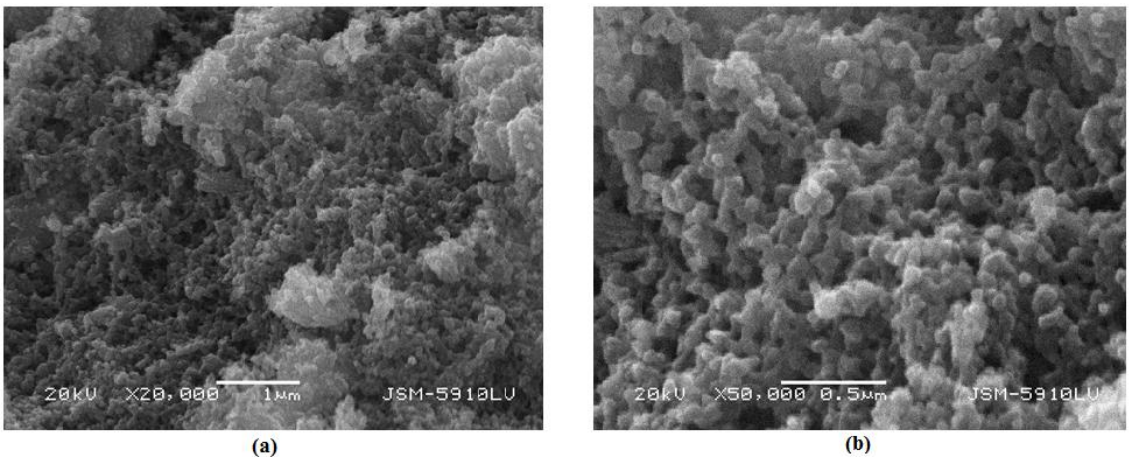


Şekil 7.44 SiMOF-199'un FTIR spektrumu

7.1.4.3 ÇB1-MOF-199'un SEM ve FTIR Karakterizasyonu

Sentezlenen ÇB1-MOF-199 (BDC+BTC) kristallerinin morfolojileri SEM ile görüntüler alınarak incelenmiştir. ÇB1-MOF-199'un SEM mikrografları Şekil 7.45'te gösterildiği gibi sırasıyla x20000 ve x50000 büyütme ile alınmıştır.

Partiküllerin küresel geometride olduğu gözlenmiştir ve kısmen aglomerasyonların olduğu belirlenmiştir. ÇB1-MOF-199 partiküllerinin boyutlarının 60-130 nm aralığında dağılım gösterdiği anlaşılmıştır.



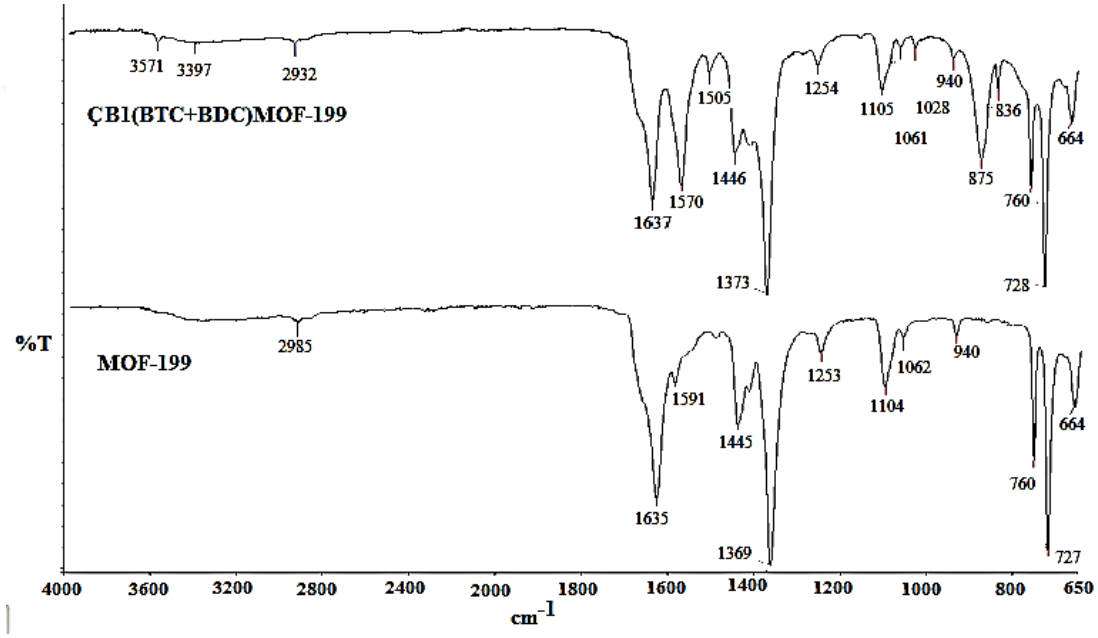
(a) (b)

Şekil 7.45 Sentezlenen ÇB1-MOF-199 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) ÇB1-MOF-199 (x20000), (b) ÇB1-MOF-199 (x50000)

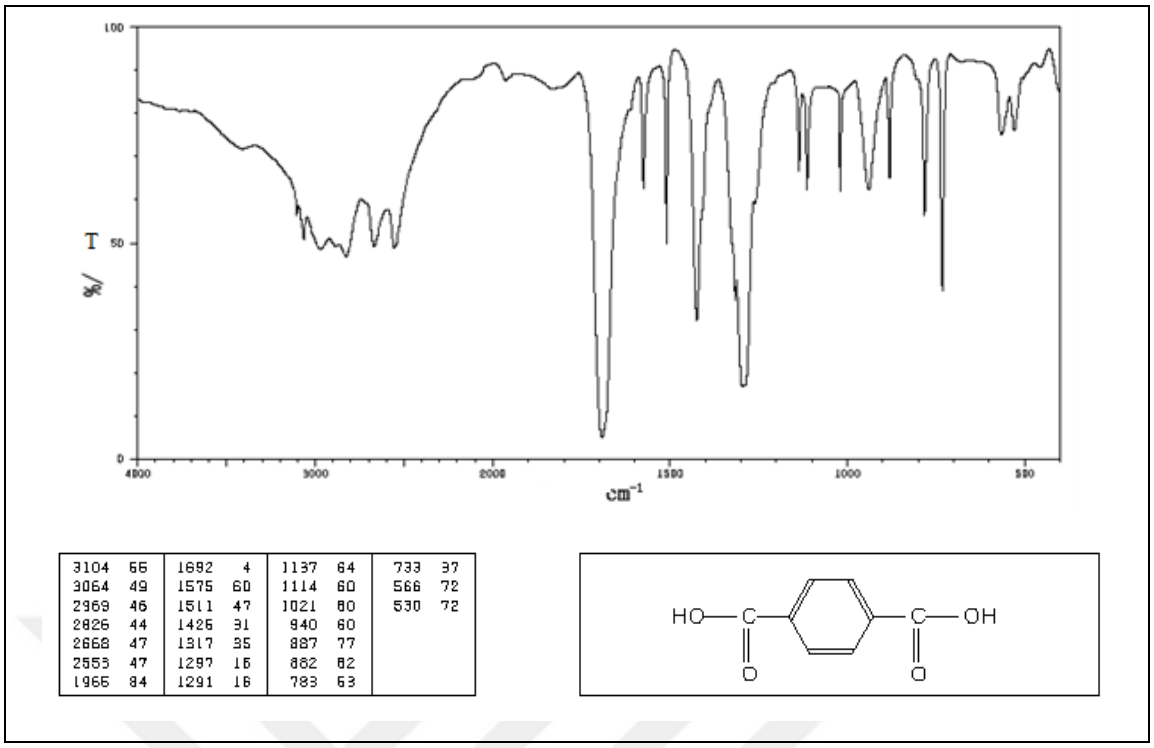
Şekil 7.46'da gösterilen ÇB1-MOF-199'un (BDC+BTC) yapısındaki 1,4-benzendikarboksilik asit (BDC) karboksilat gruplarının asimetrik gerilmelerini 1500

cm^{-1} ve 1560 cm^{-1} pikleri, simetrik gerilmelerini 1380 cm^{-1} deki pik gösterir [68]. 1600 cm^{-1} ile 1700 cm^{-1} arasındaki pikler C=O çift bağının varlığını gösterir. 700-1300 cm^{-1} aralığındaki pikler BDC'nin düzlem dışı titreşimini göstermektedir [137]. BDC'nin FTIR spectrumu Şekil 7.47'de verilmiştir [135]. 3000 cm^{-1} ile 3500 cm^{-1} civarındaki pikler O-H bağının varlığını gösterir [136].

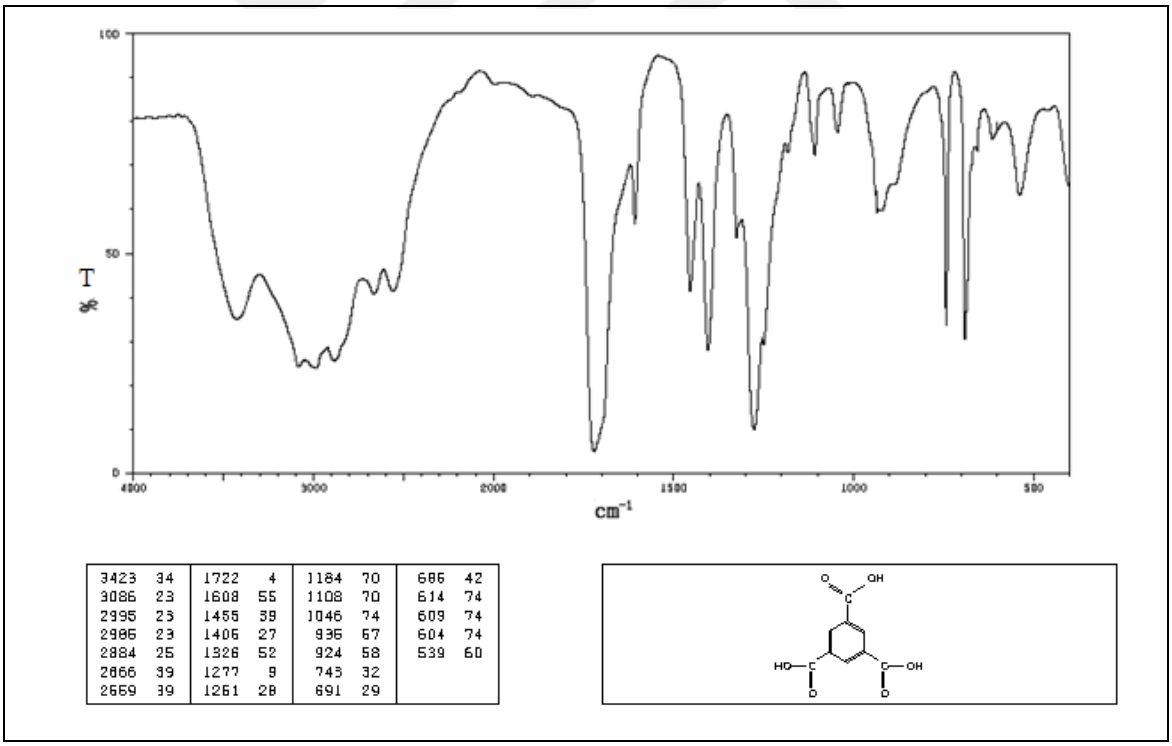
Yapıdaki BTC'nin karboksilat grubunun simetrik gerilmelerini, 1591 cm^{-1}'deki pik verir. 1300-600 cm^{-1} aralığındaki pikler BTC bağlayıcısının titreşim pikleridir [1]. BTC'nin FTIR spectrumu Şekil 7.48'de verilmiştir [138]. Benzen gruplarındaki yerine geçen Cu, 760 cm^{-1} civarında pik verir.



Şekil 7.46 ÇB1-MOF-199'un FTIR spektrumu



Şekil 7.47 BDC'nin FTIR spektrumu [135]

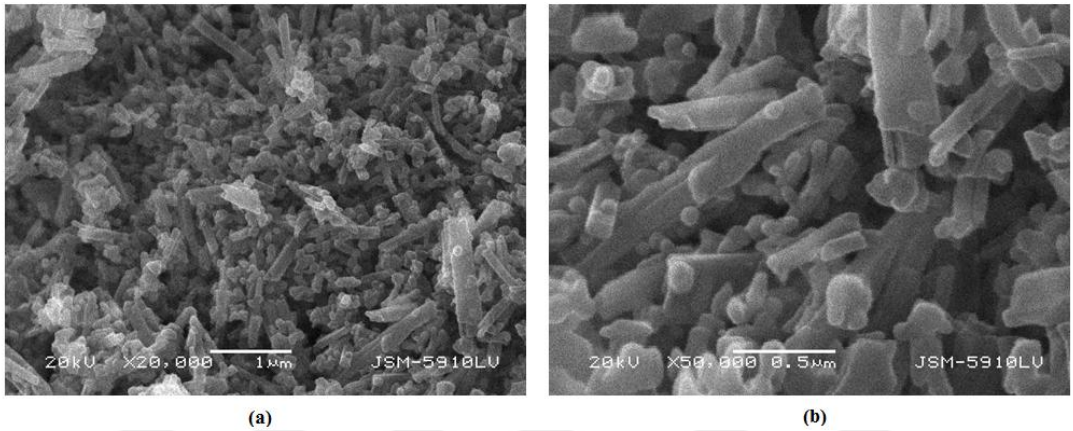


Şekil 7.48 BTC'nin FTIR spektrumu [138]

7.1.4.4 ÇB2-MOF-199'un SEM ve FTIR Karakterizasyonu

Sentezlenen ÇB2-MOF-199 (BTTC+BTC) kristallerinin morfolojileri SEM ile görüntüler alınarak incelenmiştir. ÇB2-MOF-199'un SEM mikrografları Şekil 7.49'da gösterildiği gibi sırasıyla x20000 ve x50000 büyütme ile alınmıştır.

Partiküllerin dört fonksiyonlu BTTC organik bağlayıcının eklenmesiyle polihedral geometri ile çubuk formunda birlikte oluştuğu gözlenmiştir ve kısmen aglomerasyonların olduğu belirlenmiştir. ÇB2-MOF-199 partiküllerinin boyutlarının 80-650 nm aralığında dağılım gösterdiği anlaşılmıştır.

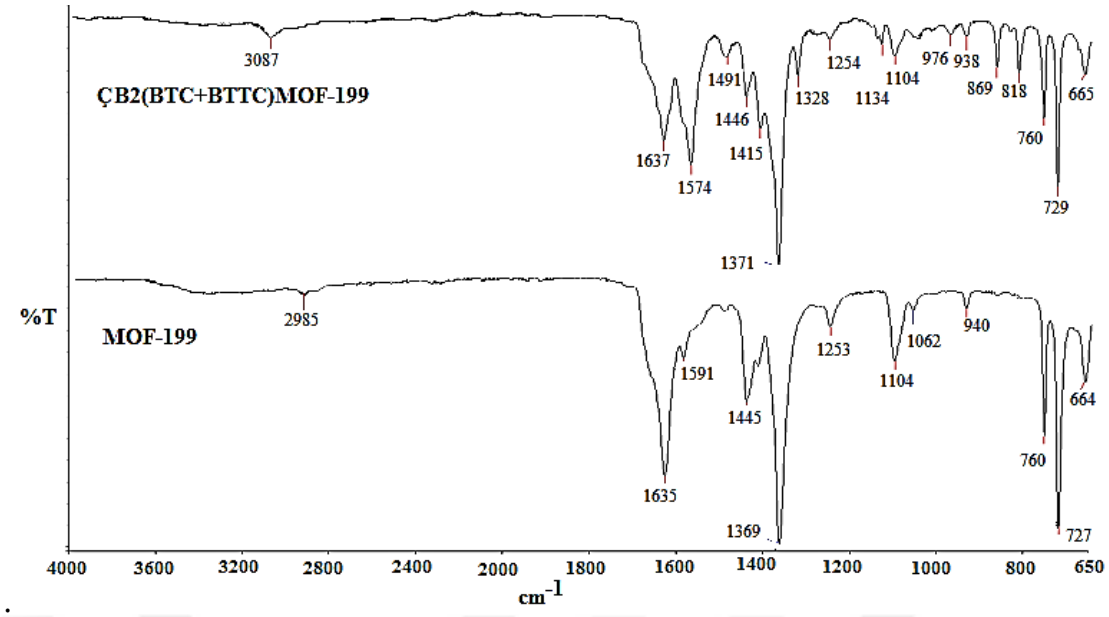


Şekil 7.49 ÇB2-MOF-199 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) ÇB2-MOF-199 (x20000), (b) ÇB2-MOF-199 (x50000)

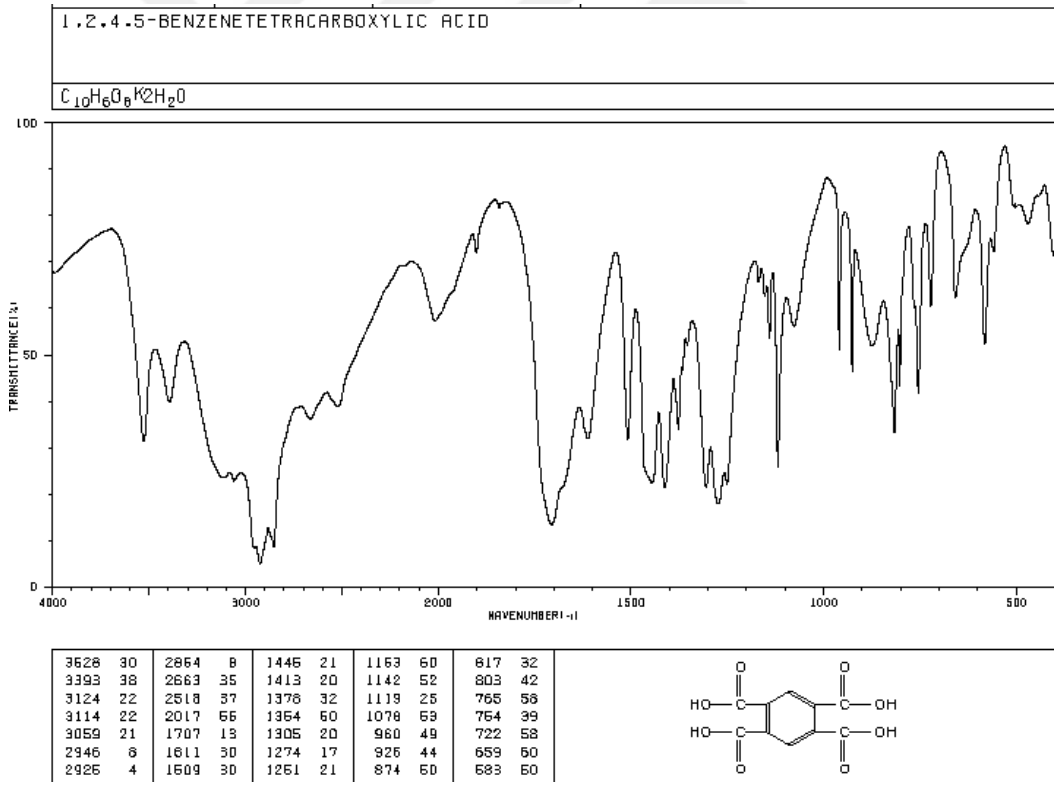
Yapıdaki ikinci bağlayıcı olan 1,2,4,5-benzentetrakarboksilik asit'in (BTTC) 1600 cm^{-1} asimetrik, 1400 cm^{-1} simetrik karboksilik bağlarını gösterir. 1450 cm^{-1},'de görülen pik BTTC'nin C=C bağlarını gösterir [139]. BTTC'nin FTIR spekturumu Şekil 51'de verilmiştir.

Şekil 7.50'de gösterilen ÇB2-MOF-199 FTIR spektrumunda 1645-1590 cm^{-1} ve 1450-1370 cm^{-1} bant aralıkları sırasıyla BTC'deki karboksilat gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme aralıklarını işaret etmektedir [128].

760 cm^{-1} civarındaki dalgalanmaların bakır gruplarına işaret ettiği saptanmış, 1100-1110 cm^{-1}aralığındaki piklere ise C-O-Cu gerilmelerinin sebep olduğu belirtilmiştir [133].



Şekil 7.50 ÇB2-MOF-199'un FTIR spektrumu



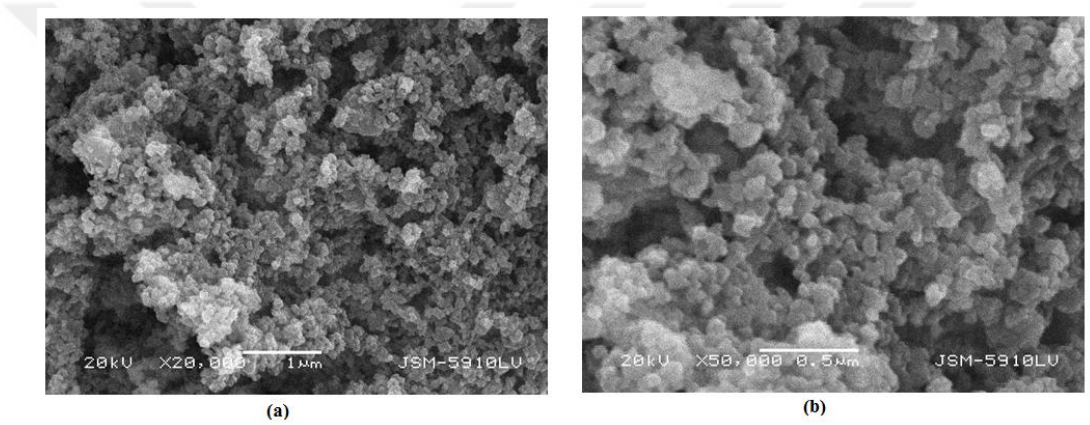
Şekil 7.51 BTTC'nin FTIR spektrumu [140]

7.1.4.5 NiMOF-199'un SEM ve FTIR Karakterizasyonu

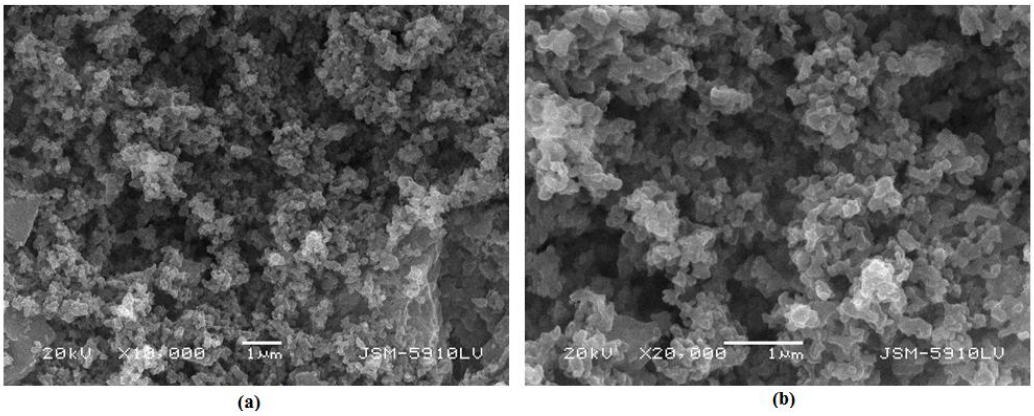
Sentezlenen Ni10MOF-199 ve Ni50MOF-199 kristallerinin morfolojileri SEM ile görüntüler alınarak incelenmiştir.

Ni10MOF-199'un SEM mikrografları Şekil 7.52'de gösterildiği gibi sırasıyla x20000 ve x50000 büyütme ile alınmıştır. Ni10MOF-199 kristalleri çokgensel yapılar göstermiştir ve partikül boyutu 75-150 nm aralıkta dağılım gösterdiği saptanmıştır.

Ni50MOF-199'in SEM mikrografları Şekil 53'tegösterildiği gibi sırasıyla x10000 ve x20000 büyütme ile alınmıştır. Ni50MOF-199 kristalleri polihedral yapıları aglomerasyon oluşumuyla birlikte göstermiştir ve partikül boyutu 150-300 nm aralıkta dağılım gösterdiği saptanmıştır.



Şekil 7.52 Ni10MOF-199 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) Ni10MOF-199 (x20000), (b) Ni10MOF-199 (x50000)



Şekil 7.53 Ni50MOF-199 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) Ni50MOF-199 (x10000), (b) Ni50MOF-199 (x20000)

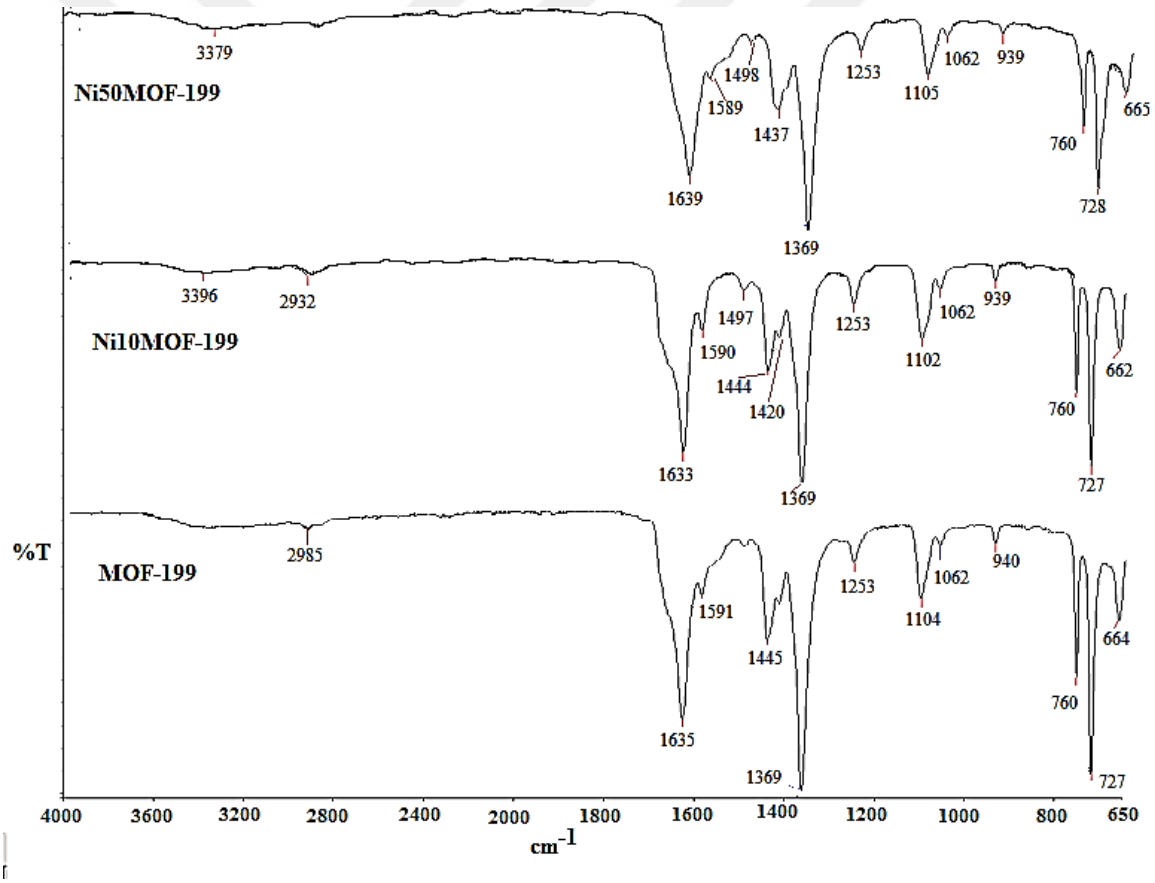
Şekil 7.54'te gösterilen MOF-199'un FTIR spektrumunda 1300 cm^{-1} in altında kalan alan MOF-199'nun bağlayıcısı olan 1,3,5-trikarboksilik asitin (BTC)'nin titreşimlerine

atanabilecek çeşitli bant aralıklarından oluşmaktadır. 1300-1700 cm^{-1} arasında kalan alan ise karboksilat gruplarını ve bakır alanlarına yerleşmiş BTC bağlayıcısını ifade eder.

1645-1590 cm^{-1} ve 1450-1370 cm^{-1} bant aralıkları sırasıyla BTC'deki karboksilat gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme aralıklarını işaret etmektedir [128].

760 cm^{-1} civarındaki dalgalanmaların bakır gruplarına işaret ettiği saptanmış, 1100-1110 cm^{-1}aralığındaki piklere ise C-O-Cu gerilmelerinin sebep olduğu belirtilmiştir [133].

FTIR spektrumunda nikel metalinin spektrum değerleri 500 cm^{-1}'in altında pikler vermektedir. 455 cm^{-1} değeri Ni-O bağını ifade etmektedir. Bundan dolayı FTIR analizi ile nikel metalinin yapıdaki varlığı belirlenememiştir [126].



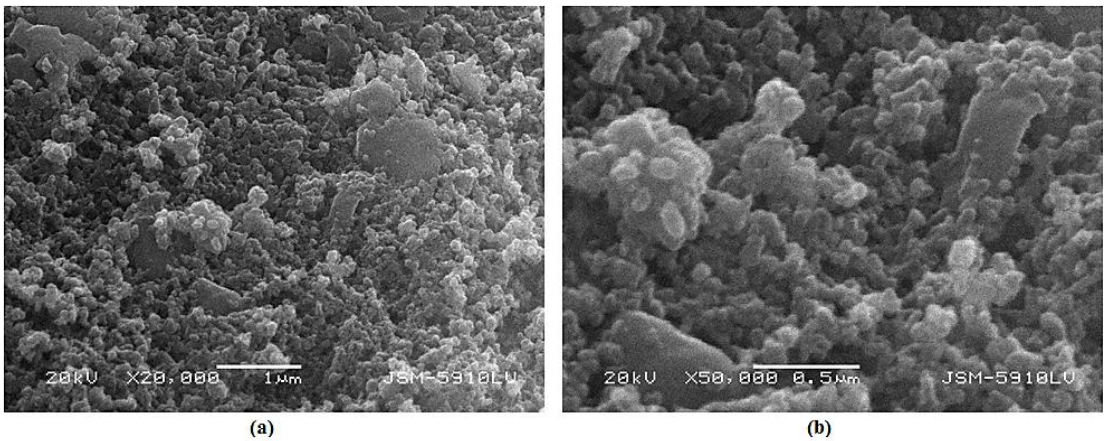
Şekil 7.54 Ni10MOF-199 ve Ni50MOF-199'un FTIR spektrumu

7.1.4.6 CoMOF-199'un SEM ve FTIR Karakterizasyonu

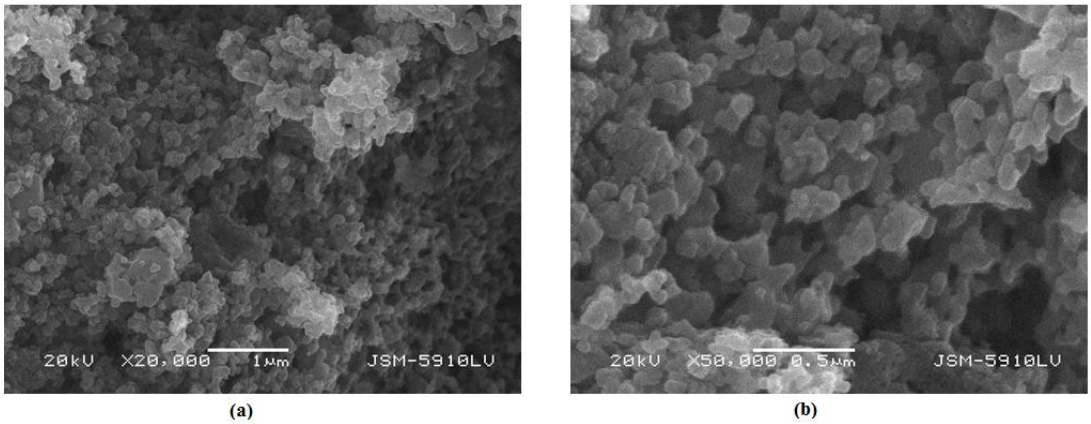
Sentezlenen Co10MOF-199 ve Co50MOF-199 kristallerinin morfolojileri SEM ile görüntüler alınarak incelenmiştir.

Co10MOF-199'in SEM mikrografları Şekil 7.55'te gösterildiği gibi sırasıyla x20000 ve x50000 büyütme ile alınmıştır. Co10MOF-199 kristalleri çokgensel yapılar göstermiştir ve partikül boyutu 130-210 nm aralıkta dağılım gösterdiği saptanmıştır.

Co50MOF-199'in SEM mikrografları Şekil 7.56'da gösterildiği gibi sırasıyla x20000 ve x50000 büyütme ile alınmıştır. Co50MOF-199 kristalleri polihedral yapılar göstermiştir ve partikül boyutu 120-180 nm aralıkta dağılım gösterdiği saptanmıştır ve kısmi aglomerasyonlar mevcuttur.



Şekil 7.55 Co10MOF-199 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) Co10MOF-199 (x20000), (b) Co10MOF-199 (x50000)

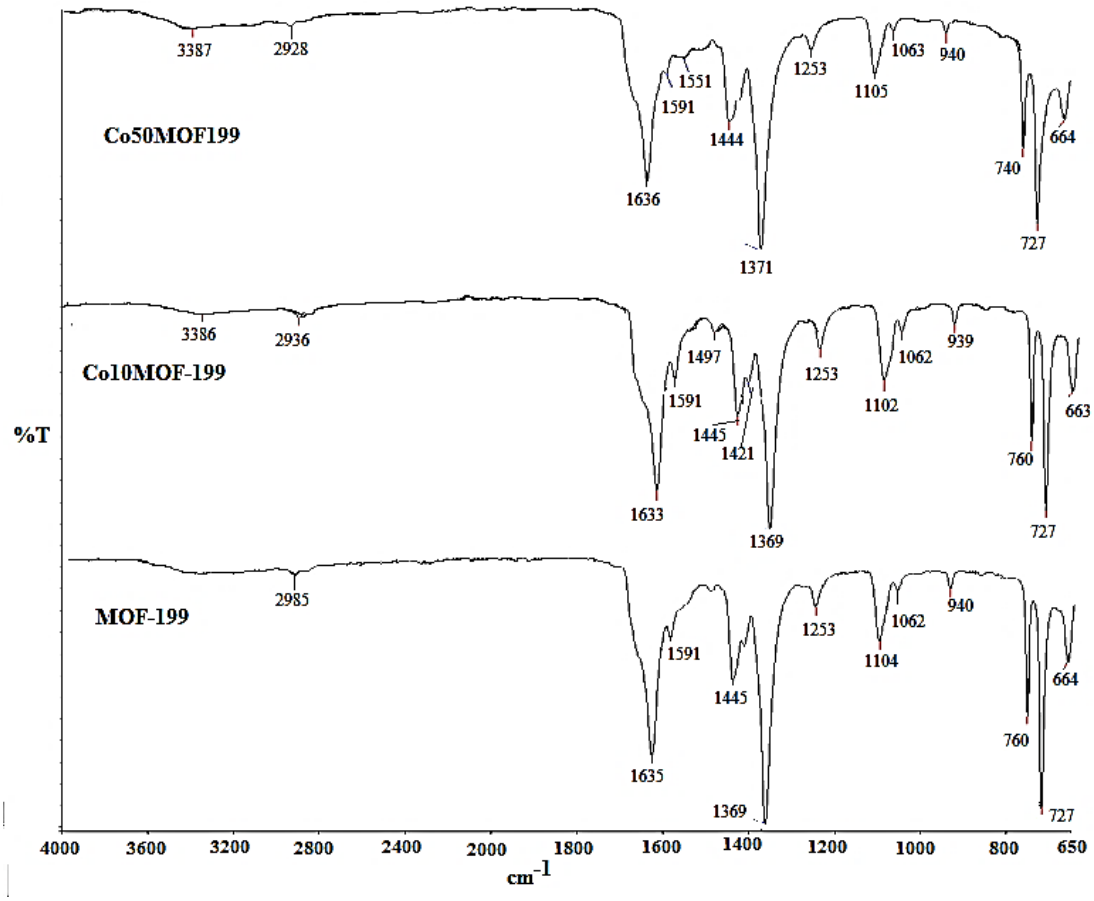


Şekil 7.56 Co50MOF-199 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) Co50MOF199 (x20000), (b) Co50MOF-199 (x50000)

Şekil 7.57'de gösterilen MOF-199'un FTIR spektrumunda 1300 cm^{-1} in altında kalan alan MOF-199'un bağlayıcısı olan 1,3,5-trikarboksilik asitin (BTC)' nin titreşimlerine atanabilecek çeşitli bant aralıklarından oluşmaktadır. 1300-1700 cm^{-1} arasında kalan alan ise karboksilat gruplarını ve bakır alanlarına yerleşmiş BTC bağlayıcısını ifade eder.

1645-1590 cm^{-1} ve 1450-1370 cm^{-1} bant aralıkları sırasıyla BTC'deki karboksilat gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme aralıklarını işaret etmektedir [128].

760 cm^{-1} civarındaki dalgalanmaların bakır gruplarına işaret ettiği saptanmış, 1100-1110 cm^{-1}aralığındaki piklere ise C-O-Cu gerilmelerinin sebep olduğu belirtilmiştir [133]. FTIR spektrumunda kobalt metalinin FTIR spektrum değerleri 500 cm^{-1}'in altında pikler vermektedir. . 421 cm^{-1} değeri Co-O bağını ifade eder. Bundan dolayı FTIR analizi ile kobalt metalinin yapıdaki varlığı belirlenememiştir [127].



Şekil 7.57 Co10MOF-199 ve Co50MOF-199'un FTIR spektrumu

7.1.5 Sentezlenen Nanodolgu Malzemelerinin BET Karakterizasyonu

Brunauer, Emmet ve Teller (BET) methoduyla, azot (N_2) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak (77 K'deki sıvı azot ortamında) yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümü yapılmaktadır.

Sentezlenen bazı nanodolgu malzemelerinin BET analizi sonuçları Çizelge 7.1'de gösterilmiştir. Sonuçlara göre en büyük yüzey alanına (1672.630 m^2/g) sahip nanodolgu malzemesi MOF-5'tir. MOF-5'e %10 nikel katkısı yapıldığında yüzey alanının 642.881

m^2/g'a düştüğü; nikel katkısı %50'ye çıkarıldığında ise yüzey alanının biraz daha düşerek 242.320 m^2/g olduğu görülmektedir. Sonuç olarak MOF-5'e yapılan nikel katkısının yüzey alanı ve gözenek hacmini düşürdüğü tespit edilmiştir.

Hibrit yapıda olan çift bağlayıcılı ÇB-ZIF-8'in yüzey alanı (512.224 m^2/g) ve gözenek hacmi de (0.308 cm^3/g), saf ZIF-8'e (1412.788 m^2/g; 1.183 cm^3/g) göre daha düşüktür. ZIF-8 sentezinde çift bağlayıcı (2-metilbenzimidazol) kullanımının da yüzey alanı ve gözenek hacmini düşürdüğü tespit edilmiştir.

Gözenek hacmi en büyük (1.313 cm^3/g) olan nanodolgu malzemesi ise MOF-199 olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 7.1 Sentezlenen nanodolgu malzemelerinin BET analizi sonuçları

Membran	**Yüzey Alanı (m^2/g)**	**Gözenek Hacmi (cm^3/g)**
MOF-5	1672.630	1.068
MOF-199	1031.104	1.313
Ni50-MOF-5	242.320	0.602
Ni10-MOF-5	642.881	0.445
ZIF-8	1412.788	1.183
ÇB-ZIF-8	512.224	0.308

7.2 Polimer/MOF Membran Karakterizasyonları

Bu bölümde poliimid, polibenzimidazol ve polieterimid polimerleriyle hazırlanan nanokompozit membranların SEM ve FTIR analizleri ile mekanik test sonuçları incelenmiştir.

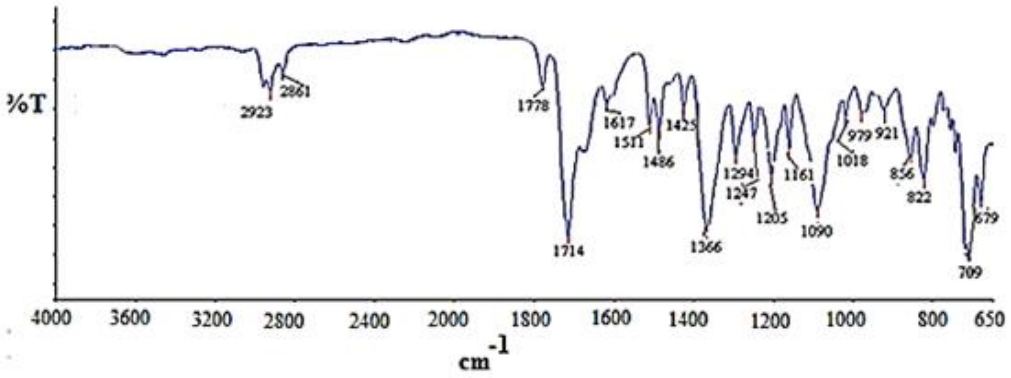
7.2.1 Poliimid/MOF-199 Membran FTIR Karakterizasyonları

Poliimid ile sentezlenen MOF-199 ve türevi nanodolgu malzemeleri kullanılarak hazırlanan nanokompozit membranların FTIR analizleri incelenmiştir.

7.2.1.1 Saf Poliimid Membran FTIR Karakterizasyonu

Hazırlanan saf Poliimid membranının FTIR pikleri Şekil 7.58'de gösterildiği gibidir. 2956 cm^{-1} deki pik metil grubunun C-H bağını ifade eder. 1778 cm^{-1} ve 1715 cm^{-1} pikleri imidin C=O gruplarının simetrik ve asimetrik bağları ile ilişkilendirilebilir. 1510 cm^{-1} ve 1488 cm^{-1}'de pikleri para konumundaki fenil grubunun aromatik gerilmelerini gösterir.

1363 cm^{-1} ve 1089 cm^{-1} absorpsiyon bantları imid 5 üyeli halkanın CNC bağını ifade eder [10].

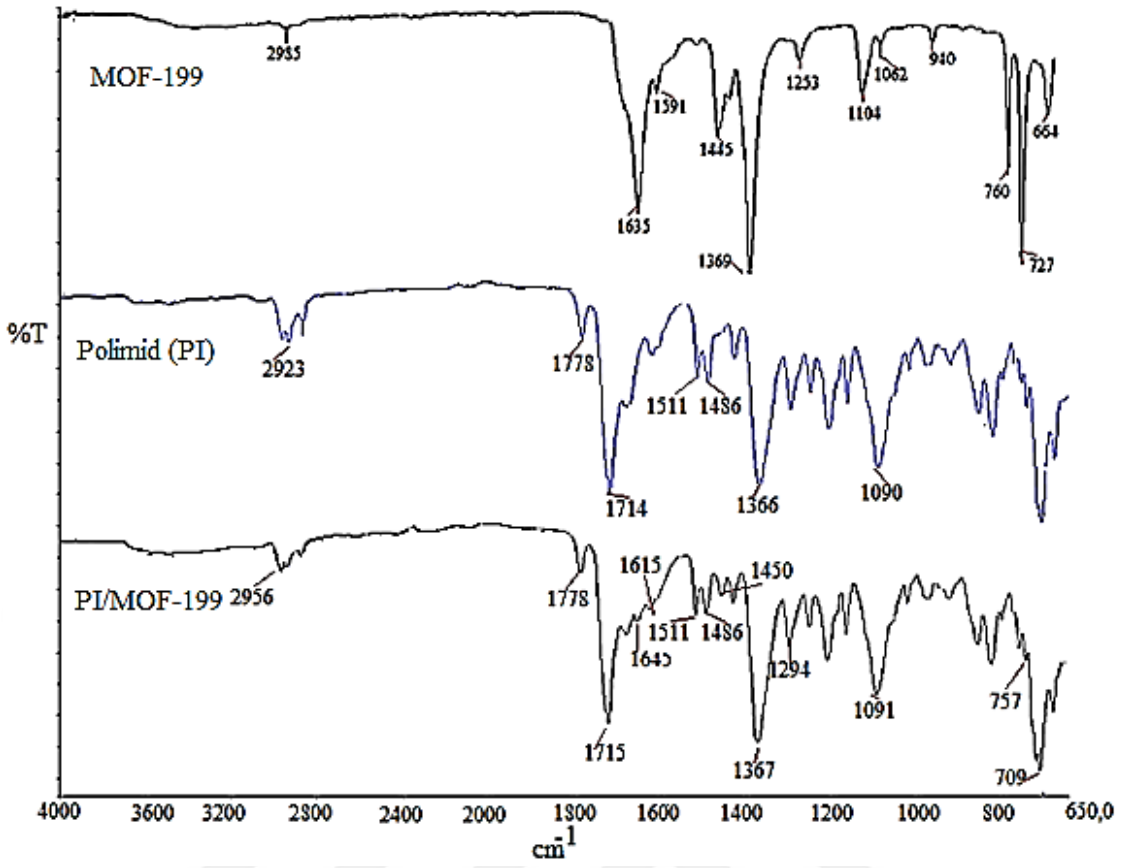


Şekil 7.58 Poliimid'in FTIR spektrumu

7.2.1.2 PI/MOF-199 Membranın FTIR Karakterizasyonu

Şekil 7.59'da gösterilen FTIR analizinin MOF-199 ile ilgili spektrumları şöyledir; 1300-1700 cm^{-1} arasında kalan alan karboksilat gruplarını ve bakır alanlarına yerleşmiş BTC organik bağlayıcısını belirtmektedir. 1645-1590 cm^{-1} ve 1450-1370 cm^{-1} bant aralıkları sırasıyla karboksilat gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme aralıklarını işaret etmektedir [128]. 760 cm^{-1} civarındaki dalgalanmaların bakır gruplarına işaret ettiği saptanmış, 1100-1110 cm^{-1}aralığındaki piklere ise C-O-Cu gerilmelerinin sebep olduğu belirtilmiştir [133].

Poliimid ile ilgili spektrumlar ise şöyledir; 2956 cm^{-1} deki pik metil grubunun C-H bağını ifade eder. 1778 cm^{-1} ve 1715 cm^{-1} pikleri imidin C=O gruplarının simetrik ve asimetrik bağları ile ilişkilendirilebilir. 1510 cm^{-1} ve 1488 cm^{-1}'de pikleri para konumundaki fenil grubunun aromatik gerilmelerini gösterir.1363 cm^{-1} ve 1089 cm^{-1} emme bantları imid 5 üyeli halkanın CNC bağını ifade eder [10].



Şekil 7.59 PI/MOF-199 nanokompozit membranın FTIR spektrumu

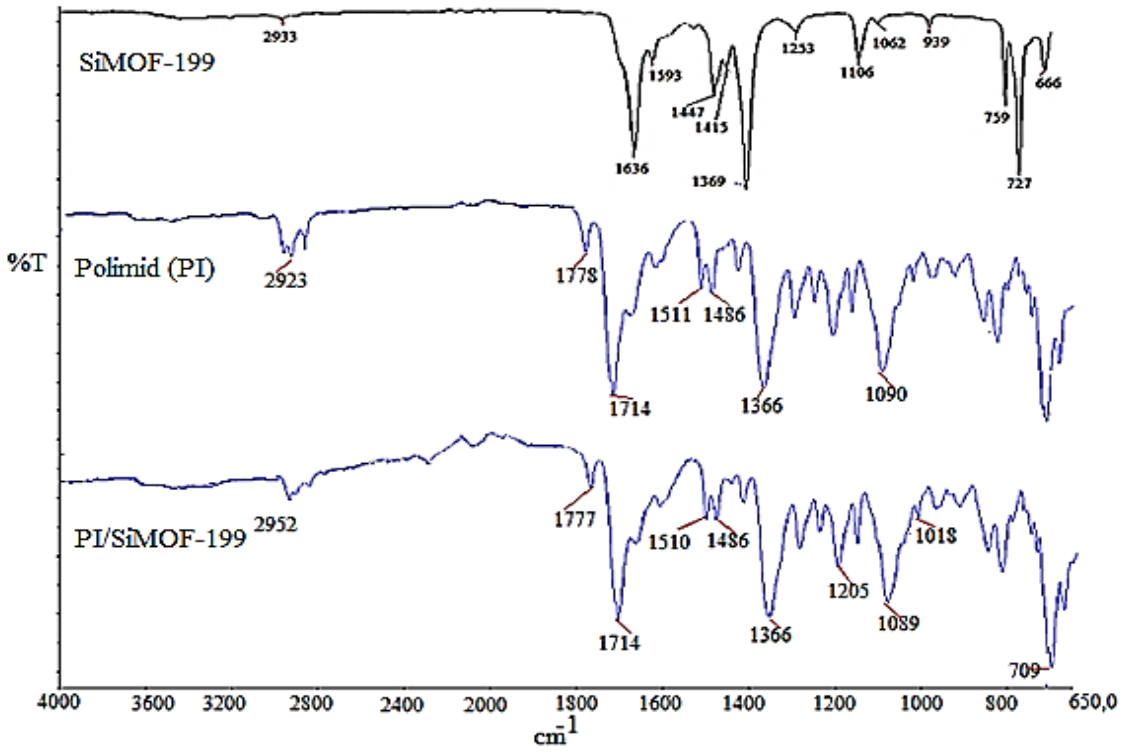
7.2.1.3 PI/SiMOF-199 Membranın FTIR Karakterizasyonu

Şekil 7.60'da gösterilen FTIR analizinin silika ile ilgili spektrumları şöyledir;1200 cm^{-1} ile 1100 cm^{-1} arasındaki pikler silikon-oksijen bağlarının varlığını gösterir. 800 cm^{-1} civarındaki pikler silika yapısındaki Si-O-Si simetrik gerilmelerini gösterir.

MOF-199'un varlığını gösteren spektrumlar ise şunlardır: 1500 cm^{-1} ve 3000 cm^{-1} deki güçlü pikler yapının MOF-199 içerdiğini ifade eder [124]. 1300-1700 cm^{-1} arasında kalan alan ise karboksilat gruplarını ve bakır alanlarına yerleşmiş BTC bağlayıcısını ifade eder. 1645-1590 cm^{-1} ve 1450-1370 cm^{-1} bant aralıkları sırasıyla BTC'deki karboksilat gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme aralıklarını işaret etmektedir [128].

Yapıdaki Poliimid ise kendini şu piklerde gösterir; 2956 cm^{-1} deki pik metil grubunun C-H bağını ifade eder. 1778 cm^{-1} ve 1715 cm^{-1} pikleri imidin C=O gruplarının simetrik ve asimetrik bağları ile ilişkilendirilebilir. 1510 cm^{-1} ve 1488 cm^{-1}'de pikleri para

konumundaki fenil grubunun aromatik gerilmelerini gösterir. 1363 cm^{-1} ve 1089 cm^{-1} emme bantları imid 5 üyeli halkanın CNC bağını ifade eder [10].



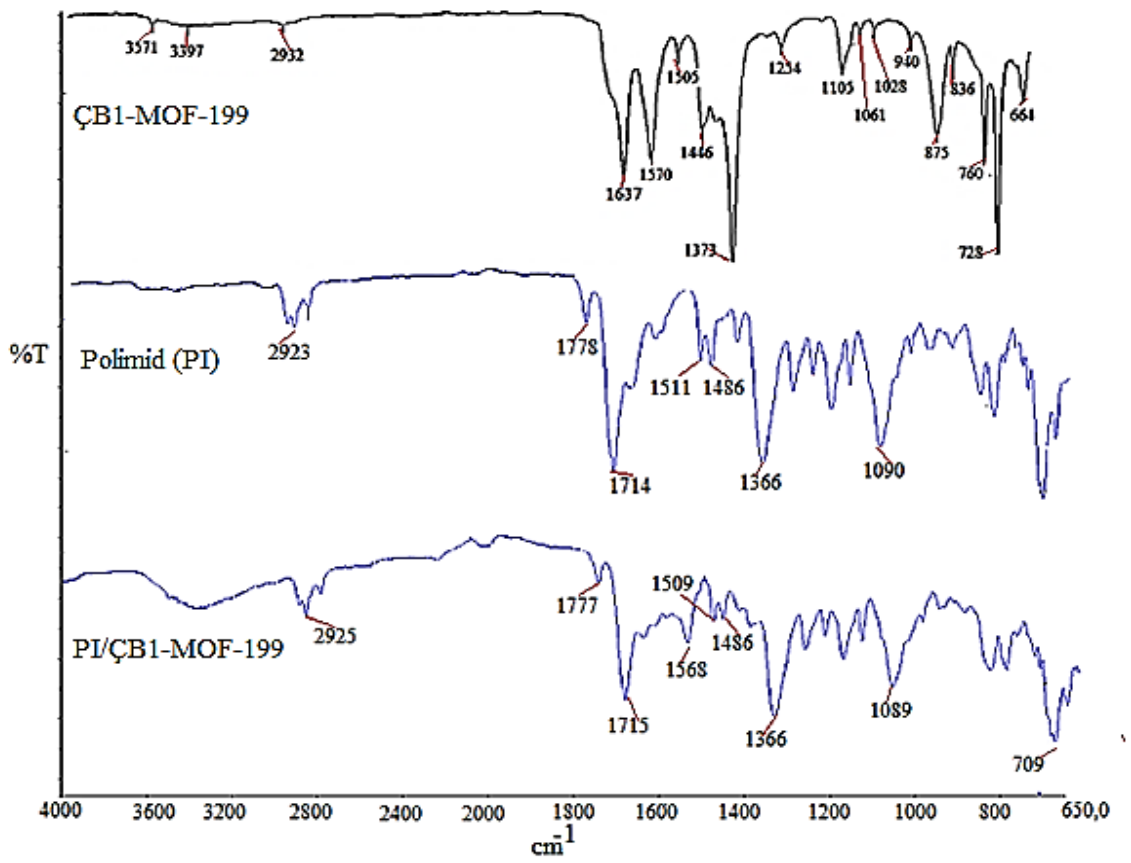
Şekil 7.60 PI/SiMOF-199 nanokompozit membranın FTIR spektrumu

7.2.1.4 PI/ÇB1-MOF-199 Membranın FTIR Karakterizasyonu

Yapıdaki MOF-199'un belirlendiği pikler şöyledir;1300-1700 cm^{-1} arasında kalan alan ise karboksilat gruplarını ve bakır alanlarına yerleşmiş BTC bağlayıcısını ifade eder. 1645-1590 cm^{-1} ve 1450-1370 cm^{-1} bant aralıkları sırasıyla BTC'deki karboksilat gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme aralıklarını işaret etmektedir [128].

Yapıdaki BDC'nin varlığı şu pikler ile belirlenir;1500 cm^{-1} ve 1560 cm^{-1} BDC'deki asimetrik, 1380 cm-1 ise simetrik gerilmeleri gösterir [68].

Şekil 7.61'de gösterilen membranın yapısındaki poliimidin belirlendiği spektrumlar şunlardır; 2956 cm^{-1} deki pik metil grubunun C-H bağını ifade eder. 1778 cm^{-1} ve 1715 cm^{-1} pikleri imidin C=O gruplarının simetrik ve asimetrik bağları ile ilişkilendirilebilir. 1510 cm^{-1} ve 1488 cm^{-1}'de pikleri para konumundaki fenil grubunun aromatik gerilmelerini gösterir. 1363 cm^{-1} ve 1089 cm^{-1} emme bantları imid 5 üyeli halkanın CNC bağını ifade eder [10].



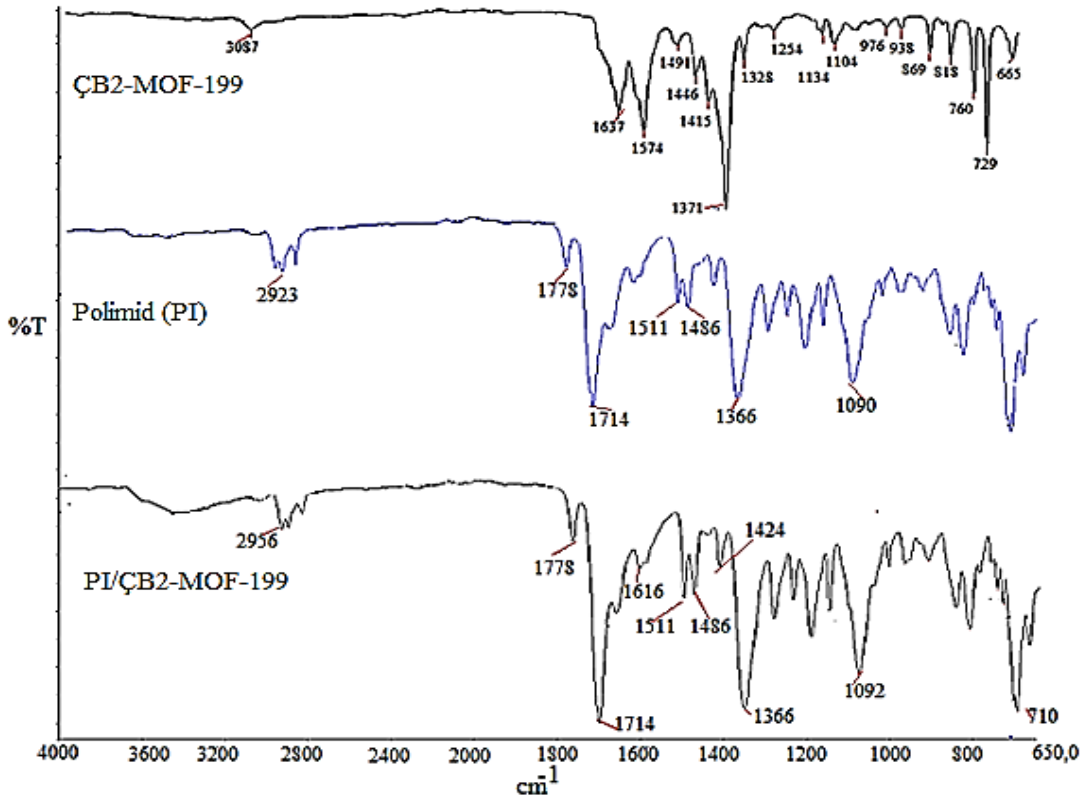
Şekil 7.61 PI/ÇB1-MOF-199 nanokompozit membranın FTIR spektrumu

7.2.1.5 PI/ÇB2-MOF-199 Membranın FTIR Karakterizasyonu

Şekil 7.62'de gösterilen FTIR analiz sonucunda yapıdaki MOF-199'un belirlendiği pikler şöyledir;1300-1700 cm^{-1} arasında kalan alan ise karboksilat gruplarını ve bakır alanlarına yerleşmiş BTC bağlayıcısını ifade eder. 1645-1590 cm^{-1} ve 1450-1370 cm^{-1} bant aralıkları sırasıyla BTC'deki karboksilat gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme aralıklarını işaret etmektedir [128].

1600 cm^{-1} 1,2,4,5-benzentetrakarboksilik asitin (BTTC) asimetrik, 1400 cm^{-1} simetrik karboksilik bağlarını gösterir. 1450 cm^{-1} BTTC asitinin C=C bağlarını gösterir [139].

Membranın yapısındaki poliimidin belirlendiği spektrumlar şunlardır; 2956 cm^{-1} deki pik metil grubunun C-H bağını ifade eder. 1778 cm^{-1} ve 1715 cm^{-1} pikleri imidin C=O gruplarının simetrik ve asimetrik bağları ile ilişkilendirilebilir. 1510 cm^{-1} ve 1488 cm^{-1}'de pikleri para konumundaki fenil grubunun aromatik gerilmelerini gösterir. 1363 cm^{-1} ve 1089 cm^{-1} emme bantları imid 5 üyeli halkanın CNC bağını ifade eder [10].



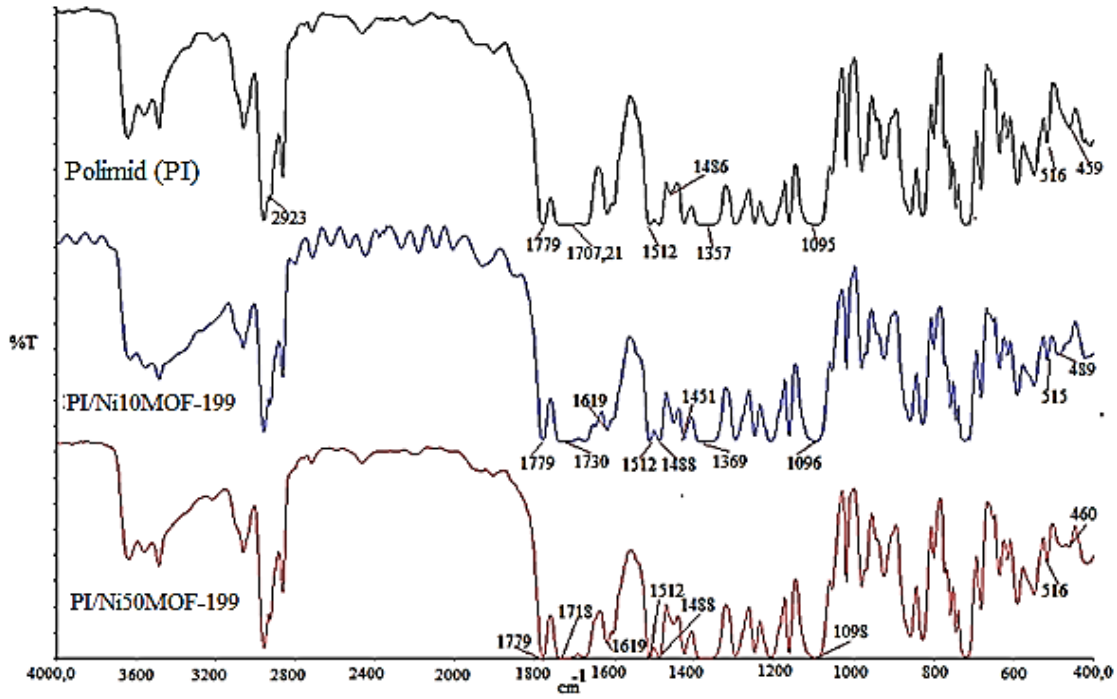
Şekil 7.62 PI/ÇB2-MOF-199 nanokompozit membranın FTIR spektrumu

7.2.1.6 PI/NiMOF-199 Membranın FTIR Karakterizasyonu

Şekil 7.63'te gösterilen PI/Ni10MOF-199 ve PI/Ni50MOF-199 membranlarının FTIR analizi sonucunda yapıdaki MOF-199'un belirlendiği pikler şöyledir; 1300-1700 cm^{-1} arasında kalan alan ise karboksilat gruplarını ve bakır alanlarına yerleşmiş BTC bağlayıcısını ifade eder. 1645-1590 cm^{-1} ve 1450-1370 cm^{-1} bant aralıkları sırasıyla BTC'deki karboksilat gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme aralıklarını işaret etmektedir [128].

Membranın yapısındaki Poliimidin belirlendiği spektrumlar şunlardır; 2956 cm^{-1}'deki pik metil grubunun C-H bağını ifade eder. 1778 cm^{-1} ve 1715 cm^{-1} pikleri imidin C=O gruplarının simetrik ve asimetrik bağları ile ilişkilendirilebilir. 1510 cm^{-1} ve 1488 cm^{1}'de pikleri para konumundaki fenil grubunun aromatik gerilmelerini gösterir. 1363 cm^{-1} ve 1089 cm^{-1} emme bantları imid 5 üyeli halkanın CNC bağını ifade eder [10].

FTIR spektrumunda nikel metalinin FTIR spektrum değerleri 500 cm^{-1}' in altında pikler vermektedir. 455 cm^{-1} Ni-O bağını ifade eder [126].



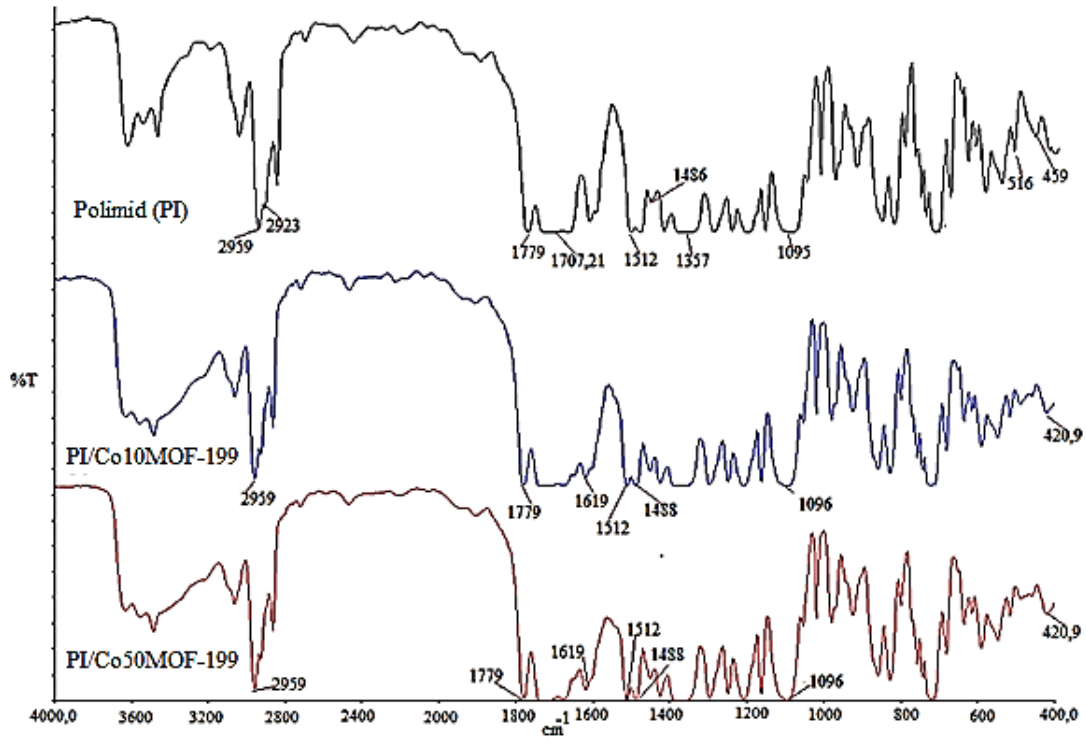
Şekil 7.63 PI/Ni10MOF-199 ve PI/Ni50MOF-199 membranların FTIR spektrumu

7.2.1.7 PI/CoMOF-199 Membranın FTIR Karakterizasyonu

Şekil 7.64'te gösterilen PI/Co10MOF-199 ve PI/Co50MOF-199 membranlarının FTIR analizi sonucunda yapıdaki MOF-199'un belirlendiği pikler şöyledir; 1300-1700 cm^{-1} arasında kalan alan ise karboksilat gruplarını ve bakır alanlarına yerleşmiş BTC bağlayıcısını ifade eder. 1645-1590 cm^{-1} ve 1450-1370 cm^{-1} bant aralıkları sırasıyla BTC'deki karboksilat gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme aralıklarını işaret etmektedir [128].

Membranın yapısındaki poliimidin belirlendiği spektrumlar şunlardır; 2956 cm^{-1} deki pik metil grubunun C-H bağını ifade eder. 1778 cm^{-1} ve 1715 cm^{-1} pikleri imidin C=O gruplarının simetrik ve asimetrik bağları ile ilişkilendirilebilir. 1510 cm^{-1} ve 1488 cm^{1}'de pikleri para konumundaki fenil grubunun aromatik gerilmelerini gösterir. 1363 cm^{-1} ve 1089 cm^{-1} emme bantları imid 5 üyeli halkanın CNC bağını ifade eder [10].

Yapıdaki kobalt iyonları 100-500 cm^{-1}aralığında pik vermektedir. 421 cm^{-1} Co-O bağını ifade eder [127].



Şekil 7.64 PI/Co10MOF-199 ve PI/Co50MOF-199 nanokompozit membranın FTIR spektrumu

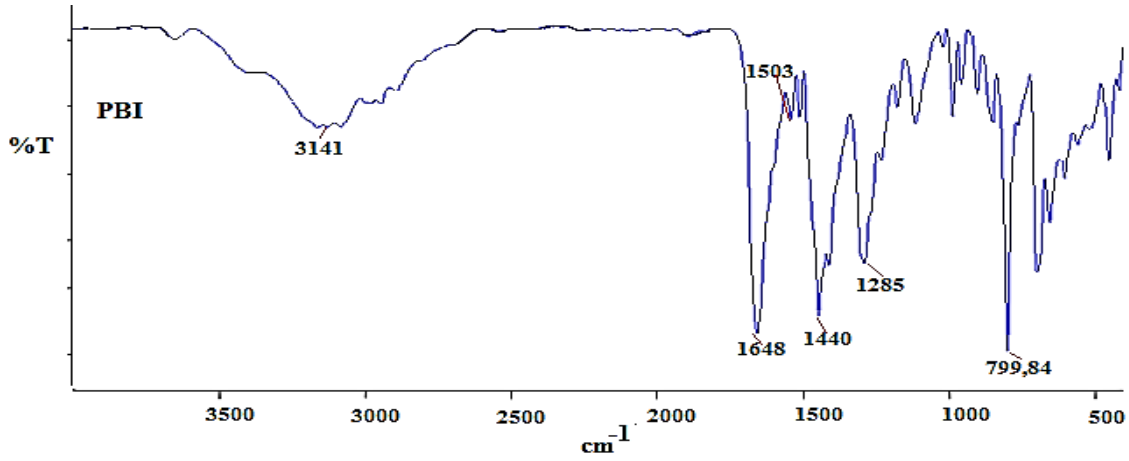
7.2.2 Polibenzimidazol/MOF-5 Membran Karakterizasyonu

Bu bölümde polibenzimidazol (PBI) ile sentezlenen MOF-5 ve ÇB-MOF-5 (çift bağlayıcılı hibrit) nanodolgu malzemeleri kullanılarak hazırlanan nanokompozit membranların FTIR, SEM ve mekanik analizleri incelenmiştir.

7.2.2.1 Saf PBI Membranının FTIR Karakterizasyonu

Şekil 7.65'te gösterilen PBI membranın FTIR spektrumunda 3450 cm^{-1} -3250 cm^{-1} PBI'ın yapısındaki N-H bağını gösterirken 1631 cm^{-1} C=N bağını ifade eder.

1450 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1} arasındaki pikler benzen halkasının varlığını gösterir. Benzimidazolün karakteristik pikleri 1630 cm^{-1}'deki C=N absorpsiyonu, 1360 cm^{-1}'deki C=N titreşimlerini ve 800 cm^{-1}'deki 1,2,4 (tri-substituted) üç-yerleştirmeli benzen halkasının absorpsiyonunu ifade eder [141].



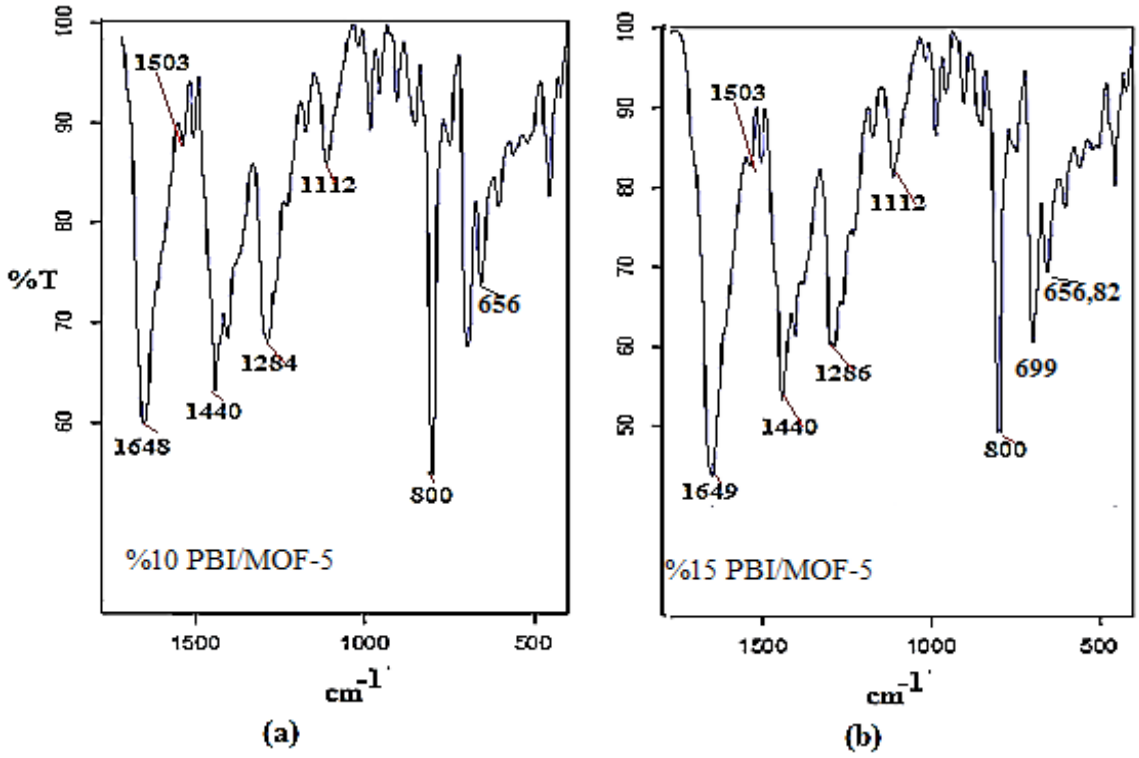
Şekil 7.65 PBI membranının FTIR spektrumu

7.2.2.2 PBI/MOF-5 Membranının FTIR Karakterizasyonu

%10 ve %15 MOF-5 içeren PBI/MOF-5 nanokompozit membranların FTIR spektrumunu Şekil 7.65'te gösterildiği gibidir.

3450 cm^{-1} -3250 cm^{-1} PBI'ın yapısındaki N-H bağını gösterirken 1631 cm^{-1} C=N bağını ifade eder. 1450 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1} arasındaki pikler benzen halkasının varlığını gösterir. Benzimidazolün karakteristik pikleri 1630 cm^{-1}'deki C=N absorpsiyonu, 1360 cm^{-1} 'deki C=N titreşimlerini ve 800 cm^{-1}'deki 1,2,4 üç-yerleştirmeli benzen halkasının absorpsiyonunu ifade eder [141].

MOF-5'in yapısını ise 1500 cm^{-1} ve 1560 cm^{-1} 1,4-benzendikarboksilik asitteki asimetrik, 1380 cm^{-1} ise simetrik gerilmeleri gösterir [68]. Bu pikler aynı zamanda PBI' nın da karakteristik pikleri olduğu için üst üste gelmiştir. %10 ve %15 MOF-5/PBI'ların FTIR spektrumundaki fark %15 MOF-5 içeren membranın daha keskin ve uzun pikler vermesidir. Yapıdaki çinko metalinin varlığı Zn-O bağını ifade eden 620 cm^{-1}, 653 cm^{-1} ve 762 cm^{-1} pikleri ile göstermektedir [125].



Şekil 7.66 PBI/MOF-5 nanokompozit membranın FTIR spektrumu, (a) %10 PBI/MOF-5, (b) %15 PBI/MOF-5

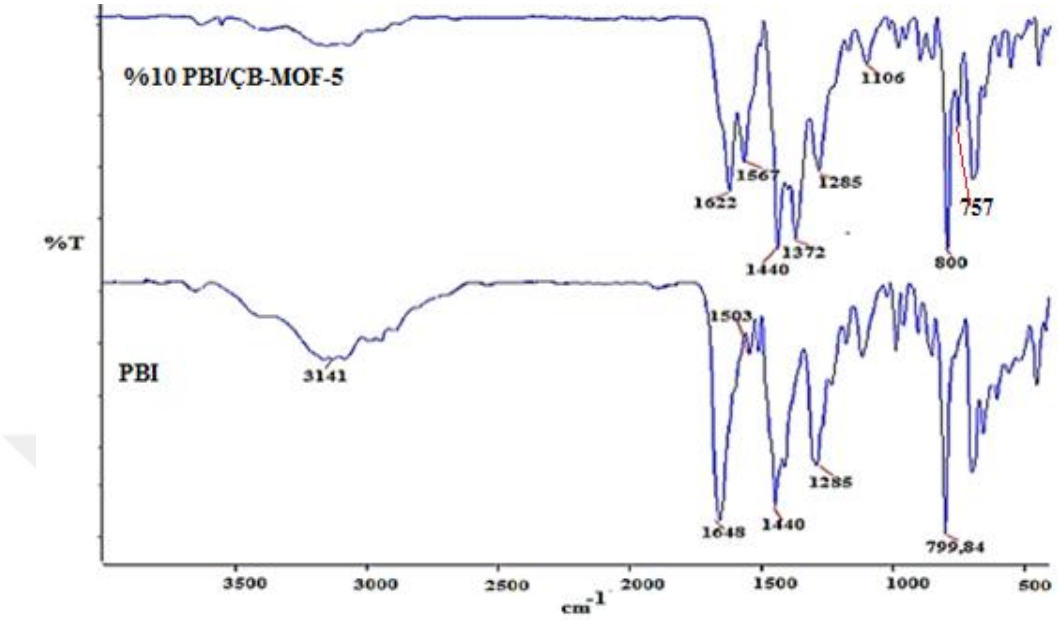
7.2.2.3 PBI/ÇB-MOF-5 Membranın FTIR Karakterizasyonu

PBI/ÇB-MOF-5 nanokompozit membranın FTIR analizinde Şekil 7.67'de %10 nanodolgu içeren PBI/ÇB-MOF-5 ile saf PBI ve Şekil 7.67'de %15 ile %30 nanodolgu içeren PBI/ÇB-MOF-5 membranları karşılaştırılmıştır.

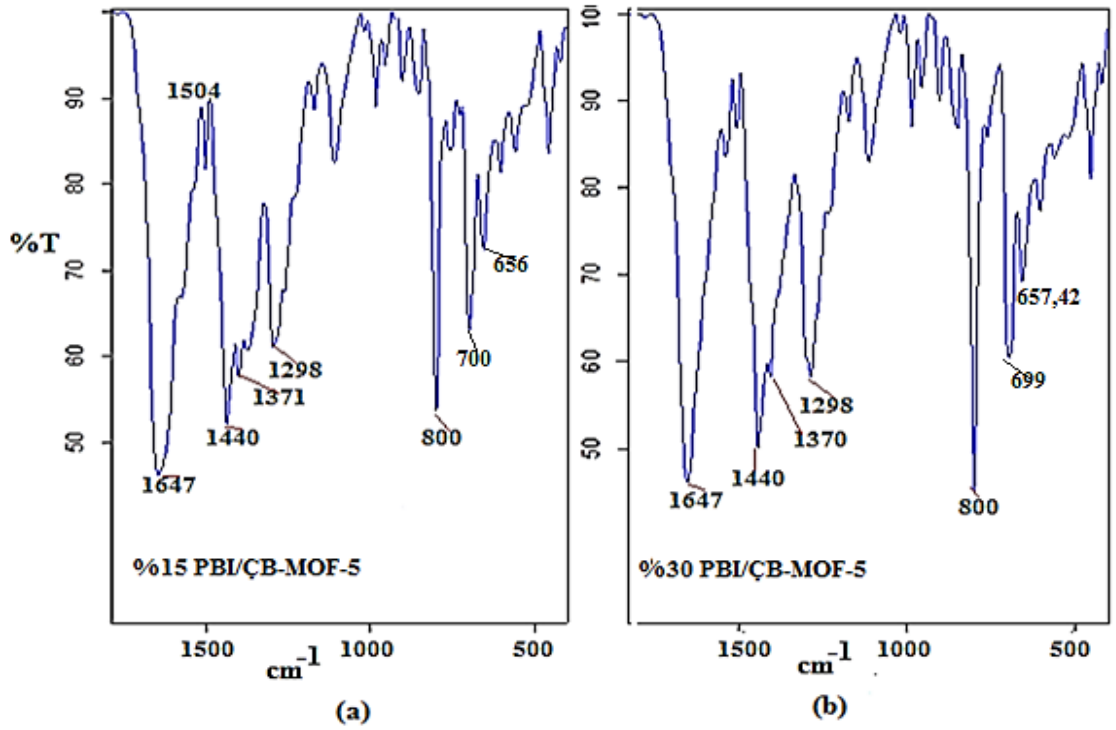
Şekil 7.66'da görülen %10 PBI/ÇB-MOF-5'ın FTIR spektrumunda 1631 cm^{-1} PBI'ın C=N bağını ifade eder. 1450 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1} arasındaki pikler benzen halkasının varlığını gösterir. Benzimidazolün karakteristik pikleri 1630 cm^{-1}'deki C=N absorpsiyonu, 1360 cm^{-1}'deki C=N titreşimlerini ve 800 cm^{-1}'deki 1,2,4 trisubtitue benzen halkasının absorpsiyonunu ifade eder [141]. 1500 cm-1 ve 1560 cm-1 1,4-benzendikarboksilik asitteki asimetrik, 1380 cm-1 ise simetrik gerilmeleri gösterir [68]. Bu pikler aynı zamanda PBI'ında karakteristik pikleri olduğu için üst üste gelmiştir.

PBI'dan farklı olarak görünen pikler ÇB-MOF-5 yapısındaki 1,3,5 benzentrikarboksilik asitten kaynaklanmaktadır. 1645-1590 cm^{-1} ve 1450-1370 cm^{-1} bant aralıkları sırasıyla BTC'deki karboksilat gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme aralıklarını işaret etmektedir [128]. Yapıdaki çinko metalinin varlığı Zn-O bağını ifade eden 620 cm^{-1},

653 cm^{-1} ve 762 cm^{-1} pikleri ile göstermektedir [125]. Şekil 7.68'de %30 PBI/ÇB-MOF-5, %15 PBI/ÇB-MOF-5'dan farklı olarak içindeki ÇB-MOF-5 miktarının fazla olmasından dolayı daha keskin ve uzun piklere sahiptir.



Şekil 7.67 %10 PBI/ÇB-MOF-5'in FTIR spektrumu



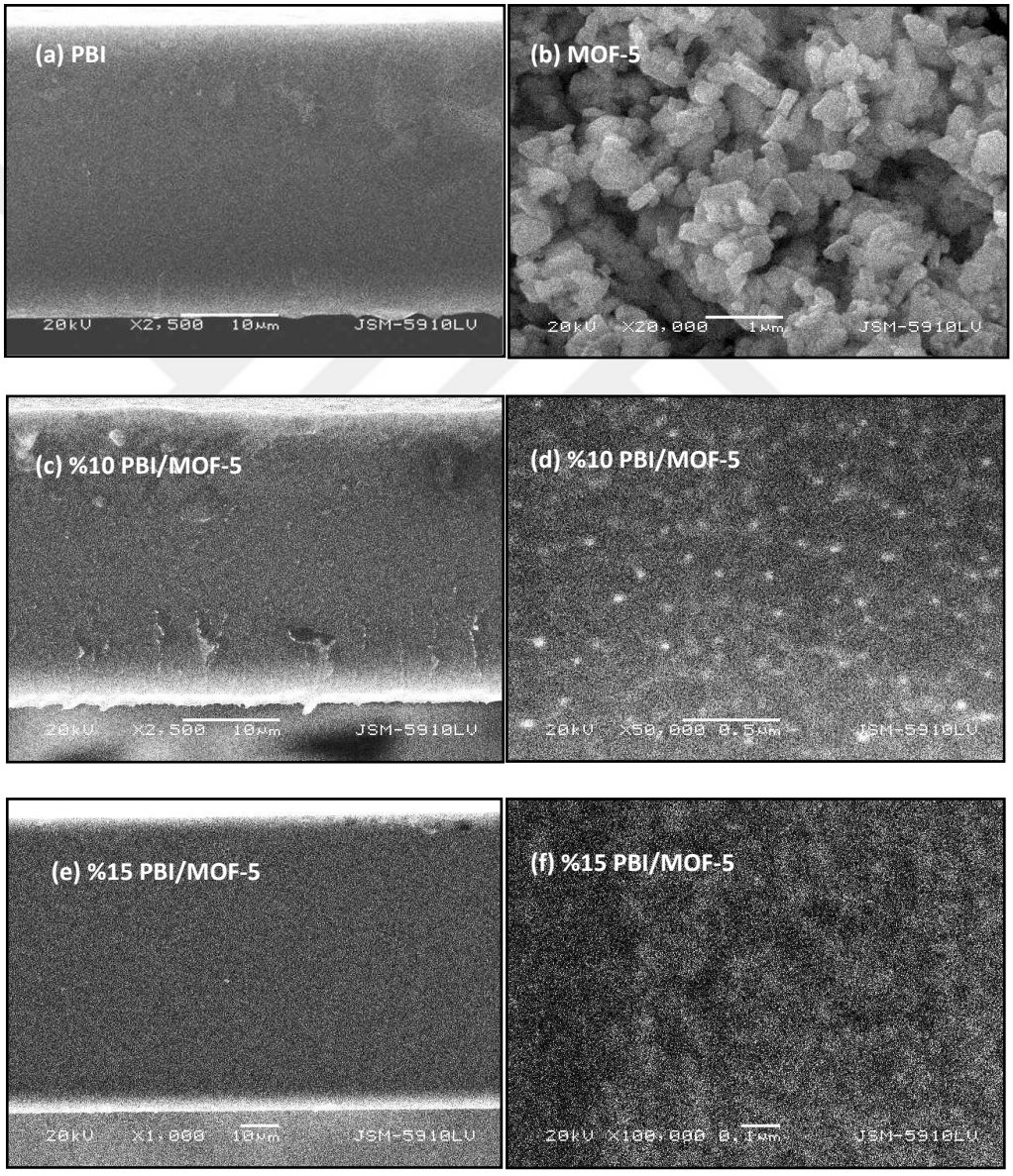
Şekil 7.68 %15 ve %30 PBI/ÇB-MOF-5 nanokompozit membranlarının FTIR spektrumu

7.2.2.4 PBI/MOF-5 Membranlarının SEM Karakterizasyonu

Hazırlanan saf PBI, %10 ve %15 MOF-5/PBI membranlarının morfolojileri SEM ile görüntüler alınarak incelenmiştir.

Şekil 7.69'da gösterilen hazırlanan saf PBI, %10 ve %15 PBI/MOF-5 membranlarının SEM görüntüleri x2500, x20000,x50000 ve x100000 büyütme ile alınmıştır.

Saf PBI membranında herhangi bir gözeneklilik görülmemiştir. PBI/MOF-5 membranlarının yapısındaki MOF-5 partikülleri Şekil 7.69 (d) ve (f)'te gösterilmiştir.



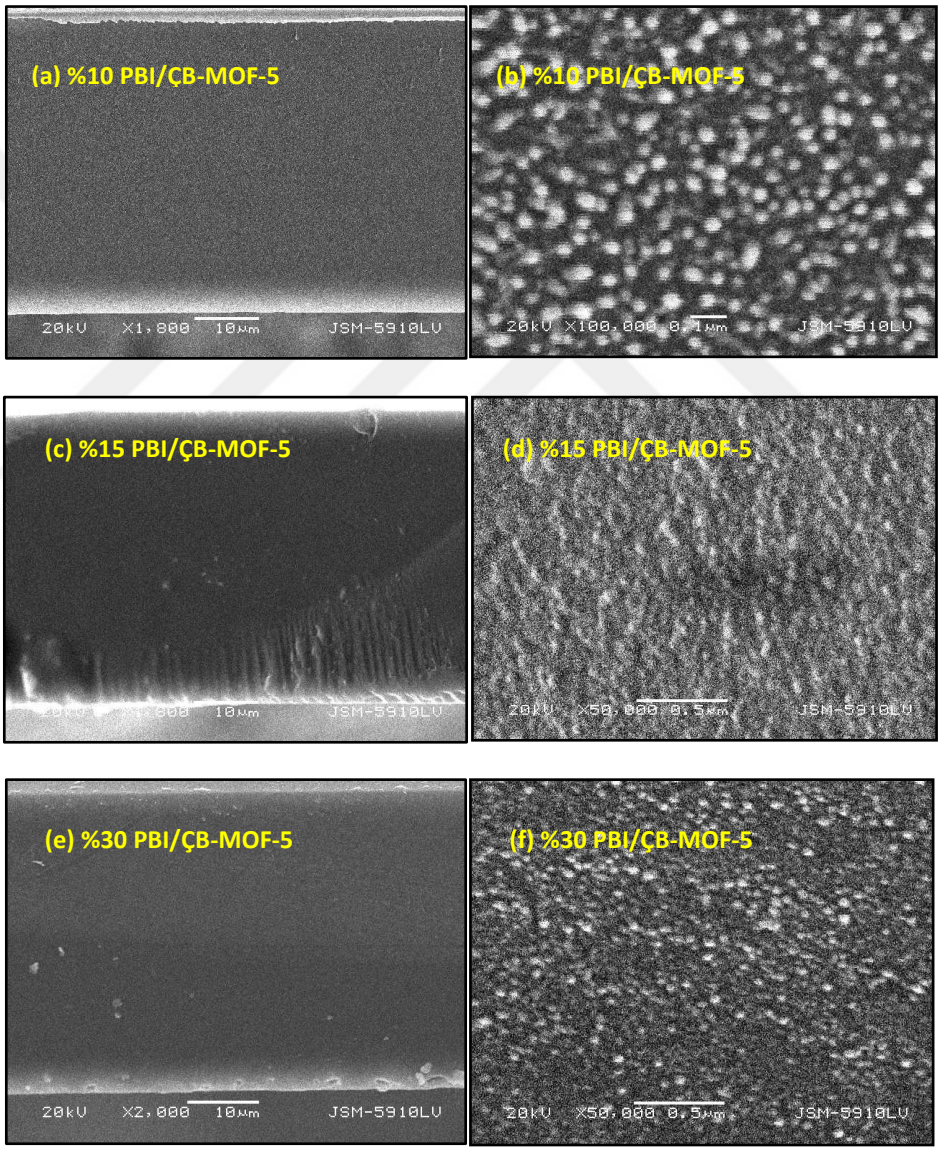
Şekil 7.69 Saf PBI, %10 ve %15 nanodolgu içeren PBI/MOF-5 nanokompozit membranların SEM mikrografları

7.2.2.5 PBI/ÇB-MOF-5 Membranının SEM Karakterizasyonu

Hazırlanan %10, %15 ve %30 nanodolgu içeren PBI/ÇB-MOF-5 nanokompozit membranlarının morfolojileri SEM ile görüntüler alınarak incelenmiştir.

Şekil 7.70'te gösterilen hazırlanan %10, %15 ve %30 PBI/ÇB-MOF-5 nanokompozit membranlarının SEM görüntüleri x1800, x2000, x20000, x50000 ve x100000 büyütme ile alınmıştır.

PBI/ÇB-MOF-5 nanokompozit membranlarının yapıdaki MOF-5 partiküllerinin homojen bir dağılım gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 7.70 %10, %15 ve %30 nanodolgu içeren PBI/ÇB-MOF-5 membranların SEM mikrografları

7.2.2.6 PBI/MOF-5 Membranlarının Mekanik Test Sonuçları

Hazırlanan saf polibenzimidazol, %10 ve %15 nanodolgu içeren PBI/MOF-5 membranları ve %10, %15 ve %30 nanodolgu içeren PBI/ÇB-MOF-5 membranlarının mekanik test sonuçları Çizelge 7.1'de verilmiştir. Mekanik özellik olarak kopma gerilimi bir diğer deyişle mukavemet (tensile strength) ve kopmada uzama (elongation at break) parametreleri incelenmiştir.

Literatürdeki örneklere bakıldığında, genellikle polimerlere yapılan nanodolgu katkısının mukavemeti düşürdüğü görülmektedir (EK-B). Bu örneklerin aksine yapılan mekanik testler sonucunda, saf PBI matrisine eklenen MOF-5 ve ÇB-MOF-5 nanodolgu katkılarının membranın mekanik özelliklerini geliştirdiği tespit edilmiştir (Çizelge 7.2). Bu önemli gelişme PBI polimer matrisiyle MOF-5 ve ÇB-MOF-5 kristalleri arasında iyi bir etkileşim olduğunu göstermektedir [142].

Hazırlanan % 10 nanodolgu katkılı PBI/ÇB-MOF-5 membranı 103.2 MPa ile diğerleri arasında ölçülen en yüksek mukavemeti gösteren membran çeşitidir. Saf PBI membranına (42.2 MPa) göre iki kattan fazla mekanik dayanımı artmıştır. Ancak nanodolgu oranı %15'e çıkarıldığında mukavemet düşüş göstermiş (54.6 MPa); ilginç olarak nanodolgu oranı %30'a çıkarıldığında ise tekrar mukavemeti artmıştır (88.7 MPa). Aynı şeklide %10 nanodolgu katkılı PBI/MOF-5 membranının mukavemeti (69.9 MPa) saf PBI membranına göre artarken; nanodolgu oranı %15'e çıkarıldığında bir miktar düşüş (56.2 MPa) göstermiştir.

Literatüre bakıldığında benzer bir durum ZIF-11/Pebax® (Polieter Blok Amid) nanokompozitinin mekanik testlerinde de görülmektedir. Bunun nedeni matristeki nanodolgu kristallerinin miktarının artmasıyla kristallerin biraraya toplanması (agregasyonu) sonucu, polimer matrisiyle olan direkt temasın azalması ve oluşan boşluklar olarak açıklanmıştır. Test sonuçlarına bakıldığında (Çizelge 7.1) nanodolgu katkısı yapılmış membranların, saf PBI membranına göre kopmada uzama yüzdesinin azaldığı görülmektedir. Bu durum ise esnek PBI zincirlerinin, katı MOF-5/ÇB-MOF-5 nanodolgu kristalleriyle yer değişiminden kaynaklanmaktadır [143], [144].

Çizelge 7.2 PBI/MOF-5 nanokompozit membranlarının mekanik özellikleri

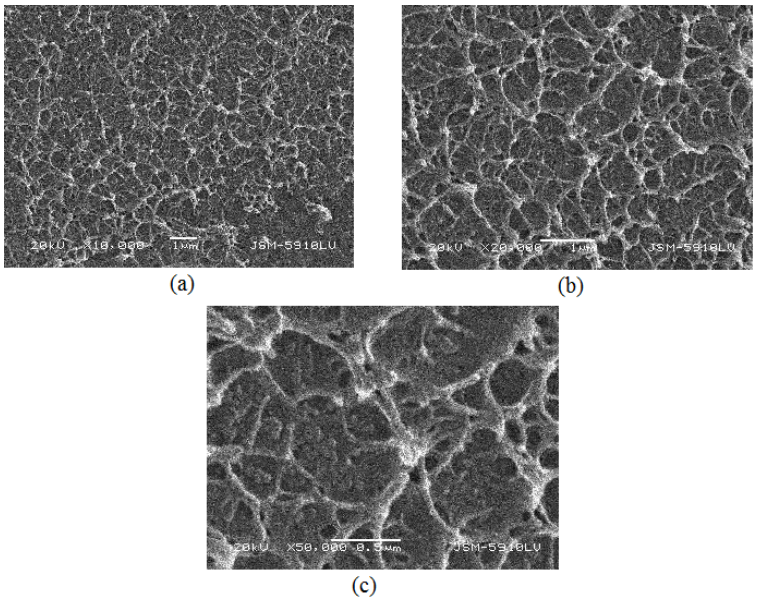
Membran	**MOF Miktarı (%)**	**Kopma Gerilimi (MPa)**	**Kopmada Uzama (%)**
PBI	-	42.2	5.57
PBI/MOF-5	10	69.9	4.71
PBI/MOF-5	15	56.2	5.22
PBI/ÇB-MOF-5	10	103.2	4.81
PBI/ÇB-MOF-5	15	54.6	4.43
PBI/ÇB-MOF-5	30	88.7	3.89

7.2.3 Polieterimid/MOF Membran Karakterizasyonu

Bu bölümde polieterimid ile sentezlenen ZIF-8, MOF-5 ve türevi nanodolgu malzemeleri kullanılarak hazırlanan nanokompozit membranların FTIR, SEM ve mekanik analizleri incelenmiştir.

7.2.3.1 PEI/ZIF-8 Membranının SEM Karakterizasyonu

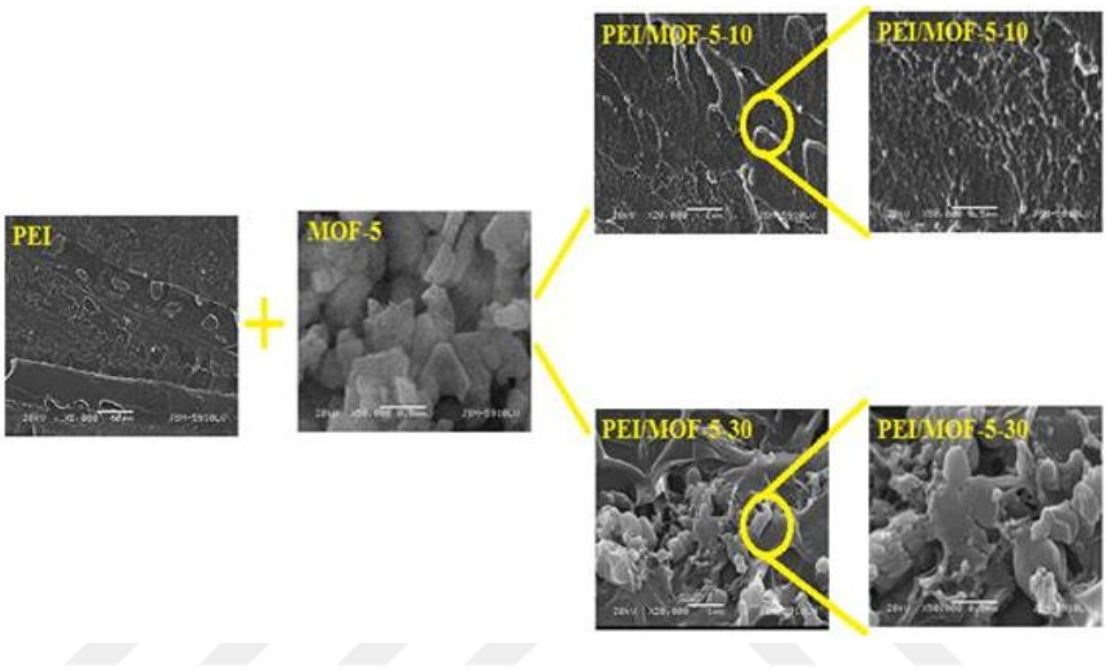
% 30 ZIF-8 içeren PEI/ZIF-8-30 nanokompozit membranların SEM mikrografları Şekil 7.71'de gösterilmiştir. Fotoğraflar sırasıyla 10000, 20000 ve 50000 büyütmede çekilmiştir.



Şekil 7.71 PEI/ZIF-8-30 nanokompozit membranların SEM mikrografları

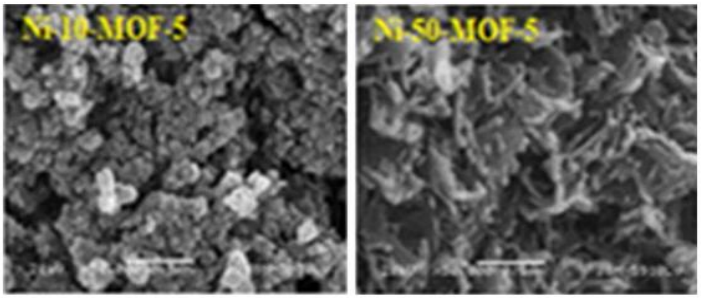
7.2.3.2 PEI/MOF-5 Membranlarının SEM Karakterizasyonu

MOF-5 ve Ni-MOF-5 kristallerinin morfolojik özellikleri sırasıyla Şekil 7.72 ve 7.73'teki SEM görüntülerinde görülmektedir. Şekil 7.72'ye göre PEI/MOF-5 membranlarının asimetrik ve homojen olmayan bir yapıda olduğu ve bu düzensiz yapının MOF-5 ilavesinin %30'a çıkarılmasıyla daha da arttığı anlaşılmaktadır.

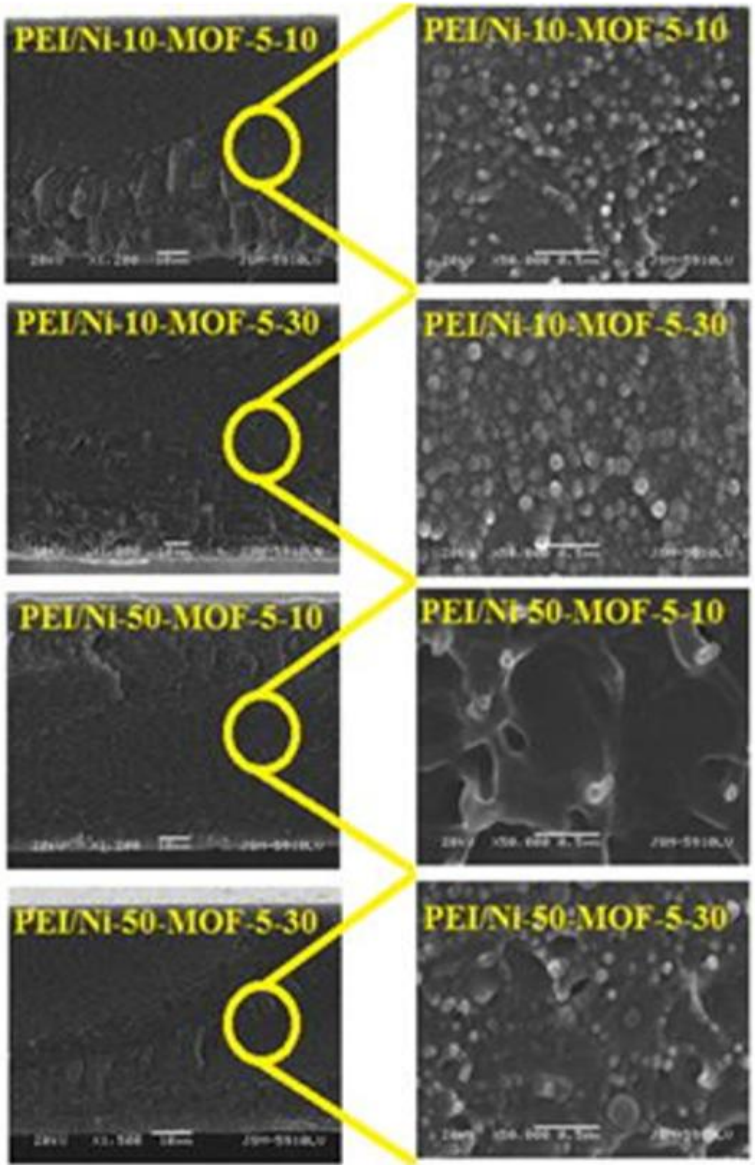


Şekil 7.72 PEI/MOF-5 membranlarının kesit yüzeylerinin SEM görüntüleri

Şekil 7.73 ve Şekil 7.74'te Ni-MOF-5 nanokristallerinin ve PEI/Ni-MOF-5 karışık matrisli membranların SEM görüntüleri verilmiştir. PEI/Ni-MOF-5 karışık matrisli membranların SEM görüntülerine baktığımızda, PEI/MOF-5 membranlara göre nanokristallerin polimer matris içinde oldukça homojen bir şekilde dağıldığı anlaşılmaktadır. Ayrıca PEI/Ni-10-MOF-5 ve PEI/Ni-50-MOF-5 nanokompozit membranların SEM görüntülerini kıyaslarsak, PEI/Ni-50-MOF-5 görüntüsünde gözeneklerin hem sayıca azaldığı hem de çapların küçüldüğü görülmektedir. Zhao ve arkadaşları [3] yaptıkları çalışmada, nikel granül boyutunun (2-6 nm) MOF-5 gözenek çaplarından (1.02 nm) daha büyük olduğunu ve bu yüzden de nikel partiküllerinin MOF-5 kristallerinin dış yüzeylerine dağıldığını ifade etmişlerdir. Buna ek olarak Ni-MOF-5 kristallerinin polimer matris içerisinde daha az kümeleşme göstermesini, nikelin MOF-5 kristallerinin dış yüzeyini sarmasına bağlamışlardır.



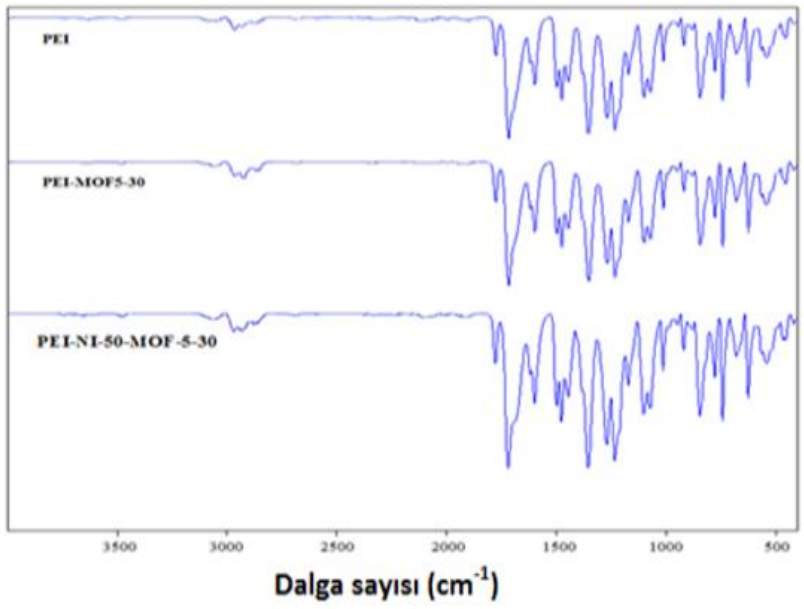
Şekil 7.73 Ni-MOF-5 nanokristallerinin SEM görüntüleri



Şekil 7.74 PEI/Ni-MOF-5 nanokompozit membranlarının SEM görüntüleri

7.2.3.3 PEI/MOF-5 Membranlarının FTIR Karakterizasyonu

Saf PEI membranın, her biri %30 nanodolgu katkılı olan PEI/MOF-5 ve PEI/Ni-50-MOF-5 karışık matrisli membranların oda sıcaklığında çekilmiş FTIR spektrumları Şekil 7.75'te görülmektedir. Ajmandi ve arkadaşlarının PEI/MOF-5 membranları üzerine yaptıkları çalışmanın sonucuna göre, en keskin pik değerinin Zn-O molekülünü belirleyen 400-530 cm^{-1} aralığında olması gerekmektedir [122]. Fakat şekildeki FTIR spektrumundaki dalga sayısı ekseninde minimum değer 500 cm^{-1} olduğu için bu pik değeri çalışmada görülememektedir. PEI-MOF-5 ve PEI-Ni-50-MOF-5 membranlarının FTIR spektrumları arasındaki fark ise Ni (250-400 cm^{-1}) atomundan kaynaklanmakta, fakat yine dalga sayısı ekseninde olan skala yetersizliğinden dolayı bu değer de şekilde görülememektedir [145].



Şekil 7.75 PEI, % 30 nanodolgu katkılı PEI/MOF-5-30 ve PEI/Ni-50-MOF-5-30 membranlarının FTIR spektrumları

7.2.3.4 PEI/MOF-5 Membranlarının Mekanik Test Sonuçları

Hazırlanan saf polieterimid ve her biri %10 ve %30 nanodolgu katkılı PEI/Ni-50-MOF-5, PEI/Ni-10-MOF-5, PEI/Co-50-MOF-5, PEI/Co-10-MOF-5 membranlarının mekanik test sonuçları Çizelge 7.2'de verilmiştir.

Test sonuçlarına bakıldığında (Çizelge 7.3) nanodolgu katkısının literatürdeki çoğu örnekte (EK-B) olduğu gibi mukavemeti bir miktar düşürdüğü ancak çok etkilemediği

görülmektedir. Bu düşüşün polimer matristeki nanodolgu maddelerinin aglomerasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Büyük miktarda aglomere olan dolgu maddesi gerilim yoğunlaştırıcı olarak hareket ederek, mukavemet ve kopmada uzama miktarlarını düşürmektedir. Bu da MOF içeren karışık matrisli membranlarda, nanodolgusuz PEI membrana göre daha sert ve kırılgan bir yapı oluşturmaktadır [144], [146].

Ancak Çizelge 7.3'e bakıldığında özellikle PEI/Co-50-MOF-5 membranlarının kopmada uzama yüzdesinin (% 7.77) saf PEI (% 5.63) ve diğer PEI/Ni-MOF-5 membranlarına göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum Co-MOF-5 nanokristallerinin PEI matrisiyle iyi etkileşime girdiğini, hatta ilginç olarak membrana bir miktar esneklik kazandırdığını göstermektedir. Benzer olarak %30 nanodolgu katkılı PEI/Ni-10-MOF-5 membranının da kopmada uzama yüzdesi (%6.76) saf PEI membranına göre daha yüksektir.

Sonuç olarak PEI matrisine yapılan Ni-MOF-5 ve Co-MOF-5 nanodolgu katkıları polimerle iyi etkileşim sağlamakta ve ilginç bir şekilde membrana bir miktar esneklik kazandırmaktadır; ancak membranın mukavemetini fazla etkilememektedir.

Çizelge 7.3 PEI/Ni-MOF-5 ve PEI/Co-MOF-5 membranlarının mekanik özellikleri

Membran	**MOF Miktarı (%)**	**Kopma Gerilimi (MPa)**	**Kopmada Uzama (%)**
PEI	-	23.4	5.63
PEI/Ni-50-MOF-5	10	14.2	4.42
PEI/Ni-50-MOF-5	30	8.6	5.46
PEI/Ni-10-MOF-5	10	15.2	4.81
PEI/Ni-10-MOF-5	30	19.3	6.76
PEI/Co-50-MOF-5	10	18.0	7.77
PEI/Co-50-MOF-5	30	22.7	7.77
PEI/Co-10-MOF-5	10	19.3	6.78
PEI/Co-10-MOF-5	30	18.4	4.78

BÖLÜM 8

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, farklı metal iyonları ve çeşitli organik bağlayıcılar kullanılarak farklı yapılarda MOF nanopartikülleri sentezlenmiştir. Sentezlenen MOF'lar ile poliimid, polibenzimidazol ve polieterimid polimerleri kullanılarak nanokompozit membranlar hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalar sonucu hazırlanan ürünler SEM, XRD, BET ve FTIR analizleri ve mekanik testlerle karakterize edilmiştir.

Stöber yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen silika partiküllerinin sentezine, sıcaklık ve katalizör miktarının etkisini incelemek için deneysel çalışmalar yapılmıştır. İlk parametre olarak sıcaklık 50°C'den 60°C'ye çıkarılmıştır. İkinci parametre olan katalizör miktarı için yapılan deneylerde 50°C ve 60°C'de katalizör miktarı yarıya indirilmiştir. Deneyler sonucunda sentezlenen partiküllerin SEM mikrograflarına göre her iki durumda da partikül boyutunun ilk duruma göre büyüdüğü gözlemlenmiştir. Bu da nanopartikül sentezinde istenilen bir durum olmadığı için sıcaklığın arttırılmasının ve katalizör miktarının yarıya indirilmesinin olumsuz bir etki olduğuna karar verilmiştir. Çalışmalar sonucunda ideal sıcaklığın 50 °C ve katalizör miktarının tam kullanılmasına karar verilmiştir.

MOF-5 sentezi iki farklı yöntem ile gerçekleştirilmiştir. İlk durumda oda sıcaklığında sentez gerçekleştirilirken, ikinci durumda yüksek sıcaklıkta (MOF-5T) sentez gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen sentezde 80-250 nm arasında değişen partiküller elde edilirken sıcaklık arttırıldığında partikül boyutu 1 μm'den daha büyük olmuştur. İki sentez yöntemi kullanılarak MOF-5'in nikel ve kobalt katkılı türleri sentezlenmiştir. Nikel ve kobalt katkısı ile partikül boyutunun büyüdüğü SEM mikroğraflarında görülmüştür. Nikel katkılı MOF-5'ler yapısal olarak MOF-5'e

benzerlik gösteren ve boyutu 200 nm civarında partiküller oluştururken, kobalt katkılı MOF-5'ler kobalt metalinden kaynaklı daha çok plaka yapılar ve 1 μm'den daha büyük boyutlu yapılar oluşturmuştur. Bunun sonucunda kobalt katkısının olumsuz nikel katkısının olumlu olabileceği düşünülmektedir.

MOF-5 ile ilgili ikinci bir çalışmada çift bağlayıcı (ÇB-MOF-5) ve çift metal iyonu (ÇM-MOF-5) içeren hibrit türlerinin sentezidir. Her iki türde de partikül boyutu MOF-5'ten daha büyük olmuştur. ÇB-MOF-5, 1 μm'den büyük çubuksu yapılar gösterirken ÇM-MOF-5'in yapısı tam olarak ifade edilememiştir.

Çalışmada MOF ailesinin önemli bir üyesi olan ZIF-8 içinde çeşitli deneysel çalışmalar yapılmıştır. İlk olarak boyutu 40-50 nm değişen ZIF-8 partikülleri sentezlenmiştir. MOF-5'te olduğu gibi ZIF-8'inde çift metal ve çift bağlayıcı içeren türleri sentezlenmiştir. ÇM-ZIF-8, ZIF-8'den farklı bir yapı göstermiştir. Hekzagonal ve boyutu 125-180 nm aralığında değişen partiküller olarak elde edilmiştir. ÇM-ZIF-8 ve ÇM-MOF-5'te çinko asetat metali kullanılmıştır. İki türde de partikül boyutunu büyüttüğü için nanopartikül sentezi için uygun olmadığına karar verilmiştir. ÇB-ZIF-8 ise ZIF-8 ile benzer yapı göstermiştir ve partikül boyutu 45-100 nm aralığında dağılım göstermiştir. ZIF-8'in organik bağlayıcısı yerine 2-metilbenzimidazol kullanılarak ZIF-8-Mbim sentezlenmiştir. ZIF-8-Mbim yapısına SEM mikrograflarından tam olarak belirlenememek ile birlikte küresel bir yapı göstermiştir ve partikül boyutu 30-60 nm aralığında değişmektedir. Bunun sonucunda 2-metilbenzimidazol'ün nanopartikül sentezi için ideal bir organik bağlayıcı olduğuna karar verilmiştir. ZIF-8'in XRD desenlerine bakıldığında; desenlerin, konumları ve yoğunlukları itibariyle tipik ZIF-8 SOD yapısına karşılık geldiği literatür bilgileri ile kıyaslandığında anlaşılmaktadır.

MOF'lar ile yapılan diğer bir çalışmada, MOF-199'un çift metal veya bağlayıcı içeren türlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. MOF-199 partikülleri kübik ve küresel olmak üzere iki farklı yapı göstermiştir ve partikül boyutu 40-60 nm aralığında değişmektedir. Çift bağlayıcı içeren türleri MOF-199 ile benzer yapılar gösterirken, ÇB1-MOF-199 60-130 nm aralığında değişen partiküllere; ÇB2-MOF-199 ise 80-650 nm gibi geniş bir aralıkta değişen partiküllere sahiptir. Her iki durumda da partikül boyutu büyümüştür. MOF-199 ile ilgili ikinci bir çalışmada, yapıya nikel veya kobalt iyonu katılarak çift metalli türlerinin sentezlenmesidir. Nikel ve kobalt içeren türleri benzer yapılar göstermiştir. Ni10MOF-199 75-150 nm, Ni50-MOF-199 150-300 nm; Co10MOF-199

130-250 nm, Co50-MOF-199 120-180 nm aralığında partiküllere sahiptir. MOF-199 yapısına nikel ve kobalt metallerinin katılması partikül boyutunu büyütmüştür. MOF-199 yapısına ikinci metal iyonlarının katılması MOF-5'teki gibi büyük partikül boyutları oluşturmadığı için olumsuz olduğuna karar verilmemiştir.

İdeal sıcaklık ve katalizör miktarı kullanılarak sentezlenen silika ile MOF-5, ZIF-8 ve MOF-199 MOF'ları kullanılarak silika yüzeyinin MOF ile kaplanması için çalışmalar yapılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda SiMOF-5, 300 nm-1.7 μm aralığında plaka yapılar; SiZIF-8, 75 nm civarında küresel yapılar; SiZIF-8-5D, 90-125 nm aralığında küresel yapılar; SiMOF-199 60-150 nm aralığında kübik ve küresel yapılar; SiMOF-5-ZIF-8, 90-19 nm aralığında kübik ve küresel yapılar göstermiştir.

Bu çalışmada son olarak poliimid, polibenzimidazol ve polieterimid polimerleri kullanılarak gaz ayırma amaçlı nanokompozit membranlar hazırlanmıştır. Poliimid ile kalınlıkları 50-33 μm aralığında değişen ağr. %10 oranında MOF içeren PI/MOF-199, PI/ÇB1-MOF-199, PI/ÇB2-MOF-199, PI/SiMOF-199, PI/Ni10MOF-199, PI/Ni50MOF-199, PI/Co10MOF-199 ve PI/Co50MOF-199 nanokompozit membranları hazırlanmıştır. Hazırlanan membranların FTIR analizleri ile yapıdaki bileşenler belirlenmiştir.

Polibenzimidazol ile ağırlıkça %10 , %15 oranında MOF-5 içeren PBI/MOF-5 ve ağr %10,15 ve %30 oranında PBI/ÇB-MOF-5 nanokompozit membranları hazırlanmıştır. Hazırlanan membranların SEM mikrograflarında saf PBI gözeneksiz bir yapı MOF-5 ve ÇB-MOF-5 içeren membranlar gözenekli yapılar göstermiştir. Ayrıca yapılan mekanik testler sonucunda saf PBI matrisine eklenen MOF-5 ve ÇB-MOF-5 nanodolgu katkılarının membranın mekanik özelliklerini geliştirdiği tespit edilmiştir. Bu önemli gelişme PBI polimer matrisiyle MOF-5 ve ÇB-MOF-5 kristalleri arasında iyi bir etkileşim olduğunu göstermektedir. Bu sebeple ileriki çalışmalarda PBI ve farklı MOF nanodolgu maddeleri kullanılarak hazırlanan membranların mekanik özellikleri ayrıntılı olarak incelenebilir. Böylece mukavemeti yüksek membranlar elde edilebilir.

Polieterimid ile ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 30'u oranında ZIF-8, MOF-5 ve sentezlenen diğer türevlerini içeren nanokompozit membranlar hazırlanmıştır.PEI/MOF-5 membranlarının SEM görüntülerinden elde edilen membranların asimetrik ve homojen olmayan bir yapıda olduğu ve bu düzensiz yapının MOF-5 ilavesinin % 30'a artmasıyla

daha da arttığı anlaşılmaktadır. Buna ek olarak MOF-5'e yapılan nikel katkısı, MOF-5 kristallerinin polimer matris içerisindeki kümeleşme hareketini azaltmıştır.

PEI/Ni-10-MOF-5, PEI/Ni-50-MOF-5, PEI/Co-10-MOF-5 ve PEI/Co-50-MOF-5 membranlarının mekanik testleri yapılmıştır. Mekanik testler sonucunda nanodolgu katkısının literatürdeki çoğu örnekte olduğu gibi mukavemeti bir miktar düşürdüğü ancak çok etkilemediği görülmektedir. Ancak ilginç bir şekilde PEI matrisine yapılan Co-MOF-5 nanodolgu katkısının membrana bir miktar esneklik kazandırdığı tespit edilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda silika partiküllerini 50 °C ve yarım katalizör miktarı ile eş çapta elde edebilmek için reaksiyon süresi üzerine çalışma yapılabilir. ZIF-8 temel alınarak yapılan çalışmalarda partiküllerin boyutları 100 nm'den daha küçük olduğu için, ZIF'lar ile nanokompozit membran hazırlama başta olmak üzere birçok alanda kullanılabilir. MOF-5, MOF-199 ile metal ve bağlayıcı katkılı yapılan çalışmalarda partikül boyutunun büyümesinin engellenebilmesi için sıcaklık, katalizör ya da reaktanların konsantrasyonları gibi reaksiyon parametreleri ile deneysel çalışmalar yapılarak ideal şartlar bulunabilir. Poliimid, polibenzimidazol ve polieterimid ile hazırlanan nanokompozit membranlar, gaz ayırmada, yakıt hücrelerinde, sulardan çeşitli maddelerin ayrılmasında kullanılabilir.

KAYNAKLAR

[1] Kuppler, J. R., Timmons, D. J., Fang, Q. R., Li, J. R., Makal, T. A., Young, M. D., Yuan, D., Zhao, D., Zhuang, W. ve Zhou, H. C., (2009).“Potential applications of metal-organic frameworks”, Coordination Chemistry Reviews, 253:3042–3066.

[2] Chu, C., Chen, J. ve Lee, T., (2012).“ Enhancement of hydrogen adsorption by alkali-metal cation doping of metal-organic framework-5”, International Journal of Hydrogen Energy, 37:6721-6726.

[3] Li, H., Shi, W., Zhao, K., Li, H., Bing. ve Cheng, P., (2012).“Enhanced Hydrostability in Ni-Doped MOF-5”, Inorgorganic Chemistry, 51:9200−9207.

[4] Botas, J.A., Calleja, G., Sánchez -Sánchez, M. ve Orcajo, M.G., (2010). “Cobalt Doping of the MOF 5 Framework and Its Effect on Gas-Adsorption Properties”, Langmuir, 26 (8): 5300-5303.

[5] Roswell, J. L. C. ve Yaghi, O. M., (2005).“Effects of Functionalization, Catenation, and Variation of the Metal Oxide and Organic Linking Units on the Low-Pressure Hydrogen Adsorption Properties of Metal-Organic Frameworks” Journal American Chemical Society, 128: 1304-1315.

[6] Banerjee, R., Furukawa, H., Britt, D., Knobler, C., O’Keeffe, M. ve Yaghi, O.M., (2009). “Control of Pore Size and Functionality in Isoreticular Zeolitic Imidazolate Frameworks and Their Carbon Dioxide Selective Capture Properties”, Journal of the American Chemical Society, 131:3875–3877.

[7] Phan, A., Doonan, C.J., Romo, F. J. R., Knobler, C.B., Keeffe, M. ve Yaghi, O., (2009).“Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks”, Accounts Of Chemıcal Research, 43:58-67.

[8] Saha, D., Deng, S. ve Yang, Z., (2009). “Hydrogen adsorption on metal-organic framework (MOF-5) synthesized by DMF approach”, J. Porous Mater., 16: 141149.

[9] Perez, E. V., (2009). Mixed Matrix Membranes Containing Metal Organic Frameworks for Gas Separation, The Faculty of Chemistry, The University of Texas, Doctor of Philosophy.

[10] Ordonez, M. J., Jr, K. J., Ferraris, J. P. ve Musselman, I. H., (2010). "Molecular sieving realized with ZIF-8/Polimid® mixed-matrix membranes", Journal of Membrane Science, 28-37.

[11] Yang T. ve Chung, T., (2013)."High performance ZIF-8/PBI nano-composite membranes for high temperature hydrogen separation consisting of carbon monoxide and water vapor", International Journal of Hydrogen Energy, 38:229-239 .

[12] Vankelecom, I. F. J., Odena, A. C., Basu, S., (2011). "MOF-containing mixed-matrix membranes for CO_2/CH_4 and CO_2/N_2 binary gas mixture separations", Separation and Purification Technology 81: 31–40.

[13] Yang, S., Y., Jung, H., Kim, T., Im, J. H. ve Park, C. R., (2012)."Effects of structural modifications on the hydrogen storage capacity of MOF-5", International Journal of Hydrogen Energy 37:5777-57832.

[14] Buzea, C., Blandino, I. I. P. ve Robbie, K., (2007). "Nanomaterials and Nanoparticles: Sources and Toxicity", Biointerphases, 2:17 - 172.

[15] Tian, J., Xu, J., Zhu, F., Lu, T., Su, C. ve Ouyang, G:, (2013)."Application of nanomaterials in sample preparation", Journal of Chromatography A, 1300 : 2–16.

[16] Polarza, S. ve Smarslya, B., (2002). "Nanoporous Materials", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 6:581-612.

[17] Lucena, R., Simonet, B. M., Cárdenas, S. ve Valcárcel, M., (2011). "Potential of nanoparticles in sample preparation", Journal of Chromatography A, 1218:620–637.

[18] University of Bristol, (MCM)-41'e (Mobile Crystalline Material) ait şekil, http://www.chm.bris.ac.uk/motm/mcm41/mcm41.htm, 17.04.2017.

[19] Effati, E. ve Pourabbas, B., (2012)."One-pot synthesis of sub-50 nm vinyl- and acrylate-modified silica nanoparticles", Powder Technology, 219: 276–283.

[20] Logar, N. Z. ve Kaučič, V., (2006). "Nanoporous Materials: From Catalysis and Hydrogen Storage to Wastewater Treatment", Acta Chimica Slovenica,53:117–135.

[21] Gülen, J., Zorbay, F. ve Arslan, S., (2012). "Zeolitler ve Kullanım Alanları", Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi, 2:63-68.

[22] Hershel Friedman, Stilbite zeolit kristaline ait şekil, http://www.minerals.net/mineral/stilbite.aspx, 10.04.2017.

[23] Lei, X., D., J., O., M. F. ve T, N., (2003). "In situ EPR investigation of the addition of persistent benzyl radicals to acrylates on ZSM-5 zeolites. Direct spectroscopic detection of the initial steps in a supramolecular photopolymerization", Photochemical and Photobiological Sciences, 2: 1095-1100.

[24] TÜSİAD, (2008). "Uluslararası Nanoteknoloji Rekabet Stratejileri: Nanoteknoloji ve Türkiye", İstanbul, Türkiye.

[25] Yilmaz, G. ve Keskin, S., (2012). "Predicting the Performance of Zeolite Imidazolate Framework/Polymer Mixed Matrix Membranes for CO2, CH4,

and H2 Separations Using Molecular Simulations", Ind. Eng. Chem. Res., 51: 14218-14228.

[26] Atci, E. ve Keskin, S. (2012). "Atomically Detailed Models for Transport of Gas Mixtures in ZIF Membranes and ZIF/Polymer Composite Membranes", Ind. Eng. Chem. Res., 51: 3091-3100.

[27] Huang, A., Bux, H., Steinbach, F. ve Caro, J. (2010). "Molecular-Sieve Membrane with Hydrogen Permselectivity: ZIF-22 in LTA Topology Prepared with 3-Aminopropyltriethoxysilane as Covalent Linker", Angew. Chem. Int. Ed., 49: 4958 –4961.

[28] Phillips, C.E., (2012). "Cobalt MOF-5: A Novel Catalyst for CO2 Conversion to Carbonates", Master of Engineering, Department of Chemical Engineering, University of Louisville J.B. Speed School of Engineering, Louisville.

[29] Zornoza, B., Tellez, C., Coronas, J., Gascon, J. ve Kapteijn, F., (2012). "Metal organic framework based mixed matrix membranes: An increasingly important field of research with a large application potential", Microporous Mesoporous Mater., 166: 67-78.

[30] Qiu, S. ve Zhu, G., (2009). "Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal–organic frameworks with multifunctional properties", Coordination Chemistry Reviews, 253:2891-2911.

[31] The University of Adelaide, Extended MOF Structure, http://theconversation.com/mof-the-chart-why-a-record-breaking-surface-area-matters-9915, 19 Nisan 2017.

[32] Kim, J., Chen, B., Reineke, T., Li, H., Eddaoudi, M., Moler, D., O'Keeffe, M. ve Yaghi, O., (2001). "Assembly of Metal-Organic Framework from Large Organic and Inorganic Secondary Building Units: New Examples and Simplfying Principles for Complex Structures", Journal of Phyical Chemistry, 123: 8239-8247.

[33] Omar, K., Farha, O. K., Eryazıcı, İ., Jeong, N. C., Hauser, B. G., Wilmer, C. E., Sarjeant, A. A., Snurr, O. R. ve Nguyen, S. T., (2012)."Metal−Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit?", Journal American Chemical Society. , 134:15016−15021.

[34] American Association for the Advancement of Science, Literatürde yer alan çeşitli MOF'lara ait şekiller, http://www.rsc.org, 11.04.2017.

[35] Phillips, C.E., (2012). "Cobalt MOF-5: A Novel Catalyst for CO2 Conversion to Carbonates", Master of Engineering, Department of Chemical Engineering, University of Louisville J.B. Speed School of Engineering, Louisville.

[36] Purewal, J., Liu, D., Sudik, A., Veenstra, M., Yang, J., Maurer, S., Müller, U. ve Siegel, D.J., (2012). "Improved Hydrogen Storage and Thermal Conductivity in High-Density MOF-5 Composites", J. Phys. Chem. C., 116: 20199-20212.

[37] Kleist, W., Jutz, F., Maciejewski, M ve Baiker, A., (2009). "Mixed-Linker MetalOrganic Frameworks as Catalysts for the Synthesis of Propylene Carbonate from Propylene Oxide and CO2", Eur. J. Inorg. Chem., 24: 3552-3561.

[38] Saha, D., Bao, Z., Jia, F. ve Deng, S., (2010). "Adsorption of CO2, CH4, N2O, and N2 on MOF-5, MOF-177, and Zeolite 5A", Environ. Sci. Technol., 44: 18201826.

[39] Sigma-Aldrich, Properties of Basolite, http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/688614, 12.04.2017.

[40] Jarad A. Mason, Mike Veenstra and Jeffrey R. Long, (2013)."Evaluating metal–organic frameworks for natural gas storage", Chem. Sci., 5, 32-51.

[41] Lee, J. Y., Li, J.ve Jagiello, J., (2005). "Gas sorption properties of microporous metal organic frameworks", Journal of Solid State Chemistry, 178:2527–2532.

[42] Chowdhury, P., Bikkina, C., Meister, D., Dreisbach, F. ve Gumma, S., (2009). "Comparison of adsorption isotherms on Cu-BTC metal organic frameworks synthesized from different routes", Microporous and Mesoporous Materials, 117:406–413.

[43] Google Patents, Adsorptive gas separation of multi-component gases,http://www.google.com/patents/EP2155608A1, 13.04.2017.

[44] Atci, E. ve Keskin, S., (2012). "Understanding the Potential of Zeolite Imidazolate Framework Membranes in Gas Separations Using Atomically Detailed Calculations", American Chemical Society, 116:15525-15537.

[45] Li, J.-R., Ma, Y., McCarthy, M.C., Sculley, J., Yu, J., Jeong, H.-K., Balbuena, P.B. ve Zhou, H.-C., (2011). "Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks", Coord. Chem. Rev., 255: 1791-1823.

[46] Yilmaz, G., (2013)."Computational Screening of Zeolitic Imidazolate Framework/Polymer Mixed Matrix Membranes for Gas Separations", MSc. Thesis, Koç University Graduate School of Sciences and Engineering, İstanbul.

[47] Shieh, F.-K., Wang, S.-C., Leo, S.-Y. ve Wu, K.C.-W. (2013). "Water-Based Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-90 (ZIF-90) with a Controllable Particle Size", Chem. Eur. J., 19: 11139-11142.

[48] Hsieh, J.O., (2010)."MIL-53 Frameworks in Mixed-Matrix Membranes and Cross-Linked ZIF-8/Matrimid® Mixed-Matrix Membranes for Gas Separation", PhD. Dissertation, The University of Texas at Dallas School of Natural Sciences and Mathematics, Dallas.

[49] Tan, J.C., Bennett, T.D. ve Cheetham, A.K, (2010). "Chemical structure, network topology, and porosity effects on the mechanical properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks", PNAS, 107: 9938-9943.

[50] William Morris, W., He, N., Ray, K. G., Klonowski, P., Furukawa, H. ve Daniels, I. N., (2012)."A Combined Experimental-Computational Study on the Effect of Topology on Carbon Dioxide Adsorption in Zeolitic Imidazolate Frameworks", The Journal of Physical Chemistry, 116:24084−24090.

[51] Li, Y.-S., Liang, F.-Y., Bux, H., Feldhoff, A., Yang, W.-S. ve Caro, J., (2010). "Molecular Sieve Membrane: Supported Metal-Organic Framework with High Hydrogen Selectivity", Angew. Chem. Int. Ed., 49: 548-551.

[52] Tingxu, Y., (2012). Zeolitic Imidazolate Frameworks/Polybenzimidazole Nanocomposite Membranes for Hydrogen Purification, PhD. Thesis, National University of Singapore NUS Graduate School for Intergrative Science and Engineering, Singapore.

[53] Li, Y., Liang, F., Bux, H., Yang, W. ve Caro, J., (2010). "Zeolitic imidazolate framework ZIF-7 based molecular sieve membrane for hydrogen separation", J. Membr. Sci., 354: 48-54.

[54] Cacho-Bailo, F., Seoane, B., Téllez, C. ve Coronas J., (2014). "ZIF-8 Continuous Membrane on Porous Polysulfone for Hydrogen Separation", J. Membr. Sci., 464: 119-126.

[55] Sorribas, S., Zornoza, B., Téllez, C. ve Coronas, J., (2014). "Mixed matrix membranes comprising silica-(ZIF-8) core–shell spheres with ordered meso–microporosity for natural- and bio-gas upgrading", J. Membr. Sci., 452: 184192.

[56] Bux, H., Liang, F., Li, Y., Cravillon, J., Wiebcke, M. ve Caro, J., (2009). "Zeolitic Imidazolate Framework Membrane with Molecular Sieving Properties by Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis", J. Am. Chem. Soc., 131: 1600016001.

[57] Song, Q., Nataraj, S.K., Roussenova, M.V., Tan, J.C., Hughes, D.J., Li, W., Bourgoin, P., Alam, M.A., Cheetham, A.K., Al-Muhtaseb S.A. ve Sivaniah, E., (2012). "Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) based polymer nanocomposite membranes for gas separation", Energy Environ. Sci., 5: 8359-8369.

[58] Dey, C., Kundu, T., Biswal, B. P., Arijit Mallick, A. ve Banerjee, R., (2013). "Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function", Acta Crystallographica Section, 70:1-8.

[59] Devic, T., ve Serre, C., (2009). "Porous Metal Organic Frameworks: From Synthesis to Applications", Elsevier B.V., 78-94.

[60] Lee Y, Kim J, ve Ahn W. (2013)." Synthesis of Metal-Organic Frameworks: A Mini Review'', 30:1667-1680.

[61] W. Son, J. Kim, J. Kim and W. Ahn, (2008). Sonochemical synthesis of MOF-5, Chem. Commun., 6336 -6338.

[62] Qui, S. ve Zhu, G., (2009). "Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal–organic frameworks with multifunctional properties", Coordination Chemistry Reviews, 253:2891-2911.

[63] Metalurji ve Malzeme Bilimleri Sitesi,Taramalı Elektron Mikroskobu, http://malzemebilimi.net/dersnotlari/Malzeme%20Karaktrizasyonu%20ve%20X%20I%FE%FDnlar%FD/Elektron%20Taramal%FD%20Mikroskop%20(SEM).pdf, 17.04.2017.

[64] Arslan, T., (2010). X-Işınları Ve Kullanım Alanları, Gazi Üniversitesi, Gazi Eğitim Fakültesi,Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Bölümü, Fizik Eğitim Anabilim Dalı, Ankara.

[65] Mersin Üniversitesi, XRD çalışma prensibi ve X-ışını kırınımı, http://mersin.edu.tr/apbsuploads/1000470/FizikveTeknoloji/02-XRDVeKirinim.pdf, 15.04.2017.

[66] Ünlü, F., (2007). "Geçiş Metali-Fosfin Komplekslerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi", Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[67] Doç. Dr. Mustafa Altınışık, Spektroskopik Analiz Yöntemleri, http://www.mustafaaltinisik.org.uk/45-uzm-02.pdf, 16.04.2017.

[68] Feng, Y., Jiang, H., Chen, M. ve Wang, Y., (2013)." Construction of an interpenetrated MOF-5 with high mesoporosity for hydrogen storage at low pressure", Powder Technology, 249:38–42.

[69] Zhou, W., Wu, H., Hartman, M. R. ve Yıldırım, T., (2007)."Hydrogen and Methane Adsorption in Metal-Organic Frameworks: A High-Pressure Volumetric Study" The Journal of Physical Chemistry, 111:16131-16137.

[70] Huang, H., Zhang, W., Liu, D., Liu, B., Chen, G. ve Zhong, C., (2011). "Effect of temperature on gas adsorption and separation in ZIF-8:Acombined experimental and molecula rsimulation study", Chemical Engineering Science, 66 : 6297–6305.

[71] Huxford, R. C., Rocca, J. D. ve Lin, W., (2010). "Metal–organic frameworks as potential drug carriers", Chemical Biology , 262–268.

[72] Lucena, R., Simonet, B. M., Cárdenas, S. ve Valcárcel, M., (2011). "Potential of nanoparticles in sample preparation", Journal of Chromatography A, 1218:620–637.

[73] Alcaniz, J. (2013). Engineering of Metal Organic Framework Catalysts, Netherlamds, Wohrmann Print Service B.V.

[74] Shen, L. (2012). Synthesis, Characterization and Application of Metal-Organic Frameworks", Urbana.

[75] Cong, H., Radosz, M., Towler, B.F. ve Shen, Y., (2007). "Polymer–Inorganic Nanocomposite Membranes for Gas Separation", Separation and Purification Technology, 55:281–291.

[76] Rafiq, S., Man, Z., Maulud, A., Muhammad, N. ve Maitra, S., (2012). "Separation of CO2 from CH4 Using Polysulfone/Polyimide Silica Nanocomposite Membranes", Separation and Purification Technology, 90:162–172.

[77] Hosseini, S.S., Li, Y., Chung, T.S. ve Liu, Y., (2007). "Enhanced Gas Separation Performance of Nanocomposite Membranes Using MgO Nanoparticles", Journal of Membrane Science, 302:207–217.

[78] Ahn, J., Chung, W., Pınnau, I. ve Guiver, M., (2008). "Polysulfone/Silica Nanopaticle Mixed Matrix Membranes for Gas Separation", Journal of Membrane Science, 314:123-133.

[79] Shamsabadi, A.A., Kargari, A., Babaheidari, M.B. ve Laki, S., (2013). "Separation of hydrogen from methane by asymmetric PEI membranes", J. Ind. Eng. Chem., 19 (5): 1680-1688.

[80] Wan Salleh, W.N., Ismail, A.F., (2013). “Effect of Stabilization Temperature on Gas Permeation Properties of Carbon Hollow Fiber Membrane”, J. Appl. Polym. Sci., 127: 2840-2846.

[81] Saimani, S., Kumar, A., Dal-Cin, M.M. ve Robertson, G., (2011). “Synthesis and characterization of bis (4-maleimidophenyl) fluorene and its semi interpenetrating network membranes with polyether imide (Ultem® 1000)”, J. Membr. Sci., 374 : 102-109.

[82] Husain S., (2006). Mixed Matrix Dual Layer Hollow Fiber Membranes for Natural Gas Separation, Doctor of Philosophy, Georgia Institute of Technology School of Chemical and Biomolecular Engineering, Atlanta.

[83] Takahashi, S. ve Paul, D.R., (2006). “Gas permeation in poly(ether imide) nanocomposite membranes based on surface-treated silica. Part 1: Without chemical coupling to matrix”, Polymer, 47: 7519-7534.

[84] US Patent 4,673,418, (1987). Method for producing an integral asymmetric membrane and the resultant membrane, US Patent, Lauenburg.

[85] Kneifel, K. ve Peinemann, K.V., (1992). “Preparation of hollow fiber membranes from polyetherimide for gas separation”, J. Membr. Sci., 65: 295.

[86] Hashemifard, S.A., (2011). “Effects of montmorillonite nano-clay fillers on PEI mixed matrix membrane for CO2 removal”, Chem. Eng. J., 170: 316-325.

[87] Abadie, M.J.M., Sillion,B., (1991). "Polyimides and Other High Temperature Polymers", Elsevier.

[88] Ghosh, M.K.,Mittal, K.L., (1996). “Polyimides Fundementals and Applications”, Mercel Dekker Inc.

[89] Wikipedia, Poliimidin kimyasal yapısı, https://en.wikipedia.org/wiki/Polyimide#/media/File:Polyimide.svg, 09.10.2017.

[90] Meier, G., (2001). Progress Polym.Sci., 26: 3-65.

[91] Havens,S.J., Hergenrother, P.M., (1990).Polym. Chem.,J.of Polym.Sci.Part:A 28: 2427-2436.

[92] Hisao, S.H.,Liou, G.S., Chen,S.H., (1998).Polym.Chem, J.of Polym.Sci.Part:A. 36: 1657-65.

[93] Kurita, K.,Mikawa, N., Kayama, Y. ve Nishimura, S.H., (1990). Macromolecules, 10: 2606-2609.

[94] Radhakrishnan, P.,Nair, C.P.R., Francis, D.J., (1998).Polym.Chem, J.Appl.Polym.Sci. 70: 1483-91.

[95] Zuo, M., Takeichi, T.,(1997). Polym.Chem, J.of Polym.Sci.Part:A., 35: 3745-53.

[96] Cornelius, C.J., (2000). Physical and Gas Permeation Properties of a Series of Novel Hybrid Inorganic-Organic Composites Based on a Synthesized Fluorinated Polyimide, PhD Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia.

[97] Houcks M.M., (2009). Identification of Textile Fibers, Woodhead Publishing Limited, Oxford.

[98] Glossary C.T., (2001). Celanese Acetate, New York, 10016, 63.

[99] Horrocks A., Anands C., (2003). Teknik Tekstiller El Kitabı (Technical Textiles Handbook), The Textile Institute, Türk Tekstil Vakfı, İstanbul.

[100] Wikipedia, Polibenzimidazol molekülünün kimyasal formülü, https://en.wikipedia.org/wiki/Polybenzimidazole_fiber#/media/File:Polyimidazole_with_biphenyl.png, 18.04.2017.

[101] Li Q., Jensen J.O., Savinell R.F., Bjerrum N.J., (2009). High Temperature Proton Exchange Membranes Based on Polybenzimidazoles for Fuel Cells, Progress in Polymer Science, 34, (5), 449-477.

[102] Kumbharkar S.C., Karadkar P.B., Kharul U.K., (2006). Enhancement of Gas Permeation Properties of Polybenzimidazoles by Systematic Structure Architecture, Journal of membrane science, 286, (1), 161-169.

[103] Sukumar P.R., Wu W., Markova D., Ünsal Ö., Klapper M., Müllen K., (2011). Macromolecular Chemistry and Physics Founded By, Macromol Chem Phys, 212, 627-634.

[104] Faiz S., Anis A., Luqman M., Al-Zahrani S.M., (2014). Mechanical and Morphological Study of Novel Polybenzimidazole Fiber Reinforced High Density Polyethylene Composite, 1-7.

[105] Besso M.M., Marikar Y., (1989). Process for Preparing Electrically Conductive Shaped Articles from Polybenzimidazoles, US 5,017,420.

[106] Jheng L.-C., Hsu S.L.-C., Tsai T.-Y., Chang W.J.-Y., (2014). A Novel Asymmetric Polybenzimidazole Membrane for High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells, Journal of Materials Chemistry A, 2, (12), 4225-4233.

[107] Dominguez P.H., GrygielK K., Weber J., (2014). Nanostructured Poly (Benzimidazole) Membranes by NAlkylation, Express Polymer Letters, 8, (1).

[108] Zhu W.-P., Sun S.-P., Gao J., Fu F.-J., Chung T.-S., (2014). Dual-Layer Polybenzimidazole/Polyethersulfone (PBI/Pes) Nanofiltration (Nf) Hollow Fiber Membranes for Heavy Metals Removal from Wastewater, Journal of Membrane Science, 456, (0), 117-127.

[109] Staudt R., Intwala K.F., Epping K., (2006). Vb 5 Development of Polybenzimidazole-Based High Temperature Membrane and Electrode Assemblies for Stationary Applications, FY 2006 Annual Progress Report.

[110] Wang D.G., (1984). Process for the Production of Semipermeable Polybenzimidazole Membranes with Low Temperature Annealing, US4448687 A.

[111] Qian Y., Yu W.K., Tai-Shung C., (2011). ChemicallyModified Polybenzimidazole Membranous Tubes.

[112] Jung J.W., Kim S.K., Lee J.C., (2010). Preparation of Polybenzimidazole/Lithium Hydrazinium Sulfate Composite Membranes for

High-Temperature Fuel Cell Applications, Macromolecular Chemistry and Physics, 211, (12), 1322-1329.

[113] Xiao L., Zhang H., Jana T., Scanlon E., Chen R., Choe E.W., Ramanathan L.S., Yu S., Benicewicz B.C., (2005). Synthesis and Characterization of Pyridine-Based Polybenzimidazoles for High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications, Fuel Cells, 5, (2), 287-295.

[114] Kricheldorf H.R., Nuyken O., Swift G., (2010). Handbook of Polymer Synthesis, Marcel Dekker, New York.

[115] Mark H.F., Kroschwitz J.I., (1987). Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons, New York.

[116] Wang K.Y., Chung T.-S., Qin J.-J., (2007). Polybenzimidazole (PBI) Nanofiltration Hollow Fiber Membranes Applied in Forward Osmosis Process, Journal of Membrane Science, 300, (1), 6-12.

[117] Eichhorn S.J., Hearle, J.W.S., Jaffe, M., Kikutani, T., (2009). Handbook of Textile Fibre Structure, Woodhead Publishing Limited, Cambridge.

[118] Koo, H. J. (2006). Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications, McGraw-Hill Companies, New York.

[119] Zengin, F., (2010). Polipropilen/Montmorillonit Esaslı Polimer/Kil Nanokompozitlerinde Dolgu-Matriks Etkileşiminin İyileştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[120] Dalaran, M., (2009). Akrilik Monomer Esaslı Nanokompozit Hidrojellerin Elde Edilmesi ve Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[121] Stöber, W. ve Fink, A., (1968). "Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range", Journal Of Colloid And Interface Science, 26:62—69.

[122] Arjmandi, M. ve Pakizeh, M., (2014). "Mixed matrix membranes incorporated with cubic-MOF-5 for improved polyetherimide gas separation membranes: Theory and experiment", J. Ind. Eng. Chem., 20: 3857-3868.

[123] David J. Tranchemontagne, Joseph R. Hunt, Omar M. Yaghi, (2008). Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0, Tetrahedron, 64, 8553–8557.

[124] Ülker, Z., Erucar, İ., Keskin, S. ve Erkey, C., (2013). "Novel nanostructured composites of silica aerogels with a metal organic framework", Microporous and Mesoporous Materials ,170:352–358.

[125] Goswami, N., Sahai, A., (2012). "Structural transformation in nickel doped zinc oxide nanostructures", Materials Research Bulletin, 48:346-351.

[126] Kalam, A., Al-Sehemi, A. G., Al-Shihri, A. S., Du, G. Ve Ahmad, T., (2012). "Synthesis and characterization of NiO nanoparticles by thermal decomposition of nickel linoleate and their optical properties", Materials characterization, 68:77-81.

[127] Chai, L. Q., Huang, J. J., Zhang, H. S., Zhang, Y. L, Zhang, J. Y. ve Li, Y. X., (2014). "An unexpected cobalt(III) complex containing a Schiff base ligand:

Synthesis, crystal structure, spectroscopic behavior, electrochemical property and SOD-like activity", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 131:526–533.

[128] Petit, C., Burress, J. ve Bandosz, T. J., (2011). "The synthesis and characterization of copper-based metal–organic framework/graphite oxide composites", Carbon, 49:563-572.

[129] Wang, Y., Li, Y., Zhou, Z., Zu, X. ve Deng, Y., (2011). "Evolution of the zinc compound nanostructures in zinc acetate single-source solution", Journal of Nanoparticles, 13:5193–5202.

[130] Pan, Y., li, T., Lestari, G., Lai, Z., (2012). "Effective separation of propylene/propane binary mixtures by ZIF-8 membranes" , Journal of Membrane Science, 390– 391: 93– 98.

[131] Du, Y., Chen, R. Z., Yao, J. F., .wang, H. T., (2013). "Facile fabrication of porous ZnO by thermal treatment of zeolitic imidazolate framework-8 and its photocatalytic activity" , Journal of Alloys and Compounds, 551:125-130.

[132] Castillo, R. I. ve Rivera, S. P. H., (2010). "Experimental and theoretical studies of the molecular structure of 1-(2-pyridinylmethyl)-2-methylbenzimidazole", Journal of Molecular Structure, 968:6-12.

[133] Nik O., Chen X.Y. ve Kaliaguine S., (2012)."Functionalized metal organic framework-polyimide mixed matrix membranes for CO_2/CH_4 separation", Journal of Membrane Science, 413–414.

[134] Chui, S., Lo, S., Charmont, J., Orpen, A., Williamsa, I., (1999)."A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$ ", Science, 283: 1148–1150.

[135] Hanhong Scientific, FTIR Spectrum of Terephthalic acid, http://www.hanhonggroup.com/ir/ir_en/B35442.html, 01 Mayıs 2017.

[136] Loera-Sernaa S. ve Oliver-Tolentino M., (2012). "Electrochemical behavior of [Cu3(BTC)2] metal–organic framework: The effect of the method of synthesis", Journal of Alloys and Compounds, 540:113–120.

[137] Jahan M., Bao Q., Yang, J. ve Loh, K. P., (2010)."Structure-Directing Role of Graphene in the Synthesis of Metal-Organic Framework Nanowire", Journal American Chemical Society, 132:14487–14495.

[138] WinChembase, FTIR Spectrum of Trimesic Acide (BTC), http://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_554-95-0_IR2.htm, 01 Mayıs 2017.

[139] Hou, Y., Xing, Y., Bai, F. Y., Guan, Q., Wang, X., Zhang, R. ve Shi, Z., (2014). "Synthesis, crystal structure, photoluminescence property and photoelectronic behavior of two uranyl-organic frameworks constructed from 1, 2, 4, 5-benzenetetracarboxylic acid as ligand", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 123 :267–272.

[140] eBiochemicals, IR of 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic acid (BTTC), http://www.ebiochemicals.com/Wiki/QcEB000030062_IR_2.html, 01 Mayıs 2017.

[141] Pu, H., Liu, L., Chang, Z. ve Yuan, J., (2009). "Organic/inorganic composite membranes based on polybenzimidazole and nano-SiO_2", Electrochimica Acta, 54:7536-7541.

[142] Nordin N., Ismail A, Mustafa A, Murali RS, Matsuura T., (2014). "The impact of ZIF-8 particle size and heat treatment on CO2/CH4 separation using asymmetric mixed matrix membrane", RSC Adv., 4:52530–41.

[143] Ehsani, A., Pakizeh, M., (2016)."Synthesis, characterization and gas permeation study of ZIF-11/Pebax® 2533 mixed matrix membranes", Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 66, 414–423.

[144] Basu, S., Cano-Odena, A. ve Vankelecom, I.F.J, (2011)."MOF-containing mixed-matrix membranes for CO_2/CH_4 and CO_2/N_2 binary gas mixture separations", Seperation and Purification Technology, 81, 31-40.

[145] Huang, Y.-M., Lai, S.-H., Lee, S.J. ve Chen, C., (2011). "Metal-Metal Bonding and Structures of Metal-String Complexes: Tripyridyldiamido Pentanickel and Pentacobalt from IR, Raman, and Surface-Enhanced Raman Scattering Spectra", J. Phys. C., 115: 2454-2461.

[146] Basu, S., Cano-Odena, A. ve Vankelecom, I.F.J, (2010)."Asymmetric Matrimid®/[Cu3(BTC)2] mixed-matrix membranes for gas separations", Journal of Membrane Science, 362, 478-487.

[147] Zhang, Y., Musselman, I.H., Ferraris, J.P., Balkus, K.J.,(2008). "Gas permeability properties of Matrimid® membranes containing the metal-organic framework Cu–BPY–HFS", J. Membr. Sci.,313:170–81.

[148] Abedini, R., Omidkhah, M., Dorosti, F.,(2014). "Highly permeable poly (4-methyl-1-pentyne)/NH2-MIL 53 (Al) mixed matrix membrane for CO2/CH4 separation", RSC Adv., 4:36522–37.

[149] Liu, T., Tong , Y. ve Zhang, W.-D., (2007)."Preparation and characterization of carbon nanotube/polyetherimide nanocomposite films", Composites Science and Technology, 67, 406–412.

[150] Saha, D., Wei, Z. ve Deng, S., (2009)."Hydrogen adsorption equilibrium and kinetics in metal–organic framework (MOF-5) synthesized with DEF approach", Separation and Purification Technology, 64: 280–287.

[151] Saha, D., Wei, Z. ve Deng, S., (2008). "Equilibrium, kinetics and enthalpy of hydrogen adsorption in MOF-177" , International Journal of Hydrogen Energy, 33: 7479-7488.

[152] Saha, D. ve Deng, S., (2009). "Synthesis, characterization and hydrogen adsorption in mixed crystals of MOF-5 and MOF-177", International Journal of Hydrogen Energy , 34:2670-2678.

[153] Lin, K. S., Adhikari, A. K., Ku, C. N., Chiang, C. L. ve Kuo, H., (2011). "Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal organic frameworks for hydrogen storage", International Journal of Hydrogen Energy, 37:13865-13871.

[154] Krawiec B. P., Kramer, K., Sabo, M., Kunschke, R., Fröde, H. ve Kaskel, S., (2006). "Improved Hydrogen Storage in the Metal-Organic Framework Cu3(BTC)2",Advanced Engineering Materials, 8:293-295.

[155] Chen, B., Ockwig, N. W., Millward, A. R., Contreras, S. D. ve Yaghi, O. M., (2005). "High H_2 Adsorption in a Microporous Metal–Organic Framework with Open Metal Sites", Angewandte Chemie, 44: 4745 –4749.

[156] Rallapalli, P., Prasanth, K. P., Dinesh, P.D., Somani, R. S., Jasra, R. V. ve Bajaj, H. C., (2011). "Sorption studies of CO_2, CH_4, N_2, CO, O_2 and Ar on nanoporous aluminum terephthalate [MIL-53(Al)]", Journal Porous Materials, 18:205–210.

[157] Prasanth, K.P, Rallapalli, P., Raj, M. C, Bajaj, H. C. ve Jasra, R. V., (2011)."Enhanced hydrogen sorption in single walled carbon nanotube incorporated MIL-101 composite metaleorganic framework", International Journal of Hydrogen Energy, 36:7594-7601.

[158] Volkringer, C., Loiseau, T., Haouas, M., Taulelle, F., Popov, D. ve Burghammer, M., (2009). "Occurrence of Uncommon Infinite Chains Consisting of Edge-Sharing Octahedra in a Porous Metal Organic Framework-Type Aluminum Pyromellitate $Al_4(OH)_8[C_{10}O_8H_2]$ (MIL-120): Synthesis, Structure, and Gas Sorption Properties" Chemistry of. Materials, 21: 5783–5791.

[159] Wang, B., Coˆte´, A. P., Furukawa, H., O'Keeffe, M. ve Yaghi, O. M., (2008)."Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs", Nature Publishing Group, 453:207-212.

EK-A

ÇEŞİTLİ MOF'LARIN CO_2 VE H_2 ADSORPSİYON DEĞERLERİ

Aşağıdaki tabloda çeşitli MOF'ların CO_2 ve H_2 adsorpsiyon değerleri verilmiştir.

Referans	[68]; [38]	[150]	[151]; [38]	[13]	[13]	[13]	[152]	[152]	[2]
CO_2 adsorpsiyonu w/w	%47,98 (298 K /14 bar)		%47,98 (298 K / 14 bar)						
H_2 Adsorpsiyonu w/w (77 K 1 bar)	%1.86	%1.46	% 1.36	%1.2	%1.3	%1.7	%1.2	%0.7	%1.9 (25 atm)
Çözücü	DMF	DEF	DMF	DMF	DEF	DMF	DMF	DEF	DMF
Bağlayıcı 2							BTB	BTB	
Bağlayıcı 1	BDC	BDC	BTB	BDC	BDC	BDC	BDC	BDC	BDC
Metal 2									
Metal 1	çinko nitrat hegzahidrat	çinko nitrat hegzahidrat	çinko nitrat hegzahidrat	çinko nitrat tetrahidrat	çinko nitrat tetrahidrat	çinko nitrat tetrahidrat	çinko nitrat hegzahidrat	çinko nitrat hegzahidrat	çinko asetat dihidrat
Özel Adı	MOF-5	MOF-5	MOF-177	P-MOF-5	C-MOF5	I-MOF5	MOF 5-177	MOF 5-177	MOF-5

[2]	[2]	[2]	[41]; [42]	[153]	[154]	[3]	[4]	[69]; [70]	[155]	[5]
			10mmol/g (295,25 K /6 bar)				%8 (273 K/ 1 bar)	60 mg/g		
%3.09 (25 atm)	%2.52 (25 atm)	%4.23 (25 atm)	%1.44 (1 atm)	%0,47 (303 K 35 bar)	%2.18	% 1,35 (1 atm)	%1.25	%1.3	%2.48	%1.2
DMF	DMF	DMF	DMF	DMF+EtOH	DMF	DMF	DEF	MEOH	DMF	DEF
BDC	BDC	BDC	BTC	BTC	BTC	BDC	BDC	2-mlm	BPTCA	BrBDC
lityum asetat dihidrat	sodyum asetat	potasyum asetat				nikel nitrat hegzahidrat	kobalt nitrat hegzahidrat			
çinko asetat dihidrat	çinko asetat dihidrat	çinko asetat dihidrat	bakır nitrat trihidrat	bakır nitrat hemipenta hidrat	bakır asetat monohidrat	çinko nitrat hegzahidrat	çinko nitrat tetrahidrat	çinko nitrat hegzahidrat	bakır nitrat hemipenta hidrat	çinko nitrat tetrahidrat
Li-MOF5	Na-MOF5	K-MOF5	HKUST-1	HKUST-1	$Cu_3(BTC)_2$	Ni-MOF-5	Co-MOF-5	ZIF-8	MOF 505	IRMOF-2

[5]	[5]	[5]	[5]	[5]	[5]	[156]	[157]	[158]	[1]	[1]
						56,5 cc/g		4.2 mmol/g (303 K /1 Mpa)		
% 1.4	% 1.0	% 1.0	% 0.89	% 1.25	% 1.73		%6.37 (60 bar)	%1.3 (3 MPa)	%1.9	%1.8
DEF	DEF	DEF	DEF	DEF						
NHBDC	R6-BDC	BPDC	PDC	TTDC	HPDC	BDC	BDC	BTTC	DHTP	DHTP
çinko nitrat tetrahidrat	çinko nitrat tetrahidrat	çinko nitrat tetrahidrat	çinko nitrat tetrahidrat	çinko nitrat tetrahidrat	çinko nitrat tetrahidrat	alüminyum nonahidrat	kronyum nitrat nanohidrat	alüminyum nonahidrat		
IRMOF-3	IRMOF-6	IRMOF-9	IRMOF-13	IRMOF-20	IRMOF-11	MIL-53	MIL-101	MIL-120	Mg(dhtp)	Mn(dttp)

[1]	[1]	[1]	[6]	[6]	[6]	[6]	[6]	[6]	[6]	[159]
			25 cm^3/cm^3 (298 K/800 torr)	48 cm^3/cm^3 (298 K/800 torr)	38 cm^3/cm^3 (298 K/000 torr)	48 cm^3/cm^3 (298 K/800 trr)	35 cm^3/cm^3 (298 K/800 torr)	48 cm^3/cm^3 (298 K/800 trr)	60 cm^3/cm^3 (298 K/800 trr)	0,9 mmol/g (298 K/800 torr)
%1.8	%1.7	%2.1								
										DMF
			nlm	nlm	nlm	nlm	nlm	nlm	nlm	
DHTP	DHTP	DHTP	lm	cnlm	blm	cblm	mblm	bblm	nblm	cblm
			çinko nitrat tetrahidrat	çinko nitrat tetrahidrat	çinko nitrat tetrahidrat	çinko nitrat tetrahidrat	çinko nitrat tetrahidrat	çinko nitrat tetrahidrat	çinko nitrat tetrahidrat	çinko nitrat tetrahidrat
Co(dttp)	Zn(dttp)	Ni(dttp)	ZIF-70	ZIF-82	ZIF-68	ZIF-69	ZIF-79	ZIF-81	ZIF-78	ZIF-95

(BDC=benzen dikarboksilik asit; BTB=benzen tribenzoat; BTC=benzen trikarboksilik asit; 2-mlm=2-metilimidazol; BPTCA=3,3,5,5 Bifenil tetrakarboksilikasit; BrBDC= 2-Brombenzen-1,4- dikarboksilik asit; NHBDC=2-Aminobenzen-1,4- dikarboksilik asit; R6-BDC= 1,2-Dihydrocyclobutabenzene-3,6-dikarboksilik asit; BPDC=4,4′ Bifenil dikarboksilik asit; PDC=Pyrene-2,7-dikarboksilik asit; HPDC= Pyrene-2,7-dikarboksilat; TTDC=thieno[3,2-b]thiophene-2,5-dikarboksilat; BTTC=1,2,4,5 benzen tetra karboksilik asit; DHTB=2,5-dihidroksiterefitalat;lm=imidazol;nlm=nitroimidazol;cblm=klorobenzimidazol;mblm=metilbenzimidazol; bblm=bromo benzimidazol;blm=benzimidazol;nblm=nitrobenzimidazol;mlm:2-metilbenzimidazol)

EK-B

LİTARATÜRDE BULUNAN BAZI KARIŞIK MATRİSLİ MEMBRANLARIN MEKANİK ÖZELLİKLERİ

Membran	**MOF Miktarı (%)**	**Kopma Gerilimi (MPa)**	**Kopmada Uzama (%)**	**Referans**
ZIF-8/Matrimid® 5218	0	109.0	-	[142]
	20	98.1		
	30	93.4		
	40	85.4		
	50	67.1		
	60	47.6		
Cu-BPY-HFS/Matrimid®	0	87.1	21.1	[147]
	10	75.1	6.6	
	20	69.4	4.6	
	30	53.5	3.0	
NH_2-MIL 53/PMP	0	132	116	[148]
	10	120	109	
	20	112	101	
	30	107	92	

ZIF-11/Pebax® 2533	0	21.9	702	[143]
	10	24.3	612	
	30	43.4	370	
	50	15.3	9.84	
	70	13.1	0.81	
$Cu_3(BTC)_2$/PI	0	105±4	120±4	[144]
	10	98±4	100±4	
	20	78±4	82±4	
	30	61±4	63±4	
MIL-53(AL)/ Matrimid®	0	105±2	119±2	[144]
	10	82±5	103±2	
	20	71±3	92±4	
	30	66±2	66±5	
CNT's/PEI	0	77.5	25	[149]
	0.5	83.8	8.6	
	1	95.0	7.7	

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ebru BAYCAN ENGÜLLÜ

Doğum Tarihi ve Yeri : 22.11.1987, Bakırköy

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : ebrubaycan@ hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya Mühendisliği	Marmara Üniversitesi	2010
Lisans	İşletme	Anadolu Üniversitesi	2012
Lise	Fen Bilimleri	Bahçelievler Anadolu Lisesi	2005

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2014-2017	Ankara Patent Bürosu	Fikri Haklar Danışmanı
2010-2013	Neutec Arge San. ve Tic. A.Ş	Fikri Haklar Araştırmacısı

YAYINLARI

Bildiri

1. Deniz, S., Baycan, E. ve Akbaş, A., (2014). "MOF-5 Containing Polybenzimidazol Based Mixed Matrix Membranes for Gas Separation ", 2nd International Conference on Environmental Science and Technology, 14 – 17 May, Antalya, TURKEY.

2. Deniz, S., Baycan, E. ve Akbaş, A., (2014). "Zeolitik imidazol kafes yapılı ZIF-8 sentezi ve PEI/ZIF-8 nanokompozit membranların hazırlanması", III. Ulusal Nanoteknoloji Kongresi, 27-28 Şubat, İstanbul.