

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SOL-JEL YÖNTEMİ İLE MONOLİT MOF NANOKOMPOZİTLERİNİN
ÜRETİMİ: UIO-66/ZIF-8**

Pınar KAYA

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2021**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SOL-JEL YÖNTEMİ İLE MONOLİT MOF NANOKOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ:
UiO-66/ZIF-8

Pınar KAYA

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Berna TOPUZ

Bu tez çalışmasının amacı, MOF ailesine ait iki üstün özellikli malzeme olan UiO-66, ZIF-8 ve UiO66/ZIF-8 nanoparçacıkların sentezlenmesiyle hibrit UiO-66/ZIF-8 nanokompozit monolitlerin üretilmesidir. Sulu ortamda nispeten kararsız olan ZIF-8 yapısının daha kararlı olan UiO-66 varlığında sentezinde hibrit yapılar elde edilerek ZIF-8 yapılarının su içerisinde kararlılığın artırılması amaçlanmıştır. Genel olarak yüksek mekanik ve kimyasal dayanıma, yüksek gözeneklilik oranına sahip olan ve ilaç salımı, adsorpsiyon, ayırma, gaz depolama gibi birçok alanda uygulamaları bulunan MOF yapılarının fiziksel boyutları iyi tanımlanmış monolit formunda elde edilmesi, toz formuna göre yüksek mekanik kararlılık, düşük basınç düşüşü ve kullanım kolaylığı gibi avantajlar sağlamaktadır. Bu tez çalışması kapsamında karakterizasyon PXRD, SEM, TEM HAADF EDX ve DLS analizleri ile yapılmıştır. ZIF-8 ve UiO66/ZIF-8 hibrit monolitlerin 5 ppm metilen mavisi (MB) sulu çözeltisindeki adsorpsiyon kapasitesi oda sıcaklığında incelenmiştir. Santrifüj yöntemi ile elde edilen %10, %15 ve %25 oranlarında UiO-66 içeren UiO66/ZIF-8 hibrit monolitlerin ve ZIF-8 monolitlerin boya giderim oranları 50 saat sonunda sırasıyla %94, %90, %91, %94 olarak, slip döküm yöntemi ile elde %15 ve %25 oranlarında UiO-66 içeren hibrit monolitlerin ve ZIF-8 monolitlerin oranları sırasıyla %58, %93 ve %35 olarak bulunmuştur.

Aralık 2021, 87 sayfa

Anahtar Kelimeler: Hibrit MOF, ZIF, UiO-66, Monolit, Nanokompozit

ABSTRACT

Master Thesis

SOL-GEL PROCESSING OF MONOLITHIC MOF NANOCOMPOSITES: UiO-66/ZIF-8

Pınar KAYA

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Berna TOPUZ

The aim of this study is to synthesize and characterize two MOF materials with exceptional properties, UiO-66 and ZIF-8 via sol-gel method and incorporate UiO-66 into ZIF-8 to create a molecularly new material, a hybrid monolith nanocomposite. As ZIF-8 is relatively less stable in water with respect to UiO-66, this nanocomposite is expected to increase the stability in water. MOF's are commonly reputed with high mechanical and chemical strength as well as wide application areas that include but not limited to drug release, adsorption, separation, gas storage. The bottleneck for MOFs' is primarily due to their powder morphology. Synthesis of MOF monoliths provide advantages such as higher mass transfer and better handling properties, higher mechanical and chemical stability. In this thesis, UiO-66/ZIF-8 hybrid monoliths are synthesized. Characterization was done with PXRD, SEM, TEM HAADF EDX and DLS analyses. 5 ppm methylene blue (aqueous solution) adsorption experiments with shaker incubator were carried out in room temperature. The ZIF-8 monoliths that contains of 10%, 15% and 25% UiO-66 and ZIF-8 monoliths that were synthesized with centrifugal method showed 94%, 90%, 91%, 94% dye removal, respectively. Hybrid monoliths that contain 15% and 25% UiO-66 and ZIF-8 monoliths that were obtained via slip casting showed 58%, 93% and 35% dye removal, respectively. Pm and Pmu, SEM and PXRD analyses were done after adsorption experiments to determine the stability in water. While transformation of ZIF-8 to ZIF-L occurred, minor defects were observed with Pmu.

December 2021, 87 pages

Key words: Hybrid MOF, ZIF, UiO-66, Monolit, Nanocomposite

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Öncelikle, lisansüstü eğitimim boyunca desteğini esirgemeyen, yönlendirmeleriyle tüm çalışmalarımda yanımda olan tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Berna Topuz'a (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı),

Laboratuvarındaki UV-spektrofotometre ve çalkalamalı inkübatör cihazlarına erişimime izin verip deneylerimde kolaylık sağlayan hocam Sayın Doç. Dr. Ayşe Karakeçili'ye (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı),

Her türlü destekleriyle yanımda ve arkamda olan ailem ve ikinci ailem diyebileceğim arkadaşlarıma,

Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarına (ODTÜ MerLab), Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezine (UNAM) teşekkürlerimi sunarım.

Pınar KAYA
Ankara, Aralık 2021

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Metal-Organik Çerçevesler (MOF).....	3
2.1.1 Tanım	3
2.1.2 Kullanım alanları	5
2.1.3 ZIF-8	6
2.1.4 UiO-66	9
2.2 Monolitlerin Üretimi.....	10
2.2.1 Sol-jel yöntemi	10
2.2.2 Sol-jel kimyası.....	13
2.2.3 Sol-jel yönteminin avantajları.....	18
2.2.4 MOF monolitler.....	19
2.3 Kaynak Özetleri.....	22
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	27
3.1 Kimyasallar.....	28
3.2 Gözenekli Destek Kalıpların Hazırlanması	29
3.3 ZIF-8 Nanoparçacık/Monolitlerinin Sentezi.....	29
3.3.1 ZIF-8 nanoparçacık/monolitlerinin karakterizasyonu	31
3.4 UiO-66 Nanoparçacıklarının Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu	32
3.4.1 UiO-66 nanoparçacıklarının karakterizasyonu.....	33
3.5 UiO-66/ZIF-8 Hibrit Monolitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	34
3.5.1 UiO-66/ZIF-8 hibrit nanoparçacıklarının/monolitlerinin karakterizasyonu	35
3.6 Metilen Mavisi Adsorpsiyon Deneyleri	36
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	37
4.1 ZIF-8 Monolitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	42
4.2 UiO-66/ZIF-8 Monolitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	50

4.3 Pm EG ve Pmu EG Monolitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	55
4.4 Metilen Mavisi Adsorpsiyonu	58
4.5 Metilen Mavisi Adsorpsiyon Deneyleri Sonrası Karakterizasyon.....	64
5. DEĞERLENDİRME	68
KAYNAKLAR	73
EKLER.....	79
EK 1 Boya Konsantrasyon Kalibrasyon Grafiği ve Regresyon Analizi.....	80
EK 2 Zn ⁺² : 10 Hmim : 695 MEOH Oranı ile Elde Edilen ZIF-8.....	81
EK 3 Pm ve Pu için Verim Hesabı.....	82
EK 4 Pm ve Pu'ya Ait FTIR Spektrumu	83
EK 5 UiO-66'ya Ait Parçacık Boyut Dağılım Grafiği (DLS)	84
EK 6 Suda Çöktürme Yapılarak ZIF-8 Monolit Elde Etme Çalışmaları.....	85
EK 7 Pm ve Pu'nun Pmu %10, Pmu %15, Pmu %25 ile Karşılaştırmalı FTIR Spektrumları.....	86
ÖZGEÇMİŞ.....	87

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

BDC	Teraftalik Asit
Cu	Bakır
DOE	Amerikan Enerji Departmanı
DLS	Dinamik Işık Salınım Spektrometresi
DMF	N,N-Dimetilformamid
EDX	Enerji Dispersif X-ışınları analizi
EtOH	Etanol
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi
H	Hidrojen
HAADF STEM	Yüksek Açılı Dairesel Karanlık Alan Taramalı Geçirmeli Elektron Mikroskop
HMIM	2-Metilimidazol
MB	Metilen Mavisi
MeOH	Metanol
MOF	Metal-Organik Çerçeve
N	Azot
O	Oksijen
S	Sülfür
Se	Selenyum
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirmeli Elektron Mikroskop
TGA	Termogravimetrik analiz
UiO	Universitetet i Oslo
XRD	X-Işını Difraktometresi
ZIF	Zeolitik İmidazol Çerçeve
Zn	Çinko
Zr	Zirkonyum

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Tek boyutlu, iki boyutlu ve üç boyutlu MOF'ların şematik gösterimleri; donör atomlar (E) O, N, S, Se vb. olabilir. (Janiak, 2003)	4
Şekil 2.2 ZIF-8 kristal yapısı ve kimyasal formülü (Liu vd., 2020)	8
Şekil 2.3 UiO-66'nın mikrogözenekli ve kristal yapısı; mor, açık mavi, koyu mavi ve beyaz ile sırasıyla zirkonyum, oksijen, karbon ve hidrojen atomları temsil edilmektedir (Connolly vd., 2019)	9
Şekil 2.4 Sol-jel yöntemi ile farklı malzemelerin elde edilişleri (Zu vd., 2020).....	18
Şekil 2.5 a) monoZIF-8 , b) $\text{SnO}_2@_{\text{monoZIF-8}}$ (Mehta vd., 2018)	23
Şekil 2.6 a) ZIF-8HT'ye, b) ZIF-8LT'ye, c) ZIF-8ER'ye ait dijital resimler ve d) ZIF-8ER'nin floresansını gösteren dijital resim (Tian vd., 2015).....	23
Şekil 2.7 a) ZIF-8HT, b) ZIF-8-LT, c) ZIF-8LT-HT, d) ZIF-8ER, SEM görüntüleri (Tian vd., 2015).....	24
Şekil 2.8 a) HKUST-1 tozuna ait TEM görseli, b) HKUST-1 monolitine ait TEM görseli, c) HKUST-1 monolitine ait dijital görsel (Tian vd., 2018a)	25
Şekil 2.9 a) ZIF-8, b) ZIF-8(NB), c) ZIF-8(ML) SEM görselleri (Hunter-Sellers vd., 2021).....	26
Şekil 3.1 Tez çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmaların akış şeması	27
Şekil 3.2 ZIF-8 sentez aşamaları	30
Şekil 3.3 ZIF-8 monolitinin teflon kalıp içerisinde kurutularak şekillendirilmesi görselleri a) teflon-gözenekli destek kalıp, b) kurutma işlemi c) uygulama görseli	31
Şekil 3.4 Sol-jel yöntemi ile monolit ve toz nanoparçacıkların üretimi (Tian vd., 2018b)	31
Şekil 3.5 UiO-66 nanoparçacıklarının sentez aşamaları	33
Şekil 3.6 UiO-66/ZIF-8 hibrit monolitlerinin sentez aşamaları	34
Şekil 4.1 Pm'ye ait 200kX büyütmede SEM kesit görüntüsü	38
Şekil 4.2 Pm'ye ait parçacık boyut dağılımı grafiği (DLS analizi).....	38
Şekil 4.3 Pm'ye ait XRD deseni, gri çizgiler simülasyon değerlerini göstermektedir (Park vd., 2006).....	39
Şekil 4.4 Pu'ya ait a)150kX büyütmede kesit SEM görseli, b)100kX büyütmede yüzey SEM görüntü, c)0.1 μm skalada TEM görseli, d)20 nm skalada TEM görseli	40

Şekil 4.5 UiO-66 (Pu) XRD deseni (Cavka vd., 2008).....	42
Şekil 4.6 Santrifüj yöntemiyle elde edilen a)Pm, b) Pu, c)Pmu %10, d)Pmu %25	43
Şekil 4.7 Pm'ye (ZIF-8) ait a)50kX, b)150kX büyütmelede yüzey SEM görüntüleri, c)50kX, d)150kX büyütmelede kesit SEM görüntüleri	44
Şekil 4.8 Slip döküm yöntemiyle elde edilen ZIF-8 (Pm EG) ıslak monoliti dijital görseli	46
Şekil 4.9 Pm-19'un 30 °C vakum etüv sonrası dijital görselleri a)petri üzerine flaşlı çekim, b)1 cm'lik skala üzerinde.....	47
Şekil 4.10 Pm-19'a uygulanan TGA analiz sonucu.....	48
Şekil 4.11 Pm EG'ye ait a)50kX, b)150kX büyütmelede yüzey SEM görüntüleri, c)50kX, d)150kX büyütmelede kesit SEM görüntüleri	49
Şekil 4.12 ZIF-8 simülasyon, UiO-66 simülasyon, Pm, Pmu %10 ve Pmu %25'e ait XRD desenleri.....	51
Şekil 4.13 Pmu %10'a ait a)50kX, b)150kX büyütmelede yüzey SEM görüntüleri, c)50kX, d)150kX büyütmelede kesit SEM görüntüleri	52
Şekil 4.14 Pmu %25'e ait a)150kX büyütmede kesit, b)50kX, c)150kX büyütmede yüzey SEM görselleri.....	52
Şekil 4.15 Pmu %25 TEM STEM-HAADF EDX a,c) görseli, b,d)grafiği.....	54
Şekil 4.16 Pmu %10 EG'ye ait 150 °C 20 °C/dk 1 dk. aktivasyon koşulu a)100kX kesit, b)150kX yüzey SEM görüntüleri	57
Şekil 4.17 Pmu %25 EG'ye ait 150 °C 20 °C/dk 6 saat aktivasyon koşulu a)50kX, b)150kX yüzey SEM görüntüleri	57
Şekil 4.18 Pmu %25 EG'ye ait 150 °C 20 °C/dk 16 saat aktivasyon koşulu a)100kX, b)150kX kesit SEM görüntüleri	58
Şekil 4.19 Metilen mavisi kimyasal yapısı (Lin, 2014 123)	59
Şekil 4.20 Pu'ya ve Pu Toz'a ait yüzde boya giderim grafiği	60
Şekil 4.21 Pm ve Pm Toz'a ait yüzde boya giderim grafiği.....	60
Şekil 4.22 Pm, Pmu %15, Pmu %25'e ait yüzde boya giderim grafiği.....	61
Şekil 4.23 Pm EG, Pmu %10 EG, Pmu %15 EG, Pmu %25 EG'ye ait yüzde boya giderim grafiği	62
Şekil 4.24 Pm Toz, Pmu %10 Toz, Pmu %15 Toz, Pmu %25 Toz'a ait yüzde boya giderim grafiği	62

Şekil 4.25 Pm EG Toz, Pmu %10 EG Toz, Pmu %15 EG Toz, Pmu %25 EG Toz'a ait yüzde boya giderim grafiği.....	63
Şekil 4.26 Pmu %25 EG + 10h ve Pmu %25 EG'ye ait yüzde boya giderim karşılaştırması grafiği	64
Şekil 4.27 Pm ve Pm 50 saatlik metilen mavisi adsorpsiyon deneyi sonrası XRD desenleri karşılaştırması.....	65
Şekil 4.28 Pmu %25 ve Pmu %25 50 saatlik metilen mavisi adsorpsiyon deneyi sonrası XRD desenleri karşılaştırması.....	66
Şekil 4.29 Pmu %25 ile gerçekleştirilen 50 saatlik metilen mavisi adsorpsiyon deneyi sonrası SEM görüntüleri a)10kX, b)30kX, c)150kX büyütmelede.....	67
Şekil 4.30 Pm ile gerçekleştirilen 50 saatlik metilen mavisi adsorpsiyon deneyi sonrası SEM görüntüleri a)20kX, b)10kX, c)30kX büyütmelede.....	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Farklı ZIF-8 yapılarının mekanik özellikleri. (ZIF-8 tekli kristal verisi (He vd., 2017) yüzeyinden elde edilmiştir) (Tian vd., 2015).....	24
Çizelge 2.2 Kurutma sıcaklığı ve parçacık boyutunun morfolojiye etkisi (M:monolit, P:toz) (Tian vd., 2018a).....	25
Çizelge 2.3 Sol-jel yöntemiyle elde edilen toz ve monolit yapıdaki MOF çalışmaları ..	26
Çizelge 3.1 Tez kapsamında kullanılan kimyasal malzemeler ve özellikleri	28
Çizelge 3.2 ZIF-8 hazırlanmasında kullanılan kimyasal miktar ve oranları.....	30
Çizelge 3.3 UiO-66 sentezinde kullanılan kimyasalların miktarları ve molar oranları ..	32
Çizelge 3.4 Pmu monolitlerinin şekillendirme yöntemine göre kodlamaları ve içerdikleri UiO-66 stok miktarları	35
Çizelge 4.1 ZIF-8 monolitlerin (Pm) elde edilmesi için denenen farklı etilen glikol ve metanol miktarları, kuruma süresi ve gözlemlenen sonuçları.....	45
Çizelge 4.2 ZIF-8 monolitlere (Pm) uygulanan kurutma, ısıt işlemleri ve gözlemlenen sonuçları	47
Çizelge 4.3 ZIF-8, Pmu %10, Pmu %15, Pmu %25 ve UiO-66 için belirlenen verim ve DLS, SEM, TEM analizleriyle belirlenen ortalama parçacık boyutu değerleri	53
Çizelge 4.4 Pmu monolitlerine uygulanan kurutma, ısıt işlemleri ve gözlemlenen sonuçları	56

1. GİRİŞ

Metal-organik çerçeve yapıların üyeleri olan ZIF-8 ve UiO-66 son yıllarda (Jian vd., 2015) üstün kimyasal, mekanik ve ısıl dayanımlarıyla ilgi çekmektedir (Howarth vd., 2016) ve ilaç salımı (Kaur vd., 2017), sensör uygulamaları (Dong vd., 2017), gaz depolama (Chen vd., 2018), ayırma (Abbasi vd., 2016), katalizleme (Dang vd., 2013) gibi birçok alanda çalışmaları devam etmektedir.

Ancak, MOF'ların sentez işlemleri sonucunda polidispers mikrokristal tozlar elde edilebilir ve uygulama alanlarında zorluklar, düşük mekanik dayanım, düşük kütle transferi gibi sorunlara yol açabilir. Bunlara ek olarak, MOF kristalleri toz morfolojisinde olduğunda, büyük boşluklar oluşabilir ve paketlenme yoğunluğunu düşürerek hacimsel adsorpsiyon kapasitesini düşürebilir (Hou vd., 2020). MOF'ların endüstriyel uygulamalarda kullanılabilmesi için bu malzemelerin mekanik dayanım ve sertlikleri sürdürmeye, basınca, mekanik zorluklara, hareket ve titreşimlere dayanıklı olmalıdır (Tian vd., 2015). MOF'ların serbest toz formundaki uygulamaları sınırlıdır. Örneklendirmek gerekirse, paketlenmiş MOF tozlarının adsorpsiyon kolonundaki uygulaması ciddi basınç düşüşlerine yol açabilir ve yüksek kütle aktarım direncine sebep olabilir. Bu engelleri aşabilmek için şekillendirme önemli rol sahibidir. Şekillendirme ve peletleme işlemlerinde bağlayıcılar veya yüksek basınçlar kullanılabilir. Ancak birçok durumda basınç uygulandığında gözenekli yapının kısmi veya tamamen çökmesi veya bağlayıcı kullanıldığında gözeneklerin tıkanması ile malzeme için istenmeyen sonuçlara veya kapasite düşmesine sebep olmuştur (Tian vd., 2015). Bu yöntemlere alternatif olarak MOF'ların sentezlenmesinde sol-jel işlemi kullanılabilir. MOF jelden çözücünün uzaklaştırılmasıyla bağlayıcılar veya yüksek basınç kullanılmadan monolitik MOF yapılar elde edilebilir. Bu şekilde hem yapının gözeneklerin çökmesi sorun teşkil etmeden kontrol edilebilmesi sağlanır hem de mikrokristal toz yapı oluşmadan şekillendirme sağlanabilmesiyle sağlam ağ yapısına sahip MOF'lar elde edilir. Sol-jel yöntemi sayesinde jelin viskozitesi kontrol edilebilir ve jelden çözücünün uzaklaştırılmasıyla monolitik yapıların elde edilmesi kolaylaştırılabilir (Hou vd., 2020).

2015 yılında Tian ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada dirençli ve sert ZIF-8 monolitlerinin bağlayıcı ve yüksek basınç kullanmadan sol-jel yöntemi ile sentezini raporlamıştır. Monolitler karakteristik gözeneklerini korurken, hacimsel BET alanları toz

ZIF-8'den 3 kat yüksek bulunmuştur (Tian vd., 2015). Monolitik, santimetre skalasındaki UiO-66-NH₂ parçalarının sentezi Vilela tarafından 2018 yılında yapılmıştır. Monolitler basit etanolü kolloidal jellerden yapılmıştır ve SiO₂ varlığında veya süperkritik CO₂ ile kurutularak aerogel monolitler elde etmiştir (Vilela vd., 2018). Sol-jel yöntemiyle Mehta ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada SnO₂ sentezlenerek ZIF-8 monolitik yapılarının içerisinde enkapsüle edilmiştir. Bu sentez için katkı maddesi kullanılmamış, bağlayıcılar ve yüksek basınçlara gerek olmadan yapısal amorflaşma ve gözenek çökmesi engellenmiştir. SnO₂@_{mono}ZIF-8 yüksek fotokatalitik aktivite göstermiştir (Mehta vd., 2018). Yuan ve arkadaşlarının 2021 yılında yaptığı çalışmada sürfaktan kullanmadan olağan üstü büyüklüğe ve dayanıma sahip NUS-8 MOF nanotabakalar capping molekülleri ve başlatıcı konsantrasyonu kontrol edilerek elde edilmiştir. İlk olarak akışkan olmayan jeller santrifüjle elde edilmiş ve ardından oda koşullarında çözücünün uzaklaştırılmasıyla monolitik nano tabaka yapısı elde edilmiştir (Yuan vd., 2021).

Tekli MOF başlatıcılarının kimyasal, fiziksel özellikleri ve yüzeyler arası fonksiyonlarının değiştirilmesinin zorluklarından dolayı, son zamanlarda MOF@MOF hibrit malzemelerin üretilmesi ve istenen özelliklerinin artırılıp çoklu fonksiyonel özellikler kazandırılmasına olan ilgi artmıştır (Abdelhameed vd., 2020). Yakın zamanlarda Zhao ve arkadaşları ZIF-8@ZIF-67 çekirdek-kabuk yapısını üstün süperkapasitör performansı gösteren karbon hetero yapılara dönüştürmüştür. Bu yapılar yük depolaması için ulaşılabilir yüksek yüzey alanına, elektrik iletimine ve öne çıkan mekanik esnekliğe sahiptir (Zhao vd., 2020). MOF@MOF malzeme senteziyle, 2014 yılında Ren ve arkadaşları mikro gözenekli malzemelerin mezogözenekli MOF malzemelerle birleştirmiştir. Hidrojen adsorpsiyonu için oldukça büyük kalan mezogözenekli yapıların gözenek geometrileri ve yüzey yapıları optimize edilerek uygulama için uygun hale getirilmiştir (Ren vd., 2014).

Tez çalışması kapsamında, mekanik ve kimyasal dayanımı yüksek yekpare monolitik ZIF-8 ve UiO-66/ZIF-8 malzemelerin 1 saatlik reaksiyon süresinde ve oda koşullarında sentezi araştırılmıştır. Moleküler düzeyde yeni bir malzeme elde edilerek bir tekstil boyası olan metilen mavisinin sudan giderimi çalkalamalı karıştırıcıda çalışılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Metal-Organik Çerçeveler (MOF)

2.1.1 Tanım

Metal-organik çerçeveler (MOF)'lar metal iyonları veya metal kümelerinin organik ligandlarla iç içe geçerek oluşturduğu tek, iki veya üç boyutlu sonsuz yapılardır ve 1995 yılında Yaghi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmayla dikkat çeken bir konu haline gelmiştir (Janiak, 2003; Yaghi ve Li, 1995). Köprü görevini gören organik gruba ligand denir ve metal atomlarını en az bir boyutta bağlar (Janiak, 2003).

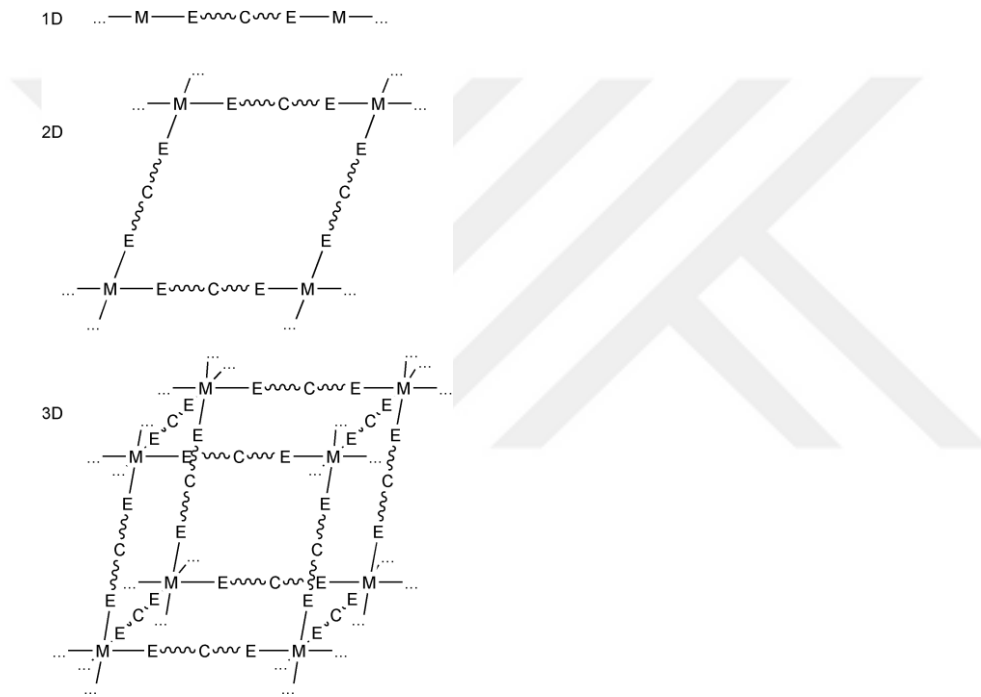
Malzemeler, gözenek veya kanal boyutlarına bağlı olarak sınıflandırılabilir. Gözenek çapları 2 nm'den küçük malzemeler mikrogözenekli, çapları 2 nm ile 50 nm arasında olanlar mezogözenekli ve 50 nm'den büyük malzemeler makro gözenekli olarak sınıflandırılır. Son zamanlarda, ayırık veya bir yüzeyden diğerine yol veya kanal oluşturan gözeneklere sahip, farklı gözenek boyutları ve birbirine bağlı gözenekler ile hiyerarşik sistemler oluşturarak istenen uygulamalara göre tamamen yeni özelliklere sahip malzemelerin geliştirilmesine olan eğilim artmıştır. Hiyerarşik gözenekli malzemelerde makrogözenekler, hızlı moleküler difüzyon ve kütle transferine olanak sağlar ve bu da büyük moleküller içeren uygulamalar, viskoz çözeltiler veya düşük basınç gradyenli yüksek girdi-çıktılı uygulamalar için çok önemlidir. MOF malzemelerin çoğunluğu mikrogözenek yapısına sahip olduğu için, çoklu gözenekli malzemeler üretilmesi ilgi görmüştür (Doan vd., 2019).

Hibrid malzemelere olan ilgi 1990'lı yıllarda Robson, Hoffman ve Yaghi'nin rijit, çoklu fonksiyon gösteren organik moleküllerin metal katyon veya kümeleriyle bağlanabileceği çalışmalarıyla artmaya başlamıştır (Cheetham vd., 2006).

Mezo ve makro gözenekleri mikro gözenekli yapıların içerisine yerleştirme zeolitik gözenekli sistemlerde çalışılmış olup, metal nodlardan ve organik ligandlardan oluşan açık çerçeve yapılı MOF'lara olan ilgi hızla artmaktadır. MOF'lar üzerine yapılan 70000'den fazla çalışma raporlanmıştır (Doan vd., 2019).

MOF'lar organik ligandlarla bağlanan metal kümelerin oluşturduğu kristal malzemelerdir ve ayarlanabilir gözenek boyutları, gözenek geometrileri, yüksek boşluk oranları ve yüksek yüzey alanlarıyla karakterize olurlar (Moghadam vd., 2017).

Ligandlar L, ve metal M ile gösterilirse, MOF'ların M-L-M bağlantılarından oluştuğu bahsedilebilir. M-O bağlarının oluşmasının ötesinde, imidazoller, pridiller, ve karışık ligandlar gibi farklı çeşit ligandlarla önemli sayıda çalışma yapılmıştır. Bu ligandlar M-O, M-N veya M-S gibi birden fazla bağlantı çeşidi sağlamaktadır (Cheetham vd., 2006).



Şekil 2.1 Tek boyutlu, iki boyutlu ve üç boyutlu MOF'ların şematik gösterimleri; donör atomlar (E) O, N, S, Se vb. olabilir. (Janiak, 2003)

Amacına özel ve birden fazla amaca hizmet eden malzemelerin üretimi ve tasarımı son zamanlarda önem kazanmaktadır. MOF'ların tasarımı ve sentezi üzerine yapılan sayısız teorik ve pratik çalışma da bu yönde ilerlemektedir. Özellikle yüksek stabilite, değiştirilebilir ebatlar, fonksiyonellik ve gözeneklilik konusunda MOF'lar geniş bir malzeme sınıfı sağlamıştır (Yaghi vd., 2003).

Metal iyonlarının organik köprü ligandlarıyla bağlanması sonucu oluşan gözenekli polimerik malzeme olan MOF'lar, moleküler koordinasyon kimyası arayüzü ve malzeme alanında hızla gelişmekte olan bir malzemedir. Alternatif metal seçenekleri ve sonsuz sayıda ligand seçimi veya tasarımı sayesinde MOF'lar yapısal, elektriksel, optik, ve katalitik özelliklere sahip olabilir, metal ve ligand seçimlerine göre özellikleri ayarlanabilir (James, 2003).

Kristal bileşikler olan MOF'lar, 2 nm ve üzerindeki mezopor gözenek yapısı sayesinde bottom-up nano ölçek sentez yöntemi ile sentezlenebilme imkanı sağlar. Örneğin nano kabloların ve farklı birçok malzemenin gözeneklerinde oluşması için yapısal template olarak kullanılabilir (James, 2003).

2.1.2 Kullanım alanları

Yeni tip gözenekli malzemeler olarak MOF'lar yüksek seçicilik ve geçirgenlik için önemli potansiyele sahiptir. Bu özellikler moleküler eleme ve aktarım hızı özelliklerini sağlar ve tekdüze gözenek boyutu sayesinde mümkündür (Lai, 2018).

Son zamanlarda, MOF'ların sinerjik kataliz ve tandem reaksiyonları için katalizör kullanılması ayarlanabilir açık metal merkezler, fonksiyonel organik bağlayıcılar ve gözeneklerindeki aktif konuk türlerinden dolayı dikkat çekmektedir (Huang vd., 2006).

MOF'lar gözenekli, yüksek yüzey alanına sahip, gözenek boyutu ve topolojisi ayarlanabilir bir grup olarak birçok alanda istenen kullanıma uygun tasarım çalışmaları yapılmıştır. (Janiak ve Vieth, 2010) Bu nedenle MOF'ların birçok alanda uygulaması bulunmaktadır. Bunlar; gaz depolama, gaz ayrımı, kataliz, karbondioksit yakalama, yarı iletken malzemeler, iyon değişimi, ilaç salımı, sensör teknolojisi, heterojen kataliz, metal kolloidler veya nanoparçacıklar için konak, polimerizasyon reaksiyonları (stiren, asetilen gibi) için konak görevi, ısıldama, lineer olmayan optik, manyetizma, su adsorpsiyon ve desorpsiyonu ile soğutma işlemleri olarak sıralanabilir (Doan vd., 2019) (Janiak ve Vieth, 2010).

MOF'lar kristal yapıya sahiptir, dolayısıyla hangi atomların nasıl bağ yaptığı bilinmektedir ve sistemin ölçülen özellikleri yapılarıyla ilişkilendirilebilir. Daha önemlisi, MOF bileşenlerinin yani her bir organik molekül ve metal koordinasyon

bölgesinin bilinmesiyle istenen kimyasal özellikler üzerinde yapılmak istenen değişiklik tam olarak formüle edilebilir ve planlanabilir (Long ve Yaghi, 2009).

MOF'ların yüzey alanı zeolitlerle ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$) ve aktif karbonlarıkiyle ($3500 \text{ m}^2/\text{g}$) karşılaştırıldığı zaman çok daha yüksek olan $10.000 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a kadar ulaşabilir ve MOF'ların gözenekliliği hiçbir malzeme tarafından geçilememiştir (Moghadam vd., 2017).

MOF'ların modüler yapısından dolayı, neredeyse sınırsız sayıda yapı elde edilebilir. Cambridge Kristalografik Veri Merkezi (CCDC), MOF ve diğer gözenekli malzemelerin de içerisinde bulunduğu dünya, üzerindeki küçük molekülü kristal yapıların veritabanını oluşturmaktadır. Veritabanındaki artış hızı artmakta olup, 44 yıldır yeni malzemeler yüklenmiştir. 2016 yılında 850.000'i aşkın kristal yapı girişi yapılmıştır ve yaklaşık son 10 yıldır yaklaşık 70.000 MOF malzeme girişi olmuştur. MOF sentezinin daha çok malzeme üretme imkanı sağlamasıyla bu rakamların artışı beklenmektedir (Moghadam vd., 2017).

Gözenekler farklı uzunluklardaki ve boşluklardaki ligandlarla ayarlanabilir ve gözenek yüzeyleri de fonksiyonel bölgelerin immobilizasyonu ile fonksiyonelleştirilebilir (He vd., 2012).

2.1.3 ZIF-8

MOF'ların bir alt grubu olan zeolitik imidazol çerçeve yapılar, hem MOF'ların hem de zeolitik yapıların istenen özelliklerini bir araya getirmesiyle son yıllarda ilgi görmektedir. ZIF'ler MOF'ların, ayarlanabilir gözenek boyutu, yüksek kimyasal dayanıklılık özelliklerini taşıırken aynı zamanda birçok üstün özellik arasından yüksek yüzey alanına, zengin yapısal çeşitliliğe, yüksek fiziksel dayanıklılığa da sahiptir (Venna vd., 2010) (Jian vd., 2015).

En stabil MOF yapılarından biri olan ZIF-8'den ilk kez Huang ve arkadaşları (Huang vd., 2006) tarafından bahsedilmiştir. ZIF-8'i sentezlemek için kullanılan malzemelerin ucuz ve kolay bulunabilir, oda sıcaklığında dahi sentezlenebilmesi (Jian vd., 2015) gibi kolaylıklar da avantaj sağlamaktadır (Lai, 2018).

ZIF'ler ayarlanabilir kompozisyonları ve karmaşık yapılarıyla, gözenekli karbon malzemeleri, metal oksitler, metal sülfidler, ve karbon-metal/metal oksit hibritleri gibi

yeni fonksiyonel malzemelerin oluşturulmasında şablon ve/veya başlatıcı olarak kullanılabilir. Sonuçta elde edilen malzemeler MOF'ların yapısal özelliklerini taşımaları haricinde hiyerarşik gözenek dağılımı, dağılımlı nano-ölçek alt birimlerine de sahip olurlar (Liu vd., 2020).

ZIF'lerde Zn ve Co gibi metal atomları N atomlarına ditopik imidazolat(Im) veya fonksiyonelleştirilmiş Im bağlarıyla bağlanarak ayarlanabilir nano-boyutlu gözeneklere sahip nötr çerçeve yapılar ve 4-, 6-, 8, ve 12-bileşenli-halka ZnN_4 ve CoN_4 tetrahedral kümelerini oluşturur. ZIF bileşikleri zeolitlere çok benzerler; zeolitlerdeki T-O-T bağları, (T: Si, Al, P) yerini M-Im-M (M; Zn, Co) bağları alır ve her iki yapıda da bağ açıları 145° 'dir (Venna vd., 2010).

ZIF'ler nano gözeneklere sahiptir ve MN_4 tetrahedral kümelerinin (M; Co, Cu, Zn, vs.) basit imidazol ligandlarıyla bağlanmasıyla oluşur ve zeolitlerinkine çok benzer topoloji ve enerji alanına sahip çeşitli yapılar oluşur (Wu vd., 2007) (Fairen-Jimenez vd., 2012).

ZIF'lerin birçok örneğinde ZIF'ler yüksek gözenek hacmine, yüksek yüzey alanına ve $550^\circ C$ 'ye kadar ısı dayanımı sahiptir. (Fairen-Jimenez vd., 2012) Dahası, organik yapıların seçimi ve fonksiyonelleştirilmesi sayesinde konuk-konak etkileşimleri modifiye edilebilir. (Wu vd., 2007) (Fairen-Jimenez vd., 2012) Örneğin imidazol organik bağı, metal-oksit bazlı MOF'ların aksine, temel olarak adsorpsiyondan sorumludur ve metalin değil bağlayıcıların değiştirilmesiyle daha yüksek depolama kapasitesine ulaşılabilir (Wu vd., 2007).

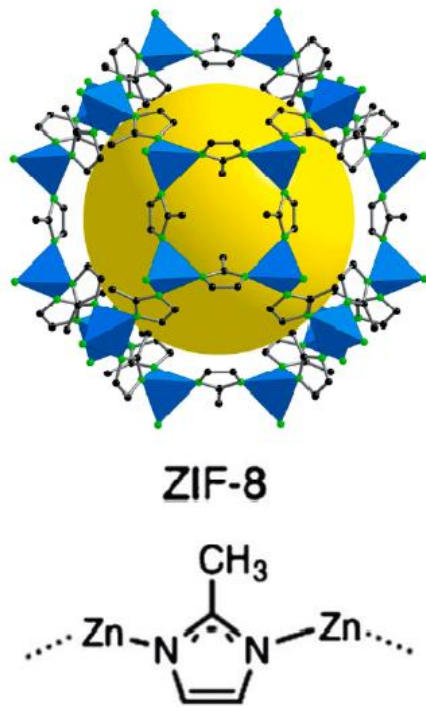
ZIF'ler sahip olduğu yüksek yüzey alanı sayesinde aktif-bölge sağlayıcısı görevi haricinde farklı nanoparçacıkların agregasyonu da engeller. ZIF'ler, elektron acceptor olarak ayırma işlemlerinde photo-generated yük taşıyıcıları görevini üstlenir (Liu vd., 2020).

ZIF'lerin bu özellikleri sayesinde gaz ayrımı, katalizleme ve sensör uygulamaları ilgi çekmektedir (Venna vd., 2010). ZIF-8 ile yapılan gaz sorpsiyonu/ayırımı, katalizleme, elektrokimyasal biyosensör ve fonksiyonelleştirilmiş ince filmler uygulamaları ile yüksek potansiyele sahip ZIF-8, bu alanlarda en çok çalışılan ZIF bileşiklerindendir (Venna vd., 2010) (Jian vd., 2015).

ZIF-8, 2-metilimidazol'un Zn iyonları ile yaptığı bağ ile oluşan dört-haklı ve altı-halkalı ZnN_4 kümeleri oluşturan nano-gözenekli bir malzemedir. Merkezinde 11.6 Å çapında mikro gözenekler bulunur ve bu gözeneklere 3.4 Å'luk açıklıklardan ulaşılabilir (Lai, 2018) (Venna vd., 2010) (Liu vd., 2020). Yüksek gözenekliliğinden dolayı 1970 m²/g'a kadar ulaşabilen çok yüksek yüzey alanına sahiptir. ZIF'lerin yüksek kimyasal ve ısı dayanım gibi özelliklerini taşıyan ZIF-8, inert atmosferde kaynayan suda 7 güne kadar, 8 Molarlık NaOH sulu çözeltisi içerisinde 100 °C'de 24 saat yapısını bozulmadan koruyabilir (Liu vd., 2020).

Önemli sayıda araştırmada ZIF'lerin, ZIF türevi yapılar ve diğer fonksiyonel malzemelerin etkileşiminde sinerjik bir etki yaratmasıyla performans artışı gibi birçok avantaj sağlamaktadır (Liu vd., 2020).

ZIF-8'in kristal yapısı Şekil 2.2'de görülebilir. Karbon atomları siyah, azot atomları yeşil gösterilmiştir. Sarı küre ise kafes içerisindeki boşluğu göstermektedir. H atomları gösterilmemiştir (Liu vd., 2020).

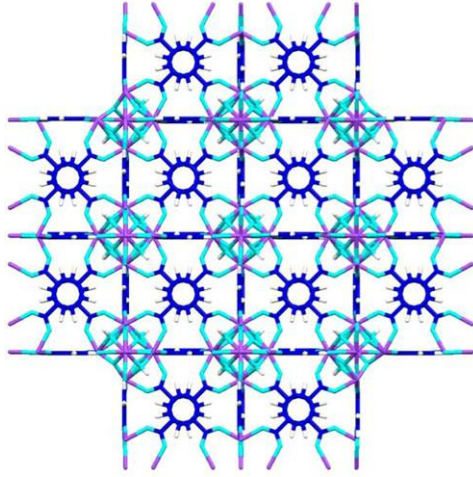


Şekil 2.2 ZIF-8 kristal yapısı ve kimyasal formülü (Liu vd., 2020)

2.1.4 UiO-66

Zirkonyum-karboksilat MOF'lerden olan Zr-tereftalat UiO-66 ($[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{bdc})]$, UiO: Universitetet i Oslo; bdc: 1,4-benzendikarboksilat) ve izotetikler türevleri MOF alanında üstün kimyasal ve ısı dayanımının yüksek gözeneklilik ve ayarlanabilir özellikleri sayesinde son zamanlarda ilgi çekmeye başlamıştır (Bueken vd., 2017).

Diğer bütün MOF'ların arasından UiO-66 yüksek gözeneklilik ve yüksek ısı, kimyasal ve mekanik dayanım için prototip yapıyı göstermektedir (Connolly vd., 2019). Şekil 2.3'te UiO-66'nın mikrogözenekli ve kristal yapısı verilmiştir.



Şekil 2.3 UiO-66'nın mikrogözenekli ve kristal yapısı; mor, açık mavi, koyu mavi ve beyaz ile sırasıyla zirkonyum, oksijen, karbon ve hidrojen atomları temsil edilmektedir (Connolly vd., 2019)

Zr-MOF'lar, MOF'ların ikincil yapı birimleri zirkonyum-oksit kümelerinin nodlar olarak görev almasıyla oluşur. Zirkonyum iyonları içeren tetravalent oksidasyon halindeki ikincil yapı birimleri katyonik nod ve oksianyon bitişli organik bağlayıcıların arasında güçlü bir etkileşim oluşmasına sebep olur. Üstün ligand bağ güçlerinden dolayı Zr-MOF'lar yüksek mekanik, ısı ve kimyasal dayanım gösterirler. Bu özellikler sayesinde küçük molekül adsorpsiyon ve ayırımı, ilaç salımı, toksik kimyasal sensörü ve uzaklaştırılması, kataliz gibi geniş uygulama alanlarına sahiptir (DeStefano vd., 2017a).

Zr-MOF'ların bir çeşidi olan UiO-66 ise özellikle su uygulamalarında son zamanlarda dikkatleri üzerine toplamıştır. MOF'ların hidrotermal dayanımları suda stabil olmamalarından dolayı düşüktür ve bu kullanım aşamalarında bazı zorluklara yol açmaktadır. Örneğin ZIF-8 su içerisinde stabil olmasına rağmen, hidrofobik gözenekleri su içerisindeki kullanımında düşük su geçirimine sebep olmaktadır. UiO-66 aynı zamanda 6 Å'luk açıklığı sayesinde umut verici bir malzeme olarak öne çıkmaktadır (He, vd., 2017).

2.2 Monolitlerin Üretimi

2.2.1 Sol-jel yöntemi

Sol-jel kimyası, inorganik polimer veya seramiklerin solüsyondan sıvı başlatıcılarla 'sol'a, daha sonra 'jel' adı verilen ağ yapısının hazırlanmasıdır (Danks, Hall, ve Schnepf, 2016) ve yeni malzemelerin geliştirilmesinde, nano boyuttan mikro boyuta geniş ve disiplinler arası bir araştırma alanıdır (Trindade ve Politi, 2019). Sol-jel, 'solüsyon jelleşmesi''nin kısaltmasıdır (Zu vd., 2020).

Sol, sıvının içerisindeki nanoparçacıkların kolloidal dağılımı olarak ve jelleşme ise bu nanoparçacıkların uygun koşullar altında birbiriyle etkileşime geçmesiyle topaklanarak üç boyutlu yapıya dönüşmesi olarak tanımlanabilir (Malwal ve Packirisamy, 2018).

Yüksek sıcaklık gerektiren tekniklere göre sol-jel yöntemi düşük sıcaklıklarda sentez sağlayabilir ve yarı kararlı parçacıkların, bileşimsel saflığın elde edilmesini sağlar (Malwal ve Packirisamy, 2018).

Metal oksit nano yapıların sentezi için sol-jel tekniği genel, basit ve güçlü bir yöntemdir. Bu yöntemin en önemli tarafları yüksek ürün verimi, düşük reaksiyon sıcaklığı ve düşük üretim masraflarıdır (Malwal ve Packirisamy, 2018).

Sol-jel yöntemindeki yeni gelişmeler ileri teknoloji, kozmetik ve doğa dostu uygulamalarla özetlenebilir. Sol-jel teknolojisi kimya, fizik, biyoloji ve daha bir sürü teknik ve pratik uygulamaların bir dalı sayılabilir (Trindade ve Politi, 2019).

Sol-jel yöntemiyle inorganik seramik ve cam malzemelerin üretimine ilgi duyulması 1800'lü yılların ortalarında Ebelman ve Graham'ın silika jel çalışmalarıyla başlamıştır. Ebelman ve Graham, tetretil ortosilikatın (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) asidik ortamda cam berzeri bir malzeme olarak tanımlanan SiO_2 'ye dönüşmesini incelemiştir. Ostwald ve Lord Rayleigh gibi önemli kimyacılar da jellerden kristaller oluşturma üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmaların öncülüğünde, sol-jel yönteminin fiziksel ve kimyasal prensipleri araştırılmıştır. 1980'lerde ise sol-jel yöntemiyle ilgili; Kistler'in çalışmaları, birden fazla ekibin düşük yoğunluklu silika monolitler olan eaojelleri üretmesi, ve Yoldas'ın büyük monolitik alumina parçacıklarını sol-jel yöntemiyle üretmesi ile önemli gelişmeler olmuştur. Bu çalışmalar benzersiz özelliklere sahip yeni malzemelerin üretiminde öncü olup, gerekli homojenlik sağlanamadığı için üretiminde zorluk yaşanan malzemelerin, aglomerasyon engellenmesiyle üretilebilmesini sol-jel yöntemi sağlamıştır (Hench ve West, 1990).

Sol, katı parçacıkların sıvı içerisinde oluşturduğu kolloidal bir süspansiyondur (Danks vd., 2016) (Brinker ve Scherer, 1990) ve sol reakte olabilir, aglomere olabilir, kondanze olabilir veya jel adı verilen donuk hale ulaşabilir. (Trindade ve Politi, 2019) The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) tarafından bir kolloidal sistem "yaklaşık 1 nm ile 1 mm boyutlu moleküller veya çoklu-moleküllü parçacıkların bir ortamda dağılması" olarak tanımlanmaktadır (Danks vd., 2016).

Kolloidlerde, dağılmış fazın çok küçük (~ 1 -1000 nm) olmasıyla yer çekimi kuvvetleri ihmal edilir. Dolayısıyla moleküller arası etkileşimler kısa menzilli kuvvetlerle meydana gelir. Kısa menzilli kuvvetlere van der Waals kuvvetleri ve yüzey yükleri örnek verilebilir (Brinker ve Scherer, 1990). Dağılmış fazın eylemsizliği o kadar düşüktür ki, süspansiyondaki parçacıkların rastgele çarpışmasıyla oluşan momentum etkisiyle rastgele bir yolla oluşan Brownian hareketi ile difüze olur (Brinker ve Scherer, 1990) (Trindade ve Politi, 2019).

Sol-jel terimi, inorganik (örneğin halejenür veya nitrat tuzları) veya metal-organik (örneğin metal oksitler) başlatıcıların çözeltide mikrometreden küçük parçacık boyutuna sahip bir kolloidal süspansiyon oluşturmasıyla meydana gelen 'sol', ve akabinde kataliz (bir asit veya baz) eklenmesi eşliğinde 'jel' oluşması prosesiyle tanımlanır. (Brinker ve Scherer, 1990; Sumida vd., 2017) Genellikle, sol'un metal alkoksit başlatıcılardan

oluşması hidroliz ve kondenzasyon ile meydana gelir. (Danks vd., 2016) Bu sentez yöntemi malzemelerin kimyasal özellikleri, dokusu, yapısı ve morfolojisinin kontrol edilebilmesini sağlar (Palanisamy vd., 2020).

Sol-jel yöntemi, seramik malzemeler alanında, oldukça kontrol edilebilir moleküler ve yapısal organizasyona sahip malzemelerin üretimini sağlayan bir yöntemdir. bu malzemelerin üretiminin yanı sıra sol-jel yöntemi sayesinde özellik ve fonksiyonlarının iyileştirilebildiği gösterilmiştir (Sumida vd., 2017). Örneğin, jelleşme süresi arttırıldıkça, malzemenin sertliği artar (Zu vd., 2020). Sol-jel yönteminin amacı, malzemelerin yüzeylerinin ve arayüzeylerinin üretim aşamasının başlarında kontrol edilmesidir (Hench ve West, 1990).

Bu yöntem sonucu üretilen malzemeler, sıvı fazı kapsayan sürekli bir backbone oluşturur ve reaksiyonun gerçekleştiği ortamın makroskobik şeklini alır. Jel fazıyla birlikte ortamda kalan çözücü faz ise buharlaştırarak veya süperkritik kurutma ile ortamdan uzaklaştırılarak, geleneksel katı faz sentezleriyle elde edilemeyen, yüksek gözenekli yapılar elde edilir (Sumida vd., 2017).

Düşük yoğunluklu seramik malzemelerin sentezi haricinde metal ve polimerler gibi farklı malzemelerin üretilmesinde sol-jel yönteminin çok yönlülüğünün önemli rolü vardır. Metal veya inorganik nano parçacıklar, biyolojik malzemeler ve şablonlama birimleri gibi hibrit seramik bazlı malzemelerin üretimi sağlanmaktadır (Sanchez vd., 2000) (Sumida vd., 2017).

Katı hal malzemelerini moleküler başlatıcılardan sentezleme işlemi malzemelerin bileşiminin üzerinde kontrol sağladığı gibi, malzeme arayüzlerinde de moleküler organizasyonun kontrol edilebilmesini sağlar. Bu da sol-jel yöntemiyle paslanma karşıtı, parlama karşıtı ve kendini temizleyen kaplamalar üretilmesini sağlar, ayırma işlemleri, katalizleme, ilaç salımı, doku implantatı, elektronik, optik, enerji üretimi, ısıl izolasyon, ve kimyasal sensör alanlarındaki uygulamalar için uygun bir yol sağlar (Sumida vd., 2017).

Metal-organik çerçevelerin (MOF) üretiminde sol-jel yönteminin kullanılması malzeme performansının artırılmasını fonksiyonelleştirmeler ile sağlayabilir. Örneğin gözenek yüzeylerinin veya kristal arayüzlerin kimyasal fonksiyonelleştirmesiyle, MOF'ların

farklı malzeme türleriyle hibritleştirilmesiyle, MOF kristallerinin düzlemde yerleştirilmesiyle ve MOF kristallerinin istenen mezoskopik ve makroskopik formlarıyla düzenlenmesiyle malzeme performansı artırılabilir (Sumida vd., 2017).

Sol-jel yöntemi yüksek saflık ve homojenliğe sahip malzemelerin sentezine imkan sağlaması haricinde malzemelerin geleneksel üretim yöntemleriyle karşılaştırıldığında daha düşük sıcaklıklarla malzemelerin sentezlenebilmesini sağlar (Hench ve West, 1990). Reaksiyonun oda sıcaklığında gerçekleşebilmesine ek olarak, bazı durumlarda ısıtma işlemleri toplam sol-jel reaksiyon kinetiğine göre düzenlenebilir, ve bu sayede sıcaklık yükseltilerek reaksiyon süresi kısaltılabilir (Malucelli, 2020). Yüksek saflıktaki ve tekdüze nano-yapılara düşük sıcaklık koşullarında ulaşılabilmesi sol-jel yönteminin en belirgin özelliklerindendir. Sol-jel yöntemi, kompozit nanotoz sentezinde, oksit nanoparçacıkların ve organik-inorganik malzemelerin üretimine etken şekilde uyarlanabilmiştir. Yüksek saflık ve homojenliğe sahip seramik malzemelerin sentezine imkan sağlar (Prasad vd., 2018).

2.2.2 Sol-jel kimyası

Genellikle: (a) metal oksitlerin $(M(OR)_n)$ hidrolizi (b) -OH gruplarının kendiliğinden kondenzasyonu ve/veya -OH ve kalan -OR gruplarının arasındaki kondenzasyon sonucu -M-O-M- ağını oluşturması ile sol-jel yöntemi ile sentez işlemi gerçekleşir (Mitra ve De, 2016).

Sol-jel yönteminde farklı başlatıcılar kullanılabilir. Örneğin olan tetrametoksilan (TMOS) ve tetraetoksilan (TEOS), alüminyum isopropoksit çok kullanılan başlatıcılardan olmasıyla aynı zamanda alifatik halkalar, hidrokarbon üniteler ve benzeri organik gruplar içeren daha karmaşık yapılar da kullanılabilir. (Malucelli, 2020) Silika, titanyum, alüminyum, zirkonia ve benzeri metal oksit hostları tekdüze homojen bileşimler sol-jel yöntemiyle sentezlenebilir (Mitra ve De, 2016).

Farklı başlatıcılar kullanılarak tamamen inorganik (seramik) veya hibrit organik-inorganik morfolojiler sentezlenebilir. (Malucelli, 2020) Başlatıcıların doğasının malzemenin yapı ve morfolojisinin kontrol edilebildiği gibi, sol-jel reaksiyonlarını etkileyen pH, asit varlığı, katalizör, yardımcı çözücülerin varlığı, su/başlatıcı oranı gibi

birçok deneysel parametre vardır. (Malucelli, 2020; Mitra ve De, 2016) Sol-jel reaksiyonlarında parametrelerin değışikliğı ile ince kaplamalar veya mikro-nano parçacıklar gibi farklı yapıda seramik sistemler sentezlenebilir (Malucelli, 2020).

Homojen, çatlaksız filmlerin hazırlanabilmesi için sol için uygun olan viskozite sağlanabilmelidir. Uygun viskozite sağlandığında hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının hızı kontrol edilebilir ve homojen yapılar elde edilir (Mitra ve De, 2016).

Sol-jel yönteminde, ilk önce inorganik metal tuzlarının hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonları gerçekleşir. Ardından sol, çözücünün buharlaşmasıyla katı jele dönüşür (Scibioh ve Viswanathan, 2020).

2.2.2.1 Hidroliz ve kondenzasyonla jellerin oluşumu

Sol-jel kimyası, SiCl_4 'ün havayla temasında jelleşme göstermesiyle incelenmeye başlanmıştır. SiCl_4 'ün havadaki nem sayesinde silikon alkoksitine dönüştüğü ve kondenzasyon gerçekleştiğı keşfedilmiştir. Bu keşif ardından sol-jel işlemleri yaygın bir şekilde çalışılmaya başlanmıştır. Özellikle asit veya baz katalizlemeyle farklı yapılar elde edilebildiğı farkedilmiştir. Sol-jel kimyası o zamandan itibaren malzeme kimyası alanında en çok çalışılan ve kullanılan yöntem olmuştur (Danks vd., 2016).

Hidroliz ve kondenzasyon kimyası, hali hazırda oluşmuş alkoksitler ve bileşiklerin yüksek reaktivitesiyle sınırlıdır. Ternary ve quaternary sistemlerin sentezinde, alkoksitlerin farklı hidroliz hızları faz ayrımına ve sentezlemede zorluğa yol açabilir. Yine de geleneksel sol-jel kimyası malzeme alanındaki araştırmalardan en çok kullanılanıdır. Başlatıcı hazırlamanın haricinde, sol-jel prosesi aşağıdaki temel basamaklarla özetlenebilir (Danks vd., 2016).

- (i) Alkoksitlerin hidroliz ve kısmi kondenzasyonundan sol'un oluşumu.
- (ii) Polikondenzasyon aracılığıyla jelin oluşarak metal-oksi-metal veya metal-hidroksi-metal bağlarını meydana getirmesi
- (iii) Jelin yaşlanmasıyla (Aging) jel ağını oluşturma, büzüşmesi ve solventten ayrılması
- (iv) Jelin kurutulma yöntemine farklı malzemelerin eldesi

- (v) Gerekli ise yüzeydeki M-OH gruplarının 800 °C'ye kadar kalsinasyona tabi tutularak uzaklaştırılması (Danks vd., 2016).

2.2.2.2 Başlatıcı sol

Sol-jel yönteminde sulu veya organik çözücülerin içerisinde inorganik veya metal organik bileşikler hidrolize ve kondanse olarak M-O-M bağlarından meydana gelen polimerleri oluşturur. İnorganik bileşikler için hidroliz $(\text{MONH}_2\text{N})^{z+}$ dan proton ayrılmasıyla hidroksit (M-OH) veya okso (M=O) ligandı oluşturmasıyla gerçekleşir (Brinker vd., 1991).

En çok kullanılan metal organik bileşikler metal alkoksitlerdir (M(OR), R alkil grup, M metal). Alkoksit alkolde çözülür ve asidik, bazik veya nötr pH değerlerinde su eklenmesiyle hidrolize olur. Hidrolizin sonucunda alkoksit ile hidroksil ligandı yer değiştirir (Brinker vd., 1991).



İnorganik polimerlerin yapılarındaki pH veya (1) numaralı denklemdeki $\text{H}_2\text{O}:\text{M}$ oranı sentez prosedürüne göre değişiklik gösterir. Daha önceki çalışmalar göstermiştir ki, kondenzasyon sonucunda farklı yapılarda yapılar oluşabilir. Bu yapılar kütle oransal boyutla karakterize edilen zayıf dallı polimerlerden çok kondanse olmuş tekdüze parçacıklara bir yelpazede olabilir (Brinker vd., 1991).

Kütle oransal boyut, D, polimer kütlesi M'e ve yarıçapı r ile aşağıdaki şekilde orantılıdır: (Brinker vd., 1991)

$$M \propto rD \quad (\text{Brinker vd., 1991})$$

Bu orantıda D, malzemenin uzaydaki boyutlarından küçüktür. Üç boyutlu olmasıyla $D < 3$ geçerli olup, malzemenin kütle oransal boyutu $1/(r^{3-D})$ kadar radikal bir düşüş yaşar. Bu olay, yaşlandırma prosedürüyle gözenekliliğin ayarlanmasına imkan tanır (Brinker vd., 1991).

Çeşitli alkoksitlerin sol-jel kimyasına uyumluluğunu ve reaksiyonların sonunda elde edilecekler birkaç faktöre bağlıdır. Bu faktörlerden biri, oksijen ve metal arasındaki elektronegatiflik farklarının M-O bağının iyonik karakterini nasıl etkilediğidir. Bir diğeri

ise alkil/aril zincirin elektron bağışlama/çekme kabiliyetinin alkoksil gruplarının kararlılığı üzerindeki etkisidir. Her iki faktör de hidroliz ve kondenzasyon hızını etkileyerek jel yapısını ve oligomerizasyon veya polimerizasyon derecesini etkiler. Aynı zamanda uçuculuk ve viskozite gibi fiziksel etmenler de alkoksitlerin sol-jel kimyasına uyumlulunu etkiler (Danks vd., 2016).

2.2.2.3 Alkoksitlerin hidroliz ve kondenzasyonu

Alkoksitlerin sol-jel kimyasının çalışılabilmesi için hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları anlaşılabilir. Bu reaksiyonlar R-grubunun doğası (indüktif etkiler), su miktarının alkoksit miktarına oranı, sıcaklık, katalizörün varlığı ve konsantrasyonu gibi proses parametrelerinden ciddi şekilde etkilenirler (Danks vd., 2016) (Palanisamy vd., 2020). Oluşan jelin yapısı katalizöre ve hidroliz reaksiyonunun kondenzasyon reaksiyonuna göre ciddi fark gösterir (Danks vd., 2016).

Çoklu kondenzasyon basamakları sol adı verilen küçük, fazlaca dallı topaklanmalara neden olur, ve sonunda çapraz bağlar yaparak kolloidal jeli oluştur. Asidik koşullarda, ilk hidroliz basamağı genellikle en hızlı olur ve hidroliz bitmeden kondenzasyon başlamış olur. Yüksek hidroliz hızları, geçiş metal alkoksitlerinin suyla şiddetli bir şekilde reaksiyona girdiği anlamına gelir ve özel muamele ve depolama şartları gerektirebilir (Danks vd., 2016).

Asit ve baz katalizörlerin haricinde hidroliz ve kondenzasyon hızını yani malzemenin yapısını etkileyen faktörlerden biri de çözücülerin varlığıdır. Çözücüler ya karıştırmayı iyileştirirler (özellikle suda çözünmeyen alkoksitler için) ya da merkezdeki metalle doğrudan etkileşime geçerler. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyon hızlarını yavaşlatmak için ise, asetilaseton gibi chealating ajanları kullanılabilir (Danks vd., 2016).

2.2.2.4 Sol-jel yöntemi ile elde edilen malzemeler

Sol-jel yöntemiyle hazırlanan malzemelerin kimyasal ve yapısal özellikleri jel oluşumundaki kimyanın etkisi haricinde birçok yolla kontrol edilebilir. Şekil 2.4'te farklı malzemelerin sol-jel yöntemi ile elde edilişleri verilmiştir. Bir önemli faktör, sol veya jelin fiziksel olarak nasıl muamele gördüğüdür çünkü jelleşme esnasındaki buharlaşma

gibi basit bir işlem bile jelin yapısını etkileyebilir. Kurumakta olan jeller için de ısı işlem, yüzeyden hidroksil gruplarının ayrılması, seramik monolit oluşumu için veya kristale dönüştürülmesi için malzemenin yoğunlaştırılması gibi işlemler malzemenin özelliklerini etkiler. Sol veya jellerin işlenmesi hidroliz ve kondenzasyon esnasında hızlıca karıştırma kadar basit olabilir (Danks vd., 2016).

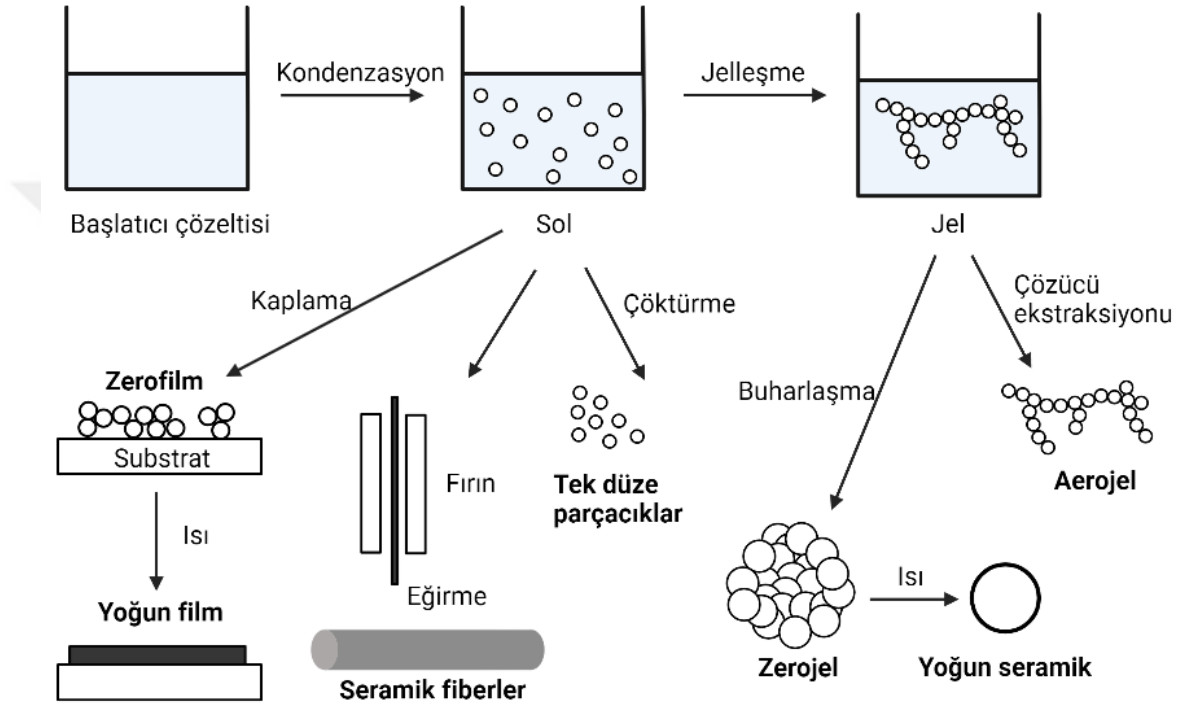
Malzemedan çözücünün uzaklaştırılması esnasında kılcal kuvvetlerden dolayı ağ yapısının çökmesi mümkündür. Bu durum jelin kurutulmadan önce bir süre yaşlandırılmasıyla kısmen çözülebilir ama jel gövde tarafından sol'un büzülmesiyle yoğunlaşmanın önüne geçilemez (Danks vd., 2016).

Kurutma işlemi süperkritik akışkanlar kullanılarak yapılabilir. Yüksek seviyelerde gözenekliliğe erişebilmek için dondurarak kurutma işlemi uygulanabilir ve sonuç olarak gözenekliliği xerojel ve arojel arasında olan cryojel elde edilir. Fiziksel yöntemler haricinde şablonlar kullanılarak da düzenli ve düzensiz gözenekler elde edilmesini sağlar. En çok kullanılanlardan yumuşak şablonlara amfifiller, blok kopolimerler, iyonik sıvılar, biyopolimerler ve proteinler örnek verilebilir. Alternatif olarak ise kolloidal parçacıklar, bakteriyel filamentler, selüloz nanokristaller olan sert malzemeler kullanılabilir. Bazı durumlarda alkoksitler sol-jel başlatıcılarıyla etkileşimi artacak şekilde modifiye edilebilir ve düzenli veya gözenekli çoklu uzunluk skalaları oluşturabilir. Bu koşullarda şablon, inorganik/organik nanokompozit oluşturacak şekilde oksitin içerisinde bırakılabilir, çözündürülerek veya kalsine edilerek uzaklaştırılabilir. Ek olarak şablon malzemenin fonksiyonelleştirilmesini sağlayabilir (Danks vd., 2016).

Sol-jel teknolojisi çoklu bileşen içeren malzemelerin monolit, kaplamalar, lifler gibi farklı biçimlerdeki malzemelerin pahalı vakum teknolojilerine ihtiyaç gerekmeden üretilmesini sağlar (Zu vd., 2020).

Sol-jel reaksiyonlarında başlatıcı malzemenin hidrolizinin tamamlanması için gerekli su miktarının kontrolü güncel bir problemdir. Su miktarının kontrolü reaksiyonun yarım kalmasını engeller, bu sayede polimer ve oligomerlerin oluşmasını engellemiş olur. Bu sebeple, su/substrat mol oranı hidrolize olabilecek grupların miktarından fazla tutulmaya çalışılabilir. Metal oksitlerden jel oluşması genelde hidroliz, kondenzasyon, olasyon ve oksolasyon basamaklarını içerir (Trindade ve Politi, 2019).

Olasyon ve oksolasyon terimleri iki metal köprünün arasında hidroksil köprüsünün oluşmasından bahseder. Sol-jel oluşumunda gözenekliliğin oluşması için karıştırma, döküm, jelleşme, yaşlandırma, kurutma, dehidrasyon veya stabilizasyon, yoğunlaştırma basamakları olmalıdır. Bu basamaklar başlangıç çözelti koşulları, pH, sıcaklık gibi parametrelerden etkilenir (Trindade ve Politi, 2019).



Şekil 2.4 Sol-jel yöntemi ile farklı malzemelerin elde edilişleri (Zu vd., 2020)

2.2.3 Sol-jel yönteminin avantajları

Bu yöntemle üretilen malzemeler benzersiz, yapı ve morfoloji açısından yüksek standarda sahip, kendilerine özgü kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir (Palanisamy vd., 2020).

Sol-jel prosesi kompozit nano-toz sentezi, oksit nano parçacık sentezi ve organik-inorganik malzemeleri için çok iyi uyarlanmıştır. Geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında sol-jel işlemi yüksek gözenekli ve homojen seramik malzemelerin

üretimini sağlar. Yüksek saflık ve tekdüze nano yapıların düşük sıcaklıkta hazırlanabilmesi sol-jel teknolojisinin en büyük avantajlarından (Prasad vd., 2018).

Sol-jel yöntemi uygun iki veya daha fazla metal oksit başlatıcıların kullanılmasıyla karışık matrislerin sentezine imkan verir (Mitra ve De, 2016).

Sol-jel yönteminin ortak çökeltme veya impregnasyon gibi diğer sentez yöntemlerine bir avantajı da katkı maddesi kullanmaya imkan vermesidir. Başlatıcının saflığı, homojenlik, bileşiğin moleküler skalada karıştırılma imkanı da avantajlarından (Palanisamy vd., 2020).

2.2.4 MOF monolitler

Monolit, eski Yunanca olan “monolithos” kelimesinden türetilmiştir ve tek bir blok halindeki taş anlamını taşımaktadır. 1993 yılında fonksiyonelleştirilmiş bir selüloz süngerden monolitik olarak bahsedilmiştir. Bir malzemenin monoliti, sürekli morfolojiye sahiptir ve makroskobik boyutludur (Hou vd., 2020).

MOF’ların sol-jel yöntemiyle hazırlanması yeni değildir. Örneğin Kaskel ve arkadaşlarının 2009 yılında yaptığı çalışmada Fe-BTC monolitik gövdeleri oluşturulmuştur ve takiben Furukawa ve arkadaşları HKUST-1 ile Al-multikarboksilat sistemleri üzerine çalışmalar yapmıştır (Hou vd., 2020).

Kontrollü hiyerarşik gözenekliliğe ve mekanik dayanıma sahip, şekillendirilebilir santimetrik, monolitik yekpare MOF parçaların hazırlanması oldukça zordur. Ancak bu özelliklere sahip monolit MOF’ların hazırlanması birçok uygulama alanında avantaj sağlayabilir. Örneğin ayırma işlemlerinde meydana gelebilecek basınç düşüşleri azaltılabilir ve kütle transferi iyileştirilebilir, katalizleme alanında ürün ve reaktantların difüzyon veya kütle transferi iyileştirilebilir, ya da daha enzim gibi büyük türlerin ev sahipliği monolitlerde yapılabilir (Vilela vd., 2018).

MOF parçacıkları paketlemeyi iyileştirmek amaçlı olarak genellikle öğütülür, ancak bu çok yüksek geri basınç uygulanmasına dolayısıyla MOF parçacıklarının ezilmesine sebep olur. Ancak kolona sığacak boyuttaki bir MOF monolit bu sorunu çözebilir. Özellikle MOF monolitteki makro gözeneklerin varlığı sıvı fazda kütle aktarımını önemli ölçüde arttırabilir (Ahmed vd., 2014).

Endüstriyel uygulamalarda kullanılması öngörülen MOF monolitlerin, sürtünmenin yaratacağı strese, devirli baskıya, konteyner içerisindeki titreşime, kolon yataklarında veya yakıt tanklarında kolonun içerisindeki adsorbanın ağırlığına veya yataktaki hareket ve titreşimin yarattığı mekanik strese dayanabilmesi için için uygun mekanik özelliklere sahip olması gerekir (Tian vd., 2015).

MOF'ların çoğunluğu çoğul dağılımlı mikrokristal toz olarak sentezlenmektedir. Bu MOF'lar için zayıf kullanım özellikleri, kütle transfer sınırlamaları ve mekanik kararsızlığa yol açar. Örneğin serbest haldeki MOF'un adsorpsiyon kolonuna paketlenmesi tozun basınçla kademeli olarak sıkıştırılması nedeniyle zaman içerisinde kolonda ciddi basınç düşüşlerine ve sonuç olarak kolon içerisinde kütle taşınım direnci oluşmasına sebep olur. Kataliz alanında ise, MOF'ların toz formunda kullanımı katalizin geri dönüşümünü zorlaştırmaktadır (Hou vd., 2020).

MOF'ların toz morfolojisinden dolayı karşılaştığı uygulama sınırlamalarının önüne geçilebilmesi için şekillendirme çok önemlidir. Birçok durumda bağlayıcılar kullanarak veya yüksek basınç ile tozu sıkıştırarak şekillendirme ve peletleme yapılır. Ancak bu peletleme yöntemleri; yüksek basınçlar kullanıldığında iç gözenekliliğin kısmi veya tamamen çökmesi, veya bağlayıcı kullanılmasıyla gözeneklere ulaşımın engellenmesi ve oluşturulan ürünün etkilenmesi ve kapasite düşüşü sebebi gibi başka sorunlara sebep olmaktadır (Tian vd., 2015).

MOF kristalleri toz halinde olduğunda tekli kristaller arasındaki büyük boşluk alanlar olmaktadır ve paketlenme yoğunluğunu düşürerek hacimsel adsorpsiyon kapasitesinde düşüşe sebep olmaktadır. MOF'ların kullanımında çözülmesi gereken sorunlardan biri de yüksek toz paketlenme yoğunluğunu sağlayarak yapısal olarak uygun, sert ve sürekli morfoloji sağlamaktır (Hou vd., 2020) .

Bu sorun MOF monolitlerin jel halinden elde edilmesiyle çözülebilir. MOF jelden çözücünün uzaklaştırılması monolitik MOF elde edilmesini ve inert malzeme kullanılmaması gözeneklerin tıkanmamasını sağlamış olur. MOF monolitlerin jel halinden yoğunlaştırılarak sentezlenmesi, MOF morfolojisi üzerinde çok daha iyi kontrol sağlar ve yapısal çökmenin engellenmesi üzerine ayrıca bir çalışma yapılması gerekmemektedir (Hou vd., 2020).

Sol-jel yöntemi ile üretilen MOF malzemelerde mikrokristalli toz hal hiç oluşmamaktadır. MOF nanoparçacıkları sentez esnasında kristallenerek katı bir ağ yapısı oluşur. Bu da ayarlanabilir viskozitedeki jel ise kabının şeklini alarak şekillendirmede kolaylık sağlar. Bunun devamındaki çözücü uzaklaştırma aşaması da nanoparçacıkların aglomere olmasını ve monolitik yapıların oluşmasına yol açar (Bueken vd., 2017).

Yüksek yüzey alanlı MOF'lara ulaşmada yüksek hacimsel gaz adsorpsiyon kapasitesine sahip olmaları endüstride katı-hal depolama sistemleri için yüksek önem taşır. Sol-jel monolitik MOF'lar genellikle yüksek basınçlı adsorpsiyon-desorpsiyon histerisinde Tip IV, mezogözenekli N₂ soğurum davranışını sergiler (Hou vd., 2020).

Hibrit malzemelerin, özellikle MOF'ların monolitik yapılar halinde düzenlenmesi (i) yapısal sertliğe bağlı olarak daha kolay kullanım sağlaması, (ii) daha düşük kütle aktarım direnci göstermesi (daha az yüzey engelleri olmasıyla ilişkilendirilir), (iii) yüksek hacimsel adsorpsiyon kapasiteleri ve yüksek BET yüzey alanı sergilemesi yönleriyle avantajlı sayılmaktadır. Sürekli MOF gövdelerinin iyileştirilmiş mekanik dayanımı aynı zamanda sorbent malzemenin kaba veya işlemler titreşimlere karşı daha az sürtünmeye maruz kalmasını sağlar (Hou vd., 2020).

Monolitler sertlik, kolay kullanım, akışa karşı düşük direnç, katalizleme ve ayırma işlemleri için önemli destek malzemeleri olabilir. Makrogözeneklerin varlığı, sıvı fazdaki de dahil olmak üzere kütle aktarımını da iyileştirmede etkilidir (Ahmed vd., 2014).

Özellikle sol-jel yöntemi ile sentezlenen MOF monolitler, farklı gözenek boyutlarının tek bir malzeme içerisinde oluşturulabilmesine olanak sağlamasıyla ve dolayısıyla artmış hacimsel gaz tutabilmesi sayesinde belirgin bir öneme sahip olmuştur (Hou vd., 2020).

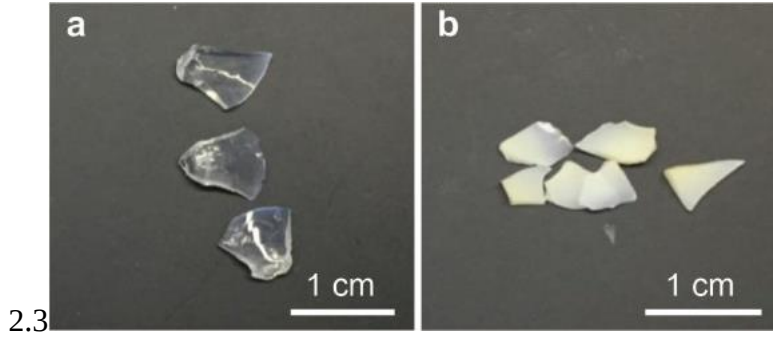
Büyük parçacıklardan oluşan jellerin sadece düşük sıcaklıklarda kurutulmasıyla monolit oluşturduğu ve küçük parçacıklara sahip jellerin ise yüksek sıcaklıklarda da düşük sıcaklıklarda da kurutularak çözücünün uzaklaştırılmasıyla yine monolitik parçalara ulaşılmıştır. Kurutma işlemi esnasında, yüzey gerilimi sebebiyle oluşan gaz-sıvı menisküs arayüzü mekanik stres oluşur. Dolayısıyla çözücünün daha yavaş hızlarla uzaklaştırılması ya da daha küçük birincil nanoparçacıklar sayesinde bu mekanik stres azaltılabilir ve yoğun MOF monolitlerin oluşması sağlanabilir (Hou vd., 2020).

MOF'lar genellikle ayırma, katalizleme ve atık gideriminde (kontaminasyonun uzaklaştırılması ve zehirli madde adsorpsiyonu) kullanılır. Tozlar, gözenek boyut aralıklarından dolayı bu uygulamalar için ideal malzemeler değildir ve uygulamaları kesikli veya ancak laboratuvar ölçekli gösterimlerle sınırlıdır. Uygulamalarının iyileştirilebilmesi için MOF'lar monolitler halinde sentezlenmesi önemlidir. Hiyerarşik gözenekli (mikro-, mezo-, ve makrogözenekler) yapılar sürekli sabit yatak işlemlerinde katalizör olarak kullanılabilmesi ve atık giderimi için uygundur. Makrogözenekli ağ yapısı prosesin hidrodinamik özelliklerini iyileştirerek basınç düşüşünü azaltır ve mikro-mezogözenekli ağ yapıları ise aktif malzeme ve atık giderimi arasındaki aktarım yüzeyinin artmasını sağlar (Lorignon vd., 2020).

2.3 Kaynak Özetleri

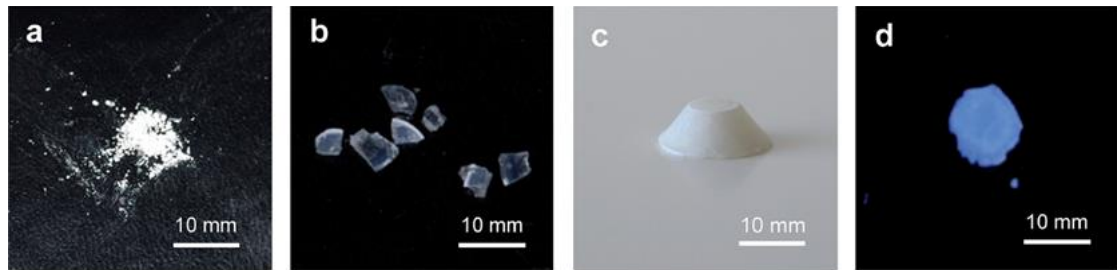
ZIF-8 monolitleri gaz adsorpsiyonu veya enkapsülasyon gibi farklı amaçlarda kullanılmıştır. Literatürde kurutma koşulları ve parçacık boyutu ayarlanarak elde edilen ZIF-8 monolitlerine ait çalışmalardan bu bölümde bahsedilmektedir.

Mehta ve arkadaşlarının 2018 yılında yayımladıkları çalışmalarında, bağlayıcı, katkı maddesi veya yüksek basınçların kullanılmadan, dolayısıyla gözenek çökmesi ve yapısal amorfleşme gerçekleşmeden SnO₂ nanoparçacıklarının monolitik MOF içerisine entegre edilmesi sol-jel yöntemi ile sağlanmıştır. Sentez sonrası santrifüjlenip etanol ile yıkanarak oda sıcaklığında gece boyu kurutulup 110C'de vakum etüvde aktivasyonu sağlanmıştır. _{mono}ZIF-8'in parçacık boyutu 60-80 nm aralığında tespit edilmiştir. Bu malzemenin sentezlenmesiyle SnO₂ nanoparçacıkları hapis edilirken aynı zamanda SnO₂@_{mono}ZIF-8 kompozit malzemesi, monolitik MOF'un mekanik özellikleri, yapısal esnekliği ve yüksek yoğunluk özelliklerini gösterirken, daha önce sentezlenmiş nano@MOF yapılara kıyasla daha yüksek fotokatalitik özellik ve üstün geri dönüşüm özelliği göstermiştir. Şekil 2.5 a'da _{mono}ZIF-8 monoliti ve b'de SnO₂@_{mono}ZIF-8 monoliti görülebilir.

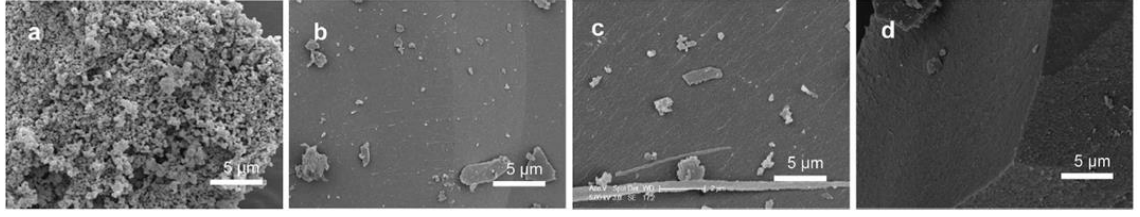


Şekil 2.5 a) monoZIF-8 , b) $\text{SnO}_2@\text{monoZIF-8}$ (Mehta vd., 2018)

Tian ve arkadaşları 2015 yılında, ZIF-8'in farklı kurutma koşullarında üretilen monolitlerini incelemişlerdir. ZIF-8 monolitleri sol-jel yöntemiyle bağlayıcı veya yüksek basınçlara ihtiyaç duyulmadan sentezlenmiştir. Şekil 2.6'da a) 100 C'de vakum etüvde kurutulan ZIF-8HT'nin toz morfolojide olduğu, b) yavaş kurutmayla elde edilen ZIF-8LT'nin şeffaf ve monolitik yapıda olduğu, c) sol-jel reaksiyonu ve yıkama işlemlerinin ardından tekrar HMIM ve $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nun eklenmesiyle ve reaksiyonun devam ettirilmesiyle elde edilen monolit ZIF-8ER ve d) ZIF-8ER'nin floresansı görülmektedir. Şekil 2.7'da ise a) ZIF-8HT'nin, b) ZIF-8LT'nin c) ZIF-8LT-HT'nin d) ZIF-8ER'nin SEM görüntüleri bulunabilir. ZIF-8HT 100C'de vakum etüvde kurutularak toz morfolojide, ZIF-8LT ve ZIF-8ER oda sıcaklığında kurutularak monolit ve ZIF-8-LT-HT ise önce oda sıcaklığında sonra 100C'de etüvde kurutularak monolit yapı elde edilmiştir. Çizelge 2.1'de bu sentezlerden elde edilen yapıların elastik modül ve sertlikleri verilmiştir.



Şekil 2.6 a) ZIF-8HT'ye, b) ZIF-8LT'ye, c) ZIF-8ER'ye ait dijital resimler ve d) ZIF-8ER'nin floresansını gösteren dijital resim (Tian vd., 2015)



Şekil 2.7 a) ZIF-8HT, b) ZIF-8-LT, c) ZIF-8LT-HT, d) ZIF-8ER, SEM görüntüleri (Tian vd., 2015)

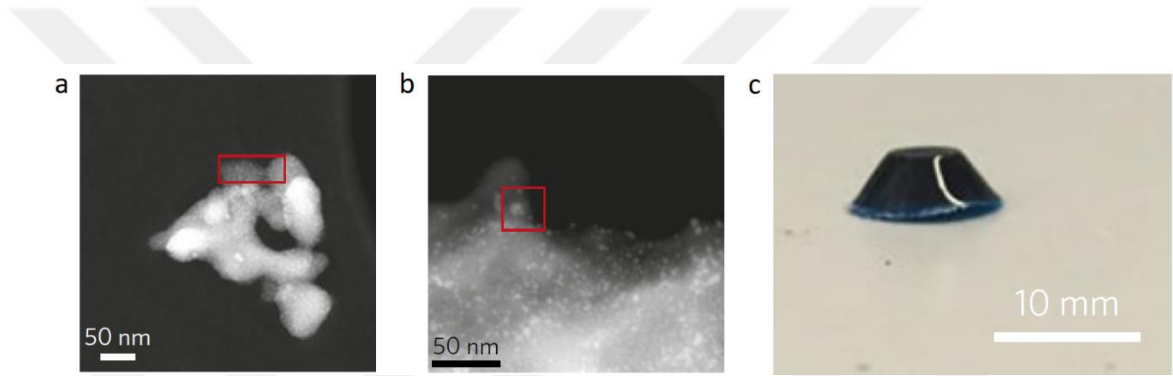
Çizelge 2.1 Farklı ZIF-8 yapılarının mekanik özellikleri. (ZIF-8 tekli kristal verisi (He vd., 2017) yüzeyinden elde edilmiştir) (Tian vd., 2015)

Malzeme	Elastik modül, E GPa	Sertlik, H GPa
ZIF-8 tekli kristali	2.973 ± 0.05	0.501 ± 0.023
ZIF-8LT	3.66 ± 0.18	0.417 ± 0.038
ZIF-8LT-HT	3.57 ± 0.22	0.429 ± 0.026
ZIF-8ER	7.04 ± 0.13	0.0643 ± 0.021

Tian ve arkadaşları 2018 yılında yaptığı çalışmada ise, doğal gazın ortam sıcaklığında taşınmasının sol-jel yöntemiyle üretilen HKUST-1 monolitiyle sağlanabileceğini öngörmüşlerdir. DOE(Amerikan Enerji Departmanı) tarafından hedeflenen adsorpsiyon kapasitesi olan $263 \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}^{-3}$ 'e yaklaşılarak $259 \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}^{-3}$ 'e ulaşmıştır. Tian ve arkadaşları monolit yapının elde edilebilmesi için birincil parçacık boyununun küçük olması gerektiğini önermiştir ve $51 \pm 10 \text{ nm}$ boyutlarında parçacıklara sahip monolitleri 40°C 'de vakum kullanılmadan kurutarak elde etmişlerdir. Çizelge 2.2'de kurutma sıcaklığı ve parçacık boyutunun morfolojiye etkisi gösterilmiştir. Şekil 2.8'de HKUST-1 a)tozunun, b)monolitinin TEM görüntüsü, c)dijital görseli verilmiştir.

Çizelge 2.2 Kurutma sıcaklığı ve parçacık boyutunun morfolojiye etkisi (M:monolit, P:toz) (Tian vd., 2018a)

Kurutma Sıcaklığı (°C)	Parçacık Boyutu (nm)		
	51	73	145
20	M	M	P
30	M	M	P
40	M	M/P	P
50	M/P	M/P	P
60	P	P	P
70	P	P	P
80	P	P	P

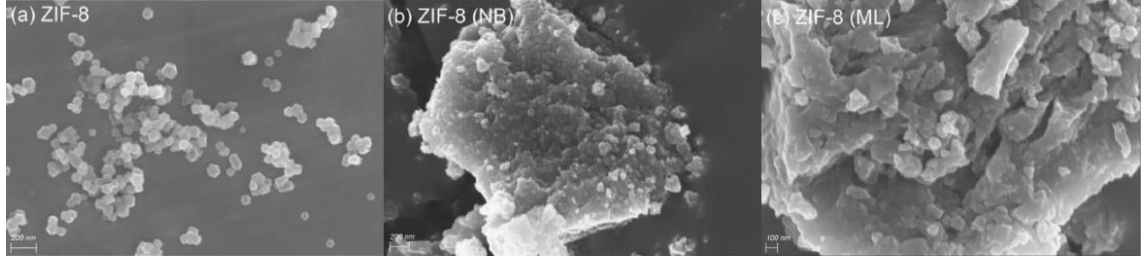


Şekil 2.8 a) HKUST-1 tozuna ait TEM görseli, b) HKUST-1 monolitine ait TEM görseli, c) HKUST-1 monolitine ait dijital görsel (Tian vd., 2018a)

Hunter-Sellers ve arkadaşlarının 2021 yılındaki çalışmasında yüksek yoğunluğa sahip ZIF monolitlerin ligand destekli sentezi sol-jel yöntemi ile yapılmıştır. Molar oranı Zn : 8 HMIM : 1000 MeOH ile toz morfolojiye sahip ZIF sentezi yapılırken, tekli modülatör ligand sentezi için n-bütilamin, çoklu modülatör ligand sentezi için ise n-bütilamin ve 1-metylimidazol kullanılmıştır. Sentezlenen yapıların parçacık boyutu 103 ± 15 nm olarak tespit edilmiştir. Sentez sürecinde Toz ZIF-8 elde etmek için sentez ardından çöktürme, yıkama ve oda sıcaklığında vakum altında kurutulmuştur. Tekli modülatör ligand ile monolit sentezi için sentez ardından çöktürülüp yıkandıktan sonra 72 saat oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında kurutulmuştur ve sentez ürünü ZIF-8(NB) olarak isimlendirilmiştir. Çoklu modülatör ligand sentezi için de tekli modülatör ile aynı

yönergeler izlenmiştir ve sentez ürünü ZIF-8(ML) olarak isimlendirilmiştir. Şekil 2.9 a’da ZIF-8, b’de ZIF-8(NB), c’de ise ZIF-8(ML)’ye ait SEM görselleri yer almaktadır.

Çizelge 2.3’te bu bölümde bahsedilen sol-jel yöntemi ile sentezlenen farklı yapıların parçacık boyutu, kurutma ve aktivasyon koşulları özetlenmiştir.



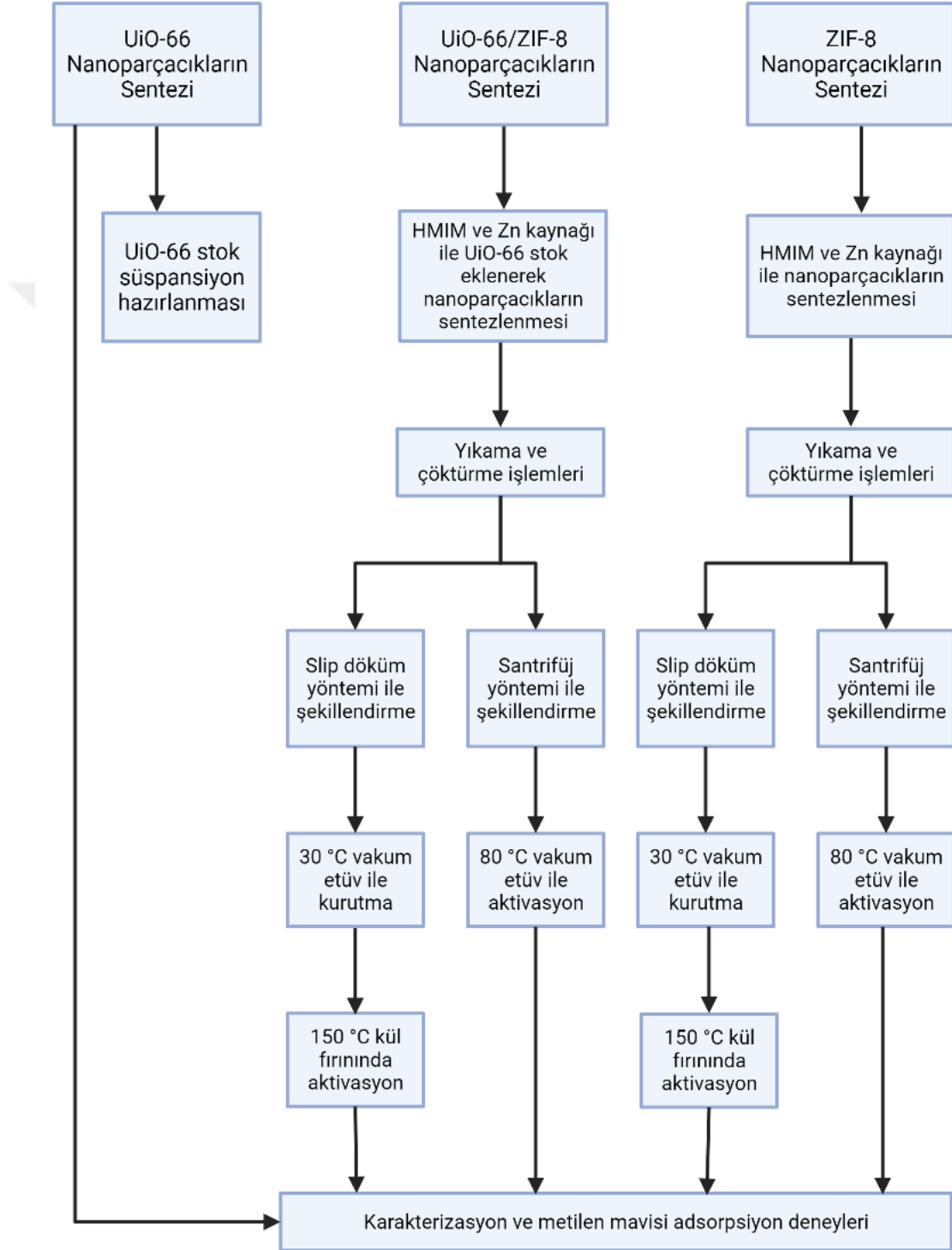
Şekil 2.9 a) ZIF-8, b) ZIF-8(NB), c) ZIF-8(ML) SEM görselleri (Hunter-Sellars vd., 2021)

Çizelge 2.3 Sol-jel yöntemiyle elde edilen toz ve monolit yapıdaki MOF çalışmaları

Referans	MOF	Parçacık boyutu	Kurutma koşulu	Aktivasyon koşulu	Morfoloji
Mehta vd. 2018	ZIF-8	60-80 nm	Oda sıcaklığında gece boyu	110 °C vakum etüv	Monolit
	ZIF-8HT		100 °C vakum etüv		Toz
Tian vd. 2015	ZIF-8LT	60-70 nm	Oda sıcaklığı	-	Monolit
	ZIF-8LT-HT		Oda sıcaklığı ardından 100 °C etüv		Monolit
	ZIF-8ER		Oda sıcaklığı		Monolit
Tian vd. 2018	HKUST-1	51±10 nm	40 °C etüv	-	Monolit
Hunters-Sellars vd. 2021	ZIF-8	103 ± 15 nm	Oda sıcaklığında vakum altında	-	Toz
	ZIF-8(NB)		72 h oda sıcaklığı ve atmosfer basıncında		Monolit
	ZIF-8(ML)				Monolit

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu tez çalışması kapsamındaki deneyler Şekil 3.1'deki aşamalar takip edilerek yapılmıştır.



Şekil 3.1 Tez çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmaların akış şeması

3.1 Kimyasallar

Bu çalışma kapsamında kullanılan kimyasallar ve özellikleri Çizelge 3.1’de gösterilmiştir. Belirtilen kimyasallar saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

Çizelge 3.1 Tez kapsamında kullanılan kimyasal malzemeler ve özellikleri

Kimyasal	Özellik
2-metilimidazol (HMIM) (C ₄ H ₆ N ₂)	%99, Sigma-Aldrich M = 82.10 g/mol
Al ₂ O ₃ tozu (α -Al ₂ O ₃)	%99.9, Sumitomo (AKP-50) BET = 10.3 m ² /g
Asetik Asit (C ₂ H ₂ O ₂)	%100, Sigma-Aldrich M = 60.05 g/mol, d = 1.05 g/cm ³
Çinko nitrat hegzahidrat (Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O)	%98, Sigma-Aldrich M = 297.49 g/mol
Etanol (C ₂ H ₆ O)	≥%99.9, IsoLab M = 46.07 g/mol, d = 0.79 g/cm ³
Etilen glikol (EG) (HOCH ₂ CH ₂ OH)	≥%99, Sigma-Aldrich M = 62.07 g/mol, d = 1.113 g/cm ³
Metanol (MeOH) (CH ₃ OH)	Gradient grade for liq. chr. (Merck) M = 32.04 g/mol, d = 0.792 g/cm ³
Nitrik asit (HNO ₃)	%70, Sigma-Aldrich M = 63.01 g/mol, d = 1.41 g/cm ³
N,N-Dimetilformamid (C ₃ H ₇ NO)	%99.8, Sigma-Aldrich M = 73.09 g/mol, d = 0.944 g/cm ³
N,N-Dimetilformamid (C ₃ H ₇ NO)	≥%99, Sigma-Aldrich M = 73.09 g/mol, d = 0.944 g/cm ³
N-oktanol (CH ₃ (CH ₂) ₇ OH)	%99, Merck M = 130.23 g/mol, d = 0.83 g/cm ³
Teraftalik Asit (C ₆ H ₄ -1,4-(CO ₂ H) ₂)	%98, Sigma-Aldrich M = 166.13 g/mol
Zirkonyum (IV) propoksit (Zr(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄)	%70wt. in 1-propanol, Sigma-Aldrich M = 327.57 g/mol, d = 1.044 g/cm ³

3.2 Gözenekli Destek Kalıpların Hazırlanması

Makrogözenekli 3 mm kalınlığa ve 21 mm çapa sahip desteklerin hazırlanması işleminde AKP-50 tozu (α -Al₂O₃) kullanılmıştır. Hacimce %20 süspansiyon, AKP-50 tozunun 1.97 pH'a sahip DI su içerisinde ultrasonik banyo ve, ardından sonikasyon probu (Sonics Vibra-Cell VCX500) ile %40 genlik değerinde 5 dakika boyunca dağıtılmasıyla hazırlanmıştır. N-oktanol süspansiyona eklenerek ultrasonik banyonun degas modunda bir buçuk saat süre ile hava kabarcıkları giderimi için bekletilmiştir. Vakum filtrasyon sisteminde, polipropilen kalıplar içerisinde şekillendirilerek destekler elde edilmiş, bir gün boyunca oda sıcaklığında kurutulmuş ve 1.5 °C/dk ısıtma ve soğutma hızı uygulanarak 1050°C'de 3 saat boyunca ısıtma işlemi uygulanmıştır (Topuz vd., 2017). 40 °C sıcaklıkta bekletilerek hazırlanan desteklerin nemlenmesi engellenmiştir.

3.3 ZIF-8 Nanoparçacık/Monolitlerinin Sentezi

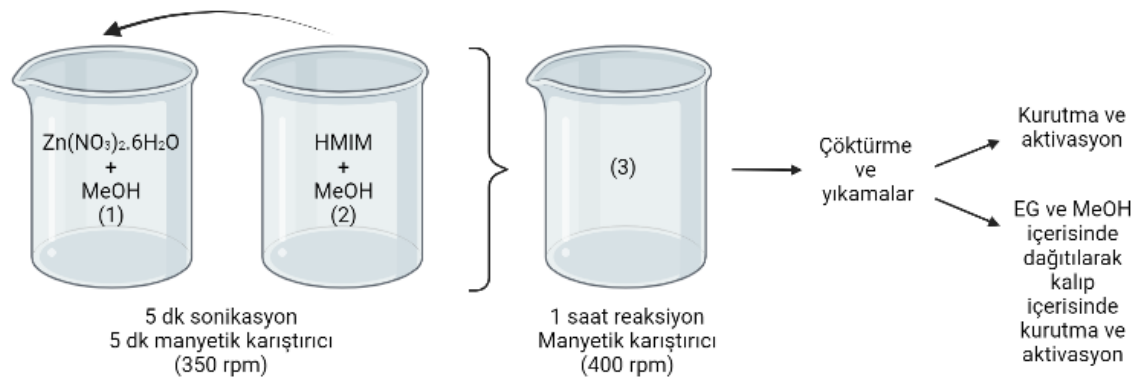
ZIF-8 sentezi için Şekil 3.2'de verildiği gibi çinko nitrat hegzahidratın MeOH içerisindeki çözeltisi (1 numaralı beher) ve HMIM'in MeOH (2 numaralı beher) içerisindeki çözeltisi hazırlanmıştır. 1 ve 2 numaralı çözeltiler önce ultrasonik banyoda daha sonra ise manyetik karıştırıcıda 5'er dakika boyunca karıştırılarak tamamen çözünmesi sağlanmıştır. 1 ve 2 numaralı çözeltilerin içerdiği Zn(NO₃)₂.6H₂O/MeOH ve HMIM/MeOH miktar (toplam 140.15 gram sentez için) ve mol oranları Çizelge 3.2'de verilmiştir (Demir vd., 2014). Şekil 3.2'de gösterildiği gibi, 1 numaralı çözeltinin içerisine 2 numaralı çözelti eklenmiş ve 1 saat reaksiyon süresi ile karıştırılmıştır. Reaksiyon süresinin bitiminin hemen ardından santrifüj (Sigma 3-30KS) işlemi uygulanmıştır. Çöktürme ile kekin toplanması 6000 rpm'de (3381 rcf) 20 dakika santrifüj ile tamamlandıktan sonra kek MeOH ile 3 defa yıkanmış ve yıkama işleminde 15000 rpm (21130 rcf) 20 dakika santrifüj işlemi uygulanmıştır.

Elde edilen kek yıkama sıvısından ayrıldıktan sonra santrifüj tüpü üzeri delikli alüminyum folyo ile kapatılarak oda sıcaklığında kontrollü olarak kurutulmuş ve ZIF-8 monolitleri santrifüj yöntemi ile elde edilmiştir. İkinci yöntem olarak, yıkama sıvısından ayrıldıktan sonra kek üzerine 2.2 mL MeOH ve 0.8 mL etilen glikol eklenerek süspansiyon haline getirilmiş, destek üzerine parafilm yardımıyla sabitlenmiş teflon kalıp

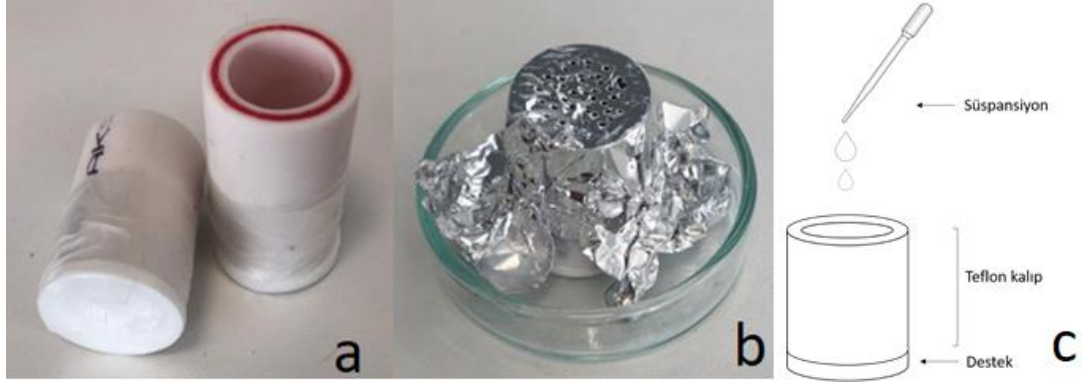
üzerine dökülerek, 1 hafta oda sıcaklığında kurutularak ZIF-8 monolitleri slip döküm yöntemiyle elde edilmiştir. Şekil 3.3'te ZIF-8 monolitinin teflon kalıp içerisinde kurutularak şekillendirilmesi görselleri verilmiştir. Kısmi kuruyarak slip döküm yöntemiyle şekil verilen monolitler destek üzerinden ayrılarak öncelik 30 °C vakum etüvde kurutma ve ardından 150 °C'ye 20 °C/dk hızda ısıtılarak 6 saat boyunca aktivasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Bu çalışmada tercih edilen Zn^{+} :HMIM:MeOH mol oranıyla (1:8:1043) farklı oranlara göre daha küçük nanoparçacıkların üretimi sağlanmıştır ve yavaş kurutmanın yardımı ile monolitler elde edilmiştir. Şekil 3.4'te nanoparçacıkların sol-jel yöntemi ile toz ve monolit morfolojisinde oluşması için üretim yöntemi şema gösterimi verilmiştir.

Çizelge 3.2 ZIF-8 hazırlanmasında kullanılan kimyasal miktar ve oranları

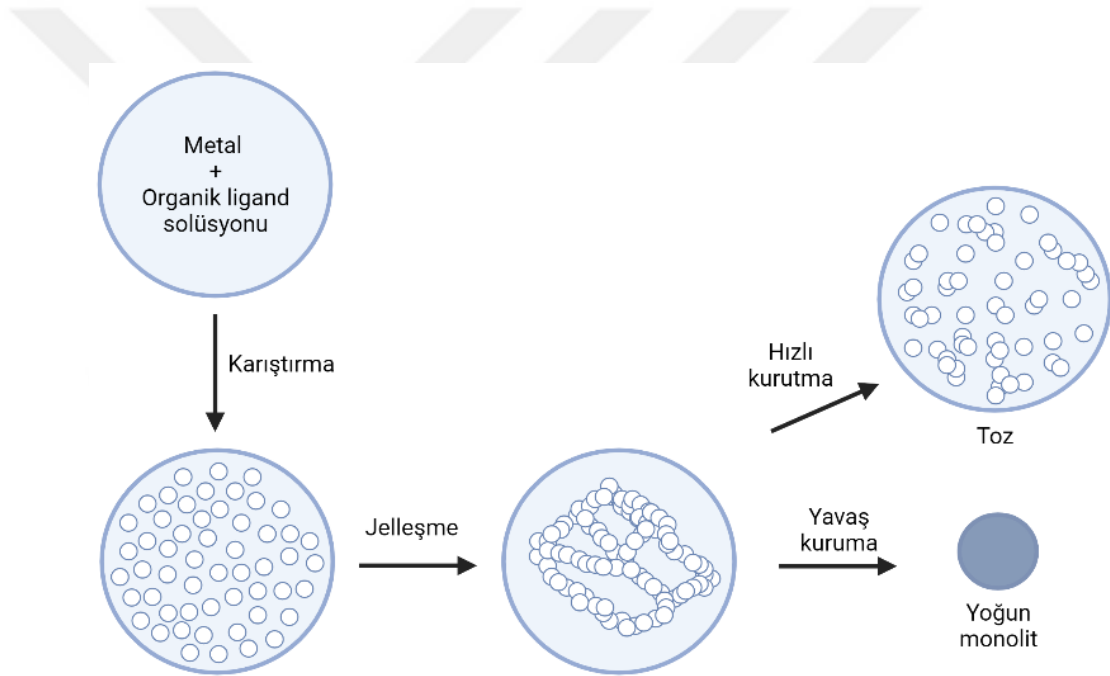
Çözelti no	Kimyasal	Miktar (gram)	Miktar (mol)	Molar Oran
(1)	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1.200	0.004	1.000
	MeOH	68.150	2.127	521.45
(2)	HMIM	2.650	0.032	8.00
	MeOH	68.150	2.127	521.45



Şekil 3.2 ZIF-8 sentez aşamaları



Şekil 3.3 ZIF-8 monolitinin teflon kalıp içerisinde kurutularak şekillendirilmesi görselleri
a) teflon-gözenekli destek kalıp, b) kurutma işlemi c) uygulama görseli



Şekil 3.4 Sol-jel yöntemi ile monolit ve toz nanoparçacıkların üretimi (Tian vd., 2018b)

3.3.1 ZIF-8 nanoparçacık/monolitlerinin karakterizasyonu

ZIF-8 monolitlerinin yüzey ve kesit özellikleri Taramalı Elektron Mikroskop (SEM-Zeiss EVO 40 ve QUANTA 400F Field Emission SEM) ve Geçirmeli Elektron Mikroskop (TEM - FEI TECNAI F30) Yüksek Açılı Dairesel Karanlık Alan Taramalı Geçirmeli Elektron Mikroskop (HAADF-STEM - FEI Tecnai G2 F30) ile belirlenmiştir. SEM

analizi öncesinde öncesinde örnekler 10 nm altın-paladyum ile kaplanmıştır. Etilen glikol ve metanol karışımı içerisinde dağıtılarak kalıba dökülerek elde edilen monolitlerden çözücü karışımının uzaklaştırılmasını incelemek amacıyla Termogravimetrik Analiz (TGA- Perkin Elmer Pyris 1) gerçekleştirilmiştir. ZIF-8 monolitleri toz haline getirilerek X-ray Kırınım Analizi (PXRD - Rigaku Ultima-IV ve PANALYTICAL X'Pert Pro MPD) ile 5-40° aralığında 0.02°/dk'lık taranarak faz ve kristal özellikleri belirlenmiştir. ZIF-8 nanoparçacıklarının parçacık boyut dağılımı Dinamik Işık Salınım Spektrometresi (DLS - Malvern Mastersizer 2000) ile belirlenmiştir. FTIR analizinde monolit potasyum bromür (KBr) ile birlikte pellet haline getirilmiş ve SHIMADZU FTIR-8400 S sistemi kullanılmıştır.

3.4 UiO-66 Nanoparçacıklarının Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu

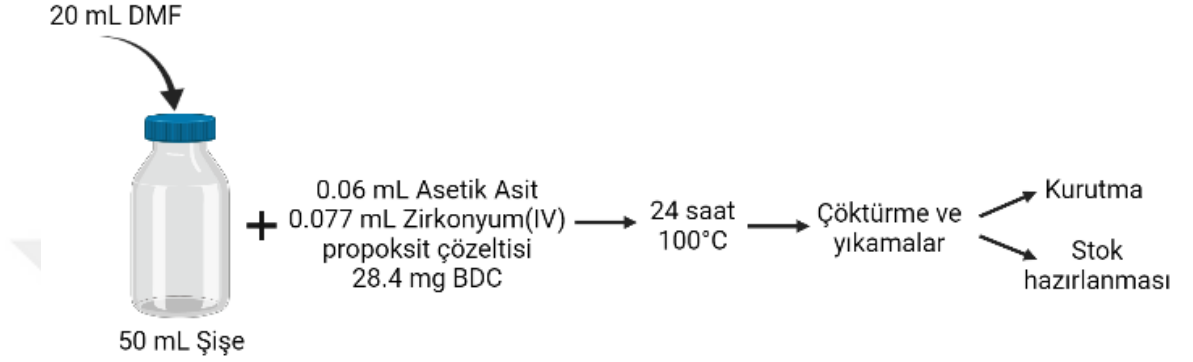
20 mL DMF (N,N-dimetilformamid) 50 mL'lik şişenin içerisine eklenmiş ve sırasıyla 0.06 mL asetik asit, 0.077 mL zirkonyum (IV) propoksit çözeltisi (%70wt 1-propanol), 28.4 mg BDC (teraftalik asit) eklenerek manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır (Yingran vd., 2017). Sentezde kullanılan kimyasalların mol miktarları ve molar oranları Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3 UiO-66 sentezinde kullanılan kimyasalların miktarları ve molar oranları

Kimyasal	Miktar	Miktar (mmol)	Molar Oran
Zr (IV) propoksit	0.077 mL	2.46×10^{-4}	1
Teraftalik asit	28.4 mg	1.71×10^{-1}	6.96×10^{-2}
DMF	20 mL	2.58×10^{-1}	1.05×10^3
Asetik Asit	0.06 mL	1.05×10^{-3}	4.27

Reaksiyon 100 °C'de 24 saat olarak gerçekleşmiştir (Yingran He vd., 2017). Reaksiyon sonunda 30 dakika oda sıcaklığında soğutulduktan sonra çöktürme işlemi (15000 rpm 30 dakika) ve yıkama işlemleri (1 defa DMF, 2 defa etanol, 1 defa metanol, her biri 15000 rpm 20 dakika) uygulanmıştır. UiO- 66 nanoparçacıkları gece boyu oda sıcaklığında

kurutulmuş ve 50 °C’de gece boyu aktive edilmiştir. Yıkama işlemleri tamamlandıktan sonra süpernatant uzaklaştırılıp kekin üzerine 15 mL MeOH eklenerek dağıtılmasıyla UiO-66 eklenmiş ZIF-8 monolitlerin hazırlanması için kullanılan UiO-66 stok çözeltisi elde edilmiştir. Sentez aşamaları Şekil 3.5’te gösterilmiştir.



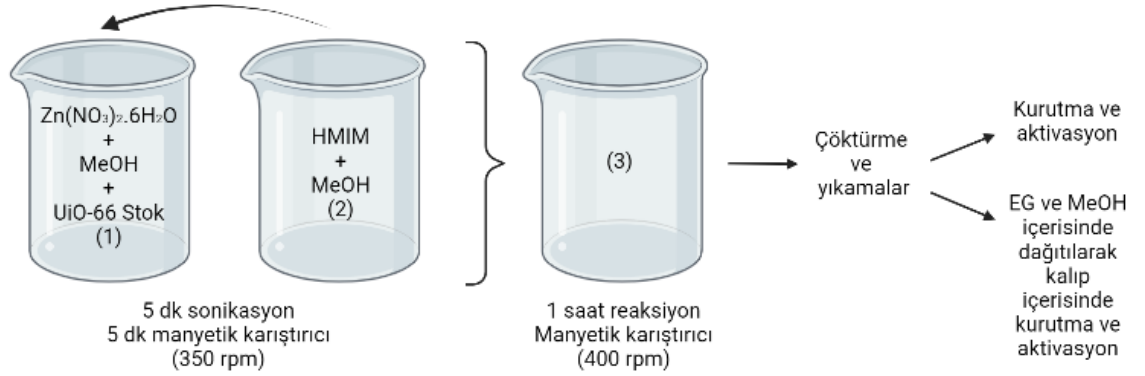
Şekil 3.5 UiO-66 nanoparçacıklarının sentez aşamaları

3.4.1 UiO-66 nanoparçacıklarının karakterizasyonu

UiO-66 monolitlerin yüzey ve kesit özellikleri Taramalı Elektron Mikroskop (SEM-Zeiss EVO 40 ve QUANTA 400F Field Emission SEM) ve Geçirmeli Elektron Mikroskop (TEM - FEI TECNAI F30) Yüksek Açılı Dairesel Karanlık Alan Taramalı Geçirmeli Elektron Mikroskop (HAADF-STEM - FEI Tecnai G2 F30) ile belirlenmiştir. SEM analizi öncesinde örnekler 10 nm altın-paladyum ile kaplanmıştır. UiO-66 nanoparçacıklarının faz ve kristal özellikleri X-ray Kırınım Analizi (PXRD - Rigaku Ultima-IV) ile 2-40° aralığında 0.2°/dk’lık taranarak belirlenmiştir. Ayrıca metanol içerisinde dağıtılarak parçacık boyutunu belirlemek amacıyla Dinamik Işık Salınım Spektrometresi (DLS - Malvern Mastersizer 2000) kullanılmıştır. FTIR analizinde monolit toz haline getirilerek potasyum bromür (KBr) ile birlikte pelet hazırlanmış ve SHIMADZU FTIR-8400 S sistemi kullanılmıştır.

3.5 UiO-66/ZIF-8 Hibrit Monolitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

ZIF-8 monolitlerin sentezinde kullanılan işlemler ve oranlar takip edilmiş ancak başlangıçta (1) numaralı beherde çinko nitrat hegzahidrat çözeltisi hazırlandıktan, karıştırıldıktan ve sonikasyon işlemleri tamamlandıktan sonra UiO-66 stok çözeltisi eklenmiştir (Şekil 3.6). Karıştırma ve sonikasyon işlemleri tekrarlandıktan sonra reaksiyon ve yıkama işlemleri ZIF-8 monolitleri ile aynı şekilde uygulanmıştır. Sentez sonunda elde edilen kek oda sıcaklığında kurutularak aktive edilmiş veya etilen glikol (0.8 mL) MeOH (2.2 mL) karışımı içerisinde dağıtılarak kalıp içerisinde önce oda sıcaklığında, daha sonra 30 °C vakum etüvde kurutulmuş ve kül fırınında 150 °C’de (20 °C/dk ısıtma hızı) 6 saat ısıtma işlemi ile aktive edilmiştir.



Şekil 3.6 UiO-66/ZIF-8 hibrit monolitlerinin sentez aşamaları

UiO-66 nanoparçacıkların sentezinde elde edilen kek 15 mL MeOH içerisinde dağıtıldığında konsantrasyonu 2.773 mg UiO / 1 mL MeOH olarak belirlenmiştir. Çizelge 3.4’te UiO-66 içeren ZIF-8 monolitler (Pmu) ve ZIF-8 monolitlerin şekillendirme yöntemlerine göre kodlamalar ve Pmu monolitlerinin içerdiği UiO-66 stok miktarı verilmiştir.

Çizelge 3.4 Pmu monolitlerinin şekillendirme yöntemine göre kodlamaları ve içerdikleri UiO-66 stok miktarları

Kompozit içeriği	Senteze eklenen UiO-66 stok miktarı	Kodlama	
		Slip Döküm Yöntemi	Santrifüj Yöntemi
ZIF-8	-	Pm EG	Pm
UiO-66	-	-	Pu
ZIF-8 + UiO-66 Stok (Genel İsimlendirme)	-	Pmu EG	Pmu
ZIF-8 + %10 UiO-66 Stok	5.63 mL	Pmu %10 EG	Pmu %10
ZIF-8 + %15 UiO-66 Stok	8.45 mL	Pmu %15 EG	Pmu %15
ZIF-8 + %25 UiO-66 Stok	14.06 mL	Pmu %25 EG	Pmu %25

3.5.1 UiO-66/ZIF-8 hibrit nanoparçacıklarının/monolitlerinin karakterizasyonu

Pmu monolitlerinin yüzey ve kesit özellikleri Taramalı Elektron Mikroskop (SEM-Zeiss EVO 40 ve QUANTA 400F Field Emission SEM) ve Geçirmeli Elektron Mikroskop (TEM - FEI TECNAI F30) Yüksek Açılı Dairesel Karanlık Alan Taramalı Geçirmeli Elektron Mikroskop (HAADF-STEM - FEI Tecnai G2 F30) ile belirlenmiştir. SEM analizi öncesinde örnekler 10 nm altın-paladyum ile kaplanmıştır. UiO-66 nanoparçacıklarının faz ve kristal özellikleri X-ray Kırınım Analizi (PXRD - Rigaku Ultima-IV) ile 5-40° aralığında 0.2°/dk'lık taranarak belirlenmiştir. Ayrıca metanol içerisinde dağıtılarak parçacık boyutunu belirlemek amacıyla Dinamik Işık Salınım Spektrometresi (DLS - Malvern Mastersizer 2000) kullanılmıştır. FTIR analizinde monolit toz haline getirilerek potasyum bromür (KBr) ile birlikte pelet hazırlanmış ve SHIMADZU FTIR-8400 S sistemi kullanılmıştır.

3.6 Metilen Mavisi Adsorpsiyon Deneyleri

UiO-66, ZIF-8, %10-15-25 oranlarında UiO-66 içeren UiO-66/ZIF-8 santrifüj ve slip döküm yöntemiyle hazırlanmış monolitler (Pu, Pm, Pmu %10, Pmu %15, Pmu %25, Pm EG, Pm %10 EG, Pm %15 EG, Pm %25 EG) ve bunların öğütülerek toz haline getirilmesiyle metilen mavisi giderim kapasiteleri belirlenmiştir.

Metilen mavisi sulu çözeltisinin absorbands değerlerinin belirlenmesinde UV-VIS Spektrofotometre (GENESYSTM 10S) kullanılmıştır. 0.1 nm aralıkla yapılan taramada en yüksek absorbands değerinin (λ_{maks}) 665 nm’de olduğu görülmüştür ve bütün absorbands ölçümleri bu değerde yapılmıştır.

Kalibrasyon doğrusu 0, 1, 2, 4, 5, 6 , 8 ve 10 ppm konsantrasyonundaki metilen mavisi sulu çözeltisi için ölçüm yapılarak belirlenmiş ve lineer regresyon analizi uygulanmıştır (EK 1).

Yüzde boya giderimi aşağıda verilen Denklem 1 ile hesaplanmıştır;

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

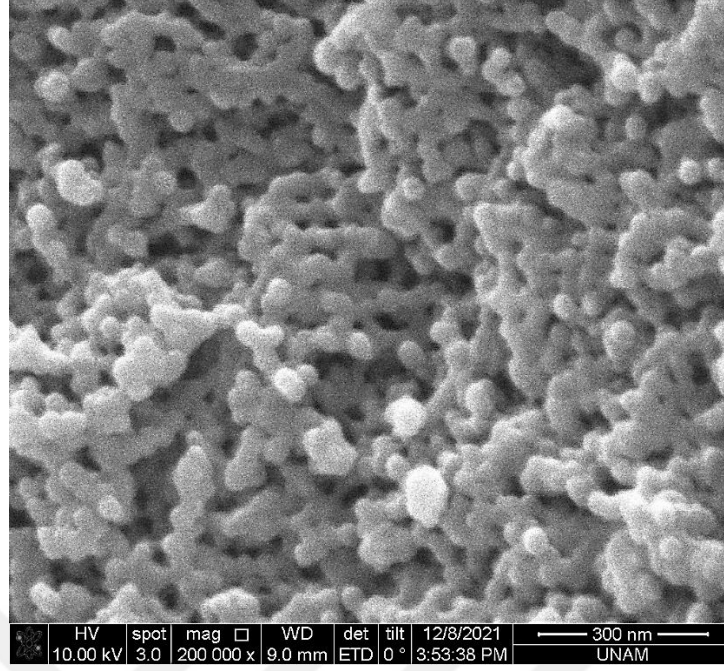
Adsorpsiyon deneylerinde 5 ppm metilen mavisi sulu çözeltisi kullanılmış ve adsorpsiyon deneyleri çalkalamalı karıştırıcıda (IKA® KS 3000 I control) 300 rpm’de 25 °C’de gerçekleştirilmiştir. Her 1 mg adsorban için 1 mL metilen mavisi çözeltisi kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

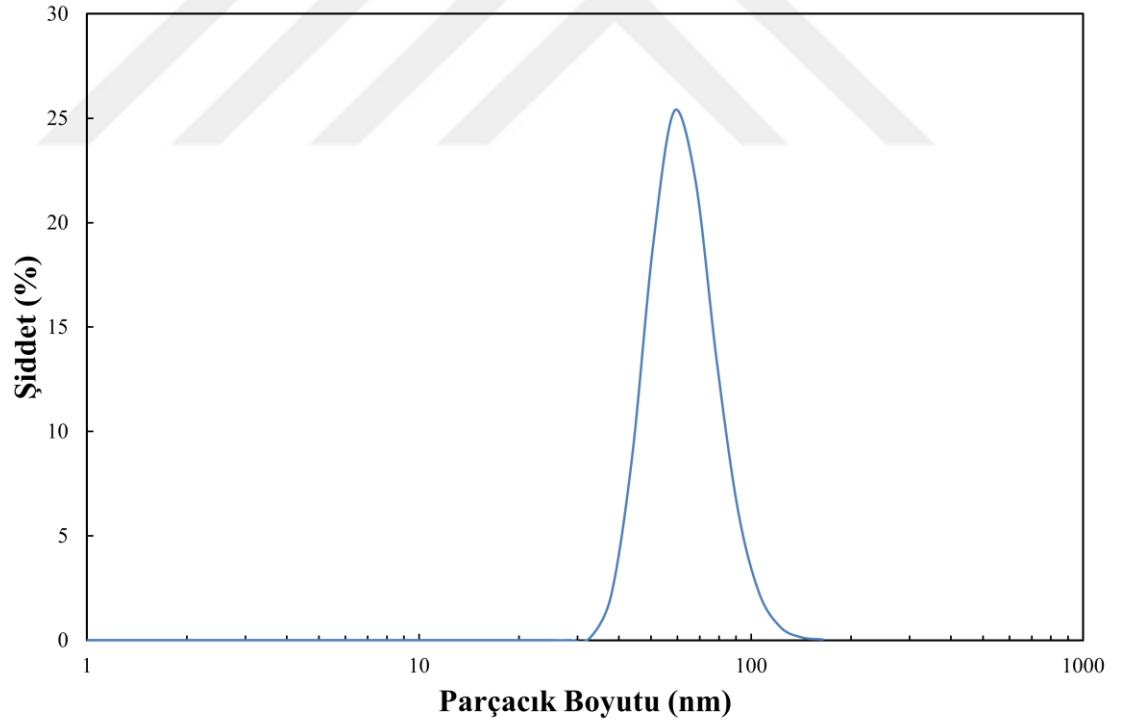
Bu tez çalışması kapsamında, içerisine UiO-66 hapsedilmiş ZIF-8 nanoparçacıkların monolit morfolojisinde sentezlenmesi amaçlanmıştır. Mehta ve arkadaşlarının 2018 yılında yaptığı çalışmaya göre (Mehta vd., 2018) monolitlerin eldesi için küçük parçacık boyutu ve yavaş kuruma koşulunun sağlanması gerekmektedir. Bu çalışmada monolit yapısının eldesi için kullanılan Zn^{+2} : 8 HMIM : 1043 MeOH oranı (Demir vd., 2014) mekanik dayanımı yüksek yekpare monolitlerin oluşmasına izin verirken, Zn^{+2} : 10 HMIM : 695 MeOH oranı mekanik dayanıma sahip olmayan beyaz renkli ZIF-8 küçük parçalarının oluşumuna neden olmuştur (EK 2). Bu fark parçacık boyutunun değişimiyle açıklanabilir. 1:10:695 oranda SEM ile ölçülen parçacık boyutu 80 ± 20 nm iken 1:8:1043 oranda 60 ± 10 nm'dir. Bu çalışma kapsamında hazırlanmış ZIF-8 monolitleri (Pm) ile Demir ve arkadaşlarının çalışmada hazırladığı ZIF-8 benzerlik göstermektedir. Demir ve arkadaşlarının çalışmasında verim 37.8 ± 2.8 olarak verilmişken Pm'ye ait sentez verimi %34.2 olarak hesaplanmıştır (EK 3). Pm için parçacık boyutları Şekil 4.1'deki 200kX büyütmeyle sahip SEM kesit görüntüsünden 50 farklı nanoparçacığın çapı ölçülerek 44.62 ± 6.03 nm ve Şekil 4.2'de verilen DLS analizi ile hesaplanan z-ortalama değeri ile 80.40 ± 0.64 nm olarak belirlenmiştir.

EK 4.1'de Pm'ye ait FTIR analiz grafiği verilmiştir. 3455, 3135, 2929, 1635, 1585, 1458, 1425, 1385, 1309, 1146, 995, 760, 694 and 426 cm^{-1} ZIF-8'e ait temel bantlar grafikte görülmektedir (Ordoñez vd., 2010). Pm için yapılan FTIR analizi sonucunda 427 cm^{-1} 'de Zn-N bağlarının esnemesi, $692-744 \text{ cm}^{-1}$ aralığında HMIM'in düzlemdeki, $950-1177 \text{ cm}^{-1}$ aralığında düzlem dışı eğilme titreşimlerini göstermektedir ve (Binaçian vd., 2019). 2930 cm^{-1} 'de ve 3135 cm^{-1} 'de görülen pikler sırasıyla imidazol halkasındaki alifatik ve aromatik C-H bağlarını göstermektedir. 1580 cm^{-1} 'deki pik C=N bağlarını gösterirken, 1145 ile 990 cm^{-1} arasındaki geniş pik HMIM'in düzlem dışı eğilme titreşim C-N bağlarını göstermektedir (Ordoñez vd., 2010). N-H bağı geniş bir pikle $3500-3200 \text{ cm}^{-1}$ bandında görülmektedir (Pillai vd., 2019).

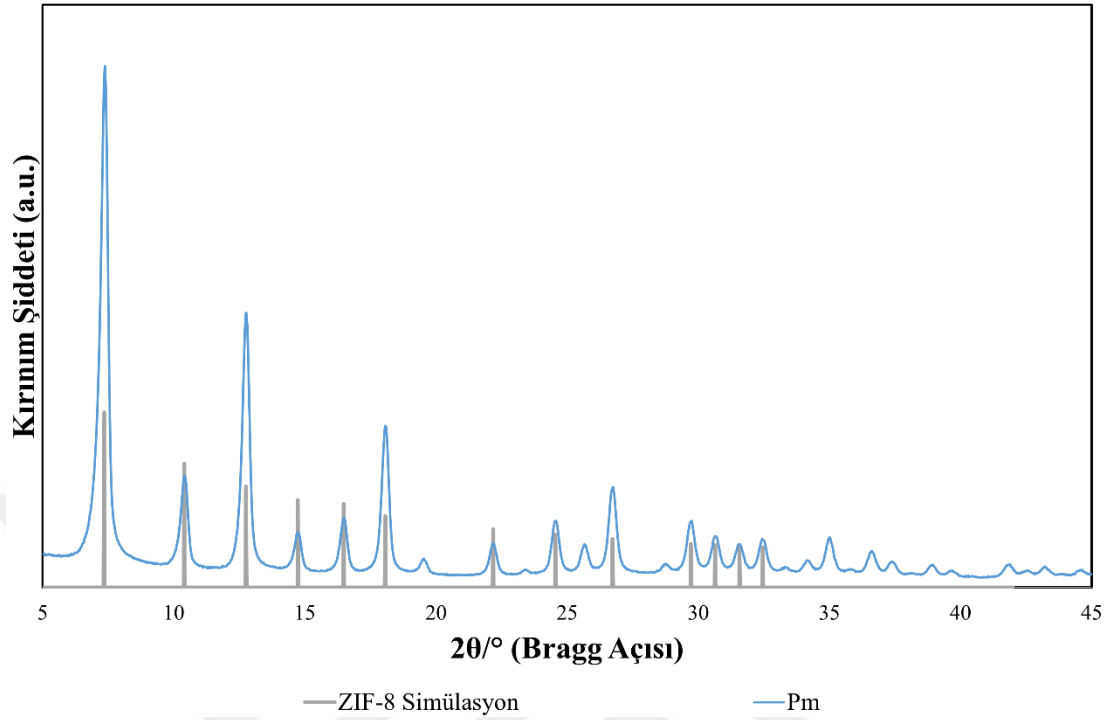
Şekil 4.3'te Pm'ye ait XRD deseni verilmiştir. Desende gri çizgilerle gösterilen ZIF-8 simülasyon verisinin Pm ile eşleşmesi, Pm'nin literatür ile uyumlu olduğunu göstermektedir. FTIR ve XRD analizleri ile ZIF-8'in başarıyla elde edildiğini ve monolit hazırlanmasını desteklemiştir.



Şekil 4.1 Pm'ye ait 200kX büyütmede SEM kesit görüntüsü

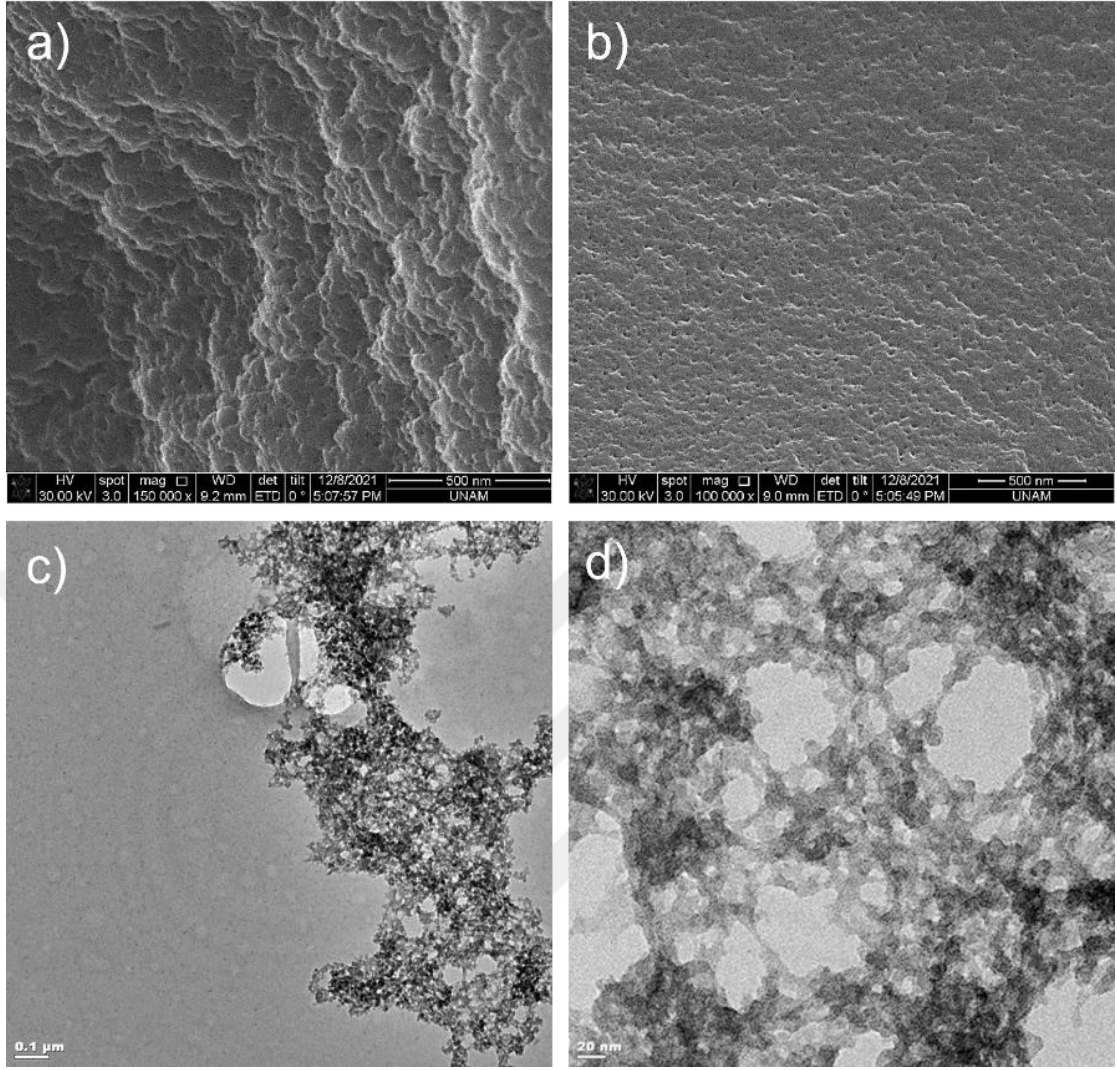


Şekil 4.2 Pm'ye ait parçacık boyut dağılımı grafiği (DLS analizi)



Şekil 4.3 Pm'ye ait XRD deseni, gri çizgiler simülasyon değerlerini göstermektedir (Park vd., 2006)

Pu'ya (UiO-66) ait kesit ve yüzey SEM görüntüleri 150kX ve 100kX büyütmede, TEM görüntüleri ilse 0.1 μm ve 20 nm skalada verilmiştir (Şekil 4.4). Şekil 4.4c ve 4.4d'deki TEM görüntülerinde belirgin olan 20 adet parçacık seçilerek boyutları 10.74 ± 2.58 nm olarak belirlenmiştir. Belirgin olmayan parçacıkların boyutlarının 10 nm'den daha küçük olduğu önerilmektedir. Pu'ya ait SEM görüntülerinde parçacıklar tekli olarak görülememektedir. EK 5'te verilen DLS analizi sonucunda elde edilen parçacık boyut bilgisinin aglomerasyon meydana gelmesinden dolayı gerçek değeri yansıtmadığı SEM ve TEM görüntüleriyle desteklenmektedir.



Şekil 4.4 Pu'ya ait a)150kX büyütmede kesit SEM görseli, b)100kX büyütmede yüzey SEM görüntü, c)0.1 µm skalada TEM görseli, d)20 nm skalada TEM görseli

He ve arkadaşlarının 2017 yılında yayınladığı aynı mol kompozisyonunda sentezlenen UiO-66 parçacıklarının boyutu TEM analizi sonucunda 30 nm olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada kompozisyon Zr kaynağı için belirtilen çalışmadan farklı olarak Zr (IV) isopropoksit kullanılmıştır (He vd., 2017). He ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada kullanılan $ZrCl_4$ başlatıcısının Zr (IV) isopropoksit olarak değiştirilmesiyle parçacık boyutu 30 nm'den 11 nm'ye düşmüştür. Literatürde UiO-66 nanoparçacıklarının sentezi genel olarak 50-300 nm aralığında verilmektedir (DeStefano vd., 2017b; Kadhon vd., 2017; Noraee vd., 2019). Taddei ve arkadaşlarının 2016 yılında yayınladığı çalışmada

(Taddei vd., 2016) TEM analizi ile 10 nm kristal boyutuna sahip olduğu belirlenen UiO-66 nanoparçacık sentezi gerçekleştirilmiştir ve Şekil 4.4'teki TEM görüntüsüyle karşılaştırıldığında bu çalışmada sentezlenen Pu'yu oluşturan UiO-66 parçacıklarının boyutunun 10 nm'nin altında olduğu görülmektedir.

UiO-66'ya ait FTIR deseni EK 4.2'de verilmiştir. 3675 cm⁻¹'deki küçük keskin pik izole edilmiş -OH gruplarını ifade ederken, 3100-2850 cm⁻¹ aralığı benzen halkası ve benzene ait aromatik ve alifatik v(C-H) modlarını göstermektedir (Cavka vd., 2008). 1664 cm⁻¹'deki pik, karboksilit asit ve BDC organik bağlayıcısının C=O esneme titreşimleri olarak verilmiştir. 1582 ve 1391 cm⁻¹'deki pikler BDC'nin O-C-O asimetric ve simetric esnemelerine aittir. 742 ve 661 cm⁻¹ ise BDC'deki O-H ve C-H titreşimlerini göstermektedir. Zr-(OC) asimetric esneme 553 cm⁻¹'de görülmektedir (Zhang vd., 2019).

Şekil 4.5'te verilen XRD deseni Pu ve UiO-66 simülasyonuna ait pikleri içermektedir. Pu, UiO-66 referans pikleriyle 7.32, 11.96, 25.58 ve 43.84 2θ° (sırasıyla (111), (002), (224), düzlemlerinde) değerlerinde uyum sağlamakta, diğer piklerin belirsiz olması yapının büyük oranda amorf ve parçacık boyutunun çok küçük olduğunu önermektedir (Zhang, 2019).

He ve arkadaşlarının 2017 yılında yaptığı çalışmada da 500 nm, 100 nm ve 30 nm parçacık boyutlarına sahip farklı UiO-66 sentezi gerçekleştirilmiş ve parçacık boyutunun azalmasıyla birlikte, tez çalışması kapsamında sentezlenen UiO-66'ya benzer şekilde piklerin genişlediği görülmüştür (He vd., 2017). Aynı zamanda Taddei (Taddei vd., 2016) ve arkadaşlarının 2016 yılında yaptığı çalışmada da 10 nm parçacık boyutuna sahip UiO-66'nın piklerinin He ve arkadaşlarının çalışmasında 30 nm parçacık boyutuna göre XRD analizi sonucu daha geniş pikler vermiştir.

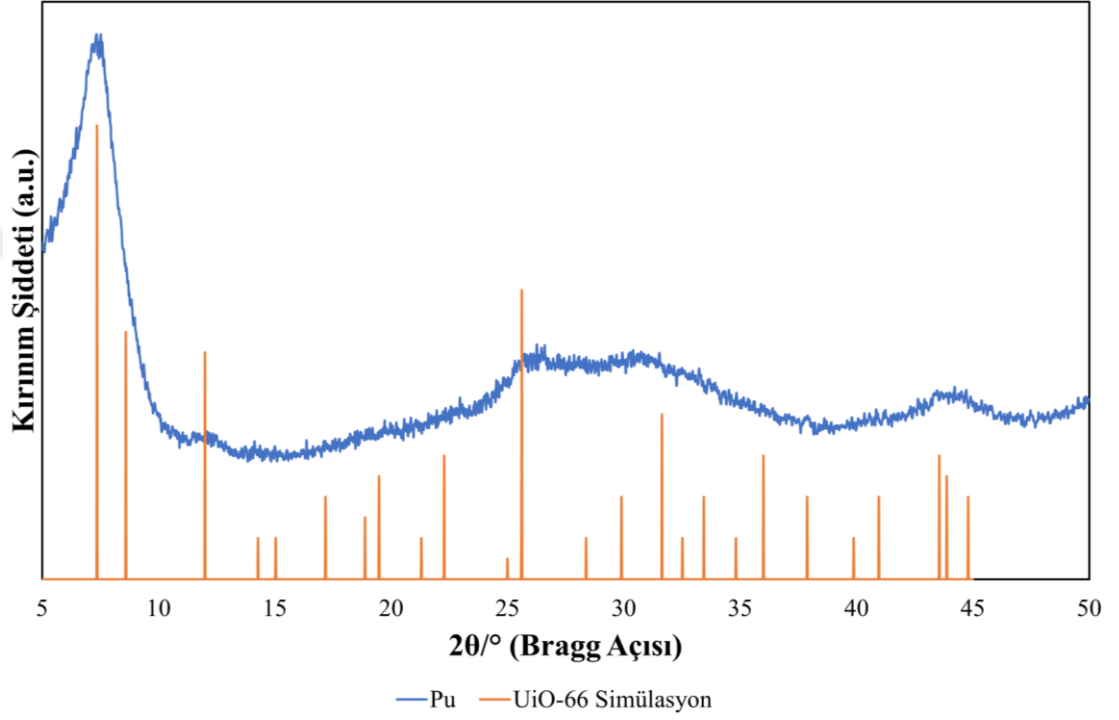
Pu, He ve arkadaşlarının 2017 yılında (Yingran He vd., 2017) sentezlediği 30 nm boyutundaki UiO-66 parçacıklarının başlatıcısı değiştirilerek ancak mol miktar ve oranları sabit tutularak sentezlenmiştir. Başlatıcı alkoksitin değiştirilmesiyle parçacık boyutunda küçülme görülmüştür.

XRD analizi ile kristal boyutu Scherrer denklemi ile belirlenmiştir (Chen vd., 2018):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Burada D kristal boyutu (nm), k kırınım piki Scherrer sabiti (0.89), λ ise X-ışını dalga boyu (0.154 nm) , β yarı-pik genişliği (radyan), θ ise radyan cinsinden kırınım açısıdır.

Kristal boyutu 7.32° 2θ değeri için Scherrer denklemi kullanıldığında 3.2 nm olarak hesaplanmıştır.

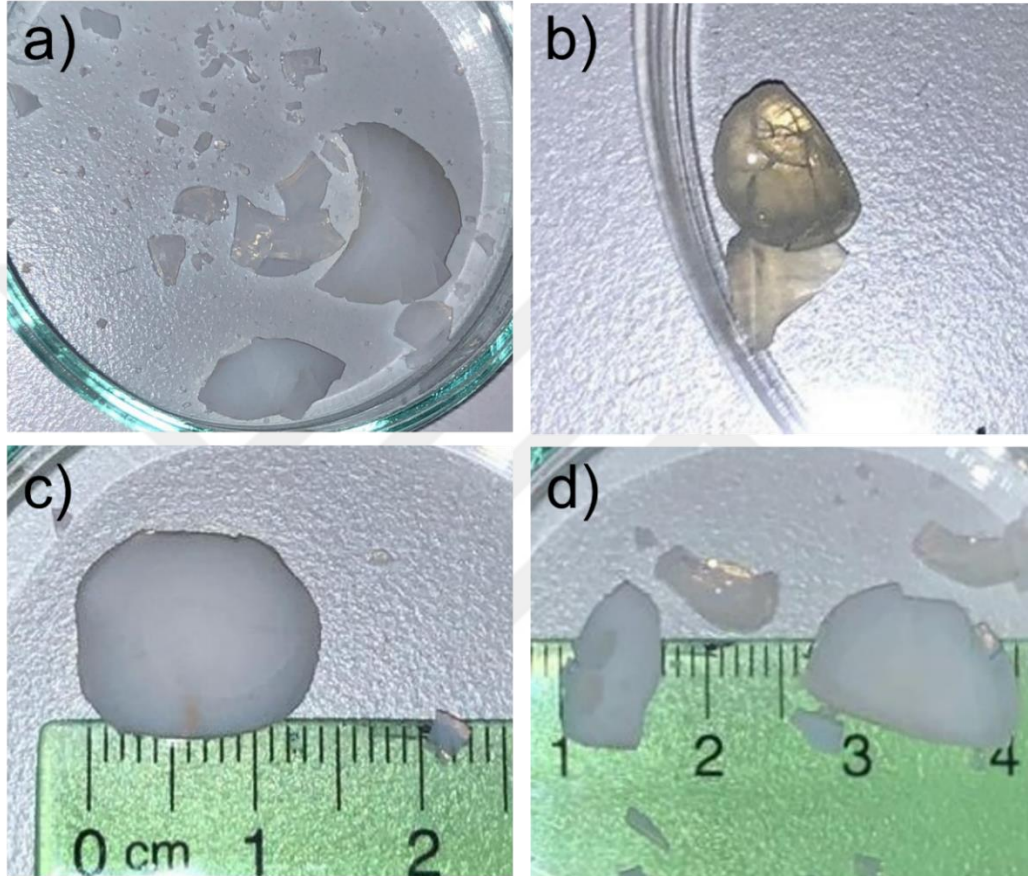


Şekil 4.5 UiO-66 (Pu) XRD deseni (Cavka vd., 2008)

4.1 ZIF-8 Monolitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

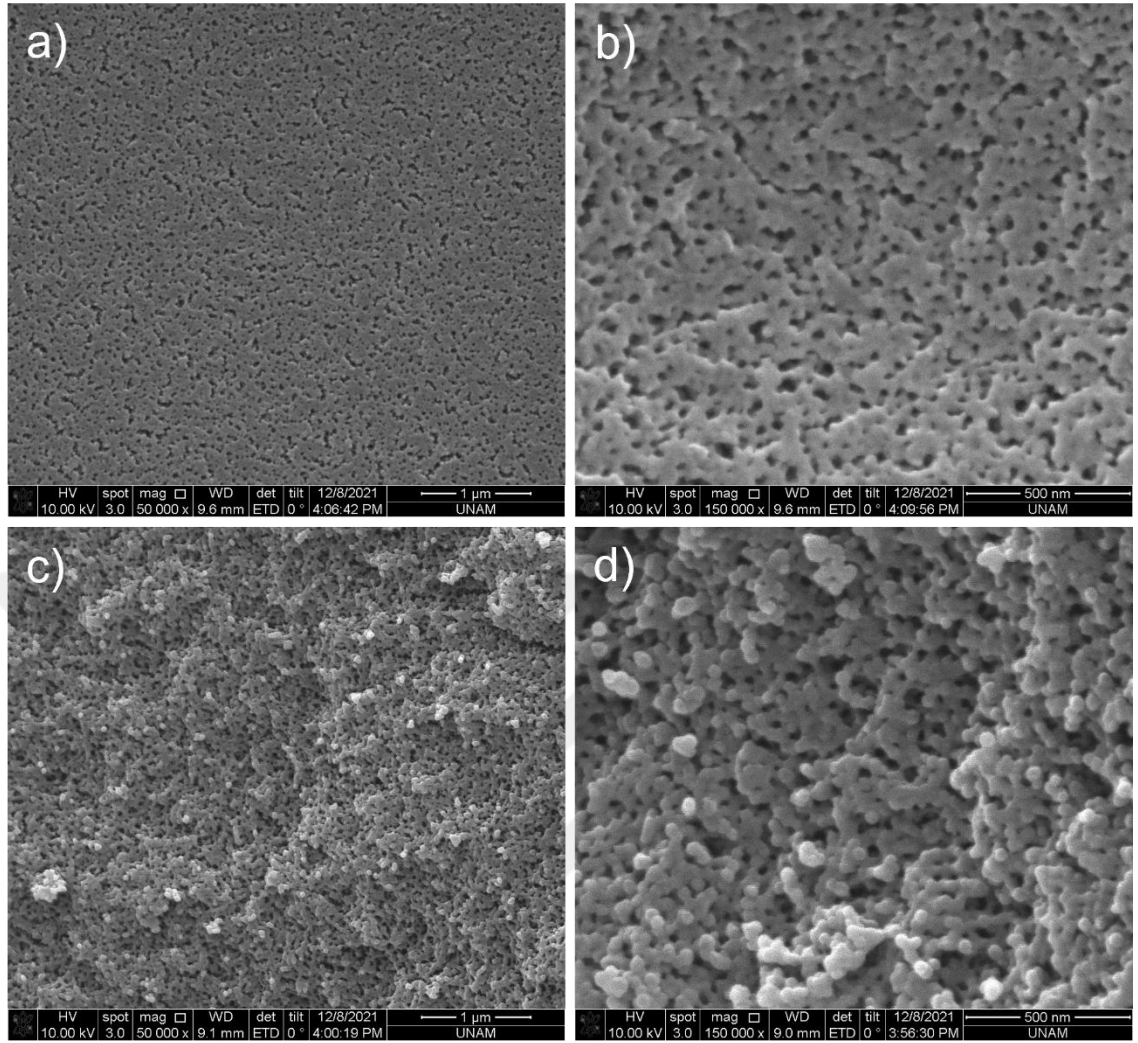
Monolit morfolojisine ulaşabilmek için slip döküm ve santrifüj ile çöktürme yöntemleri kullanılmıştır. Santrifüj ile çöktürme yönteminde yıkamalar bittikten sonra tüpün üzeri alüminyum folyo ile kapatılıp delinerek oda sıcaklığında kurutmaya bırakılmış ve ardından 80 °C vakum etüvde aktivasyonu gerçekleştirerek monolit morfolojisindeki Pm yapıları elde edilmiştir (Şekil 4.6a). Monolit morfolojisine sahip hibrit Pmu'ların sentezlenebilmesi için önce ZIF-8 (Pm) monolitlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.8'de santrifüj yöntemiyle elde edilen monolitlere ait dijital görseller verilmiştir. Şekil

4.8a’da 1.25 ebatında Pm, 4.6b’de 0.5 cm ebatına sahip Pu, 4.6c’de 1.25 cm ebatına sahip Pmu %10 ve 4.8d’de birkaç parça halinde elde edilmiş 1.25 cm ve 0.5 cm’lik Pmu %25 gösterilmiştir. Mehta ve arkadaşlarının 2018 yılında hazırladığı ZIF-8 monolitleri yaklaşık 1 cm ebatlara (Mehta vd., 2018) sahipken, Pm ve Pmu için daha büyük ebatlara sahip monolitler elde edilmiştir.



şekil 4.6 Santrifüj yöntemiyle elde edilen a)Pm, b) Pu, c)Pmu %10, d)Pmu %25

şekil 4.7’de ZIF-8 monolitine (Pm) ait 50kX ve 150kX kat büyütmelerde kesit ve yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. ZIF-8 parçacıklarının düzenli olarak yoğun şekilde paketlendiği yüzey görüntülerinde görülmektedir. Yüzeydeki paketlenmenin kesit görüntülerine bakıldığında daha yoğun olduğu görülmüştür (şekil 4.7c ve 4.7d).



Şekil 4.7 Pm'ye (ZIF-8) ait a)50kX, b)150kX büyütme yüzey SEM görüntüleri, c)50kX, d)150kX büyütme kesit SEM görüntüleri

Santrifüj yöntemi ile ZIF-8 monolitlerinin (Pm) elde edilebilmesi ardından, kurumanın yavaşlatılması hedeflenerek olabildiğince büyük ebatlara sahip monolitlerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Kurumanın yavaşlatılabilmesi için farklı yöntemler denenmiştir. Son yıkamanın hacimce %50 ve %10 oranlarda etilen glikol ve metanol karışımı ile gerçekleştirilmesi denenmiş ancak %50 oranda parçacıkların çökmesi mümkün olmamış, %10 oranda ise parçacıkların çökmesi çok uzun süre ve yüksek devirde gerçekleşmiş ancak kuruma süresi çok uzun olmuştur. Son yıkamanın su ile tamamlanma çalışmasında ise yine monolit elde edilememiştir (EK 6). Monolitlerin eldesi yıkamaların ardından kuruma hızının düşürülmesi ile elde edilmiştir. Elde edilen kekin kurutulmadan etilen

glikol-metanol karışımı içerisinde dağıtılarak kalıplara dökülmesi (slip döküm yöntemi - Şekil 3.3) ile monolit eldesi sağlanmıştır. Yaklaşık 3 ml hacim kapasitesine sahip kalıplar içerisinde farklı oranlarda etilen glikol-metanol karışımı denenmiştir. Bu monolitler Pm EG olarak isimlendirilmiştir. Çizelge 4.1’de ZIF-8’in etilen glikol ve metanol içerisinde dağıtılıp Şekil 3.3’teki gibi hazırlanarak mold içerisindeki bekleme süreleri ve sonuçları verilmiştir.

Şekil 4.8’de slip döküm yöntemi ile elde edilen Pm EG’nin kalıptan çıktıktan hemen sonraki dijital görseli yer almaktadır. Islak monolitler kalıbın alt parçasını oluşturan desteğe yapışık halde kalıptan ayrılmaktadır ve kalıbın çeperlerine tutunmuş kısım spatül yardımı ile toplanarak petriye bırakılarak kurutulmuştur. Pm EG ıslak monolitleri kuruduklarında destekten ayrılmaktadır.

Çizelge 4.1 ZIF-8 monolitlerin (Pm) elde edilmesi için denenen farklı etilen glikol ve metanol miktarları, kuruma süresi ve gözlemlenen sonuçları

Monolit	Kullanılan support ve yüzeyi	Metanol miktarı	Etilen glikol miktarı	Mold içerisinde bekleme süresi	Sonuç
Pm-3	AKP-50	3 mL	0.2 mL	2 gece	Kırıldı
Pm-8	AKP-50, gama alumina yüzey	2.2 mL	0.8 mL	13 gece	Kırıldı
Pm-10	AKP-50, gama alumina yüzey	2.6 mL	0.4 mL	2 gece	Kırıldı
Pm-11	AKP-50	2.2 mL	0.8 mL	8 gece	Islak Monolit
Pm-12	AKP-50	3 mL	0.2 mL	2 gece	Kırıldı
Pm-13	AKP-50	2.2 mL	0.8 mL	7 gece	Islak Monolit
Pm-17	AKP-50	2.2 mL	0.8 mL	9 gece	Islak Monolit
Pm-18	AKP-50	2.2 mL	0.8 mL	10 gece	Islak Monolit
Pm-19	AKP-50	2.2 mL	0.8 mL	9 gece	Islak Monolit
Pm-20	AKP-50	2.2 mL	0.8 mL	10 gece	Islak Monolit
Pm-21	AKP-50	2.2 mL	0.8 mL	10 gece	Islak Monolit
Pm-22	AKP-50	2.2 mL	0.8 mL	10 gece	Islak Monolit



Şekil 4.8 Slip döküm yöntemiyle elde edilen ZIF-8 (Pm EG) ıslak monoliti dijital görseli

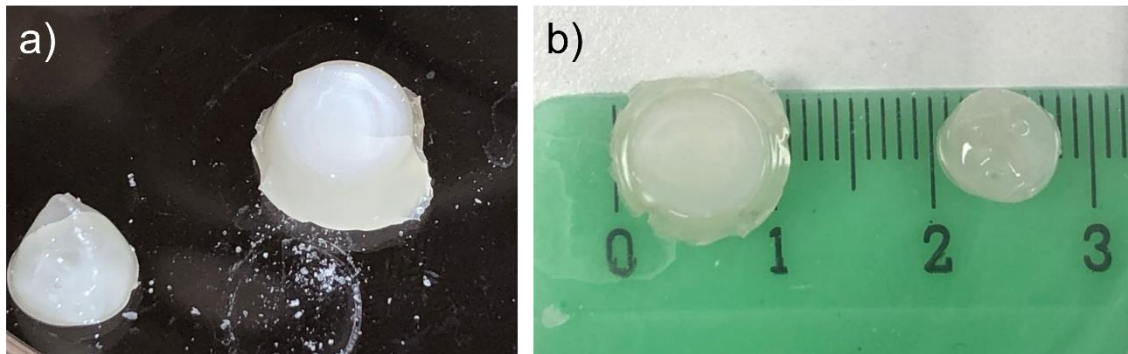
Metanol/Etilen glikol oranı azaldıkça kuruma aşamasında kırılmayan monolitler elde edilmiştir. Ancak oranın optimum seviyede tutulması yavaş kurutma gereksiniminden dolayı aylar sürebilecek kuruma sürelerinden kaçınmak için önemlidir. Hazırlanan kalıpta kullanılan gama alüminalı destekler gama alümina içermeyen desteklere göre daha küçük gözenek yapısına sahiptir ve kuruma sürecini uzatmıştır (Pm-8). Kuruma süreci uzayan ıslak monolitin kalıp çeperine tutunmasıyla ve çeperde daha hızlı kuruma gerçekleşmesi sebebiyle henüz kalıp içerisindeyken kırılma gözlemlenmiştir. Oda sıcaklığının kararlı olmaması nedeniyle ıslak monolitlerin kalıptan çıkarılma süreleri farklılık göstermektedir.

Çizelge 4.2’de Pm EG’lere uygulanan kurutma, ısıl işlemleri ve gözlemlenen sonuçlar verilmiştir. Kalıptan çıkarılan ıslak monolitlerin kurutma koşulu 50 °C, 80 °C, ve 30 °C vakum etüvde denenmiştir. 50 °C ve 80 °C’de kurutulan monolitler kırılmıştır, ancak 30 °C vakum etüvde kurutulan monolitlerin yavaş kurutulduğundan dolayı kırılmadığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.2 ZIF-8 monolitlere (Pm) uygulanan kurutma, ısıt işlemleri ve gözlemlenen sonuçları

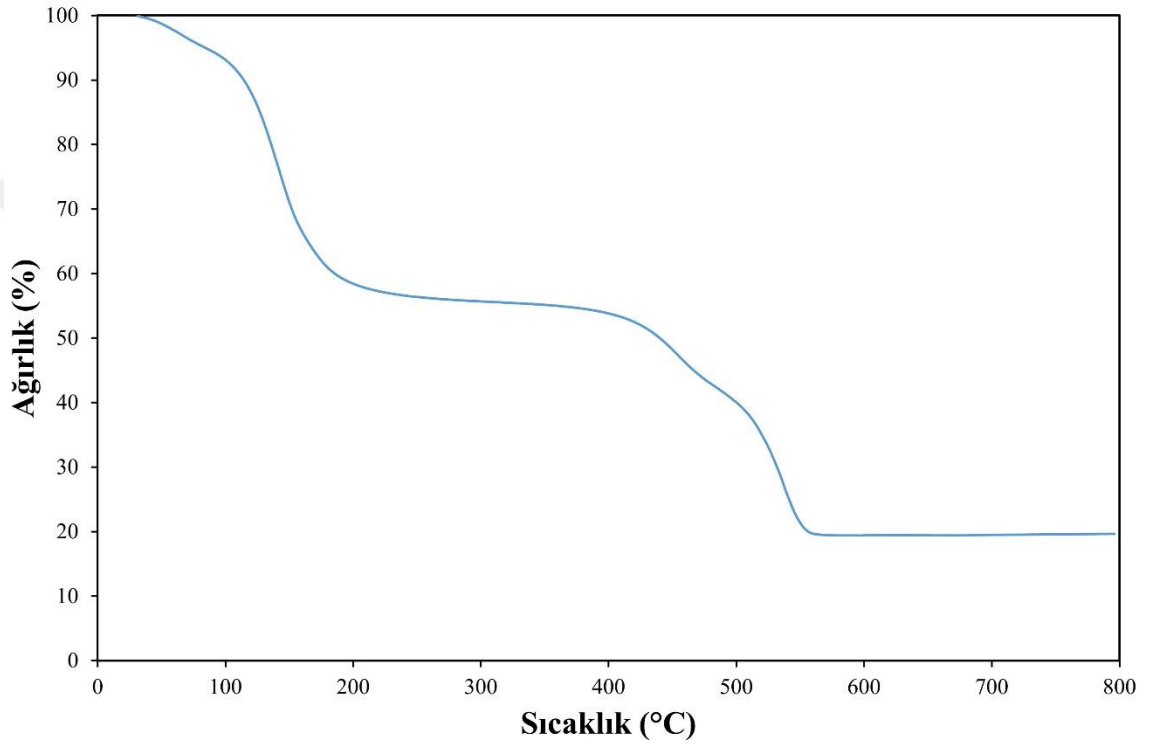
Monolit	Kurutma Koşulu	Isıl işlem	Sonuç
Pm-11	50 °C	-	Kırıldı
Pm-13	80 °C	-	Kırıldı
Pm-17	30 °C vakum etüv	-	Islak Monolit
Pm-18	30 °C vakum etüv	150 °C 20 °C/dk 1 dk	Islak Monolit
Pm-19	30 °C vakum etüv	-	Islak Monolit
Pm-20	30 °C vakum etüv	150 °C 20 °C/dk 1 saat	Küçük parçalı monolit
Pm-21	30 °C vakum etüv	150 °C 20 °C/dk 3 saat	Küçük parçalı monolit
Pm -22	30 °C vakum etüv	150 °C 20 °C/dk 6 saat	Küçük parçalı monolit

Şekil 4.9’da dijital görseli verilen 30 °C vakum etüvde 3 gece boyu kurutulan 1 cm çap ve 1 cm yüksekliğe sahip Pm-19 monolitine yapılan TGA analizi Şekil 4.10’da verilmiştir. Şekil 4.9’da daha büyük monolit desteğe tutunmuş halde olan parçanın kurutmayla destekten ayrılmasıyla, daha küçük monolit ise kalıbın çeperlerine tutunan kısmın spatül yardımı ile alınmasıyla elde edilmiştir.



Şekil 4.9 Pm-19’un 30 °C vakum etüv sonrası dijital görselleri a)petri üzerine flaşlı çekim, b)1 cm’lik skala üzerinde

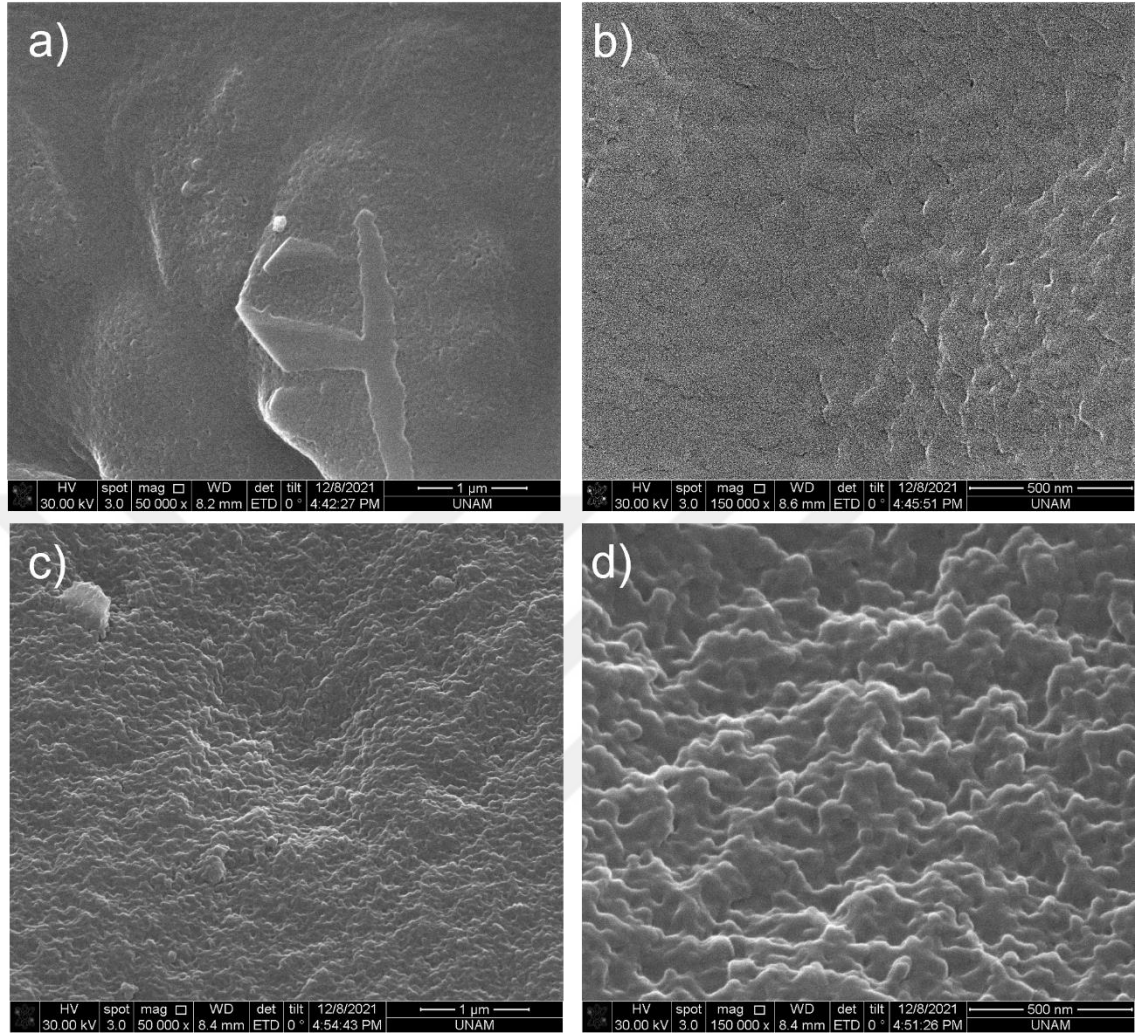
TGA analizinde görülen 100 °C ile 200 °C arasındaki ani düşüş (%40) etilen glikolün henüz tamamen giderilmemiş olmasından dolayı gerçekleşmiştir. 400 °C'den sonra görülen ağırlık kaybı, organik grupların bozulması ile ZIF-8 yapısının çökmesi gerçekleşmiştir. 600 °C'den sonra kalan %20 ağırlık ise ZnO'ya aittir (Demir vd., 2014).



Şekil 4.10 Pm-19'a uygulanan TGA analiz sonucu

Kurutma ve aktivasyon işlemlerinin tamamlanması için kül fırını 20 °C/dk hız ile 150 °C'ye ısıtılarak 1 dakika, 1 saat, 3 saat, 6 ve 16 saatlik ısıtım süreleri denenmiştir.

Şekil 4.11'de 30 °C vakum etüvde 3 gece boyu kurutulup kül fırınında 150 °C'ye 20 °C/dk hızda ısıtılarak 6 saat boyunca aktivasyon işlemlerine tabi tutulan Pm EG monolitine ait 50kX ve 150kX büyütmedeki yüzey ve kesit SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.9b'deki Pm SEM görüntüleri ile karşılaştırıldığında Pm EG'nin yüzey gözeneklerinin bu büyütmede tamamen kapandığı görülmektedir. Kesit görüntülerinde, Pm görüntüleriyle (Şekil 4.7) karşılaştırıldığında parçacık arası boşlukların azaldığı ve küçüldüğü görülmüştür.



Şekil 4.11 Pm EG'ye ait a)50kX, b)150kX büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri, c)50kX, d)150kX büyütmelerde kesit SEM görüntüleri

Aynı zamanda Pm'nin Pm EG'ye kıyasla nanoparçacıkları çok daha belirgindir ve monolit yapısının daha açık yüzey gözeneklerine sahip olduğu görülmektedir. Pm EG'de paketlenmenin daha fazla olduğu ve daha sıkı bir yapı olduğu görülmektedir. Monolit oluşumunda daha sıkı yapının mekanik dayanımı arttırdığı önerilmektedir.

4.2 UiO-66/ZIF-8 Monolitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

EK 7’de Pm ve Pu’nun Pmu ile karşılaştırmalı FTIR analizleri verilmiştir. Pmu %10, Pmu %15, Pmu %25 EK 7.1’de Pm ile karşılaştırılırken Şekil EK 7.2’de Pu ile karşılaştırılmıştır. Pmu %10, %15 ve %25’e ait analizler hem ZIF-8 hem de UiO-66 piklerini ve bantlarını göstermektedir. EK 7.1’de 426 cm^{-1} ’de Zn-N bağlarının esnemesi, $692\text{--}744\text{ cm}^{-1}$ aralığında HMIM’in düzlemdeki ve $950\text{--}1177\text{ cm}^{-1}$ aralığında düzlem dışı eğilme titreşimleri gösterilmiştir. 2930 cm^{-1} ve 3135 cm^{-1} ’de görülen pikler imidazol halkasındaki C-H bağlarını göstermektedir. 1145 ile 990 cm^{-1} arasındaki geniş pik HMIM ve C-N’e işaret etmektedir.

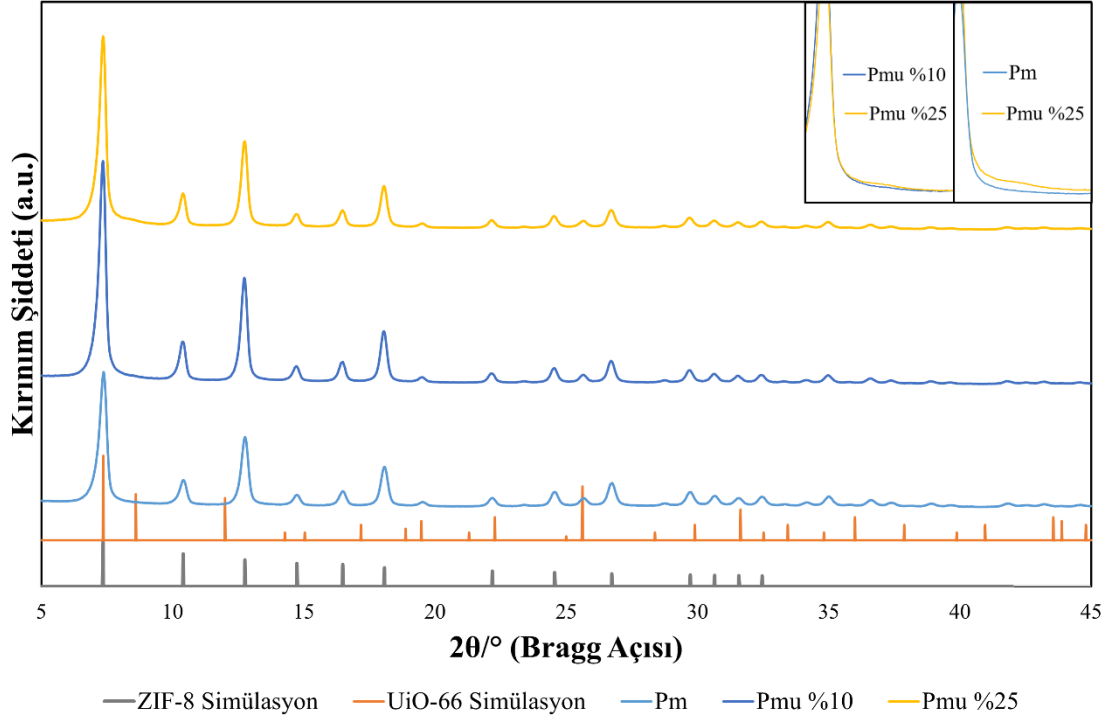
EK 7.2’de Pu’ya ait 3675 cm^{-1} ’deki küçük pik, $3100\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bant, 1582 , 1391 , 742 ve 661 cm^{-1} ’deki pikler Pmu %10, Pmu %15 ve Pmu %25’te görülmektedir. Bu analiz UiO-66’nın ZIF-8 içerisine entegre edilerek sentezlenmiş olduğunu göstermektedir ancak ZIF-8’e ait piklerin daha baskın olduğu görülmektedir.

Pmu %10, Pmu %15 ve Pmu %25’e ait XRD desenleri ZIF-8 ve UiO-66 referans pikleri ile birlikte Şekil 4.12’de verilmiştir. Pm’de bulunmayan, Pmu %10 ve Pmu %25’te görülen 7.32° ’deki pik, inset içerisinde karşılaştırmalı bir şekilde verilmiştir. İçerdiği UiO-66 miktarı Pmu %10’dan daha fazla olan Pmu %25’te UiO-66 simülasyonuna ait ikinci pik beklendiği şekilde daha belirgindir. UiO-66 nanoparçacıklarının varlığında ZIF-8 kristalleri yüksek kristalinite değerinde başarı ile sentezlenmiştir. Ayrıca farklı fazlar içermemektedir.

Büyük oranda amorf yapıda olan UiO-66 parçacıklarının ZIF-8 yapısının oluşumunda etkisinin olmadığı ve ZIF-8 kristalinite değerini arttırdığı gözlemlenmiştir.

Şekil 4.13’te Pmu %10 monolitine ait yüzey ve kesit SEM görüntüleri verilmiştir. Kristal yapının bozulmadığı ve UiO-66 parçacıklarının serbest bir şekilde olmadığı görülmektedir. Pm ile benzer olarak yoğun paketlenmeye sahiptir.

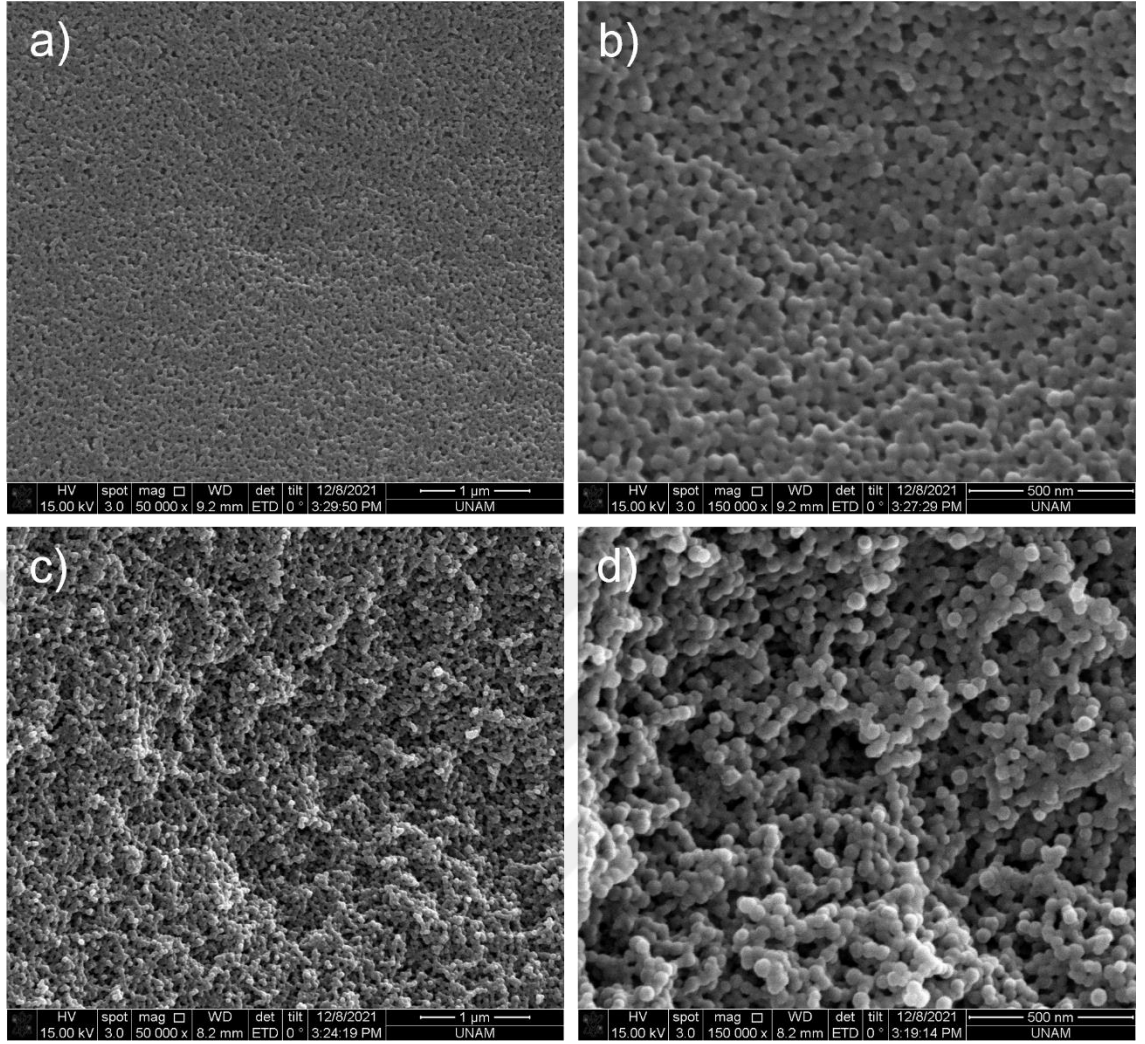
Şekil 4.14’te kesit ve yüzey SEM görüntüleri verilmiş olan Pmu %25 ise Pmu’lar arasında en yüksek paketlenmeye sahiptir ve bu büyütmelemlerde neredeyse hiç parçacık arası boşluk görülmemektedir.



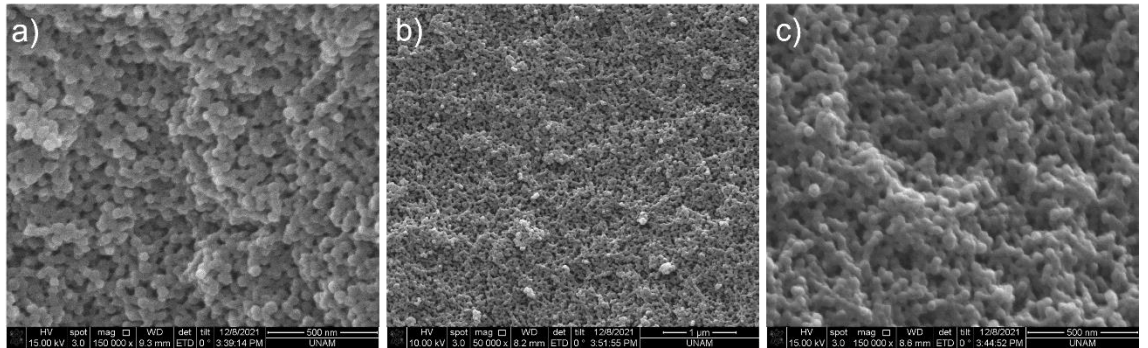
Şekil 4.12 ZIF-8 simülasyon, UiO-66 simülasyon, Pm, Pmu %10 ve Pmu %25'e ait XRD desenleri

Pu'nun metanolde dağıtılmış stoğunun Pm'ye eklenmesiyle sentezi gerçekleştirilen Pmu'ların parçacık boyutunun araştırılması için SEM, TEM görüntülerinden ve DLS'ten faydalanılmıştır. Pm, Pmu %10, Pmu %25 için SEM ve Pmu %25 için TEM analizleri ile parçacık boyutunun belirlenmesinde 50 farklı kristal seçilerek çapları ölçülmüş, ortalama ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.3'te Pu, Pm ve Pmu'lara ait verim ve ortalama parçacık boyutu verilmiştir.

Pmu'nun içeriğindeki UiO-66'nın artmasıyla parçacık boyutunun değişmediği tespit edilmiştir. Parçacık boyutundaki büyüme çekirdeklenmedeki yavaşlamayla ilişkilendirilir (Cravillon vd., 2011). Dolayısıyla, UiO-66 eklenmesinin çekirdeklenmeyi etkilemediği söylenebilir.



Şekil 4.13 Pmu %10'a ait a)50kX, b)150kX büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri, c)50kX, d)150kX büyütmelerde kesit SEM görüntüleri



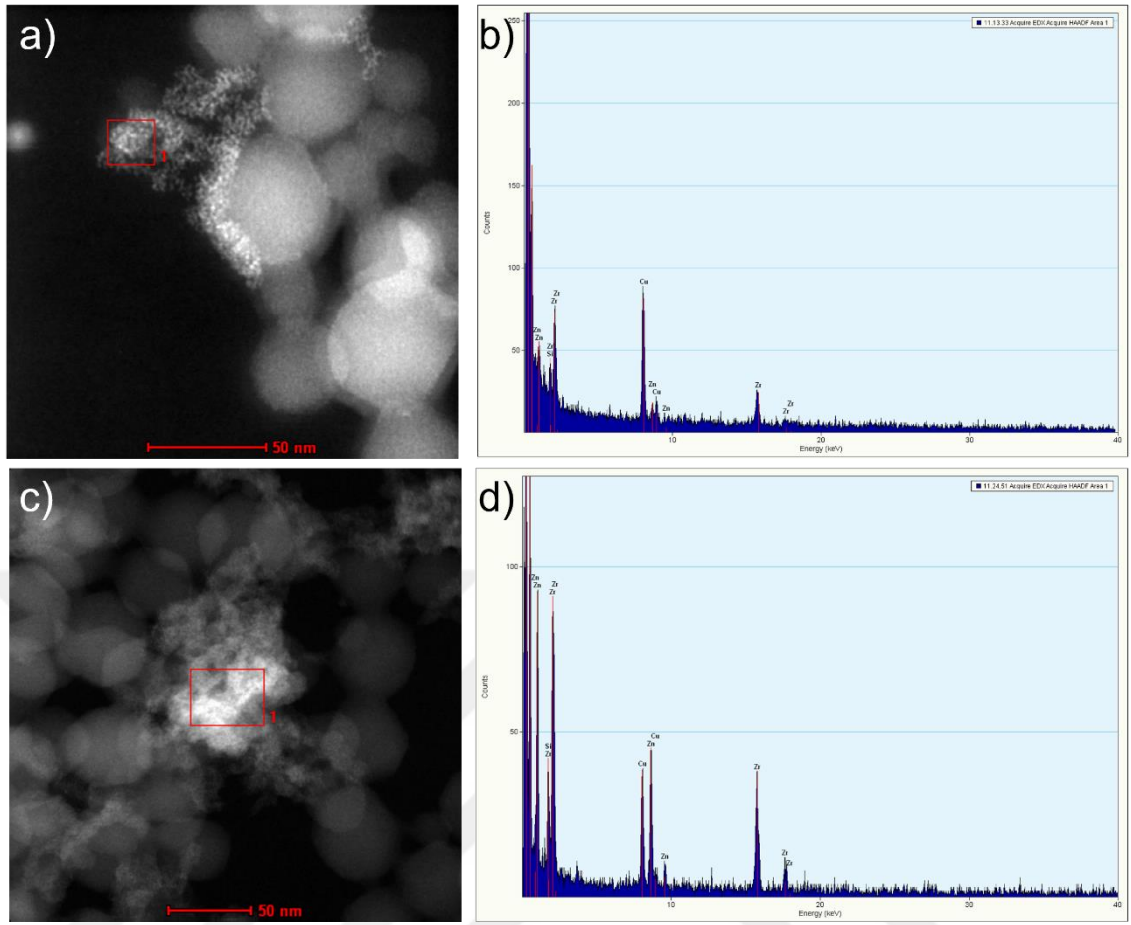
Şekil 4.14 Pmu %25'e ait a)150kX büyütmede kesit, b)50kX, c)150kX büyütmede yüzey SEM görselleri

Çizelge 4.3 ZIF-8, Pmu %10, Pmu %15, Pmu %25 ve UiO-66 için belirlenen verim ve DLS, SEM, TEM analizleriyle belirlenen ortalama parçacık boyutu değerleri

Örnek Kodu	Verim (%)	Ortalama Parçacık Boyutu (nm)	
		DLS*	SEM
Pm	34.18	80.40±0.64	44.62±6.03
Pmu %10	-	-	44.13±5.47
Pmu %25	-	-	47±5.25, 44.13±5.47 (TEM)
Pu	64.75	1927.67±177.58	10.74±2.58 (TEM)

DLS ile yapılan ortalama parçacık boyut analizi ile hidrodinamik parçacık çapı belirlenmektedir. DLS analizinden alınan sonuçların SEM ve TEM analizlerinde görüntülenen parçacık boyutuna benzer olmaması amorf yapıda olması ve analiz esnasında akümüle olabilmesi ile açıklanabilir. Pu'nun şeffaf ve monolit morfolojisine sahip olması aynı zamanda amorf yapısını ve çok küçük parçacıklardan oluşmasını desteklemektedir.

Şekil 4.15'te verilen TEM analiz sonuçlarına dayanılarak UiO-66 kristallerinin ZIF-8 kristallerinin içerisine yerleşerek bir matris oluşturduğu varsayılmıştır. Şekil 4.19'da Pmu %25'e uygulanan STEM-HAADF görselleri ve EDX analiz grafiği ile bu varsayım doğrulanmıştır. Şekil 4.19a)'da ve b)'de gösterilen bölgelerin UiO-66 ve ZIF-8 içerdiği, büyük parçacıkların ZIF-8 ve daha küçük parçacıkların UiO-66 olduğu EDX pikleri ile belirlenmiştir.



Şekil 4.15 Pmu %25 TEM STEM-HAADF EDX a,c) görseli, b,d) grafiği

UiO-66'nın akümüle olarak daha yoğun bulunduğu düşünülen parlak bölgeye (Şekil 4.15c) yapılan EDX analizinin sonucunda (Şekil 4.15d) daha yüksek miktarda zirkonyum tespit edilmiştir. Şekil 4.15'te işaretli bölgelere yapılan EDX analiz sonuçlarında zirkonyum ve çinkonun birlikte görülmesi ve TEM görüntülerinde serbest UiO-66 kristallerinin bulunmaması matris oluşumu ile açıklanabilmektedir. UiO-66 ZIF-8'in içerisinde bazı bölgelerde akümüle olmuş olmasına rağmen genel görüntüde düzenli bir dağılıma sahiptir. Mehta ve arkadaşlarının 2018 yılında yaptığı çalışmada (Mehta vd., 2018) SnO_2 nanoparçacıklarının ZIF-8 içerisine enkapsülasyonu sonucu benzer sonuçlar bulmuşlardır.

4.3 Pm EG ve Pmu EG Monolitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Santrifüj yöntemi ile elde edilen monolitlerin daha büyük ebatlarda üretilebilmesi için sentez aşamalarından sonra kekin tüp içerisinde kurutulması yerine etilen glikol/metanol karışımı içerisinde dağıtılmasıyla kalıp içerisinde santrifüj yöntemine göre daha yavaş kurutulmasıyla ebat olarak daha büyük, daha az çatlağa sahip ve dolayısıyla daha yüksek mekanik dayanıma sahip monolitlerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Slip döküm yöntemi ile Pm EG, Pmu %10 EG, Pmu %15 EG ve Pmu %25 EG monolitleri üretilmiştir.

Santrifüj yönteminde olduğu gibi ilk önce Pm EG'nin üretilmesi hedeflenmiştir. Monolit yapıya ulaşılabildikten sonra Pmu'nun üretilmesi amaçlanmıştır.

Pm EG'nin üretimi için kullanılan aynı işlemler Pmu %10 EG, Pmu %15 EG ve Pmu %25 EG için denenmiştir. Her üç konsantrasyonda da santrifüj yöntemi ve slip döküm yöntemi ile monolit elde edilmesi için farklı koşullarda denemeler yapılmıştır. Pmu monolitlerin eldesinde santrifüj yöntemi slip döküm yöntemi, ZIF-8 monolitlerin eldesinin aksine, daha başarılı olmuştur. Slip döküm ile elde edilen Pmu monolitlerin santrifüj yöntemi ile elde edilen monolitler ebatlarında elde edilebilmesi için 30 güne kadar varabilen sürede daha yavaş kurutmaya koşullarına ihtiyaç duyulmaktadır ve dolayısıyla yöntemin uygulanabilirliğini kısıtlamaktadır.

Pmu monolitlerin slip döküm yöntemi ile eldesinde molddan çıkmalarının ardından maruz kaldığı kurutma, ısı işlemleri ve gözlemlenen sonuçları Çizelge 4.4'te verilmiştir. Pmu %10 EG için belirlenen optimum ısı işlem koşulu 30 °C vakum etüvde bekledikten ve ıslaklığın çoğu giderildikten sonra 150 °C 20 °C/dk 6 saat olarak belirlenmiştir ve Pmu %15 EG ile Pmu %25 EG için aynı koşullar uygulanmıştır. Şekil 4.16'da Pm EG'ye bu koşullar uygulandıktan sonraki 50kX ve 150kX büyütmelerde kesit ve aynı büyütmelerde yüzey SEM görüntüleri verilmiştir.

Pm EG'nin üretimi için kullanılan aynı işlemler Pmu'ların içerdiği UiO-66 oranı %10, %15 ve %25 (sırasıyla Pmu %10 EG, Pmu %15 EG, Pmu %25 EG) için denenmiştir. Her üç konsantrasyonda da santrifüj yöntemi ve slip döküm yöntemi ile monolit elde edilmesi için farklı koşullarda denemeler yapılmıştır. Pmu monolitlerin eldesinde santrifüj yöntemi slip döküm yöntemi, ZIF-8 monolitlerin eldesinin aksine, daha başarılı olmuştur. Slip

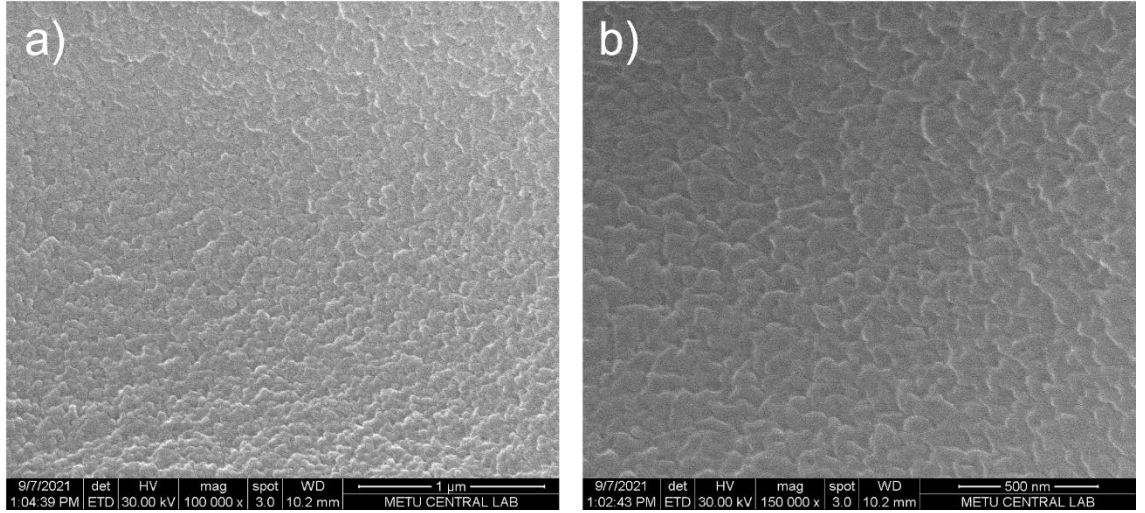
döküm ile elde edilen Pmu monolitlerin santrifüj yöntemi ile elde edilen monolitler ebatlarında elde edilebilmesi için 30 güne kadar varabilen sürede daha yavaş kurutmaya koşullarına ihtiyaç duyulmaktadır ve dolayısıyla yöntemin uygulanabilirliğini kısıtlamaktadır.

Çizelge 4.4 Pmu monolitlerine uygulanan kurutma, ısıt işlemleri ve gözlemlenen sonuçları

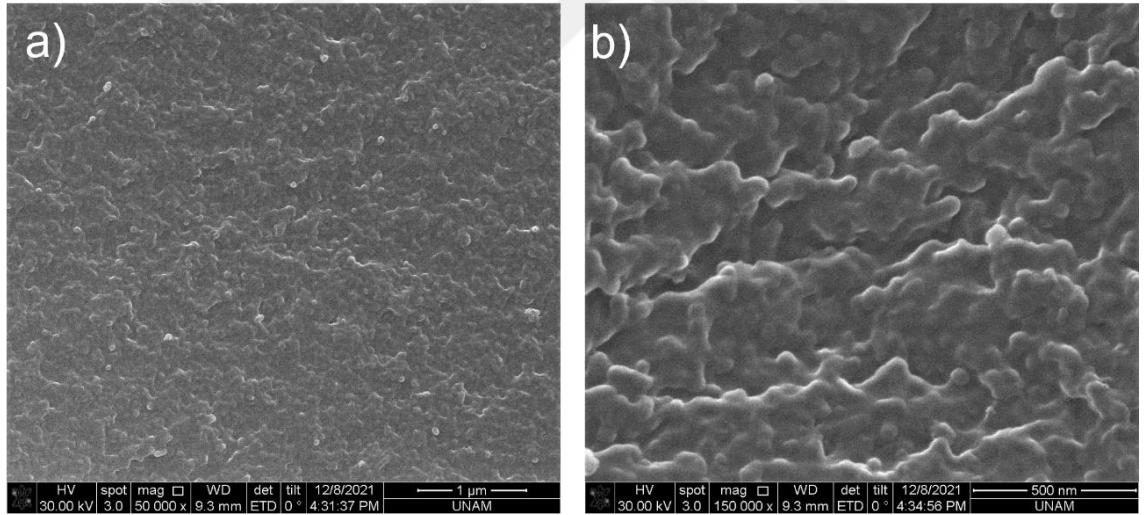
Monolit	Kurutma Koşulu	Isıl İşlem	Sonuç
Pmu 10% EG	30 °C vakum etüv	-	Islak monolit
Pmu 10% EG	30 °C vakum etüv	150 °C 20 °C/dk 1 dakika	Küçük parçalı monolit
Pmu 10% EG	30 °C vakum etüv	150 °C 20 °C/dk 1 saat	Küçük parçalı monolit
Pmu 10% EG	30 °C vakum etüv	150 °C 20 °C/dk 3 saat	Küçük parçalı monolit
Pmu 10% EG	30 °C vakum etüv	150 °C 20 °C/dk 6 saat	Küçük parçalı monolit
Pmu 10% EG	30 °C vakum etüv	200 °C 20 °C/dk 6 saat	Renk değişimi

Şekil 4.17’de 20 °C/dk hızla 150 °C’ye çıkarılıp 1 dakika boyunca ısıt işleme maruz kalan Pmu %10 EG’ye ait a)100kX kat büyütme kesit, b)150kX kat büyütme yüzey SEM görüntüleri, Şekil 4.21’de ise 20 °C/dk hızla 150 °C’ye çıkarılıp 6 saat boyunca ısıt işleme maruz kalan Pmu %25 EG’ye ait a)50kX kat büyütme ve b)150kX kat büyütme SEM görüntüleri verilmiştir.

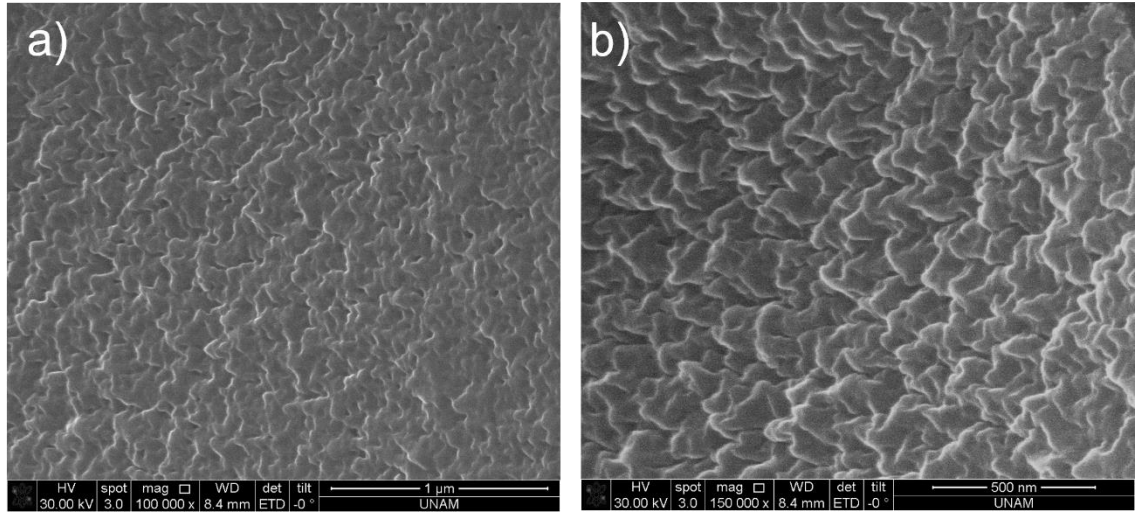
Şekil 4.18’de 6 saat sonrası uygulanan 10 saatlik ısıt işlem ile toplamda 16 saat boyunca 150 °C’de ısıt işleme maruz kalmış monolitte ise görüntüler kıyaslandığında kristal morfolojilerinin değiştiği görülmektedir. ZIF-8 yapısının ısıt işlem sonucunda bozulduğu önerilebilir. Bu nedenle 6 saatlik aktivasyon işlemi optimum koşul olarak seçilmiştir.



Şekil 4.16 Pmu %10 EG'ye ait 150 °C 20 °C/dk 1 dk. aktivasyon koşulu a)100kX kesit, b)150kX yüzey SEM görüntüleri



Şekil 4.17 Pmu %25 EG'ye ait 150 °C 20 °C/dk 6 saat aktivasyon koşulu a)50kX, b)150kX yüzey SEM görüntüleri



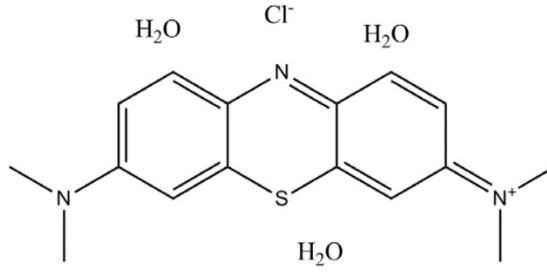
Şekil 4.18 Pmu %25 EG'ye ait 150 °C 20 °C/dk 16 saat aktivasyon koşulu a)100kX, b)150kX kesit SEM görüntüleri

4.4 Metilen Mavisi Adsorpsiyonu

Metilen mavisinin uzunluğu literatürde 13.82 Å (de Souza Macedo vd., 2006) ve 14.47 Å ve genişliği 9.5 Å olarak rapor edilmiştir (Jia vd., 2018). Uzunluk farkı klorür iyonlarının lokasyonu ile ilgili olarak açıklanmıştır. Molekülün merkezinde yer almasıyla veya molekülün yan kısımlarındaki iki azot atomuna bağlı olmasına göre değişir (Jia vd., 2018). Şekil 4.19'da metilen mavisinin kimyasal yapısı verilmiştir.

ZIF-8'in gözenek açıklığı yaklaşık 3.4 Å ve UiO-66'nın 6 Å (He vd., 2017) olmasıyla MB'nin teorik boyutu gözeneklere girebilmek için fazla büyüktür. Boya molekülleri parçacıkların dış yüzeyinde kalıyor veya parçacıklar arası gözeneklere kapsülleniyor olabilir. Esas mikrogözenekler ise adsorplanan boya moleküllerinden çözücüyü uzaklaştıran fonksiyona sahip olabilir. Metilen mavisinin ZIF-8 tarafından adsorpsiyonu için negatif yüklü MB gruplarının ($-\text{SO}_3^-$) ve pozitif yüklü merkez $\text{Zn}(\text{OH})^+$ arasında bağ oluşabilir (Feng vd., 2016).

Bu çalışmada Pm, Pmu, Pm EG ve Pmu EG'ye ait parçacıklar arası boşluk boyutlarının oldukça küçük olduğu SEM analizi sonucunda görülmüştür. Dolayısıyla, adsorpsiyonun monolit yüzeyinde daha fazla gerçekleştiği düşünülmüştür.

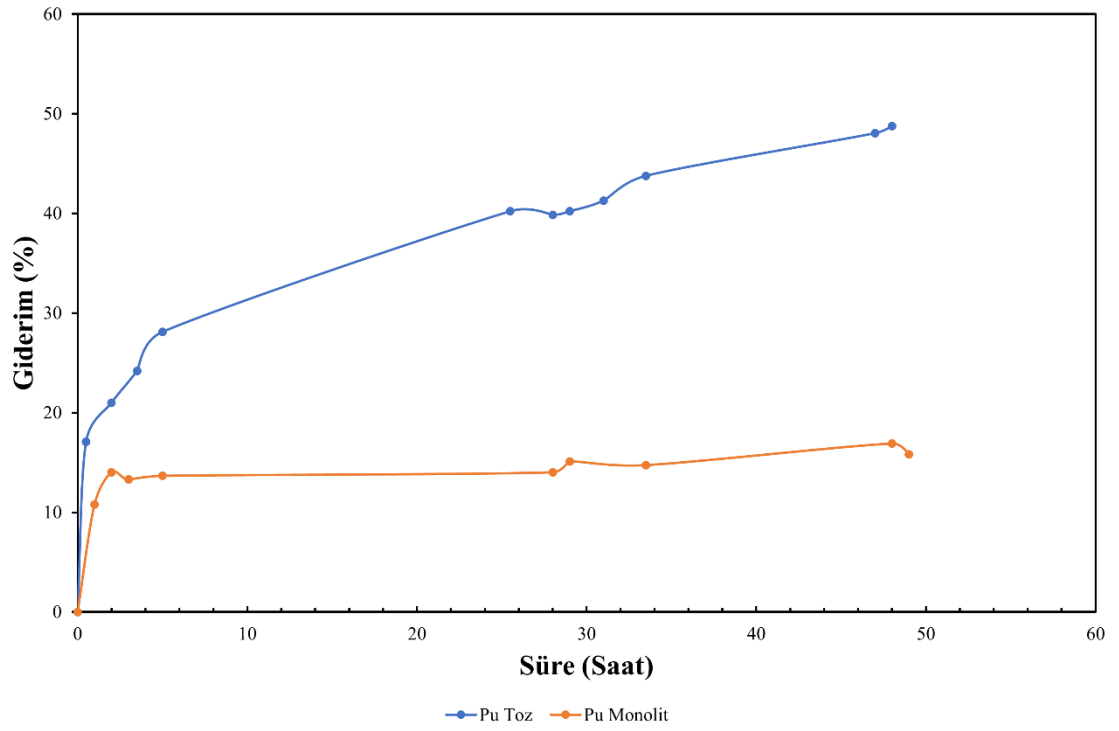


Şekil 4.19 Metilen mavisi kimyasal yapısı (Lin, 2014)

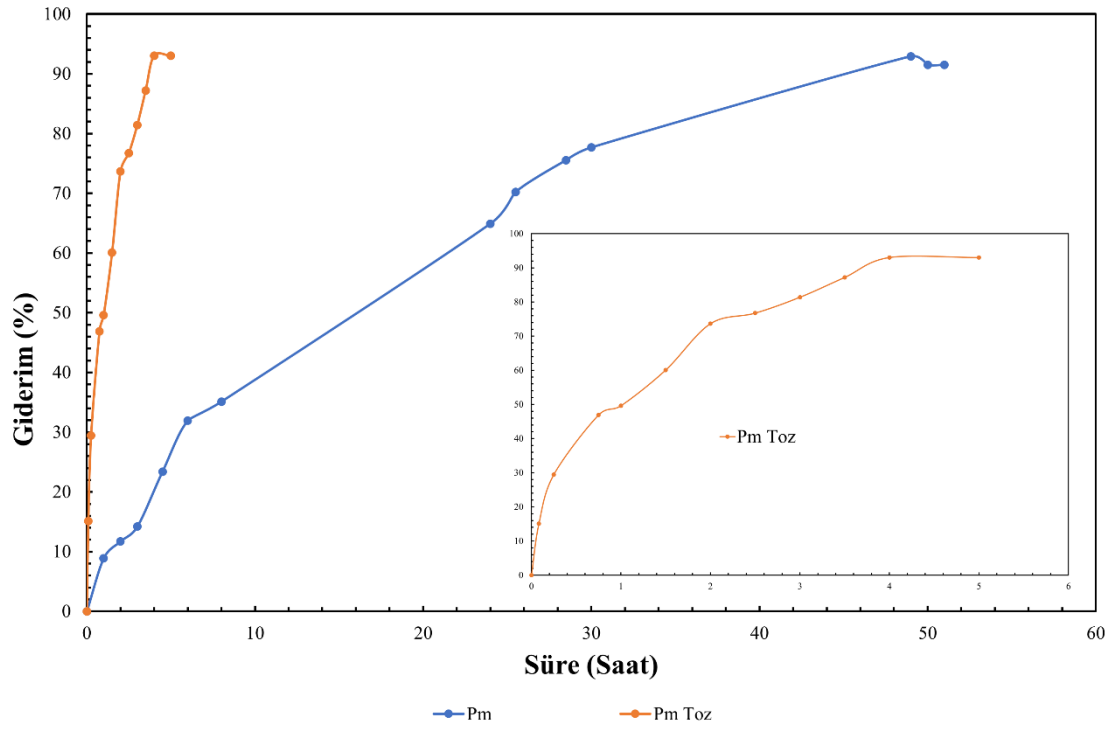
Adsorpsiyon deneyleri Pm, Pmu %10, Pmu %15, Pmu %25, Pm EG, Pmu %10 EG, Pmu %15 EG, Pmu %25 EG ve UiO-66 monolitleri ve bu monolitlerin toz haline getirilmeleriyle gerçekleştirilmiştir. Pm EG, Pmu %10 EG, Pmu %15 EG ve Pmu %25 EG'nin aktivasyonu 150 °C'ye 20 °C/dk hızda ısıtılarak 6 saat boyunca yapılmıştır. Pmu %25 EG'nin aynı zamanda 16 saatlik ısıtılma tabii tutulmasıyla Pmu %25 EG16h kodlamasına sahip monolit ile de adsorpsiyon deneyi gerçekleştirilmiştir.

Mohammadi ve arkadaşlarının 2016 yılında yaptığı çalışmada UiO-66 ile metilen mavisi adsorpsiyon deneyi 8 saat sonunda %70 giderim elde etmiştir. Bu çalışmada kullanılan UiO-66'nın parçacık boyutu 153-213 nm aralığında olduğu belirtilmiştir (Mohammadi, 2017 207). Pu'ya ve Pu Toz'a ait yüzde boya giderim grafiği Şekil 4.20'de verilmiştir. Pu için 5 saatin sonunda %14 giderim gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum Pu'nun monolit olması ile açıklansa da, Şekil 4.20'de verilen Pu Toz'a ait boya giderimi 30 saatin sonunda %40 olarak bulunmuştur. Pu'nun düşük kristaliniteye ve küçük parçacık boyutuna sahip olmasından dolayı adsorpsiyon miktarının değişebileceği önerilmektedir. Toz ve monolit arasındaki paketlenme farklılığı metilen mavisi adsorpsiyon miktarını etkilemiştir.

Şekil 4.21'de Pm monoliti ve toz haline getirilmiş Pm Toz'a ait yüzde boya giderim grafiği verilmiş olup, inset olarak Pm'ye ait giderim grafiği verilmiştir. Pm toz ile yapılan adsorpsiyon deneyi 5 saatte %90 giderim ile sonuçlanırken, Pm 50 saat sonunda tozun sahip olduğu adsorpsiyon kapasitesine ulaşmıştır. Beklendiği gibi toz örnek, monolite göre daha hızlı adsorpsiyon göstermiştir. Monolit yapısı toza göre metilen mavisi adsorpsiyon hızını yavaşlatmıştır.

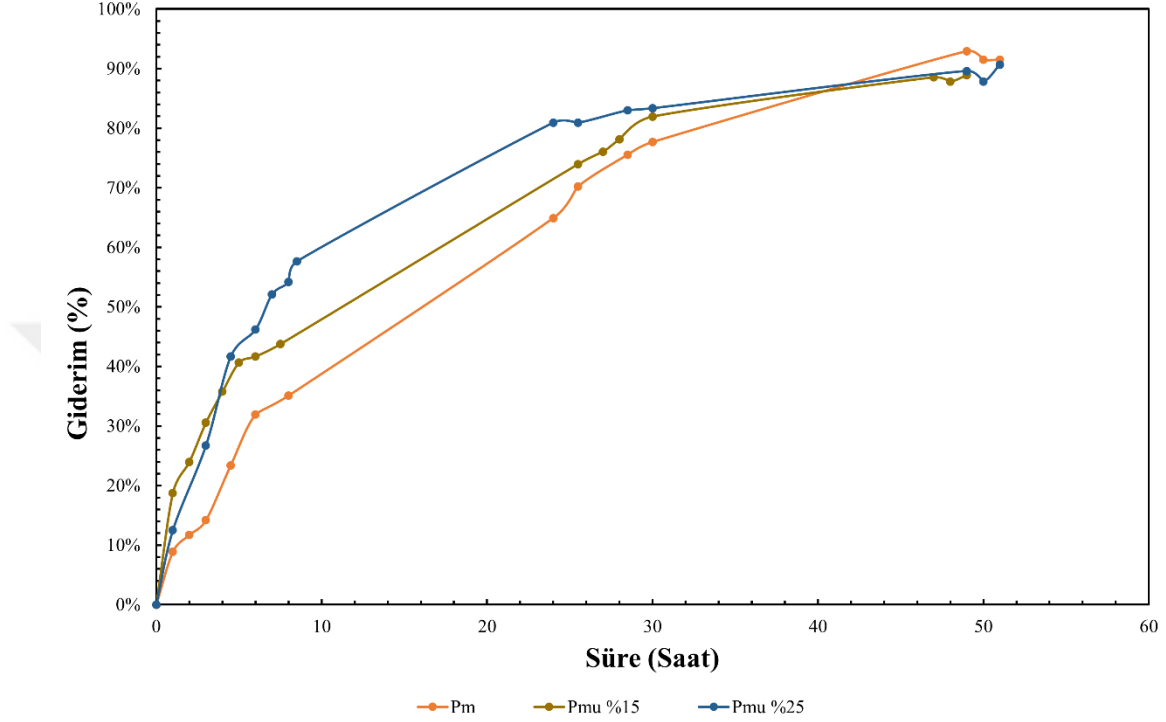


Şekil 4.20 Pu'ya ve Pu Toz'a ait yüzde boya giderim grafiği



Şekil 4.21 Pm ve Pm Toz'a ait yüzde boya giderim grafiği

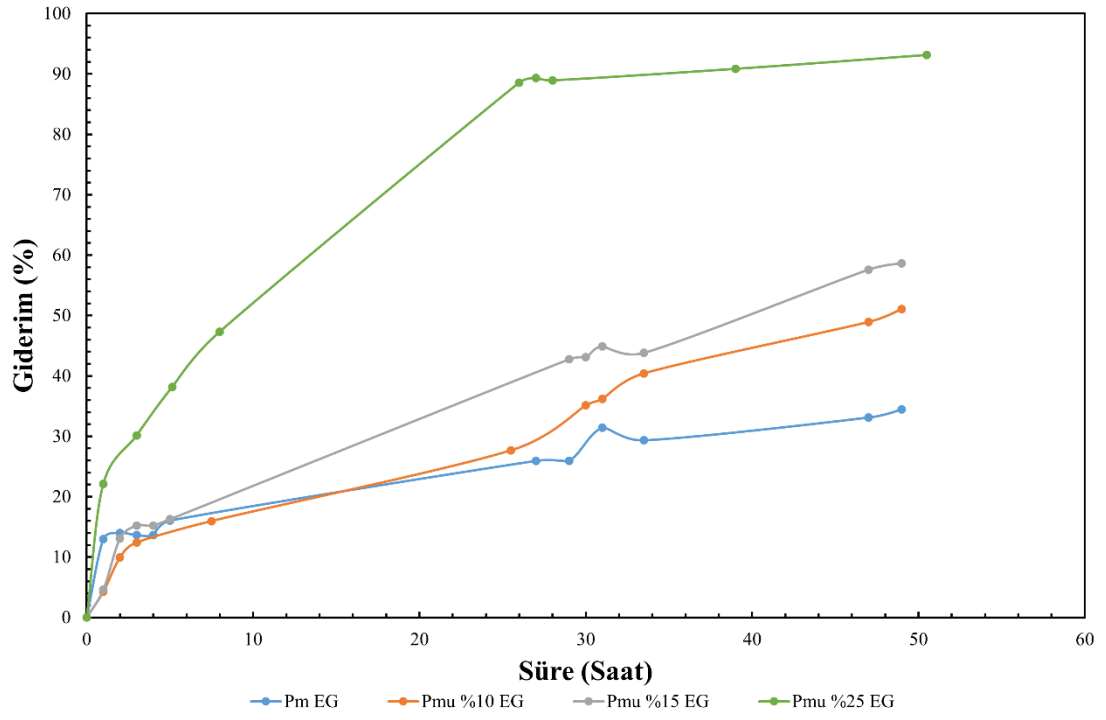
Şekil 4.22’de Pm, Pmu %15 ve Pmu %25’e ait yüzde boya giderim grafiği verilmiştir.. 50 saat sonunda tüm örnekler aynı adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasına rağmen, Pmu %25 30 saat sonunda daha yüksek performans göstermiştir. UiO-66 miktarı arttıkça, adsorpsiyon performansında artış görülmektedir.



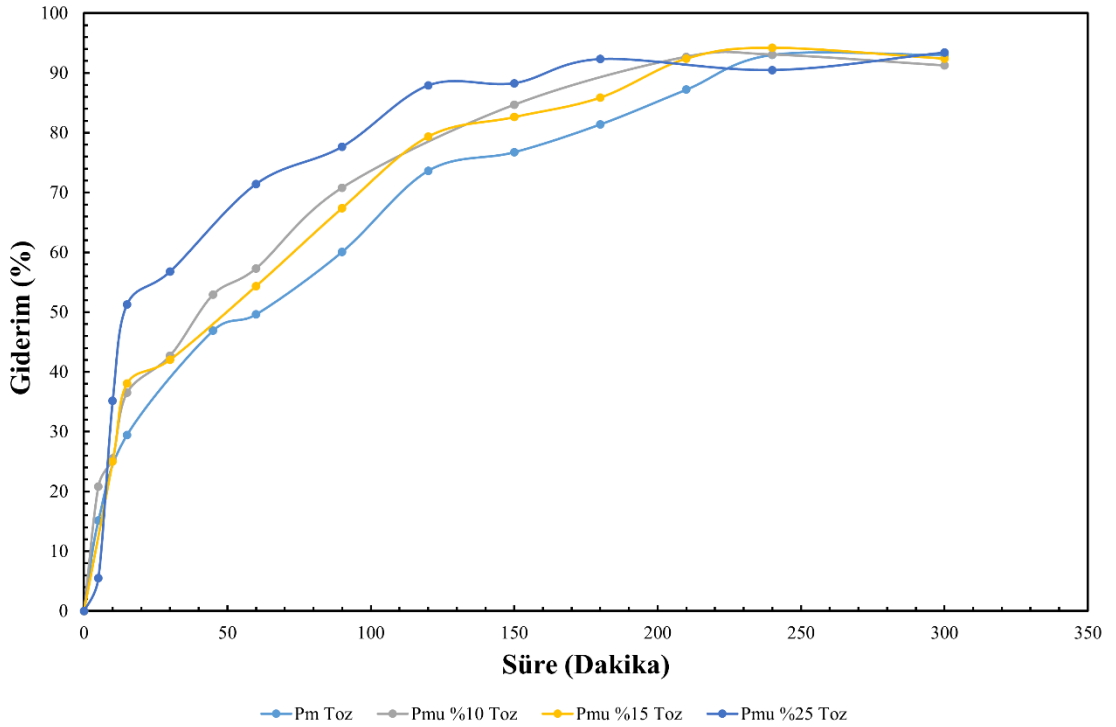
Şekil 4.22 Pm, Pmu %15, Pmu %25'e ait yüzde boya giderim grafiği

Şekil 4.23'te Pm EG, Pmu %10 EG, Pmu %15 EG, Pmu %25 EG'ye ait yüzde boya giderim grafiği verilmiştir. Şekil 4.22'deki giderim ile karşılaştırıldığında, etilen glikol kullanılarak hazırlanan Pm EG'nin parçacık arası gözeneklerinin kapanmış ve paketlemenin daha fazla olduğundan dolayı adsorpsiyon kapasitesi düşmüş ancak bu durum Pm %25 EG için kapasite düşüşüne yol açmamıştır. 50 saatin sonunda en düşük boya giderimini Pm EG (%37) sağlarken, en yüksek boya giderimini Pmu %25 EG (%91) sağlamıştır. Pmu %25 EG, Pm %25'e benzer giderim göstermiştir.

Şekil 4.24'te Pm Toz, Pmu %10 Toz, Pmu %15 Toz, Pmu %25 Toz'a ait, Şekil 4.25'te Pm EG Toz, Pmu %10 EG Toz, Pmu %15 EG Toz, Pmu %25 EG Toz'a ait yüzde boya giderim grafikleri verilmiştir.

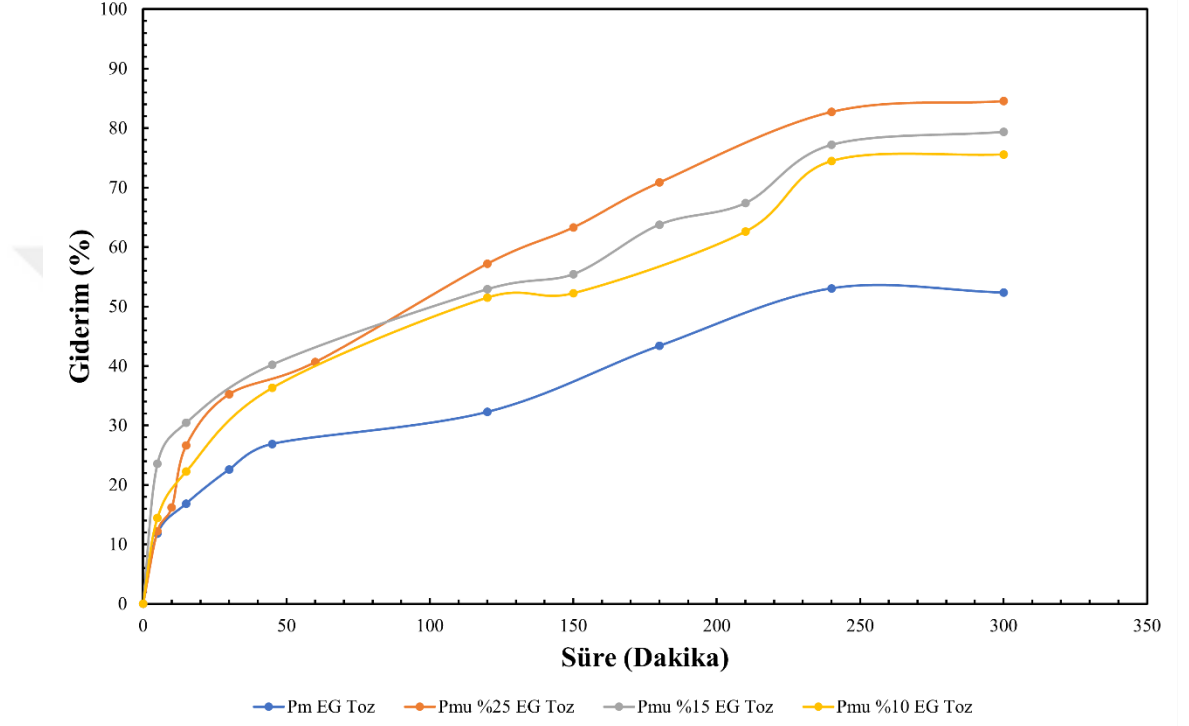


Şekil 4.23 Pm EG, Pmu %10 EG, Pmu %15 EG, Pmu %25 EG'ye ait yüzde boya giderim grafiği



Şekil 4.24 Pm Toz, Pmu %10 Toz, Pmu %15 Toz, Pmu %25 Toz'a ait yüzde boya giderim grafiği

Şekil 4.22 ile Şekil 4.24 ve Şekil 4.23 ile Şekil 4.25'teki grafikler karşılaştırıldığında beklendiği gibi tozlarda çok daha hızlı adsorpsiyon sağlanmıştır. 300 dakikanın sonunda bütün örnekler %93'ün üzerinde giderim sağlarken, en hızlı adsorpsiyon Pmu %25'te görülmektedir (Şekil 4.24).

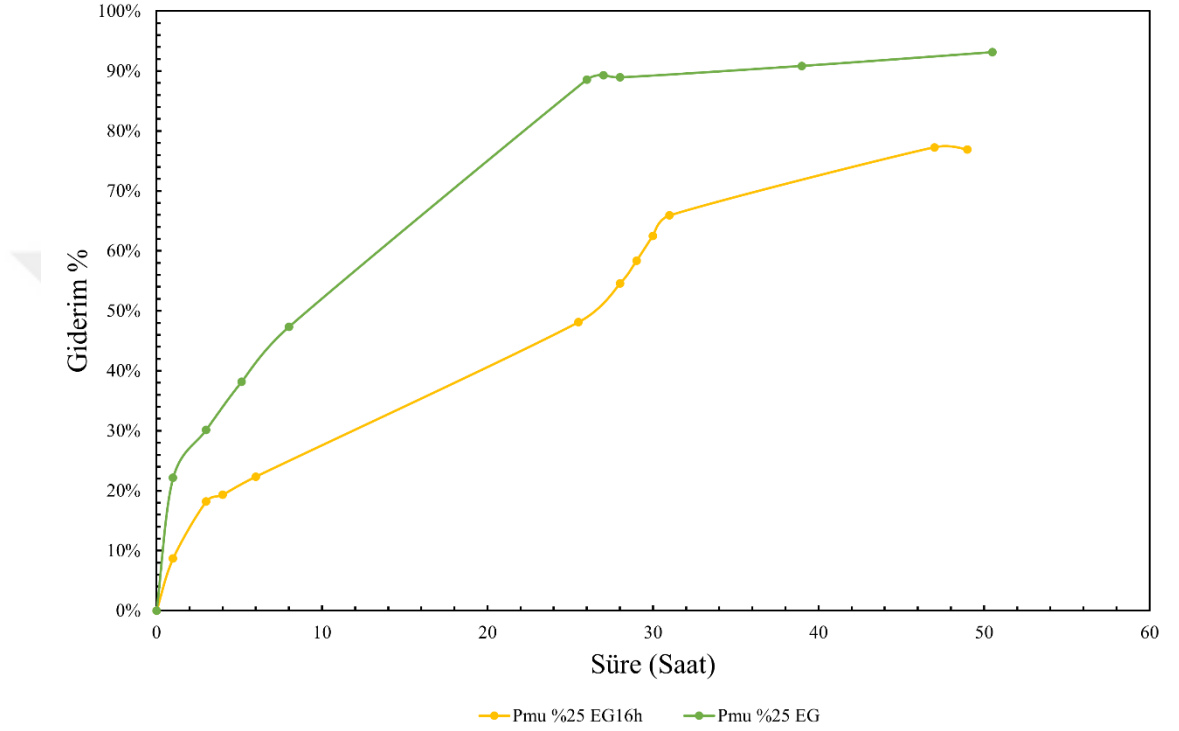


Şekil 4.25 Pm EG Toz, Pmu %10 EG Toz, Pmu %15 EG Toz, Pmu %25 EG Toz'a ait yüzde boya giderim grafiği

Adsorpsiyon deneyleri sonucunda Pm, Pm %10, Pmu %15 ve Pmu %25 ve EG'li monolitleri karşılaştırıldığında Pmu hibrit monolitlerinin Pm ile karşılaştırıldığında daha yüksek adsorpsiyon hızına sahip olduğu görülmektedir. Ancak metilen mavisi adsorpsiyonunun gözeneklere girebilmek için boyutunun çok büyük olmasıyla büyük oranda yüzeyde gerçekleşmektedir.

Sonuç olarak bu çalışma kapsamında santrifüj yöntemi ve slip döküm yöntemi ile hazırlanan Pmu %25 monolitlerde yavaş adsorpsiyon gerçekleşmesine rağmen adsorpsiyon kapasiteleri tozlarla aynı düzeyde bulunmuştur.

Şekil 4.26'da Pmu %25 EG ve Pmu %25 EG16h'ye ait yüzde boya giderimlerinin karşılaştırıldığı grafik verilmiştir. Pmu %25 EG16h'nin Pmu %25 EG'ye göre daha düşük yüzde giderim sağlaması Şekil 4.22'deki Pmu %25 EG +16h'ye ait SEM görüntülerindeki kristal morfolojinin bozulmayla desteklenmektedir.

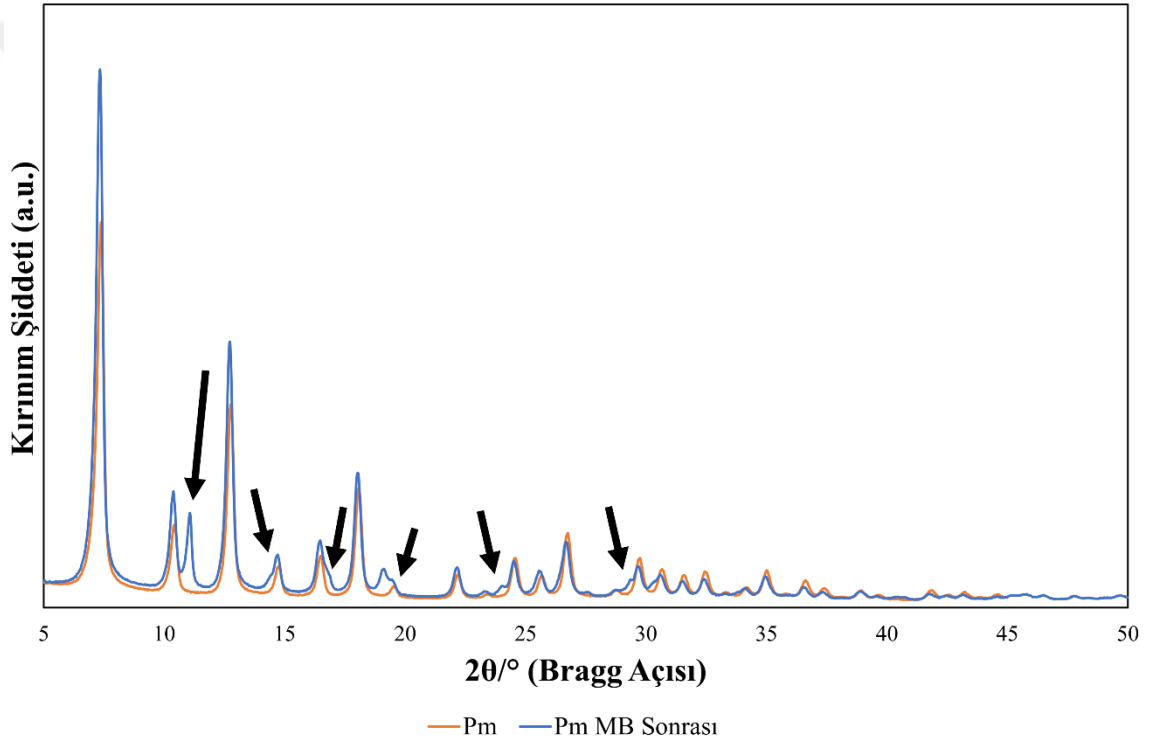


Şekil 4.26 Pmu %25 EG + 10h ve Pmu %25 EG'ye ait yüzde boya giderim karşılaştırması grafiği

4.5 Metilen Mavisi Adsorpsiyon Deneyleri Sonrası Karakterizasyon

Monolitlerin adsorpsiyon kapasitesi ve hızlarının karşılaştırılması için çalkalamalı inkübatörde 25 °C'de her 1 mg monolit için 1 mL 5 ppm metilen mavisi sulu çözeltisi kullanılarak adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Monolitlerle yapılan deneyler aynı zamanda karşılaştırma amaçlı toz haline getirilerek de gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.27’de Pm ve metilen mavisi adsorpsiyonu sonrası Pm’ye ait PXRD desenleri verilmiştir. Siyah oklarla işaretlenen ZIF-8 karakteristik piklerinden farklı pikler görülmektedir. Metilen mavisi adsorpsiyonu sonrası $11.03^\circ 2\theta$ değerinde gözlemlenen pik, ZIF-L’ye ait karakteristik pik olarak değerlendirilmiştir (Şahin vd., 2018). Pm monolitine UiO-66 eklenmesiyle metilen mavisi adsorpsiyonu sonrası gözlemlenen $11.03^\circ 2\theta$ değerinde bulunan pikin küçüldüğü Şekil 4.28’de görülmektedir. Bu sonuçlar UiO-66 katkılı ZIF-8 nanokompozit matris monolitlerin sudaki kararlılığının ZIF-8 monolitlere göre daha iyi olduğunu kanıtlar niteliktedir.

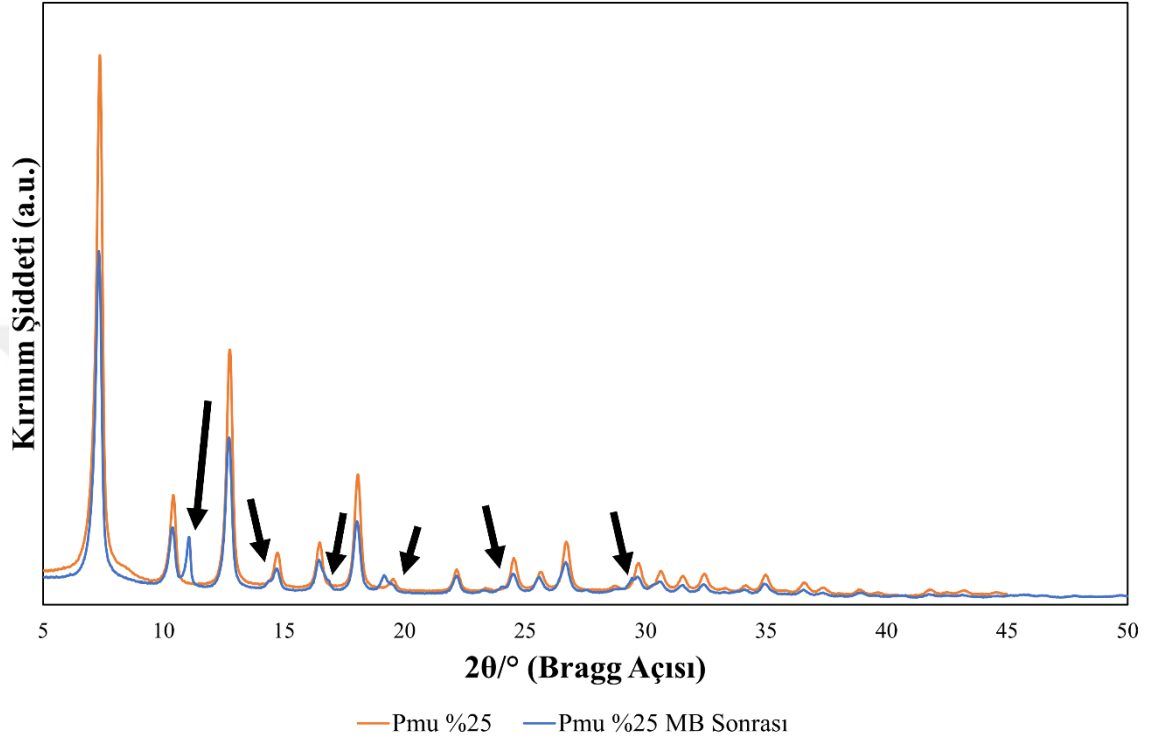


Şekil 4.27 Pm ve Pm 50 saatlik metilen mavisi adsorpsiyon deneyi sonrası XRD desenleri karşılaştırması

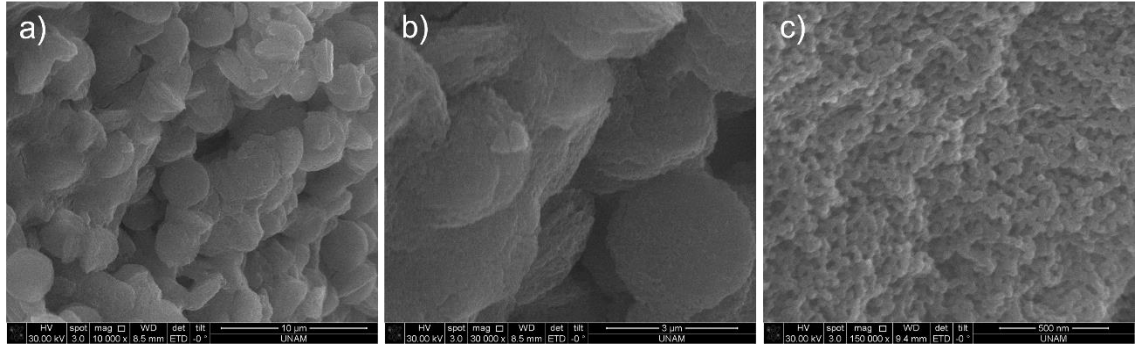
Şekil 4.29 ve 4.30’da sırasıyla Pmu %25 ile ve Pm ile 50 saat boyunca çalkalamalı inkübatörde 300 rpm hızda gerçekleştirilen metilen mavisi adsorpsiyonlarından sonraki SEM görüntüleri yer almaktadır.

ZIF-8’in sudaki kararlılığını arttırmak amaçlı hazırlanan Pmu kompozit monolitinin Pm’ye göre daha az bozunma ve dönüşüm gösterdiği görülmektedir. Pm monoliti ZIF-8

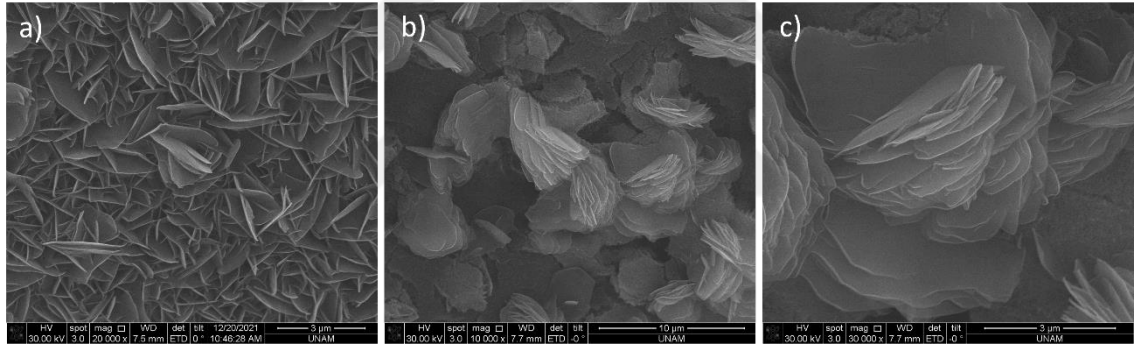
kristallerinden çoğunlukla 2 boyutlu ZIF-L'ye dönüşüm gösterirken, Pmu monoliti kristal morfolojisini Pm'ye göre çok daha iyi korumuş ancak kristal morfolojisinde minör değişiklik göstermiştir.



Şekil 4.28 Pmu %25 ve Pmu %25 50 saatlik metilen mavisi adsorpsiyon deneyi sonrası XRD desenleri karşılaştırması



Şekil 4.29 Pmu %25 ile gerçekleştirilen 50 saatlik metilen mavisi adsorpsiyon deneyi sonrası SEM görüntüleri a)10kX, b)30kX, c)150kX büyütmelerde



Şekil 4.30 Pm ile gerçekleştirilen 50 saatlik metilen mavisi adsorpsiyon deneyi sonrası SEM görüntüleri a)20kX, b)10kX, c)30kX büyütmelerde

5. DEĞERLENDİRME

- ❖ Literatürde daha önceki monolit çalışmalarında bağlayıcı ve/veya basınç kullanarak üretimi sağlanmıştır. Ancak monolitlerin bu şekilde elde edilmesi kütle transfer engelleri, basınç düşüşü, MOF parçacıklarının ezilmesi, strese ve titreşime dayanıksız olma, mekanik kararsızlık, katalizörlerin dönüşümü zorlaştırması, bağlayıcı kullanıldığında parçacıklar arası gözeneklere ulaşımın engellenmesi, basınç kullanıldığında ise MOF yapısının çökmesi gibi dezavantajlar sağlamaktadır. MOF'ların endüstride kullanımı için bağlayıcı ve basınç kullanılmadan üretilen monolitler bu engellerin kaldırılması gerekmektedir. Bu çalışmada, bağlayıcı ve/veya basınç kullanılmadan MOF monolitlerinin ve MOF hibrit monolitlerinin üretimi sağlanmıştır.
- ❖ Bu tez çalışması kapsamında ZIF-8'in içerisine UiO-66 entegre edilerek moleküler düzeyde yeni bir malzeme olan hibrit MOF monolit (Pmu) yapının hazırlanması ve sudaki kararlılığının artırılması amaçlanmıştır.
- ❖ ZIF-8 monolitlerin hazırlanması için iki farklı Zn^{+} :HMIM:MeOH mol oranı ile sentez yapılmıştır. 1:10:695 ve 1:8:1043 mol oranları denenmiştir. Demir ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada 1:10:695 mol oranı ile sentez sonucunda 80 ± 20 nm parçacık boyutu elde edilmiştir ve bu sentez denendiğinde beyaz renkli mekanik dayanımı olmayan ZIF-8 yapısı elde edilmiştir. Demir ve arkadaşlarının 1:8:1043 oranını kullanmasıyla parçacıkların SEM analizi ile 60 ± 10 nm boyutlarına sahip olduğu, DLS analizi ile ise 138 nm boyutlarına sahip olduğu belirlenen ZIF-8 parçacıkları elde etmişlerdir. Küçük parçacık boyutu monolit elde edilmesi için temel bir kısıt, aynı zamanda kurutma koşulu da önemlidir. Kurutma işleminde yüzey gerilimi oluşur ve gaz-sıvı menisküs arayüzünde mekanik stres meydana gelir. Bunun engellenmesi için yavaş kurutma sağlanması gerekir. Küçük parçacıkların sentezlenmesi ve yavaş kurutma koşulunun sağlanması elde edilebilecek en büyük ebatlarda monolitlere ulaşmayı sağlamaktadır.

- ❖ 1:8:1043 oranı ile yapılan sentezde santrifüj yöntemi ile ZIF-8 monoliti (Pm) elde edilmiştir. Sentez verimi %34.2 olarak hesaplanmıştır. Pm'ye SEM ve toz haline getirilerek PXRD ile FTIR analizi yapılmıştır. SEM analizinde parçacıkların geleneksel ZIF-8 görüntüleri ile uyumlu ancak daha yoğun paketlenmeye sahip olduğu görülmüştür. FTIR analizi ve PXRD analizi ZIF-8'in elde edildiğini doğrulamıştır. Yapılan SEM analizi üzerinden 50 farklı parçacık seçilerek boyut analizi yapılmış olup ortalama parçacık boyutu yaklaşık 43 nm bulunurken, DLS analizi ile yaklaşık 80 nm olarak tespit edilmiştir.
- ❖ Pm monoliti santrifüj yöntemi ile başarıyla elde edildikten sonra daha büyük monolitlerin elde edilebilmesi için daha yavaş kurutma koşullarının sağlanması için çalışmalar yapılmıştır. Pm'nin sentezinden sonra yapılan yıkamaların sonucunda hacimsel olarak yarı yarıya ve %10'luk etilen glikol-metanol karışımı kullanılmıştır. Hacimsel olarak %50 etilen glikol içeren yıkama sıvısındaki ZIF-8 parçacıklarının çökmesi çok uzun süre ve çok yüksek santrifüj devri gerektirdiğinden uygun olmayan bir koşul olduğu belirlenmiştir. Hacimsel olarak %10 etilen glikol içeren karışımda ise çöktürmenin zor olması yanı sıra, kek elde edildikten sonra kurutma işlemi çok uzun sürmüş ve monolit eldesi için ideal bir işlem olmadığı belirlenmiştir.
- ❖ Pm monolitlerinin daha büyük elde edilebilmesi için metanol ve etilen glikol ile hazırlanan karışım içerisinde Pm kekinin dağıtılması ve yaklaşık 3.5 mL hacme sahip kalıplara dökülmesiyle slip döküm yönteminin uygulanmasına karar verilmiştir. Farklı oranlar denenmesi ve monolit henüz kalıbın içerisindeyken kırılması sonucu 2.2 mL metanol ve 0.8 mL etilen glikol karışımı içerisinde kekin dağıtılarak kalıba dökülmesi, kalıptaki oda sıcaklığına bağlı olarak değişen, yaklaşık 9 günlük kuruma süresiyle optimum koşul olarak seçilmiştir. Oransal olarak etilen glikol artırıldığında kuruma çok uzun sürmüştür. Optimum koşulun belirlenmesinde hem kalıbın içerisindeki kuruma süresinin pratik sebeplerden dolayı çok uzun sürmemesi hem de tek parça halinde elde edilmesi göz önünde

bulundurulmuştur. Bu yöntemle elde edilen ZIF-8 monolitleri için Pm EG kodlaması kullanılmıştır.

- ❖ Kalıptan çıkarılan Pm EG ıslak monolitlerinin kurutma işlemi 3 gün boyunca 80 °C, 50 °C, 30 °C etüvde ve 30 °C vakum etüvde denenmiştir. 30 °C vakum etüv kurutma işlemi için optimum koşul olarak belirlenmiştir. Ancak bu kurutma işleminden sonra yapılan TG analizi sonucunda 200 °C’de görülen %40’lık ağırlık kaybı monolit henüz kurumamış olduğunu göstermiştir. Bu sonuç ikincil bir kurutma işlemine duyulan ihtiyaca işaret etmiştir ve henüz kurumamış olan monolitler kül fırınında ısıtma işlemine maruz bırakılmıştır. 150 °C ve 200 °C’lik ısıtma işlemleri denenmiştir. Kül fırını 150 °C’ye 20 °C/dk hızla çıkarılarak 1 dakika, 1 saat, 3 saat, 6 saat ve 16 saatlik ısıtma işlemi denenmiştir. SEM analizi sonuçlarına göre 150 °C 20 °C/dk 6 saatlik işlemin en uygun olduğu görülmüştür. 200 °C’de 6 saat boyunca uygulanan ısıtma işlemi monolitlerin renginden anlaşılabilen bir bozulmaya sebep olmuştur ve bu yüzden tercih edilmemiştir. 150 °C 6 saat ısıtma işlemi sonucunda mekanik dayanımı santrifüj yöntemiyle elde edilenden daha yüksek monolit elde edilmiştir.
- ❖ Pmu hibrit yapıların oluşturulması için Pu sentezlenerek çöken kek 15 mL metanol içerisinde dağıtılarak Pu stoğu hazırlanmıştır. Pu sentezi sonucunda çöken kek aynı zamanda oda sıcaklığında kurutularak Pu monolitleri elde edilmiştir. Pu monolitlerine yapılan SEM analizi sonucunda UiO-66’nın parçacık boyutunun çok küçük olduğu ve büyük oranda amorf yapıya sahip olabileceği önerilmiştir. Pu stoğun seyreltilmesiyle yapılan TEM HAADF EDX analizleri sonucunda 20 belirgin parçacığın seçilmesiyle yaklaşık 10 nm parçacık boyutuna sahip UiO-66 sentezi yapıldığı görülmüştür. Pu toz haline getirilerek FTIR ve PXRD analizleri yapılmıştır. PXRD analizi sonucunda UiO-66 sentezinin temel UiO-66 simülasyon verileriyle eşleştiği ancak SEM analizi ile önerildiği gibi amorf yapıda olması piklerin genişliği ve şiddeti ile doğrulanmıştır. Scherrer denklemi kullanılarak ise parçacık boyutu yaklaşık 3 nm olarak hesaplanmıştır. FTIR analiziyle ise tipik UiO-66 pik ve bantları görülmüştür. Literatürde daha

büyük parçacık boyutu ve kristaliniteye sahip UiO-66, bu çalışmada çok küçük parçacık boyutu ve büyük oranda amorf yapıda sentezlenmiştir. Dolayısıyla başarıyla UiO-66 elde edildiği ifade edilmiştir.

- ❖ Hibrit monolit yapıların (Pmu) elde edilebilmesi için Pu stok Zn kaynağının içerisine eklenerek sentez gerçekleştirilmiştir ve küçük parçacık boyutuna sahip UiO-66'nın ZIF-8'in içerisinde entegre olması beklenmiştir. 3 farklı oranda eklenen stok sonucu elde edilen monolitler Pmu %10, Pmu %15 ve Pmu %25 olarak kodlanmıştır. Pmu'lara yapılan SEM analizi yapılmıştır ve Pm'ye benzer görüntüler elde edilmiştir. Aynı zamandaki SEM analiz görüntülerinden 50 farklı parçacık seçilerek yapılan hesaplama ile yaklaşık 45 nm boyutunda parçacıklar elde edildiği görülmüştür. Pmu %25'e yapılan TEM analizinde yine 50 farklı parçacık seçilerek boyut analizi yapılmış ve 44 nm bulunmuştur. Parçacık boyutundaki büyüme çekirdeklenmenin yavaşlamasıyla ilişkilendirilir ve parçacık boyutunda değişiklik olmadığı için çekirdeklenmede hız değişikliği olmadığı söylenebilir. Pmu'lara toz haline getirilerek FTIR ve PXRD yapılmıştır. FTIR'da tipik UiO-66 ve ZIF-8 pik ve bantları görülmüştür ve PXRD'de UiO-66 oranı arttıkça UiO-66'ya ait pikler belirginleşmiştir.
- ❖ Pmu %25'te UiO-66'nın ZIF-8'in içerisine başarıyla yerleştiğinden emin olabilmek için TEM HAADF EDX analizi yapılmıştır. Serbest halde UiO-66 parçacıkları görülmemiş olup, ZIF-8 parçacıklarının üzerinde yapılan EDX analizi ile hibrit monolitlerin başarıyla elde edildiği görülmüştür.
- ❖ Pmu monolitlerin eldesinin ardından daha büyük monolitlerin eldesi için Pm EG'ye benzer şekilde slip döküm yöntemi ile şekillendirilmeye çalışılmış ancak santrifüj yöntemi ile daha büyük monolitler elde edildiği görülmüştür. Pmu EG'lerin aktivasyonu 150C 20C/dk 6 saat kül fırınında ısıtılarak uygulanarak yapılmıştır ve SEM analizleri yapılarak parçacık arası gözeneklerin kapandığı görülmüştür.

- ❖ Pm, Pmu, Pm EG, Pmu EG ve Pu toz haline getirilerek ve monolit olarak metilen mavisi adsorpsiyon deneyi yapılmıştır. Bu deneyde amaç Pm'nin sudaki kararlılığının hibrit Pmu monolitleri elde edilerek artması önerisinin değerlendirilmesidir. Dolayısıyla metilen mavisi ZIF-8 ve UiO-66'nın gözenek boyutundan daha büyük olduğu için amaca uygun bir boyadır. 50 saatlik metilen mavisi deneyinde adsorpsiyon gözlemlenmiştir ve Pmu %25 ile Pm için deney öncesi ve sonrası yapılan SEM ve PXRD analizlerinde Pm ZIF-8'den ZIF-L'ye dönüşürken Pmu %25'in çok daha kararlı olduğu belirtilen analizler sonuçlarıyla desteklenmiştir.
- ❖ Gelecek monolit çalışmalarında ZIF-8 içerisine yüklenen UiO-66 miktarı artırılarak maksimum yükleme kapasitesi tespit edilebilir. Fotokatalitik giderim, ilaç salım, yapay fotosentez, gaz adsorpsiyonu ve gibi farklı alanlarda uygulamaları denenebilir. Aynı zamanda daha büyük monolitlerin elde edilebilmesi için bağlı nemin kararlı tutulabildiği bir sistemde kurutma işlemi gerçekleştirilmesi önerilebilir. Metilen mavisi adsorpsiyon mekanizmalarının belirlenmesi için modelleme çalışmalarının yapılması öneriler arasındadır. Gelecek MOF hibrit yapılar ile membran uygulamalarının ve gıda kaplamasında kullanımı önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Abbasi, Z., Shamsaei, E., Leong, S. K., Ladewig, B., Zhang, X., ve Wang, H. (2016). Effect of carbonization temperature on adsorption property of ZIF-8 derived nanoporous carbon for water treatment. *Microporous and Mesoporous Materials*, 236, 28-37.
- Abdelhameed, R. M., Abu-Elghait, M., ve El-Shahat, M. (2020). Hybrid three MOFs composites (ZIF-67@ ZIF-8@ MIL-125-NH₂): Enhancement the biological and visible-light photocatalytic activity. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104107.
- Ahmed, A., Forster, M., Clowes, R., Myers, P., ve Zhang, H. (2014). Hierarchical porous metal-organic framework monoliths. *Chem Commun.*, 50, 14314-14316.
- Binaeian, E., Maleki, S., Motaghedi, N., ve Arjmandi, M. (2019). Study on the performance of Cd²⁺ sorption using dimethylethylenediamine-modified zinc-based MOF (ZIF-8-mmen): optimization of the process by RSM technique. *Separation Science and Technology*, 55(15), 2713-2728. doi:10.1080/01496395.2019.1655056
- Brinker, C. J., Frye, G. C., Hurd, A. J., ve Ashley, C. S. (1991). Fundamentals of Sol-Gel Dip Coating. *Thin Solid Films*, 201(1), 97-108.
- Brinker, C. J., ve Scherer, G. W. (1990). *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*: Academic Press, Inc.
- Bueken, B., Velthoven, N. V., Willhammar, T., Stassin, T., Stassen, I., Keen, D. A., . . . Bennett, T. D. (2017). Gel-based morphological design of zirconium metal-organic frameworks. *Chem. Sci.*, 8, 3939-3948.
- Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., ve Lillerud, K. P. (2008). A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *Journal of the American Chemical Society*, 130(42), 13850-13851.
- Cheetham, A. K., Rao, C. N. R., ve Keller, R. K. (2006). Structural diversity and chemical trends in hybrid inorganic-organic framework materials. *ChemComm*, 4780-4795.
- Chen, S., Liu, J., Xu, Y., Li, Z., Wang, T., Xu, J., ve Wang, Z. (2018). Hydrogen storage properties of the novel crosslinked UiO-66-(OH) 2. *International journal of hydrogen energy*, 43(32), 15370-15377.
- Connolly, B. M., Aragonés-Anglada, M., Gandara-Loe, J., Danal, N. A., Lamb, D. C., Mehta, J. P., . . . Fairen-Jimenez, D. (2019). Tuning porosity in macroscopic monolithic metal-organic frameworks for exceptional natural gas storage. *Nat. Commun.*, 10.

- Cravillon, J., Nayuk, R., Springer, S., Feldhoff, A., Huber, K., ve Wiebcke, M. (2011). Controlling zeolitic imidazolate framework nano-and microcrystal formation: insight into crystal growth by time-resolved in situ static light scattering. *Chemistry of Materials*, 23(8), 2130-2141.
- Dang, T. T., Zhu, Y., Ngiam, J. S., Ghosh, S. C., Chen, A., ve Seayad, A. M. (2013). Palladium nanoparticles supported on ZIF-8 as an efficient heterogeneous catalyst for aminocarbonylation. *Acs Catalysis*, 3(6), 1406-1410.
- Danks, A. E., Hall, S. R., ve Schnepf, Z. (2016). The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. *Mater. Horiz.*, 3(91), 91-112.
- de Souza Macedo, J., da Costa Júnior, N. B., Almeida, L. E., da Silva Vieira, E. F., Cestari, A. R., de Fátima Gimenez, I., . . . Barreto, L. S. (2006). Kinetic and calorimetric study of the adsorption of dyes on mesoporous activated carbon prepared from coconut coir dust. *Journal of colloid and interface science*, 298(2), 515-522.
- Demir, N. K., Topuz, B., Yilmaz, L., ve Kalipcilar, H. (2014). Synthesis of ZIF-8 from recycled mother liquors. *Microporous and Mesoporous Materials*, 198, 291-300.
- DeStefano, M. R., Islamoglu, T., Garibay, S. J., Hupp, J. T., ve Farha, O. K. (2017a). Room-Temperature Synthesis of UiO-66 and Thermal Modulation of Densities of Defect Sites. *Chem. Mater.*, 29.
- Doan, H. V., Hamzah, H. A., Prabhakaran, P. K., Petrillo, C., ve Ting, V. P. (2019). Hierarchical Metal–Organic Frameworks with Macroporosity: Synthesis, Achievements, and Challenges. 11(54).
- Dong, Y., Zhang, H., Lei, F., Liang, M., Qian, X., Shen, P., . . . Yao, J. (2017). Benzimidazole-functionalized Zr-UiO-66 nanocrystals for luminescent sensing of Fe³⁺ in water. *Journal of Solid State Chemistry*, 245, 160-163.
- Fairen-Jimenez, D., Galvelis, R., Torrisi, A., Gellan, A. D., Wharmby, M. T., Wright, P. A., . . . Düren, T. (2012). Flexibility and swing effect on the adsorption of energy-related gases on ZIF-8: combined experimental and simulation study. 41, 10752-10762.
- Feng, Y., Li, Y., Xu, M., Liu, S., ve Yao, J. (2016). Fast adsorption of methyl blue on zeolitic imidazolate framework-8 and its adsorption mechanism. *RSC Advances*, 6(111), 109608-109612.
- He, Y., Tang, Y. P., Ma, D., ve Chung, T.-S. (2017). UiO-66 incorporated thin-film nanocomposite membranes for efficient selenium and arsenic removal. *Journal of Membrane Science*, 541, 262-270.

- He, Y., Zhang, Z., Xiang, S., Fronczek, F. R., Krishna, R., ve Chen, B. (2012). A Microporous Metal–Organic Framework for Highly Selective Separation of Acetylene, Ethylene, and Ethane from Methane at Room Temperature. 18, 613-619.
- Hench, L. L., ve West, J. K. (1990). The Sol-Gel Process. *Chem. Rev.*, 90, 33-72.
- Hou, J., Sapnik, A. F., ve Bennett, T. D. (2020). Metal–organic framework gels and monoliths. *Chemical science*, 11(2), 310-323.
- Howarth, A. J., Liu, Y., Li, P., Li, Z., Wang, T. C., Hupp, J. T., ve Farha, O. K. (2016). Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal–organic frameworks. *Nature Reviews Materials*, 1(3), 1-15.
- Huang, X.-C., Lin, Y.-Y., Zhang, J.-P., ve Chen, X.-M. (2006). Ligand-Directed Strategy for Zeolite-Type Metal-Organic Frameworks: Zinc(II) Imidazoles with Unusual Zeolitic Topologies. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 1557-1559.
- Hunter-Sellers, E., Saenz-Cavazos, P. A., Houghton, A. R., McIntyre, S. R., Parkin, I. P., ve Williams, D. R. (2021). Sol-Gel Synthesis of High-Density Zeolitic Imidazole Framework Monoliths via Ligand Assisted Methods: Exceptional Porosity, Hydrophobicity, and Applications in Vapor Adsorption. *Adv. Funct. Mater.*, 31(5).
- James, S. L. (2003). Metal-organic frameworks. 32, 276-288.
- Janiak, C. (2003). Engineering coordination polymers towards applications. 2781-2804.
- Janiak, C., ve Vieth, J. K. (2010). MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs). *New J. Chem*, 34(11), 2366-2388.
- Jia, P., Tan, H., Liu, K., ve Gao, W. (2018). Removal of methylene blue from aqueous solution by bone char. *Applied Sciences*, 8(10), 1903.
- Jian, M., Liu, B., Zhang, G., Liu, R., ve Zhang, X. (2015). Adsorptive removal of arsenic from aqueous solution by zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 465, 67-76.
- Kadhom, M., Hu, W., ve Deng, B. (2017). Thin Film Nanocomposite Membrane Filled with Metal-Organic Frameworks UiO-66 and MIL-125 Nanoparticles for Water Desalination. *Membranes (Basel)*, 7(2). doi:10.3390/membranes7020031
- Kaur, H., Mohanta, G. C., Gupta, V., Kukkar, D., ve Tyagi, S. (2017). Synthesis and characterization of ZIF-8 nanoparticles for controlled release of 6-mercaptopurine drug. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 41, 106-112.

- Lai, Z. (2018). Development of ZIF-8 membranes: opportunities and challenges for commercial applications. 20, 78-85.
- Liu, Y., Cheng, H., Cheng, M., Liu, Z., Huang, D., Zhang, G., . . . Xiao, S. (2020). The application of Zeolitic imidazole frameworks (ZIFs) and their derivatives based materials for photocatalytic hydrogen evolution and pollutants treatment. *Chemical Engineering Journal*.
- Long, J. R., ve Yaghi, O. M. (2009). The pervasive chemistry of metal-organic frameworks. 38, 1213-1214.
- Lorignon, F., Gossard, A., ve Carboni, M. (2020). Hierarchically porous monolithic MOFs: An ongoing challenge for industrial-scale effluent treatment. *Chemical Engineering Journal*, 393.
- Malucelli, G. (2020). Chapter 1 - Sol-gel technique for protective textile and clothing. In *Advances in Functional and Protective Textiles* (pp. 1-17): The Textile Institute Book Series.
- Malwal, D., ve Packirisamy, G. (2018). Synthesis of Metal Oxide (MO) Nanostructures. In *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*.
- Mehta, J. P., Tian, T., Zeng, Z., Divitini, G., Connolly, B. M., Midgley, P. A., . . . Wheatley, A. E. (2018). Sol-gel synthesis of robust metal-organic frameworks for nanoparticle encapsulation. *Advanced Functional Materials*, 28(8), 1705588.
- Mitra, A., ve De, G. (2016). Sol-Gel Synthesis of Metal Nanoparticle Incorporated Oxide Films on Glass. In *Glass Nanocomposites*.
- Moghadam, P. Z., Li, A., Wiggin, S. B., Tao, A., Maloney, A. G. P., Wood, P. A., . . . Fairen-Jimenez, D. (2017). Development of a Cambridge Structural Database Subset: A Collection of Metal-Organic Frameworks for Past, Present, and Future. 29, 2618-2625.
- Norae, Z., Jafari, A., Ghaderpoori, M., Kamarehie, B., ve Ghaderpoury, A. (2019). Use of metal-organic framework to remove chromium (VI) from aqueous solutions. *J Environ Health Sci Eng*, 17(2), 701-709. doi:10.1007/s40201-019-00385-8
- Ordoñez, M. J. C., Balkus, K. J., Ferraris, J. P., ve Musselman, I. H. (2010). Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid® mixed-matrix membranes. *Journal of Membrane Science*, 361(1-2), 28-37. doi:10.1016/j.memsci.2010.06.017
- Palanisamy, P., Chavali, M., Kumar, E. M., ve Etika, K. C. (2020). Chapter 10 - Hybrid nanocomposites and their potential applications in the fields of nanosensors/gas and biosensors. In *Nanofabrication for Smart Nanosensor Application* (pp. 253-280).

- Park, K. S., Ni, Z., Côté, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J., . . . Yaghi, O. M. (2006). Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(27), 10186-10191.
- Pillai, P., Dharaskar, S., Sasikumar, S., ve Khalid, M. (2019). Zeolitic imidazolate framework-8 nanoparticle: a promising adsorbent for effective fluoride removal from aqueous solution. *Applied Water Science*, 9(7). doi:10.1007/s13201-019-1030-9
- Prasad, S., Kumar, V., Kirubanandam, S., ve Barhoum, A. (2018). Chapter 11 - Engineered nanomaterials: nanofabrication and surface functionalization. In *Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures* (pp. 305-340).
- Ren, J., Musyoka, N. M., Langmi, H. W., North, B. C., Mathe, M., ve Kang, X. (2014). Fabrication of core-shell MIL-101 (Cr)@ UiO-66 (Zr) nanocrystals for hydrogen storage. *International journal of hydrogen energy*, 39(27), 14912-14917.
- Sanchez, C., Ribot, F., Rozes, L., ve Alonso, B. (2000). Design of Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites Synthesized Via Sol-Gel Chemistry. 354(1), 143-158.
- Scibioh, M. A., ve Viswanathan, B. (2020). Chapter 3 - Electrode materials for supercapacitors. In *Materials for Supercapacitor Applications* (pp. 35-204).
- Sumida, K., Liang, K., Reboul, J., Ibarra, I. A., Furukawa, S., ve Falcaro, P. (2017). Sol-Gel Processing of Metal-Organic Frameworks. (29), 2626-2645.
- Şahin, F., Topuz, B., ve Kalıpçılar, H. (2018). Synthesis of ZIF-7, ZIF-8, ZIF-67 and ZIF-L from recycled mother liquors. *Microporous and Mesoporous Materials*, 261, 259-267.
- Taddei, M., Dumbgen, K. C., van Bokhoven, J. A., ve Ranocchiari, M. (2016). Aging of the reaction mixture as a tool to modulate the crystallite size of UiO-66 into the low nanometer range. *Chem Commun (Camb)*, 52(38), 6411-6414. doi:10.1039/c6cc02517j
- Tian, T., Velazquez-Garcia, J., Bennett, T. D., ve Fairen-Jimenez, D. (2015). Mechanically and chemically robust ZIF-8 monoliths with high volumetric adsorption capacity. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(6), 2999-3005.
- Tian, T., Zeng, Z., Vulpe, D., Casco, M. E., Divitini, G., Midgley, P. A., . . . Fairen-Jimenez, D. (2018a). A sol-gel monolithic metal-organic framework with enhanced methane uptake. *Nature* 17.
- Topuz, B., YURTTAS, A. S., ve Altunsoy, A. (2017). Preparation of Al₂O₃ Supports for Thin Membrane Fabrication. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 5(1), 191-204.

- Trindade, F., ve Politi, M. J. (2019). Nano Design for Smart Gels. In Sol-Gel Chemistry - Deals with Sol-Gel Processes.
- Venna, S. R., Jasinski, J. B., ve Carreon, M. A. (2010). Structural Evolution of Zeolitic Imidazole Framework-8. 132, 18030-18033.
- Vilela, S. M., Salcedo-Abraira, P., Micheron, L., Solla, E. L., Yot, P. G., ve Horcajada, P. (2018). A robust monolithic metal-organic framework with hierarchial porosity. *Chem. Commun.*, 54, 13088-13091.
- Wu, H., Zhou, W., ve Yildirim, T. (2007). Hydrogen Storage in a Prototypical Zeolitic Imidazole Framework-8. 129, 5314-5315.
- Yaghi, O. M., ve Li, H. (1995). Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. *J. Am. Chem. Soc.*, 117(41), 10401-10402.
- Yaghi, O. M., O'Keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M., ve Kim, J. (2003). Reticular synthesis and the design of new materials. 423, 705-714.
- Yuan, H., Liu, G., Qiao, Z., Li, N., Buenconsejo, P. J. S., Xi, S., . . . Pennycook, S. J. (2021). Solution-Processable Metal–Organic Framework Nanosheets with Variable Functionalities. *Advanced Materials*, 2101257.
- Zhang, Q., Yang, T., Liu, X., Yue, C., Ao, L., Deng, T., ve Zhang, Y. (2019). Heteropoly acid-encapsulated metal–organic framework as a stable and highly efficient nanocatalyst for esterification reaction. *RSC Advances*, 9(29), 16357-16365.
- Zhao, G., Xu, X., Zhu, G., Shi, J., Li, Y., Zhang, S., . . . Yamauchi, Y. (2020). Flexible nitrogen-doped carbon heteroarchitecture derived from ZIF-8/ZIF-67 hybrid coating on cotton biomass waste with high supercapacitive properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 303, 110257.
- Zu, D., Hu, N., ve Schaefer, D. W. (2020). Water-based sol-gel coatings for military coating applications. In *Handbook of Waterborne Coatings*.

EKLER

EK 1 Boya konsantrasyon kalibrasyon grafiği ve regresyon analizi

EK 2 Zn^{+2} : 10 HMIM : 695 MeOH oranı ile elde edilen ZIF-8

EK 3 Pm ve Pu için verim hesabı

EK 4 Pm ve Pu'ya ait FTIR spektrumu

EK 5 UiO-66'ya ait parçacık boyut dağılım grafiği (DLS)

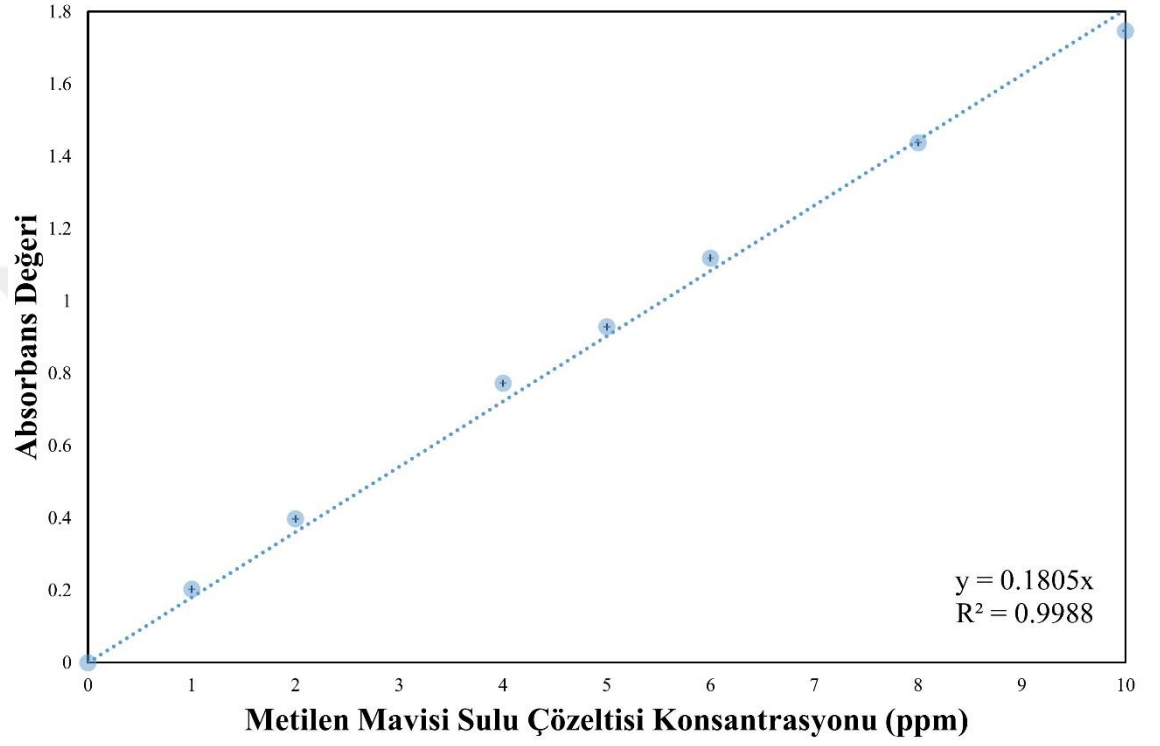
EK 6 Suda çöktürme yapılarak ZIF-8 monolit elde etme çalışmaları

EK 7 Pm ve Pu'nun Pmu ile karşılaştırmalı FTIR analizleri

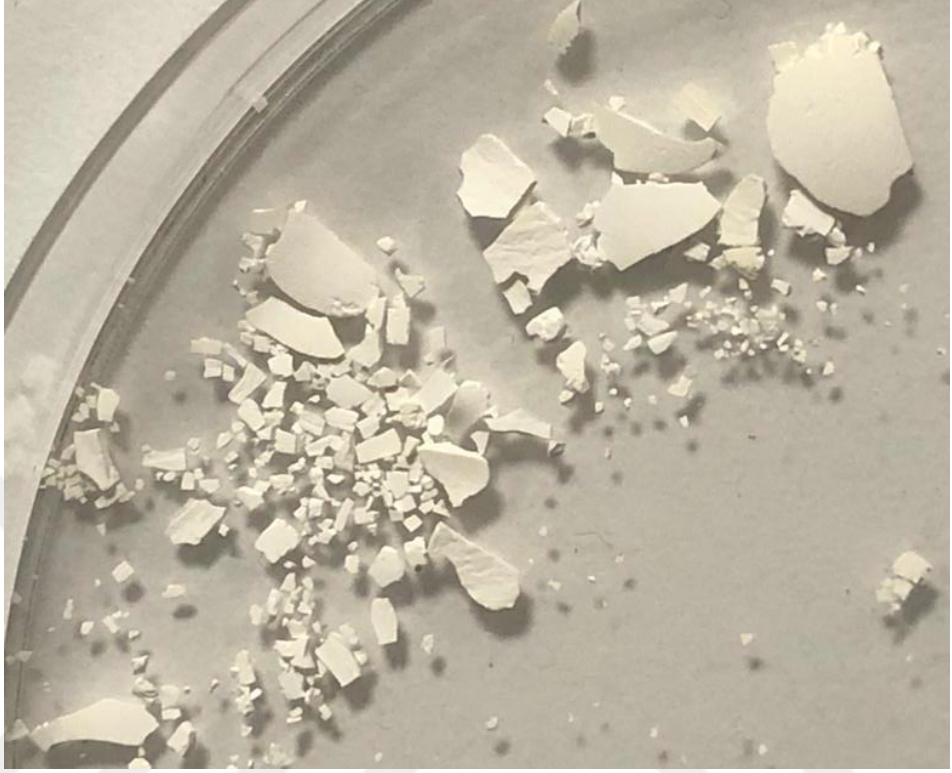
EK 1 Boya Konsantrasyon Kalibrasyon Grafiği ve Regresyon Analizi

Lineer regresyon analizi sonucu ($R^2=0.9966$) boya konsantrasyonunu belirlemek için aşağıdaki denklem kullanılmıştır:

Boya Konsantrasyonu (mg/L) = [0.1805 * (Absorbans Değeri)] * Seyreltme Faktörü

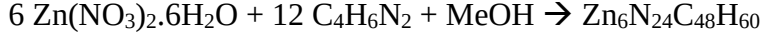


EK 2 Zn^{+2} : 10 Hmim : 695 MEOH Oranı ile Elde Edilen ZIF-8



EK 3 Pm ve Pu için Verim Hesabı

EK 3.1 Pm için Verim Hesabı



6 mol Zn kaynağı $\rightarrow$ 1 mol ZIF-8

$\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 297.49 g/mol

$\text{Zn}_6\text{N}_{24}\text{C}_{48}\text{H}_{60}$: 1365.51 g/mol

Teorik olarak 6 mol $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nun (1784.94 gram) reaksiyona girmesiyle 1 mol ZIF-8 (1365.51 gram) elde edilir.

1.2 gram $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nun reaksiyona girmesiyle teorik olarak 0.91802077 gram elde edilmesi gerekirken 0.3138 gram elde edilmiştir.

$$\frac{0.3138}{0.9181} * 100 = 34.2\%$$

EK 3.2 Pu için Verim Hesabı



24 mol Zr kaynağı $\rightarrow$ 1 mol UiO-66

$\text{Zr(OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$: 327.57 g/mol

$\text{Zr}_{24}\text{O}_{120}\text{C}_{192}\text{H}_{96}\text{N}_{24}$: 6848.10 g/mol

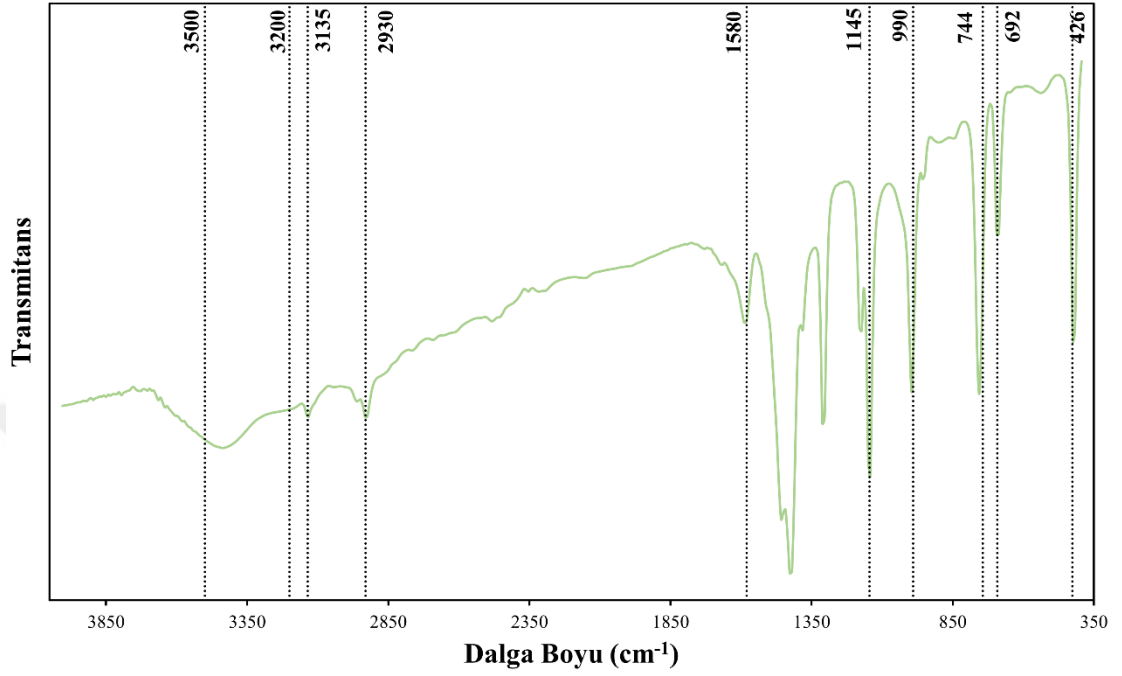
Teorik olarak 24 mol $\text{Zr(OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ 'ün (7861.68 gram) reaksiyona girmesiyle 1 mol UiO-66 (6848.10 g) elde edilir.

73.75 mg $\text{Zr(OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ 'ün reaksiyona girmesiyle teorik olarak 64.24 mg UiO-66 elde edilmesi gerekirken 41.6 mg elde edilmiştir.

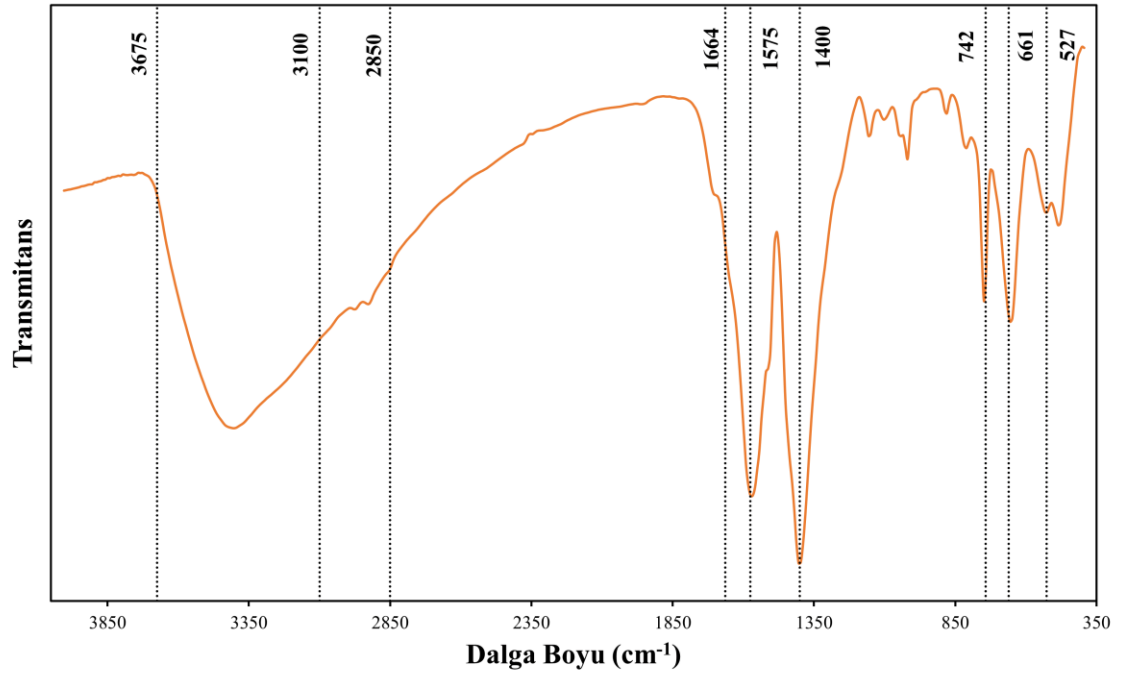
$$\frac{41.6}{64.25} * 100 = 64.75\%$$

EK 4 Pm ve Pu'ya Ait FTIR Spektrumu

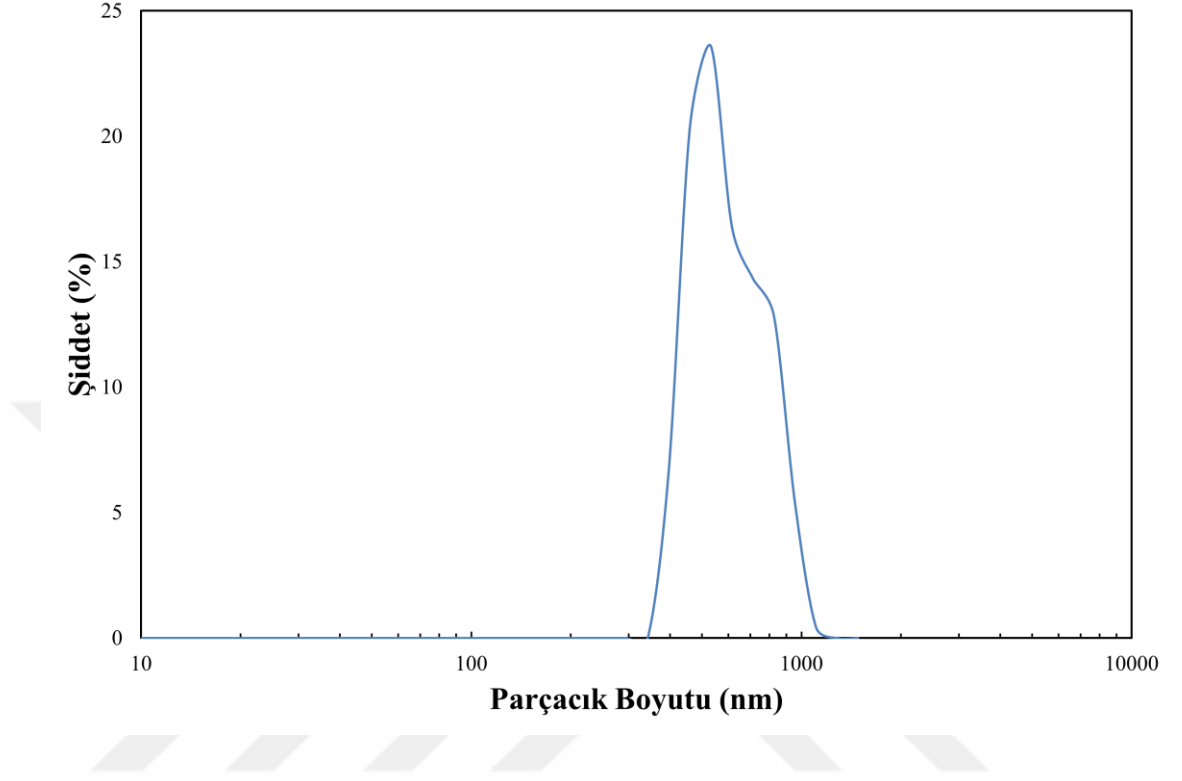
EK 4.1 Pm'ye Ait FTIR Spektrumu



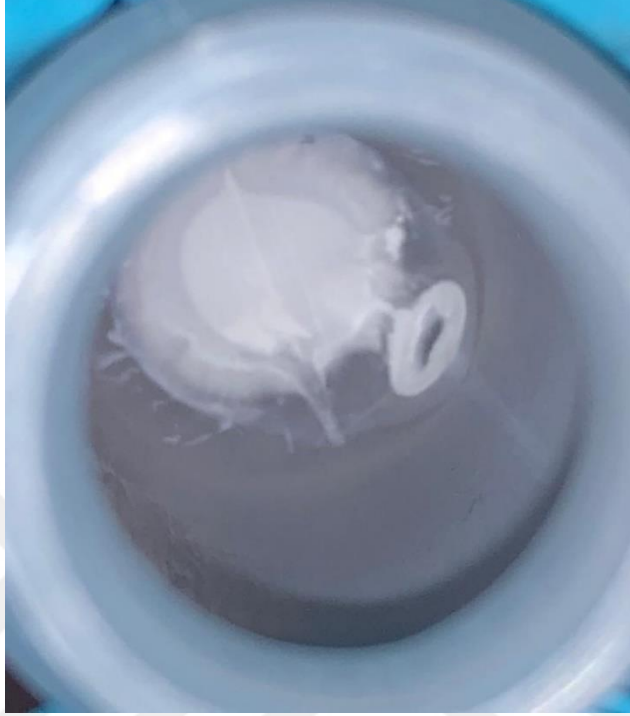
EK 4.2 Pu'ya Ait FTIR Spektrumu



EK 5 UiO-66'ya Ait Parçacık Boyut Dağılım Grafiği (DLS)

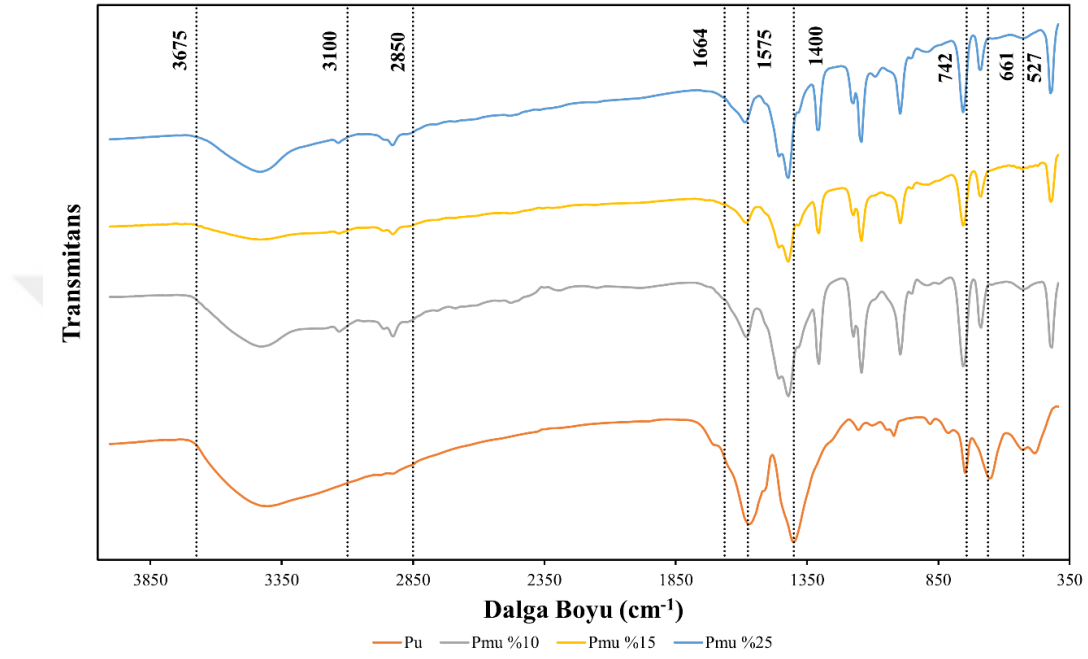


EK 6 Suda Çöktürme Yapılarak ZIF-8 Monolit Elde Etme Çalışmaları



EK 7 Pm ve Pu'nun Pmu %10, Pmu %15, Pmu %25 ile Karşılaştırmalı FTIR Spektrumları

EK 7.1 Pm'nin Pmu %10, Pmu %15, Pmu %25 ile Karşılaştırmalı FTIR Spektrumları



EK 7.2 Pu'nun Pmu %10, Pmu %15, Pmu %25 ile Karşılaştırmalı FTIR Spektrumları

