

**MİKROAKIŞKAN BİR SİSTEMDE METAL ORGANİK
KAFES YAPILARININ SENTEZİNE YÖNELİK ÇEŞİTLİ
SİLİKON YAĞI VİSKOZİTELERİ İÇİN
AKIŞ KOŞULLARININ OPTİMİZASYONU**

**OPTIMIZATION OF FLOW CONDITIONS IN A
MICROFLUIDIC SYSTEM FOR VARIOUS VISCOSITIES
OF SILICONE OIL TOWARDS SYNTHESIS OF
METAL ORGANIC FRAMEWORK STRUCTURES**

BUSE PARLAK

DOÇ. DR. SELİS ÖNEL KAYRAN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

ÖZET

MİKROAKIŞKAN BİR SİSTEMDE METAL ORGANİK KAFES YAPILARININ SENTEZİNE YÖNELİK ÇEŞİTLİ SİLİKON YAĞI VİSKOZİTELERİ İÇİN AKIŞ KOŞULLARININ OPTİMİZASYONU

Buse PARLAK

Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Selis ÖNEL KAYRAN

Ekim 2024, 96 sayfa

İleri malzeme özelliklerine sahip mikro ve nano parçacıkların daha hızlı ve kontrollü üretimi için mikroakışkan sistemler kullanılması çok küçük hacimlere imkân verdiğinden, ısı ve kütle aktarımı ve tepkime oluşması açısından çok daha kontrollü ortamlar yaratabilmektedir. Metal organik kafes (MOF, metal organic framework) yapısına sahip nanoparçacıkların dar bir boyut dağılımına sahip olacak şekilde sentezi, damlacık temelli iki-fazlı akış uygulanan bir mikrokanallı sistemde kontrollü ve daha hızlı bir şekilde sağlanabilir. Eş boyutlu pikolitre damlacıkların çapı tepkime kaplarının boyutunu belirler. Damlacık üretimi, sürekli fazın viskozitesine ve dağınık faz ile arasındaki yüzey gerilimine bağlıdır. Mikroakışkan kanallardan geçebilecek hacimlerin çok küçük olması ve optik görüntüleme ile ilgili teknolojik sınırlamalar nedeni ile bu sistemlerde kullanılabilecek akış hızları sınırlıdır. Düşük akış hızları kullanılması, mikro kanallı akışkan cihaz üretiminde sıklıkla kullanılan polidimetilsiloksan (PDMS) gibi şeffaf malzemelerin güvenli basınç sınırları içinde kalmak için bir gerekliliktir. Bu nedenle damlacıkların, yani mikro tepkime kaplarının, istenilen boyutta üretilmesinde optimum

viskoziteye sahip bir yağın kullanılması kritik öneme sahiptir. Zr, Ti ve V gibi metal tuzlarıyla elde edilen MOF yapısına sahip kristallerin sentezinde kullanılan öncü çözeltilerin hacimce baskın olan çözücü bileşeni n,n-dimetilformamiddir (DMF). Bu çalışmada mikroakışkan sistemde DMF içeren damlacıklar için akış koşullarının optimizasyonu kapsamında 100, 350, 500 ve 1000 cSt viskoziteye sahip silikon yağları ile x-kavşak çıkışı 50 ve 100 μm olan akış odaklı mikroakışkan sistemlerle çalışılmıştır. Silikon yağının viskozitesi ve akış hızı arttıkça damlacıkların boyutları küçülmüştür. X-kavşak çıkışı 50 μm ve 100 μm olan sistemlerde en küçük damlacık çapı, sırasıyla 15 μm ve 35 μm olarak, dağılık faz olan DMF ve sürekli faz olan silikon yağının hacimsel akış hızı oranı, Q_d/Q_c , 0.071 ve kılcal sayı (Ca, capillary number) 0.35 olduğunda elde edilmiştir. Teorik olarak damlacık oluşum frekansları sırasıyla 283 s^{-1} ve 45 s^{-1} bulunmuştur. COMSOL Multiphysics arayüzü ile iki boyutlu sayısal simülasyon sonucu x-kavşak çıkışı 100 μm olan sistem için viskozitesi 1000 cSt olan silikon yağı ile üretilebilecek en küçük damlacık çapının 25 μm olduğu gösterilmiştir. Simülasyon ve deney sonuçları arasında en düşük hata oranı, viskozitesi 1000 cSt olan silikon yağı için % 6.5 bulunmuştur. Deneysel ve teorik sonuçlara bağlı olarak MOF partikül sentezi için x-kavşak çıkışı 100 μm olan mikroakışkan cihaz ile 1000 cSt silikon yağı seçilmiştir. Mikroakışkan sistemle çalışmada kararlı yapıya sahip, geniş kullanım alanı olan ve geleneksel solvotermal yöntemle makro ölçekte sentezi tekrarlanabilir olan zirkonyum (Zr) temelli UiO-66 yapılarının üretimi incelenmiştir. Sentez için sıcaklık 100 $^{\circ}\text{C}$ ve ısıtma işlem süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir. Hidroklorik asit (HCl) ve su modülatör olarak kullanılmıştır. 50 μm çap ve 262 pikoL hacme sahip damlacıklar mikro tepkime kabı olarak kullanılmış ve $14\pm3\text{ nm}$ boyuta sahip UiO-66 MOF nanokristalleri elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Mikroakışkan sistem, Metal organik kafes (MOF), N,n-dimetilformamid (DMF), Silikon yağı, Viskozite, Akış optimizasyonu, Mikro tepkime kabı

ABSTRACT

OPTIMIZATION OF FLOW CONDITIONS IN A MICROFLUIDIC SYSTEM FOR VARIOUS VISCOSITIES OF SILICONE OIL TOWARDS SYNTHESIS OF METAL ORGANIC FRAMEWORK STRUCTURES

Buse PARLAK

Master of Science, Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Selis ÖNEL KAYRAN

October 2024, 96 pages

Microfluidic systems offer a highly controlled environment for the synthesis of micro and nanoparticles with advanced properties. The extremely small volumes within these systems enable precise control over heat and mass transfer and reaction conditions. A droplet-based two-phase flow within a micro channel system can provide a rapid and controlled approach for synthesizing metal-organic framework (MOF) nanoparticles with a narrow size distribution. The diameter of monodisperse picoliter droplets defines the size of the micro-reactors. Droplet generation is influenced by the viscosity of the continuous phase and the interfacial tension between the two phases. The flow rates are limited due to the very small volumes that can pass through microchannels and the technological limitations related to optical imaging. Using low flow rates are a requirement to stay within the safe pressure limits of transparent materials, such as

polydimethylsiloxane (PDMS), which are often used in microchannel fluidic device fabrication. Hence, selecting an oil with optimal viscosity is crucial for producing droplets, that is micro reaction vessels, of the desired size. N,n-dimethylformamide (DMF) is the common solvent in precursor solutions used for synthesizing MOF crystals derived from metal salts like Zr, Ti, and V. This study investigates the optimization of flow conditions for droplets containing DMF within a microfluidic system. Silicone oils with 100, 350, 500, and 1000 cSt viscosities were used in flow-focusing microfluidic systems with x-junction outlets of 50 and 100 μm . The results showed that as the viscosity and flow rate of the silicone oil increased, the droplet size decreased. For systems with x-junction outlets of 50 μm and 100 μm , the smallest droplet diameters of 15 μm and 35 μm , respectively, were obtained when the volumetric flow rate ratio of the dispersed phase (DMF) to the continuous phase (silicone oil), Q_d/Q_c , was 0.071 and the capillary number Ca was 0.35. Theoretically, droplet formation frequencies were calculated as 283 s^{-1} and 45 s^{-1} for these systems. Two-dimensional numerical simulations using COMSOL Multiphysics confirmed that for a system with a 100 μm x-junction outlet, the smallest achievable droplet diameter using a 1000 cSt silicone oil was 25 μm . The simulation results showed a very good agreement with the experimental data, with the lowest error rate of 6.5% observed for the 1000 cSt silicone oil. Based on the experimental and theoretical results, a microfluidic device with a 100 μm x-junction outlet and 1000 cSt silicone oil was selected for MOF particle synthesis. In the study with the microfluidic system, the production of zirconium (Zr) based UiO-66 nanoparticles, which have a stable structure, have a wide usage area, and whose synthesis is reproducible on a macro scale with the conventional solvothermal method, was investigated. The synthesis temperature and the retention time were determined as 100 $^{\circ}\text{C}$ and 30 minutes, respectively. Hydrochloric acid (HCl) and water were used as modulators. Droplets with a diameter of 50 μm and a volume of 262 pL were used as microreactors and UiO-66 MOF nanocrystals with a size of 14 ± 3 nm were obtained.

Keywords: Microfluidic system, Metal organic framework (MOF), N,n-dimethylformamide (DMF), Silicone oil, Viscosity, Flow optimization, Micro reactor

TEŞEKKÜR

Öncelikle, lisans eğitimimde bana araştırma ruhunu kazandırdığı ve beni cesaretlendirerek kendi yolumu bulmamı sağladığı için, yüksek lisans eğitimimde bana hissettirdiği sonsuz güven ve motivasyon için, öğrenme arzumu teşvik edici şekilde davrandığı için ve zor zamanlarımda son derece anlayışlı tavrıyla destek olduğu için, sevgili danışmanım Doç. Dr. Selis ÖNEL KAYRAN'a,

Çalışmalarına 220M002 numaralı 1001 projesi ve 2210c numaralı öncelikli alanlar bursuyla finansal destek sağlayan TÜBİTAK'a,

Araştırma laboratuvarında çalışma ve araştırma grubuyla iş birliği yapma şansı verdiği için Orta Doğu Teknik Üniversitesi öğretim üyesi ve Merkez Laboratuvarı Müdürü Prof. Dr. Burcu AKATA KURÇ'a, ve araştırma grubundaki işbirliğini esirgemeyen lisansüstü araştırmacıları Saeed Ahmad Khan ve Ramona Davoudnezhad'a,

Yüksek lisans eğitimimde birlikte yürüttüğümüz proje ve bilimsel çalışmalarda bana destek olan, samimi ve sıcak bir çalışma ortamı sağlayan laboratuvar ekip arkadaşlarım Anıl Hatiboğlu, Elif Gökçen Dilci, Gaye Korkmaz ve Tijani Ahmed'e,

Bana olan sonsuz inanç ve destekleriyle, en zor anlarımda güç veren ve yaratıcı fikirleriyle ilham olan kıymetli arkadaşlarım Büşra Fıçırcı ve Deniz Akkuş'a,

Eğitim hayatım boyunca aldığım kararlara hep saygı duyan, destek ve inançlarını hiç esirgemeyen canım babam Adnan Parlak'a

Çocukluğumdan itibaren keşfetme ve öğrenme konusunda beni özgür bırakan ve merak duygusu aşıl原因an biricik annem Meryem Parlak'a,

Ve bu yolculukta emeği geçen herkese en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Mikroakışkan Sistemlerde Nanopartikül Sentezi	4
2.1.1. Tek Fazlı Akış	5
2.1.2. Çift Fazlı Akış	5
2.2. Metal Organik Kafes (MOF).....	6
2.2.1. Zirkonyum Bazlı UiO-66 MOF Yapıları	10
2.3. Mikroakışkan Sistemde Metal Organik Kafes Yapılarının Sentezi	11
2.4. Mikroakışkan Sistemde İki Fazlı Akış Fiziği.....	13
2.4.1. Mikroakışkan Sistemde Boyutsuz Sayılar.....	14
2.4.2. Arayüzey Gerilimi.....	16
2.4.3. Viskozite.....	17
2.5. Mikroakışkan Sistemlerde Sayısal Akış Simülasyonu.....	17
2.5.1. Level-Set Method (LSM)	17
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	19
3.1. Kimyasal Malzemeler	19
3.2. Yöntem	20
3.2.1. Mikroakışkan Sistemde Akış Optimizasyonu	20
3.2.3. COMSOL Multiphysics İki boyutlu Sayısal Akış Simülasyonu.....	26
3.2.4. Mikroakışkan Sistemde UiO-66 MOF Nanopartikül Sentezi	28

3.2.5. UiO-66 Nanopartikül Karakterizasyonu	29
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	30
4.1. Akış Optimizasyonu	30
4.1.1. 100 µm x-kavşaklı Mikroakışkan Cihaz.....	31
4.1.2. 50 µm X-Kavşaklı Mikroakışkan Cihaz	35
4.1.3. 100 µm ve 50 µm x-kavşak Cihazlarının Karşılaştırması	39
4.1.4. Dağınık Faz Olarak Kullanılan Farklı Çözücüler ile Akış Optimizasyonu ..	43
4.1.5. Dağınık Faz ile Doygun Hale Getirilen ve Yüzey Aktif Maddeler Eklenen Sürekli Faz ile Akış Optimizasyonu Deneyleri	46
4.2. İki Boyutlu Sayısal Akış Simülasyonu	48
4.3. İki fazlı mikroakışkan sistemde UiO-66 sentezi.....	51
5. YORUM.....	55
6. KAYNAKLAR	58
EKLER.....	64
EK 1 – MATLAB Üstel Regrasyon Eşitliği ve ek sentezlere ait analizler.....	64
EK 2 - Tezden Türetilmiş Bildiriler.....	70
EK 3 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu.....	71
ÖZGEÇMİŞ	72

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.	NP üretimi için: A. Geleneksel ve B. Mikroakışkan yaklaşımların şematik gösterimi. Kullanılan akış türüne, yani iki (B1.1) veya üç yollu kanallardaki (B1.2) tek fazlı (B1) ve çok fazlı akış sistemlerine (B2) dayalı NP üretimi (sıvı-sıvı (B2.1), gaz-sıvı (B2.2) ve sıvı-sıvı-gaz (B2.3)) [12].	6
Şekil 2.	Bir, iki ve üç boyutlu MOF yapılarının gösterimi	7
Şekil 3.	MOF sentez yöntemleri [33].	9
Şekil 4.	UiO-66 MOF yapısı. Sarı ve mavi küreler, sırasıyla, oktahedral ve tetrahedral boşlukları temsil etmektedir [39].	10
Şekil 5.	MOF yapılarının sentezi için iki-fazlı mikroakışkan sistem düzeneği [3].	11
Şekil 6.	Akış odaklı mikroakışkan cihazda kavşak bölgesi [46].....	14
Şekil 7.	K50 ve K100 mikroakışkan cihaz tasarımları.....	22
Şekil 8.	İki-boyutlu sayısal simülasyon için oluşturulan mikroakışkan sistem geometrisi	28
Şekil 9.	Mikroakışkan sistemde UiO-66 MOF nanopartiküllerinin sentezine yönelik deney düzeneğinin temsili görünümü.....	29
Şekil 10.	100 µm x-kavşak çıkış genişliğine sahip cihazda farklı silikon yağları içinde üretilen DMF damlacık boyutunun dağınık faz-sürekli faz akış hızı oranı Qd/Qc ile ilişkisi.....	32
Şekil 11.	100 µm x-kavşak genişliğine sahip cihazda dağınık faz-sürekli faz akış hızı oranı Qd/Qc'nin damlacık oluşum frekansına etkisi	33
Şekil 12.	100 µm x-kavşak genişliğine sahip mikroakışkan cihazda 100 cSt (sarı), 350 cSt (yeşil), 500 cSt (mavi) ve 1000 cSt (kırmızı) silikon yağları için We (kesikli çizgiler) ve damlacık boyutunun (düz çizgiler) Ca'ya bağlı değişimi	35
Şekil 13.	50 µm x-kavşak genişliğine sahip cihazda akış hızları oranının (Qd/Qc) damlacık boyutları ile ilişkisi	36
Şekil 14.	50 µm x-kavşak genişliğine sahip cihazda akış hızları oranının (Qd/Qc) damlacık oluşum frekansına etkisi	37
Şekil 15.	100 µm x-kavşak genişliğine sahip cihazda Ca, damlacık çapı (düz çizgi) ve We (kesikli çizgi) ilişkisi.....	39

Şekil 16.	Damlacık çapı-kanal hidrolik çapı oranının (D_D/D_H) 100 μm (düz çizgi) ve 50 μm (kesik çizgi) x-kavşak genişliğine sahip cihazlarda dağınkı faz-sürekli faz akış hızı oranına (Q_d/Q_c) bağlı değişimi	40
Şekil 17.	K100 (düz çizgi) ve K50 (kesikli çizgi) cihazlarında, DMF damlacık çapının dört farklı akış hızı oranında (Q_d/Q_c), silikon yağı ve DMF viskozitesi oranına (μ_c/μ_d) bağlı değişimi. Dağınkı faz DMF'in viskozitesi (μ_d) sabittir.	41
Şekil 18.	Deneyisel ve matematiksel olarak hesaplanan boyutsuz damlacık çapının (D_D/D_H) karşılaştırması	42
Şekil 19.	Dağınkı faz olarak kullanılan farklı çözücülerde akış hızı oranının (Q_d/Q_c) damlacık boyu (düz çizgi) ve damlacık oluşum frekansı (kesikli çizgi) ile ilişkisi	44
Şekil 20.	Dağınkı faz olarak kullanılan farklı çözücülerde Ca'nın damlacık boyu ile ilişkisi	45
Şekil 21.	Üç farklı akış hızı oranında, dağınkı faz olarak kullanılan farklı çözücüler (yeşil yıldız: DMSO, mavi kare: su, kırmızı daire: DMF) için sürekli faz-dağınkı faz viskozite oranının (μ_c/μ_d) damlacık boyu ile ilişkisi. Sürekli fazın viskozitesi (μ_c) sabit tutulmuştur ve 1000 cSt silikon yağı kullanılmıştır. ..	46
Şekil 22.	Sürekli yağ fazı olarak kullanılan farklı içerikli 1000 cSt silikon yağlarında damlacık boyutunun akış hızı oranı ile ilişkisi.	47
Şekil 23.	İki fazlı mikroakışkan sistemin COMSOL yazılımı ile sayısal simülasyonu	49
Şekil 24.	X-kavşak çıkış genişliği 100 μm olan mikroakışkan sistem için COMSOL simülasyonu. Akış hızı oranı Q_d/Q_c ile damlacık çapı ve damlacıklar arası mesafe ilişkisi	49
Şekil 25.	100, 350, 500 ve 1000 cSt silikon yağı içinde oluşan DMF damlacıklarının akış hızı oranı Q_d/Q_c 'ye bağlı ölçülen (düz çizgi) ve iki-boyutlu COMSOL simülasyonu ile hesaplanan (kesikli çizgi) damlacık çapı ve bunlar arasındaki yüzde sapma	51
Şekil 26.	İki fazlı mikroakışkan sistemde sentezlenen UiO-66 MOF kristallerine ait XRD deseni	52
Şekil 27.	İki fazlı mikroakışkan sistemde sentezlenen UiO-66 MOF kristallerine ait SEM görüntüleri ve boyut dağılımı	53

Şekil 28.	İki fazlı mikroakışkan sistemde sentezlenen UiO-66 MOF kristallerine ait FT-IR spektrumu	54
Şekil 29.	Garstecki [72], Xu [63] ve Wang ve diğerleri [64] tarafından önerilen sırasıyla Eşitlikler 16, 17 ve 18 kullanılarak matematiksel olarak hesaplanan boyutsuz damlacık çaplarının (L/W ve D_D/D_H) deneysel sonuçlarla karşılaştırması ..	65
Şekil 30.	Çeşitli alıkonma sürelerinde ve 100 °C'de Faustini ve diğerleri [10] tarafından kullanılan reçetenin (1:1:80:1HCl:100C) makro ölçekli (B) ve mikroakışkan (MF) sistemlerde sentezinden elde edilen sonuçların XRD deseni, SEM görüntülerinden hesaplanan ortalama parçacık boyutu, kristalinite ve FT-IR spektrumu	65
Şekil 31.	Şekil 29'da sonuçları görülen Faustini ve diğerleri [10] tarafından kullanılan reçete (1:1:80:1HCl:100C) ile 100 °C'de makro ölçekli (B) sistemde A) 4 saat, B) 6 saat, C) 24 saat ve mikroakışkan (MF) sistemde D) 3,5 dakika, E) 30 dakika kalış süresi uygulanarak elde edilen örneklerin SEM görüntüsü ve F) parçacık boyutu dağılımları.....	66
Şekil 32.	HCl modülatörlü (1:1:80:2HCl:20W:100C) reçete kullanılarak farklı kalış süreleri ve 100 °C'de elde edilen makro ölçekli (B) ve mikroakışkan (MF) sentez sonuçlarının XRD deseni, ortalama parçacık boyutu, kristalinite ve FT-IR spektrumu	67
Şekil 33.	AA modülatörlü (1:1:201:14AA:43W:30dk:100C) reçete kullanılarak 100 °C'de elde edilen makro ölçekli (B) ve mikroakışkan (MF) sentez sonuçlarının XRD deseni, ortalama parçacık boyutu, kristalinite ve FT-IR spektrumu...	67
Şekil 34.	HCl modülatörü içeren 1:1:80:2HCl:20W:100C formüllü reçete kullanılarak 100 °C'de makro ölçekli (B) sistemde A) 15 dakika, B) 30 dakika ve mikroakışkan (MF) sistemde C) 15 dakika, D) 30 dakika kalış süresi uygulanarak elde edilen örneklerin SEM görüntüsü ve E) parçacık boyutu dağılımı.....	68
Şekil 35.	A ve B'de 100 °C'de 30 dakikalık alıkonma süresiyle asetik asit modülatörlü (AA) (1:1:200:14AA:43W:30dk:100C) reçete kullanılarak elde edilen makro ölçekli (B) ve mikroakışkan (MF) sentezine karşılık gelen SEM görüntüleri ve C'de parçacık boyutu dağılımı	69

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.	Deneylerde kullanılan maddeler ve kimyasal özellikleri.	20
Çizelge 2.	50 μm (K50) ve 100 μm (K100) kavşak çıkış genişliğine sahip iki-fazlı mikroakışkan cihazlarda farklı viskoziteye sahip silikon yağları içinde DMF damlacıkları oluşturmak için uygun akış hızları	23
Çizelge 3.	Akış deneylerinde kullanılan farklı dağınık fazların kimyasal özellikleri.	25
Çizelge 4.	Sayısal simülasyonda kullanılan akışkanların fizikokimyasal özellikleri.	27
Çizelge 5.	Akış optimizasyonu deneylerinde farklı akış hızı oranlarında ölçülen damlacık çapları için varyasyon katsayısı, CV(%).....	31
Çizelge 6.	Damlacık boyutu tahmini için önerilen modellerin bu çalışma verileri ile hesaplanan katsayıları ve veri ile uyumu	43

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

NP	Nanopartikül
Qd	Dağınık fazın hacimsel akış hızı ($\mu\text{L}/\text{dak}$)
Qc	Sürekli fazın hacimsel akış hızı ($\mu\text{L}/\text{dak}$)
Re	Reynolds sayısı
Ca	Kılcal sayı
We	Weber sayısı
μ	Dinamik viskozite (cP)
ρ	Yoğunluk (g/cm^3)
D_H	Hidrolik çap

Kısaltmalar

cSt	CentiStokes
cP	CentiPoise
DMF	N,n-dimetilformamid
DMSO	Dimetil silfoksit
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
MOF	Metal organik kafes (metal organic framework)
PDMS	Polidimetilsiloksan
SEM	Taramalı elektron mikroskobu (scanning electron microscope)
XRD	X-ışını kırınımı (x-ray diffraction)

1. GİRİŞ

Nanopartiküller (NP) 100 nm'den küçük partikülleri tanımlamak için kullanılmaktadır. Partiküllerin boyutları küçüldükçe yüzey alanlarının hacimlerine oranı artar ve buna bağlı olarak morfolojileri, yüzey potansiyelleri ve fizikokimyasal özelliklerindeki değişim bu partiküllerin farklı uygulama alanlarında tercih edilmesini sağlamaktadır [1, 2]. Makro ölçekte nanopartikül sentezinde tepkime koşullarını makro ölçeğin rastgele doğası nedeniyle kontrol etmek zordur ve nanopartiküllerin boyutları ve özellikleri üretimden üretime farklılık gösterebilir. Tepkime koşullarının yüksek hassasiyetle kontrol edilmesi için alternatif sentez yöntemleri geliştirilmiştir. Alternatif yöntemlerden biri olan mikroakışkan sistemlerde nanopartikül sentezinde kararlı tepkime koşulları yaratılabilir, tepkime parametreleri yüksek hassasiyetle kontrol edilebilir ve bu sayede fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından tekrarlanabilirliği yüksek nanopartiküller sentezlenebilir. İki fazlı mikroakışkan sistemlerde birbiri içinde çözünmeyen iki akışkan, mikro ölçekte arayüzey kuvvetlerinin ve viskoz kuvvetlerin baskın olması sonucu eş boyutlu damlacıklar oluşturur. Kesikli mikro tepkime kabı olarak nanopartikül sentezinde kullanılabilen bu damlacıklar, dar boyut dağılımlı partiküllerin üretilmesini kolaylaştırır ve nanopartiküllerin benzer özellikler göstermesini ve yüksek kalite standartları sergilemesini sağlar. Bu sayede mikroakışkan sistemler, nanopartiküllerin ticarileşmesi konusunda umut vadetmektedir.

Metal organik kafes (metal organic framework, MOF) yapılar son yıllarda benzersiz gözeneklilikleri ile dikkat çeken kristal partiküllerdir. Bir metal tuzunun ve organik ligandın düzenli koordinasyon bağları yapması sonucu bir, iki veya üç boyutlu, yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip gözenekli hibrit MOF yapıları oluşmaktadır. Güçlü koordinasyon bağları sayesinde mekanik ve ısıl kararlılığı yüksek MOF partiküller gözenekli yapısı nedeniyle kataliz [3], ilaç taşınımı ve salınımı [4], gaz depolama [5] enerji [6], membran teknolojileri [7], ayırma işlemleri [8] ve sensörler [9] gibi çeşitli uygulama alanlarında kendine yer edinmiştir. Geleneksel olarak MOF'lar, yüksek sıcaklık ve basınç altında solvothermal tepkimelerle birkaç güne varan uzun alıkonma sürelerinde sentezlenmektedir. Zorlu tepkime koşulları nedeniyle alternatif sentez yöntemleri geliştirilmiştir. Bunlardan biri olan iki-fazlı mikroakışkan sistemlerde MOF

sentezi ilk olarak 2013 yılında Faustini ve diğeri [10] tarafından bildirilmiştir. Son yıllarda bildirilen çalışmalarda mikroakışkan sistemin damlacıkları olarak MOF öncü çözeltisi, damlacıkları taşıyan sürekli faz olarak da silikon yağı tercih edilmiştir. Mikroakışkan sistemlerde MOF sentezinde mikro tepkime kabı olan damlacıklar, bir çözücü içinde çözünmüş MOF metal iyonlarını ve ligandlarını içeren öncü çözeltiye oluşmaktadır. N,n-dimetilformamid (DMF) birçok MOF öncü çözeltisinde kullanılan polaritesi ve toksisitesi yüksek, 153 °C ile nispeten yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücüdür. Mikroakışkan sistemlerde MOF sentezinde sürekli faz olarak en sık tercih edilen malzemeler farklı viskozitelerde silikon yağlarıdır [10, 11]. DMF ve silikon yağı arasındaki fiziksel ve kimyasal etkileşimleri anlamak mikro reaktörlerin boyutlarını ve karışma verimini kontrol etmek ve çeşitli MOF türlerinin sentezi için özelleştirilmiş mikroakışkan sistem tasarımları yapmada rehber olabilir. Bu sayede MOF morfolojilerinin sentezi çok daha hassas bir şekilde kontrol edilebilir.

Bu tez çalışması kapsamında, iki-fazlı mikroakışkan sistemlerde MOF sentezinde sıklıkla kullanılan ve mikro tepkime kabı hacmini oluşturan MOF öncülünün çözücüsü DMF ve mikro tepkime kaplarının karışmasından ve üzerine uygulanan basınçtan sorumlu silikon yağı arasındaki ilişki incelenmiştir. Farklı viskoziteye sahip silikon yağları ve DMF çözücüsü arasındaki arayüzey kuvvetleri ve viskoz kuvvetler araştırılmış ve damlacık oluşumuna etkileri tartışılmıştır. Mikroakışkan sistemde sürekli faz olarak farklı viskoziteye sahip silikon yağları ve dağılık faz DMF'in akış optimizasyonu yapılmıştır. 100, 350, 500 ve 1000 cSt silikon yağlarının mikro damlacık boyutları ile ilişkisi araştırılmıştır. Sıkıştırılabilir ve Newtonian-olmayan silikon yağının farklı viskozitelerdeki davranışının kanalların kılcallığı ile değişimi iki farklı kavşak çıkış genişliğine sahip akış odaklı mikroakışkan cihaz kullanılarak incelenmiştir. Optimizasyon deneylerinin sonuçları COMSOL Multiphysics ® yazılımı ile iki boyutlu mikroakışkan sistem simülasyonundan elde edilen teorik sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Deneyel ve teorik optimizasyon sonucu seçilen en uygun viskoziteye sahip silikon yağı ile zirkonyum bazlı UiO-66 MOF nanokristalleri mikroakışkan sistemde sentezlenmiştir.

Bu tez kapsamında:

1. Giriş bölümünde araştırma sorusuna, motivasyon ve amaçlara,
2. Genel Bilgiler bölümünde nanopartiküller ve metal organik kafes (MOF) yapılarına genel bir bakış ve iki-fazlı mikroakışkan sistemlerde MOF sentezine ve akış optimizasyonuna yönelik literatür taramasına,
3. Deneysel Çalışmalar bölümünde akış optimizasyonunun, COMSOL iki boyutlu akış simülasyonunun ve UiO-66 sentezinin deney prosedürünün detaylı anlatımına,
4. Sonuçlar ve Tartışma bölümünde iki farklı kavşak genişliğine sahip mikroakışkan sistemde akış optimizasyonunun ve COMSOL iki boyutlu akış simülasyonun sonuçlarına, deneysel ve teorik verilerin karşılaştırmasına ve kristal yapıdaki UiO-66 MOF nanopartiküllerinin karakterizasyon analizlerine,
5. Yorum bölümünde tez çalışması kapsamında elde edilen bulgulara ve literatüre katkılarına yer verilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Mikroakışkan Sistemlerde Nanopartikül Sentezi

Nano malzemelerin özellikleri, boyutları atomik ölçeğe yaklaştıkça, yaklaşık 0,1 nm ve 1 nm arasında değişmektedir [12, 13]. NP'ler, boyutları küçüldükçe ve yüzey alan/hacim oranı arttıkça benzersiz özellikler göstermektedir [14]. NP'lerin fizikokimyasal özellikleri doğrudan morfolojileri, boyutları ve yüzey potansiyelleri ile ilişkilidir [1, 2, 15].

NP'lerin fizikokimyasal özellikleri sentez yöntemleriyle kontrol edilebilmektedir. Geleneksel yöntemlerle NP sentezinde çökeltme, sol-jel ve piroliz gibi 'aşağıdan yukarıya' yaklaşımlar ve nanolitografi ve mekanik öğütme gibi 'yukarıdan aşağıya' yaklaşımlar benimsenmiştir [16]. Sentez süreci sırasıyla fiziksel aktivasyon veya karıştırma yoluyla tepkimenin başlatılması, çekirdeklenme, parçacık büyümesi ve parçacık oluşumu adı verilen aşamalara ayrılabilir [17]. Makro ölçekte büyük sistemlerin homojen şekilde karıştırılması ve parçacıkların aglomerasyonunun engellenmesi güçtür. Isıl ve kütle dalgalanmalar yerel derişim gradyanları oluşturarak tepkime hızlarını, verimlerini ve ürünleri etkiler. Sonuç olarak elde edilen NP'lerin kimyasal bileşimi, yapısı ve dolayısı ile fiziksel ve kimyasal özellikleri farklılık gösterebilir [18]. Mikroakışkan sistemler, mikro boyutlu kanallardaki sıvıların akış manipölasyonuna imkan sağlayarak istenilen boyut ve şekilde NP'lerin sentezine olanak tanımaktadır [19]. Mikroakışkan sistemler kimyasal sentez [20], moleküler biyoloji [21] ve doku mühendisliği [22] gibi birçok uygulama alanında tercih edilmektedir. Makro ölçekte yapılan geleneksel kesikli sentez yöntemleriyle karşılaştırıldığında, NP'lerin mikroakışkan sistemde sentezi, kararlı tepkime koşulları, deneysel parametreler üzerinde yüksek seviyede kontrol, sentez sırasında karıştırma, pikolitre hacimli sıvılarda hızlı kütle ve ısı aktarımı nedeniyle kısa sentez süreleri sağlayarak tekrarlanabilirliği yüksek sonuçlar verebilir. Sonsuz çeşitte geometrilerde mikroakışkan cihazlar üretebilir ve bu sayede özel amaçlara uyum sağlanabilir.

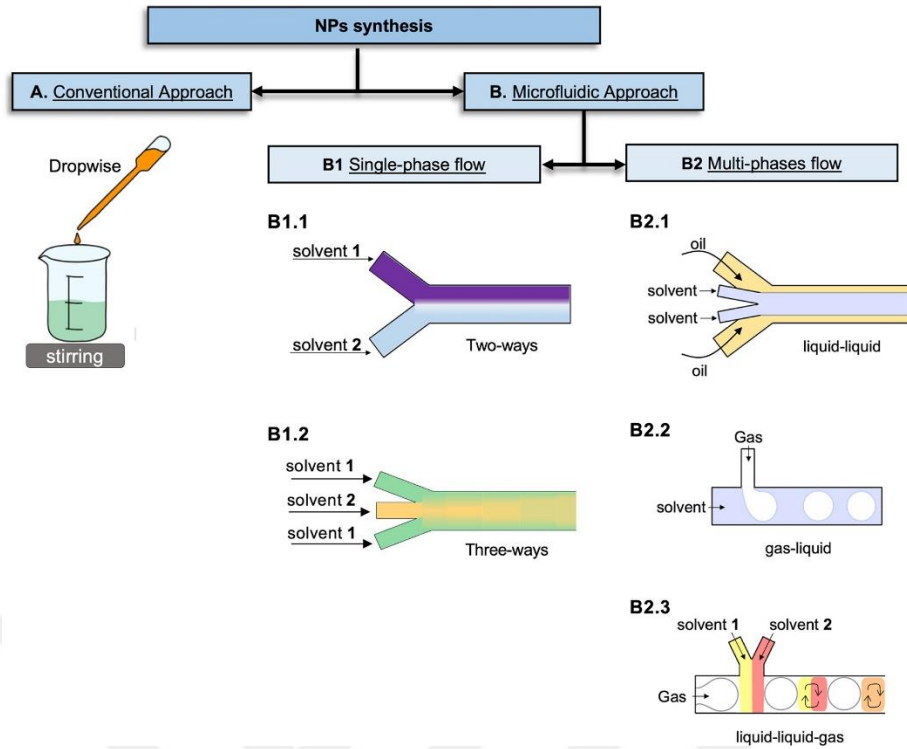
Mikroakışkan cihazlar, kanal genişlikleri 1000 μm 'den az olan sistemlerdir ve akışkanları mikro ölçekte manipüle etmek için tasarlanmıştır. Mikron boyutunda kanal genişlikleri sayesinde NP sentezi tek veya çok fazlı laminar akış ile gerçekleştirilebilir.

2.1.1. Tek Fazlı Akış

Tek fazlı akış sistemlerinde NP sentezi, tek fazlı veya birbirine karışabilen akışkanlar ile laminar akış üretilmesiyle gerçekleştirilmektedir. Karışma, kanallar boyunca laminar akışta difüzyon yoluyla gerçekleşir. Tek fazlı akış, NP'lerin çekirdeklenmesi ve büyümesi, difüzyon ve konveksiyonun neden olduğu itici güçle meydana gelir. Tek fazlı akış, çok adımlı sentezde reaktiflerin sırayla eklenebilmesi ve aynı sistem üzerinde birden fazla tepkimenin paralel olarak gerçekleştirilebilmesi gibi avantajlar sunar. Tek fazlı akış sistemlerinde kuantum noktalarının [9] ve metal kolloidlerin [23] sentezi gerçekleştirilmiştir.

2.1.2. Çift Fazlı Akış

Mikroakışkan sistemde çok-fazlı akış, iki veya daha fazla birbiri içinde çözünemeyen akışkan ile mikro tepkime kabı olarak görev yapan fiçi şeklinde “slug” veya damlacıklar oluşturularak NP sentezini mümkün kılmaktadır. Karışmaz sıvılar olarak çoğunlukla polar olan bir yağ ve apolar olan çözücü sıvılar kullanılmaktadır [24]. Yağ fazı öncü çözelti olan damlacıkları kanal boyunca taşıyan fazdır ve damlacıklar ile tepkimeye girmez. Kanal boyunca mikro tepkime kaplarını döndürerek taşıdığı için karışmadan sorumludur [25]. Picolitre hacimli eş boyutlu (monodisperse) mikro tepkime kapları kanal tıkanmasının önler ve dar boyut dağılımlı yüksek kalite standartlarında NP üretimini kolaylaştırır [26]. Tek fazlı akış ile karşılaştırıldığında (Şekil 1) iki-fazlı parçalı akış (segmented flow) ile oluşan mikro damlacıklarda tepkime reaktiflerinin sürekli modifikasyonu daha zordur.



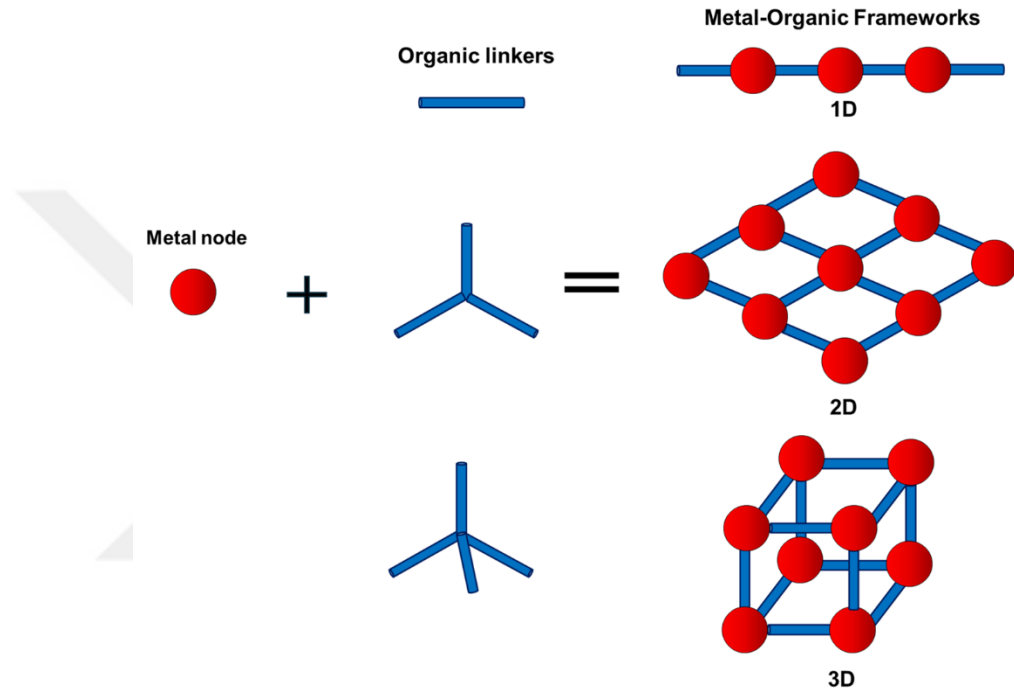
Şekil 1. NP üretimi için: A. Geleneksel ve B. Mikroakışkan yaklaşımların şematik gösterimi. Kullanılan akış türüne, yani iki (B1.1) veya üç yollu kanallardaki (B1.2) tek fazlı (B1) ve çok fazlı akış sistemlerine (B2) dayalı NP üretimi (sıvı-sıvı (B2.1), gaz-sıvı (B2.2) ve sıvı-sıvı-gaz (B2.3)) [12].

2.2. Metal Organik Kafes (MOF)

MOF yapılar, düğüm adı verilen metal iyonları veya kümelerinin organik ligandlar ile birbirine bağlanması sonucu oluşan düzenli hibrit kristal malzemelerdir. Bir, iki veya üç boyutlu düzenli tekrarlayan koordinasyon birimlerinden oluşmaktadırlar (Şekil 2). Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) tarafından koordinasyon polimerlerinin bir alt sınıfı olarak kabul edilmişlerdir [27]. MOF'lar, birincil (primary building unit, PBU) ve ikincil yapı birimlerinden (secondary building unit, SBU) oluşmaktadır.

MOF yapıların birincil yapı birimleri (PBU), periyodik tablodaki geçiş elementleri veya bazı alkali metal iyonları tarafından oluşturulan metal düğümler ile fosfat, karboksilat, amin ve sülfonat gibi fonksiyonel gruplar içeren organik ligandlar arasında koordinasyon bağları kurulması ile oluşmaktadır. İkincil yapı birimleri SBU'lar, organik bağlayıcıların

metal-oksijen-karbon kümesine bağlanmasıyla oluşturulur ve çoğunlukla MOF topolojisinden sorumludur. Farklı türdeki metal kümeler ve organik bağlayıcıların sınırsız kombinasyonu sayesinde 100000'e varan türde MOF keşfedilmiştir [28, 29]. MOF'ların yapısal özellikleri, kristal hacminin %90'ına varan gözenek hacmi, birkaç bin m².g⁻¹ varan yüzey alanı ve güçlü bağların neden olduğu 250-500 °C'ye kadar ısı kararlılık sağlayabilmektedir [30].

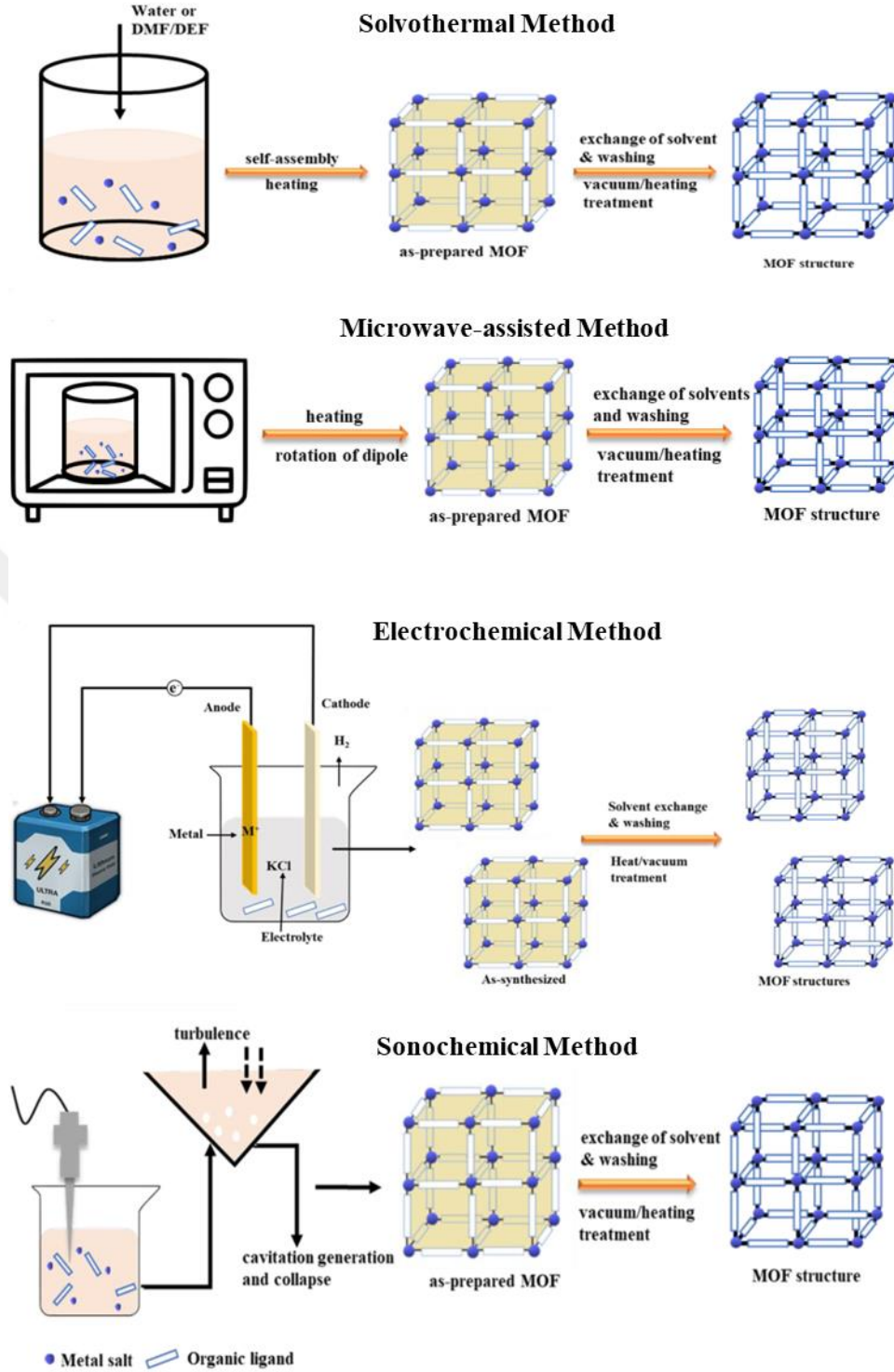


Şekil 2. Bir, iki ve üç boyutlu MOF yapılarının gösterimi

İlk kez 1999 yılında gözenekli bir MOF çeşidi olan MOF-5, Omar Yaghi ve diğerleri [31] tarafından sentezlendi. MOF kristal partikülleri yüksek yüzey alanı/hacim oranına, tasarım esnekliğine, ultra yüksek ve ayarlanabilir gözenekliliğe sahiptir.

MOF kristallerinin sentezi tepkime sıcaklığı, alıkonma süresi, çözücü, reaktantların doğası, modülatör kullanımı, çekirdeklenme ve kristalizasyon kinetiği gibi birçok parametrenin rol aldığı bir süreçtir. MOF sentezi geleneksel olarak ligandı ve metal tuzunu çözebilen bir çözücü içinde gerçekleştirilir. Uygun çözücünün seçimi çözücünün reaktivitesi, çözünürlüğü ve redoks potansiyeli gibi özelliklerine bağlıdır [30]. Çözücü,

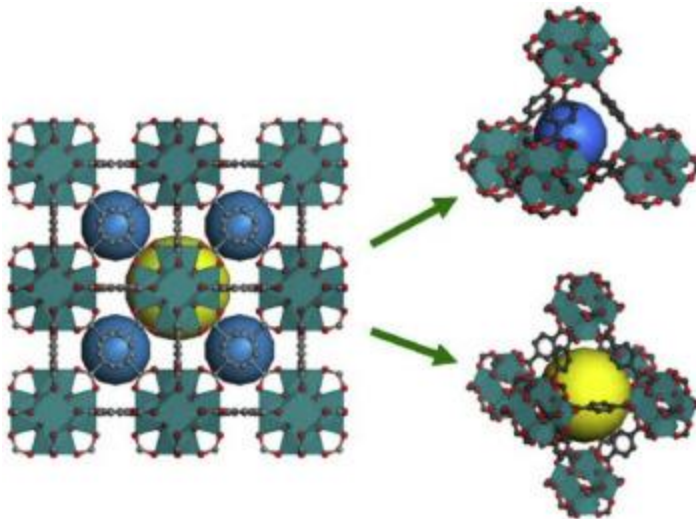
tepkimenin termodinamik koşullarını ve aktivasyon enerjisini belirlemeye yarar. Yüksek kaynama noktasına ve polariteye sahip olan dimetilformamid (DMF, ~153 °C), dietilformamid (DEF, ~142 °C), dimetilsülfoksit (DMSO, ~189 °C) ve dimetilasetamid (DMA, ~165 °C) en yaygın kullanılan MOF çözücüleridir [28]. MOF'lar geleneksel yöntemlerle yüksek sıcaklık ve basınç koşulları altında solvo(hidro)termal olarak sentezlenmektedir. Solvotermal sentez kapalı cam şişelerde veya çözücünün kaynama noktasının üzerinde otojen basınç altında gerçekleştirilmektedir [30]. 100-260 °C gibi yüksek sıcaklıklarda yürütülen sentezler genellikle otoklav kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Çekirdeklenme ve kristal büyümesi uzun saatler hatta günler gerektirebilmektedir. Sentez sıcaklığı, bağ oluşumunu kolaylaştırmak ve kristalleşme için gerekli aktivasyon enerjisini sağlamak amacıyla artırılabilir. Sıcaklık, kristallerin morfolojisini etkilediği için en önemli sentez parametrelerinden biridir. Solvotermal tepkimelerin reaktantları, öngörülemeyen farklı kimyasal dönüşümlere uğrayarak partiküllerde yapısal bozulmalara neden olabilir. Son yıllarda mikrodalga [32], sonokimyasal [33], elektrokimyasal [34] gibi alternatif sentez yöntemleri denenmekte olup MOF'ların morfolojilerinde, kristalleşme hızlarında, parçacık boyutu ve boyut dağılımlarında farklılıklar gözlemlenmiştir. Örneğin, geniş boyut dağılımına sahip gözenekli parçacıklarda konuk moleküllerin difüzyonu, parçacıkların adsorpsiyon ve ayırma kapasitelerini ve katalitik aktivitelerini etkileyebilir. Alternatif sentez yöntemleri Şekil 3'te gösterilmiştir. Mikrodalga destekli yöntemde bağ oluşumu için gereken enerji mikrodalga (MW) radyasyonu ile sağlanmaktadır. Hızlı kristalleşme, dar parçacık boyut dağılımı ve morfolojik kontrol bu yöntemin avantajlarından bazılarıdır [32, 35]. MW destekli yöntemle MOF sentezinin 100 °C'de ve yaklaşık bir saatte sentezlendiği rapor edilmiştir [28]. Sonokimyasal yöntem, MOF sentezi için ultrasonik radyasyon (20 kHz-10 MHz) kullanıldığından çevre dostudur. Homojen ve hızlandırılmış çekirdeklenme, hızlı kristalleşme ve geleneksel solvotermal senteze göre önemli ölçüde daha küçük parçacık boyutları sağlayabilir [36]. Endüstriyel ölçekte MOF sentezi için elektrokimyasal yöntem sıkça tercih edilmektedir. Bu yöntemde metal iyonu, anodik çözünme yoluyla, organik ligandlardan ve elektrolitlerden oluşan tepkime çözeltisine dahil edilmektedir [33]. Solvotermal yöntemle karşılaştırıldığında elektrokimyasal yöntem, daha düşük sentez sıcaklıklarında ve daha ılımlı koşullar altında gerçekleşen son derece hızlı bir yöntemdir [34].



Şekil 3. MOF sentez yöntemleri [33].

2.2.1. Zirkonyum Bazlı UiO-66 MOF Yapıları

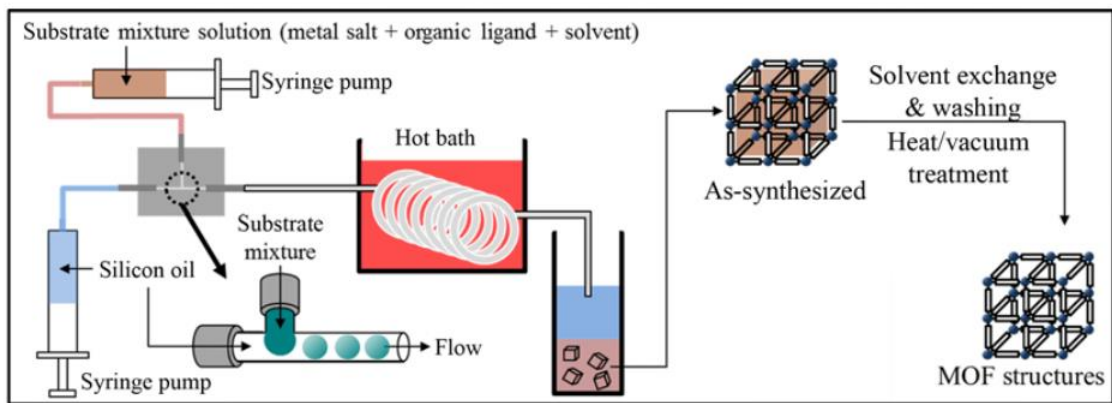
Zirkonyum (Zr) bazlı MOF'lar, zirkonyumun metal düğümlerin merkezi atomu olduğu ve düğümlerle koordinasyon bağları oluşturmak üzere dikarboksilat bağlayıcıların kullanıldığı bir MOF ailesidir. Grup IV geçiş elementinden biri olan Zr, oksijenle (O) güçlü bir şekilde etkileşime girer ve böylece oksijen içeren dikarboksilatlarla kombinasyon halinde kararlı yapılar oluşturur. Zr bazlı MOF'lar ilk olarak 2008'de Lillerud ve diğerleri [37] tarafından rapor edildi. Zr^{+4} iyoları ve dikarboksilik asitlerden oluşan ve adını Oslo Üniversitesi'nden alan UiO ailesinin (UiO-66, UiO-67 ve UiO-68) en seçkin üyesi UiO-66'dır [38]. UiO-66'nın SBU'ları $Zr_6O_4(OH)_4$ kümelerinden ve bağlayıcı görevi gören tereftalik asitten (1,4-benzodikarboksilik asit, H_2BDC) oluşmaktadır. UiO-66'nın birim hücrelerinin kimyasal yapısı 12 oktahedrondan (sekiz oksijen atomunun altı Zr atomuyla dörder tane μ_3-O ve μ_3-OH bağı ile bağ yaptığı) oluşur ve 12 koordinasyon bağına sahip sıkı dizilişli (closed-packed) bir yapıya sahiptir. UiO-66 kristalleri, en kararlı formunda 20,7 Å kafes parametresine sahip yüzey merkezli kübik (face-centered cubik, fcu) bir yapıdır. UiO-66'nın fcu topolojisi Şekil 4'te gösterilen 7,5 Å'luk bir tetrahedron ve 6 Å'luk bir oktahedron geometriye sahip iki boşluk içermektedir. UiO-66'nın yüzey alanı $1500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 'e kadar ulaşabilir [38]. UiO-66'nın kimyasal kararlılığı, ayarlanabilir yüksek spesifik yüzey alanı, güçlü Zr-O bağları ve yüksek Zr(IV) koordinasyon bağları ile sağlanmaktadır.



Şekil 4. UiO-66 MOF yapısı. Sarı ve mavi küreler, sırasıyla, oktahedral ve tetrahedral boşlukları temsil etmektedir [39].

2.3. Mikroakışkan Sistemde Metal Organik Kafes Yapılarının Sentezi

Geleneksel solvo/hidrotermal sentez yöntemlerinin birkaç güne varan alıkonma süreleri ve kristal boyutu kontrolünde zorluklar gibi dezavantajları vardır. Son yıllarda MOF sentezi için alternatif yöntemlerden biri olarak sunulan mikroakışkan sistemler, avantajlarıyla geleneksel yöntemlerin önüne geçmiştir. Mikroakışkan sistemlerin doğasındaki sürekli akış, endüstriyel gereksinimlere daha uygundur ve geleneksel yöntemlere kıyasla alıkonma sürelerinden tasarruf sağlayabilmektedir [10, 11, 40]. Mikroakışkan sistemlerde MOF sentezi çoğunlukla damlacık bazlı akış kullanılarak gerçekleştirilmiştir [10, 11]. Damlacıkların her biri eş boyutlu kesikli mikro tepkime kabı görevi görmektedir ve MOF sentezinin gerçekleştiği ortamı oluşturmaktadır. İki fazlı mikroakışkan sistemler olarak da bilinen bu sistemler damlacıkları oluşturan dağınık (dispersed) faz ve sürekli (continuous) fazdan oluşmaktadır. MOF sentezi için genellikle dağınık faz olarak MOF'un ligandını ve metal tuzu içeren bir öncü çözelti ve sürekli faz olarak silikon yağı kullanılmaktadır [10]. Şekil 5'te görüldüğü gibi birbiri içinde karışmayan iki faz, mikro kanalların kesiştiği bir kavşakta karşılaşarak kesme etkileşimi sayesinde MOF öncülünden oluşan damlacıkları oluşturur. Sürekli faz ve damlacıkları taşıyan mikro kanallar solvotermal sentez için sıcaklık kontrollü bir yağ banyosuna daldırılır. Damlacıklar içinde gerçekleşen çekirdeklenme ve kristalizasyon tepkimesinin ardından sentezlenen ürünler soğutulmuş bir kapta toplanır ve santrifüjleme, yıkama ve kurutma yoluyla geri kazanılır.



Şekil 5. MOF yapılarının sentezi için iki-fazlı mikroakışkan sistem düzeneği [3].

Geleneksel ve diğer alternatif yöntemlerle karşılaştırıldığında iki-fazlı mikroakışkan cihazlar, sistem boyutlarına bağlı olarak yaklaşık piko ile nanolitre arasında küçük bir hacimde düzenli ve homojen bir tepkime ortamı oluşturarak MOF sentezinde ilgi çekmiştir. Mikro sistemlerde yüzey gerilimi önem kazanırken yer çekimi kuvveti ihmal edilebilir düzeyde etkilidir ve yüzey alanı/hacim oranının yüksek olması kütle ve ısı aktarımının daha etkin kontrolünü sağlamaktadır [40]. Damlacıklar, etkili karıştırma ve hızlı ısı iletimi ile eşsiz bir tepkime ortamı sunar. MOF kristallerinin eş boyutlu damlacıklar içinde sentezlenmesi, nihai ürünün dar boyut dağılımına sahip olmasını dolayısıyla yüksek kalite standartlarında MOF kristalleri oluşmasını ve ticarileştirilmesini sağlar. Mikroakışkan sistemler, kristal oluşum kinetiğini hızlandırarak, yani sentez süresini önemli ölçüde azaltarak istenilen özelliklere sahip MOF kristal üretiminde hızlı, esnek ve çok yönlü bir alternatif sağlar [40-42]. Nanopartiküllerin geleneksel yöntemler kullanılarak üretiminde karşılaşılan topaklanma, düşük verim ve yüksek kimyasal atık gibi sorunlar mikroakışkan sistemler ile hafifletilebilir [40].

İki fazlı mikroakışkan bir sistemde ilk MOF sentezi Faustini ve diğerleri [10] tarafından 2013 yılında gerçekleştirilmiştir. $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ sentezi için ilk olarak perfluoroalkoksi kopolimer (perfluoroalkoxy copolymer, PFA) boruda 200 μm çapında damlacıklar oluşturulmuş ve 90 °C'de solvothermal sentez gerçekleştirilmiştir. $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 'nin mikroakışkan sistemde kristal sentezi için 90 °C'de 1 dakikalık bir alıkonma süresinin yeterli olduğu, geleneksel yöntemlerle ise aynı sıcaklıkta 24 saat gerektiği rapor edilmiştir. Mikroakışkan sistemde elde edilen kristallerin spesifik Brunner, Emmett ve Teller (BET) yüzey alanı, geleneksel yöntemle göre daha kaliteli kristallerin elde edildiğini göstermiştir. HKUST-1, MOF-5, IRMOF-3 ve UiO-66 MOF sentezleri de aynı mikroakışkan sistemde başarıyla gerçekleştirilmiştir. HKUST-1 için en yüksek BET spesifik yüzey alanı, 3 dakikalık alıkonma süresiyle 90 °C'deki sentez ile elde edilmiştir. UiO-66 için 140 °C'de yalnızca 15 dakika, MOF-5 için 120 °C'de 3 dakika ve IRMOF-3 için 140 °C'de 3 dakika yeterli olmuştur. Faustini ve diğerleri [10], alıkonma süresinin arttırılmasının veya daha derişik bir öncül çözeltinin kullanılmasının, BET spesifik yüzey alanını azalttığını bildirmiştir [10]. Deneylerde mikroakışkan sistemde dağınık faz akış hızı (Qd) 1-12 $\mu\text{L}.\text{min}^{-1}$ arasında değişirken, sürekli yağ fazı akış hızının (Qc) 5-60 $\mu\text{L}.\text{min}^{-1}$ arasında değişmiştir ve $Q_d/Q_c=1/5$ sabit tutulmuştur. Farklı MOF'ların metal

tuzlarını ve ligandlarını çözmek için DMF, n,n-dimetilformamid, sürekli faz olarak ise kinematik viskozitesi $150 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ olan silikon yağı kullanılmıştır. Paseta ve diğerleri [11], iki-fazlı bir mikroakışkan sistemde mikro tepkime kapları olarak damlacıkları değil, damlacık gibi küresel olmayan “slug”ları kullanarak dikarboksilat bazlı MIL-88B tipi MOF'ların sentezinde başarılı olmuşlardır. Fe-MIL-88B-NH₂, Fe-MIL-88B ve Fe-MIL-88B-Br için öncü çözücüsü olarak DMF, sürekli faz olarak ise 350 cSt viskoziteye sahip silikon yağı kullanılmıştır. Sentez, Fe-MIL-88B-NH₂ için 95 °C'de 20 saniyede, Fe-MIL-88B ve Fe-MIL-88B-Br için aynı sıcaklıkta sırasıyla 4 ve 6 dakikada gerçekleştirilmiştir. Tutma süresindeki 20 saniyeden 600 saniyeye değişiklik, 210 nm ila 920 nm arasında değişen kristal boyutlarıyla sonuçlanmıştır. Kolmykov ve diğerleri [43] iki-fazlı bir mikroakışkan sistem kullanarak oda sıcaklığında 10 dakikada 1 µm ZIF-8 MOF'ları sentezlemiştir. 1000 cP'ye eşdeğer 1 Pa.s dinamik viskoziteye sahip, yüksek viskoziteli silikon yağında su bazlı bir öncü çözelti kullanılmıştır. Benzer şekilde oda sıcaklığında Polyzoidis ve diğerleri [44] MeOH, MeOH/NH₃ ve H₂O/NH₃ gibi farklı çözücülerle sentez koşullarını değiştirerek farklı boyut ve morfolojilere sahip ZIF-8 MOF'lar elde etmiştir. Medvedev ve diğerleri [45] metal tuzu çözeltisini ve ligand çözeltisini iki-fazlı bir akış olarak kullanmıştır ve parçacıkların boyutunu ve morfolojisini kontrol etmek için modülatör olarak asetik asit kullanarak MIL-88a'yı sentezlediklerini bildirmiştir. Asetik asitin molar derişiminin 0 M'den 0,1, 0,2, 0,5 ve 2,33 M'ye artırılması, parçacık boyutunun 1,4-1,6 µm aralığına düşmesini sağlamıştır ve eş boyut dağılımlı gözenekli bir yapı elde edilmiştir.

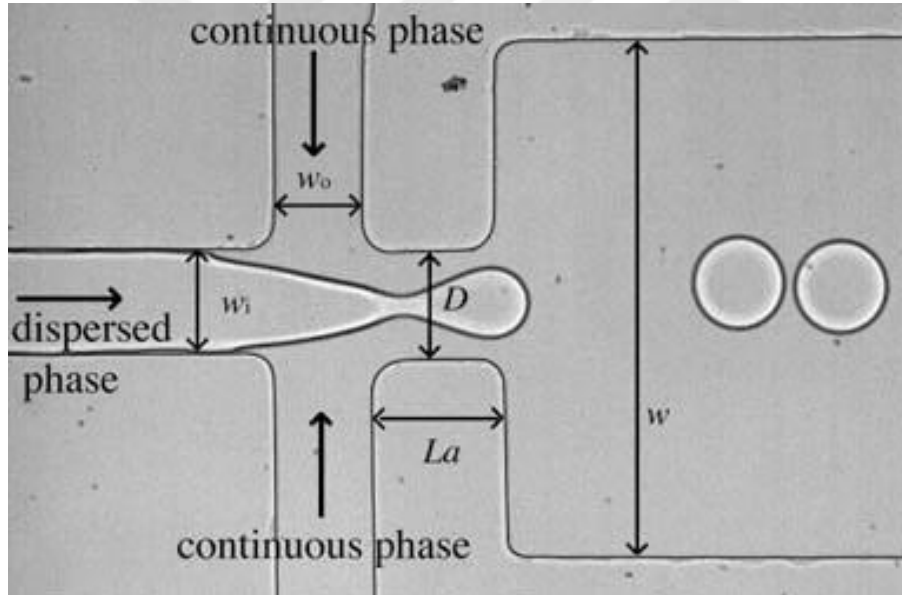
2.4. Mikroakışkan Sistemde İki Fazlı Akış Fiziği

Mikroakışkan sistemler, küçük numune hacimlerine, hızlı analize, düşük maliyete ve yüksek hassasiyete sahip deneylere olanak sağlamaktadır. İki fazlı mikroakışkan sistemlerde birbiriyle karışmayan veya kısmen karışabilen iki akışkan temas ettirilmektedir. Sıvı-sıvı veya gaz-sıvı akış kombinasyonlarında sürekli bir fazda dağınık bir akış rejimi elde edilmektedir. Bu sistemler, dağınık fazın oluşturduğu damlacıkların boyutunu ve akış davranışını hassas bir şekilde kontrol edip manipüle ederek farklı uygulamalar için mükemmel tepkime ortamları sağlamaktadır. Damlacıkların mikro tepkime kabı olarak kullanıldığı bu sistemlerde, damlacık oluşum sürecinin daha iyi anlaşılması ve kontrol edilmesi, meydana gelen tepkimenin ve nihai ürün özelliklerinin manipüle edilmesine yardımcı olabilir.

İki-fazlı akış, mikroakışkan sistemlerde tek fazlı akışla karşılaştırıldığında artan arayüz alanı, kısaltılmış aktarım mesafesi ve etkili karıştırma gibi avantajlar sunmaktadır ve hızlı ısı ve kütle aktarımına olanak tanımaktadır. İki-fazlı akış özellikleri üç parametreyle kontrol edilebilir:

- Kanal geometrisi
- Akışkanların özellikleri
- Akış koşulları

Akış odaklı mikroakışkan sistemlerde bu parametrelerin birbiri ile ilişkisi boyutsuz sayılarla ifade edilebilir. Şekil 6'da akış odaklı mikroakışkan sistemlerin kavşak bölgesinde damlacık oluşumu gösterilmiştir.



Şekil 6. Akış odaklı mikroakışkan cihazda kavşak bölgesi [46]

2.4.1. Mikroakışkan Sistemde Boyutsuz Sayılar

Mikroakışkan sistemlerde kaldırma kuvveti, yerçekimi ve eylemsizlik kuvvetleri daha az önemliyken viskoz ve arayüzey kuvvetleri daha önemli hale gelmektedir. İki-fazlı akış atalet, viskoz ve arayüzey kuvvetlerinin dengesiyle oluşur. Boyutsuz sayıların en

önemlilerinden biri olan Reynolds sayısı (Re), atalet kuvvetlerinin viskoz kuvvetlere göre önemini açıklamaktadır ve aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır:

$$Re = \frac{\text{Atalet Kuvvetleri}}{\text{Viskoz Kuvvetler}} = \frac{D\rho v}{\mu} \quad (1)$$

Eşitlik 1’de, D (m) kanalların hidrolik yarı çapı, ρ (kg/m³) sürekli fazın yoğunluğu, v (m/s) sürekli fazın çizgisel akış hızı, μ (Pa.s) dinamik viskozitedir. Mikroakışkan sistemlerde kanal genişliklerinin 1000 μ m-100 nm arasında değişmesi nedeniyle Reynolds sayısı değeri 1’den küçük, su için 10⁻¹ ile 10⁻⁴ arasındadır ve laminar akış rejimi hakimdir.

Viskoz kuvvetlerin arayüzey gerilim kuvvetlerine olan göreceli etkisini temsil eden kılcal sayı (Capillary Number, Ca), iki-fazlı mikroakışkan sistemlerdeki en önemli boyutsuz sayılardan biridir ve aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır:

$$Ca = \frac{\text{Viskoz Kuvvetler}}{\text{Arayüzey Kuvvetleri}} = \frac{\mu v}{\sigma} \quad (2)$$

Eşitlik 2’de, μ (Pa.s) sürekli fazın viskozitesi, v (m/s) sürekli fazın çizgisel akış hızı ve σ (mN/m) iki sıvı arasındaki arayüzey gerilimidir. Viskoz kuvvetler iki faz arasındaki arayüzeyi teğetsel yönde uzatmaya çalışırken, arayüz kuvveti arayüzeye dik bir şekilde kuvvet uygular ve arayüzey alanını küçültmeye çalışır. Birbirine ters yönde arayüzeye etki eden bu kuvvetlerin dengesi sonucu damlacık oluşur. Kılcal sayı damlacık oluşumundan birebir sorumlu olan sayıdır. Teorik olarak kararlı uzatılmış bir arayüzey oluşturulması için viskoz kuvvetlerin arayüzey kuvvetlerine baskın olması gerekir ve $Ca \geq 1$ olduğu durumlarda jet akış oluşması beklenir. Birbiri içinde çözünmeyen sıvılar yüksek spesifik arayüzey alanına sahip olduğu için akış hızı ve kanal geometrisinden bağımsız olarak da damlacık oluşabilir. Ca, kanal boyutlarının değil akışkan özelliklerinin bir fonksiyonudur. Mikroakışkan bir sistemde damlacık oluşturulabilen Ca aralığı farklı geometride sistemler tasarlamak için kullanılabilir.

Mikroakışkan sistemlerde Weber sayısı (We), yüzey gerilim kuvvetlerine göre atalet kuvvetlerinin önemini karakterize etmek için kullanılan boyutsuz bir diğer parametredir.

Atalet kuvvetlerinin yüzey gerilim kuvvetlerine oranını ifade eder ve aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır:

$$We = \frac{\text{Atalet Kuvvetleri}}{\text{Arayüzey Kuvvetleri}} = \frac{D\rho v^2}{\sigma} = Re.Ca \quad (3)$$

Küçük karakteristik uzunluğa (D) sahip ve akış hızlarının (v) genellikle düşük olduğu mikroakışkan sistemlerde, yüzey gerilim kuvvetleri eylemsizlik kuvvetlerine üstün gelir. Akış hızı arttıkça veya karakteristik uzunluk ölçeği arttıkça eylemsizlik kuvvetleri daha önemli hale gelir. We , atalet ve yüzey gerilimi kuvvetleri arasındaki bu dengenin ölçülmesine yardımcı olur.

2.4.2. Arayüzey Gerilimi

Mikrometre mertebesine indirildiğinde yüksek yüzey alanı/hacim oranından dolayı arayüzey kuvvetleri baskın ve önemli hale gelir. Mikroakışkan iki-fazlı akışlardaki arayüzler, akışkan ve kanal duvarları arasında ve iki akışkan arasındadır. Akışkan-duvar arayüzünün ıslatma özellikleri, düzenli veya düzensiz akış desenlerinin meydana gelip gelmediğinin belirler [47]. Tipik olarak, hidrofobik cihazlarda yağ içinde su (water in oil, W/O) damlacıkları üretilir ve hidrofilik damlacık jeneratörlerinde su içinde yağ (O/W) emülsiyonları üretilir [48]. Katı bir yüzeyin hidrofobikliği, temas açıları ile niceliksel olarak ifade edilebilir. Xu ve diğerleri [49], temas açısı 90°'den az olduğunda yalnızca düzensiz akış desenlerinin gözlemlenebileceğini bulmuşlardır; 90° 'nin üzerindeki temas açıları için damlacıkların düzenli akışı elde edilebilir. Kawakatsu ve diğerleri [50], silikon yüzeyindeki su temas açısı 120°'den büyük olduğunda silikon mikro kanallarda yağ içinde düzenli su emülsiyonlarının üretilebileceğini bulmuşlardır. Temas açısı, farklı derişimlerde yüzey aktif maddeler eklenerek ayarlanabilir [49]. Örneğin, su fazına sodyum dodesil sülfat (SDS) gibi yüzey aktif maddeler eklendiğinde ve derişimi kritik misel derişiminden daha yüksek olduğunda, karakteristik olarak hidrofobik olan PMMA yüzeyi tamamen hidrofilik hale dönüştürülmüştür [49]. Yüzey aktif maddeler arayüzey gerilimini azaltır. Sürekli faz içinde kullanılan yüzey aktif madde miktarı arttıkça damlacık boyutları küçülür [24, 51, 52].

2.4.3. Viskozite

Hem düşük viskoziteli (2,0 mPa.s) hem de yüksek viskoziteli (18 mPa.s) dağınık ve sürekli fazlar için, t-kavşaklı mikro kanallarda damlacık oluşturulabilir [53]. Sürekli ve dağınık fazların viskozitelerinin damlacık boyutu üzerindeki etkisi kanal geometrilerine ve kanal özelliklerine bağlıdır ve bazen aynı mikro kanalda bile davranış karmaşık olabilir. Örneğin, Kobayashi ve diğerleri [54], düz mikro kanallarda damlacık boyutunun, sürekli fazın değil dağınık fazın viskozitesinden (η_d) büyük ölçüde etkilendiğini bulmuştur. Dağınık fazın viskozitesi (η_d) bir eşik viskozite değerinden (100 mPa.s) düşük olduğunda, damlacık boyutu artan viskozite ile azalırken, η_d eşik değerinden yüksek olduğunda damlacık boyutu artmıştır. Viskozitelerin damlacık oluşumu üzerindeki etkisi genellikle kılcal sayı Ca ile değerlendirilmektedir.

2.5. Mikroakışkan Sistemlerde Sayısal Akış Simülasyonu

İki-fazlı mikroakışkan sistemlerde akışkanlar arasındaki arayüz gerilimi ve viskozite, akış davranışını etkilemektedir. Sayısal simülasyon, mikroakışkan sistemlerdeki karmaşık çok-fizikli olayları ve dinamikleri anlamak için önemlidir. Genel olarak, mikroakışkan sistem simülasyonlarında Navier-Stokes denklemleri, sonlu fark yöntemi (finite difference method, FDM), sonlu hacim yöntemi (finite volume method, FVM) veya sonlu elemanlar yöntemi (finite element method, FEM) gibi yöntemler kullanılarak akışkanın hızını ve basıncını elde etmek için sayısal olarak çözülmektedir [55]. Son zamanlarda, Navier-Stokes denklemlerini çözmek için Kafes Boltzmann yöntemi (LBM) [56, 57] geliştirilmiştir. Çok-fazlı akış problemlerini çözerken, akışkanları ayıran arayüzü ve zaman içindeki değişimini tanımlamak oldukça önemlidir. Arayüz şekli, iki fazın birbirini ve sınır koşullarını önemli ölçüde etkilemesi nedeniyle, sürekli olarak deforme olmaktadır ve arayüz boyunca akışkanların fiziksel özelliklerini tanımlamak için özel işlemler gerekmektedir. Sabit bir arayüz konumunun belirlenmesi şarttır [58].

2.5.1. Level-Set Method (LSM)

Arayüz konumunun belirlenmesi için farklı teknikler kullanılabilir. Geleneksel olarak, iki fazı ayıran arayüz, “volume of fluid” (VOF) [59], “phase field” [60], “lattice Boltzmann” [56] ve “level-set method” (LSM) [58] gibi her birinin kendi avantajları ve

dezavantajları olan yöntemler kullanılarak çözülebilir. İki faz arasındaki arayüz konservatif LSM ile izlenmektedir. LSM Olsson ve Kreiss [58] ve Olsson ve diğerleri [61] tarafından önerilmiştir. LSM'deki prensip arayüz tarafından kaplanan alana bir seviye kümesi fonksiyonu $\phi(x, t)$ atamaktır. Burada x, t süresi boyunca arayüzün uzaydaki koordinatlarını temsil eder. $\phi(x, t)$ fonksiyonu, bir arayüzü sıfır seviye kümesi olarak örtük bir şekilde temsil eder, yani arayüz, seviye kümesi fonksiyonunun sıfır değerini aldığı noktaların kümesidir, $\phi(x, t) = 0$ 'dır. $\phi(x, t) > 0$ olan noktalar genellikle bir bölgenin içinde, $\phi(x, t) < 0$ olan noktalar ise dışında kabul edilir. Mikroakışkan bir kanal için ana yatay kanalın sınırı $\phi = 1$ ile tanımlanmaktadır. Ana kanala dik olan bir kanalı dolduran sürekli akış nedeniyle dağılmış fazın $\phi = 0$ konumunda varsayıldığı durumda, ϕ 'nin 0,5 konturu, birbiriyle karışmayan iki akışkan arasındaki arayüzü tanımlamak için kullanılır. Tez çalışması kapsamında LSM'nin tercih edilme sebebi, dar kavşaklı kanallarda iki faz arasındaki arayüzü daha iyi hesaplayabilmesidir [62]. Bu çalışmada mikron seviyedeki kanal genişlikleri nedeniyle LSM kullanılmıştır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kimyasal Malzemeler

Bu çalışmada, Sigma Aldrich'ten temin edilen n,n-dimetilformamid (DMF, %99,8) ve 10, 350, 500 ve 1000 cSt kinetik viskoziteye sahip silikon yağları ($[-Si(CH_3)_2O-]_n$), ile mikroakışkan bir sistemde akış optimizasyonu yapılmıştır. Birbiri içinde çözünmeyen iki faz ile damlacık oluşturmak için kullanılan akış odaklı mikroakışkan cihaz, silikon elastomer bazlı polidimetilsiloksan (PDMS), kütleme ajanı (Sylgard 184, Dow Corning, Corning, NY) ve bir cam mikroskop lamı kullanılarak üretilmiştir. Mikroakışkan sistemde UiO-66 partikül sentezine yönelik öncü çözelti hazırlanması için, zirkonyum klorür ($ZrCl_4$, $\geq 99,9\%$), tereftalik asit (H_2BDC , benzen-1,4-dikarboksilik asit, %98), DMF (%99,8), dimetil sülfoksit (DMSO, $\geq 99,9\%$), hidroklorik asit (HCl, %37) ve asetik asit (%100) Sigma Aldrich'ten satın alınmıştır. Sorbitan monooleat ($C_{24}H_{44}O_6$, Span 80) ve dioktil sülfosüksinat ($C_{20}H_{37}NaO_7S$, AOT) mikroakışkan sistemde UiO-66 sentezinde 1000 cSt silikon yağı için yüzey aktif madde olarak kullanılmıştır. UiO-66 nanoparçacıkları, ISOLAB'dan satın alınan ksilen (C_8H_{10} , $\geq 99\%$) ve aseton ($(CH_3)_2CO$, $\geq 99,5\%$) ile yıkanmıştır. Çalışmada kullanılan ana kimyasalların özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Deneylerde kullanılan maddeler ve kimyasal özellikleri.

Kimyasal	Molekül Formülü	İşlev	Moleküler Ağırlık (g/mol)	Yoğunluk (g/cm ³)	Dinamik Viskozite (cP) 20 °C'de
Zirkonyum (IV) klorür	ZrCl ₄	UiO-66'nın Metal Tuzu	233.04	2.8	N/A
H ₂ BDC Tereftalik asit (1,4-benzenedicarboxylic)	C ₆ H ₄ (CO ₂ H) ₂	UiO-66'nın Organik Ligandı	166.13	1.52	N/A
DMF (N,n-dimethylformamide)	C ₃ H ₇ NO	Dağınmık Faz / UiO-66 öncü çözelti çözücüsü	73.09	0.944	0.92
Silikon Yağı	[-Si(CH ₃) ₂ O-] _n	Sürekli Faz	N/A	0.96	96
100 cSt				0.968	339
350 cSt				0.97	485
500 cSt				0.97	970
1000 cSt					

3.2. Yöntem

3.2.1. Mikroakışkan Sistemde Akış Optimizasyonu

Çalışmada kullanılan x-kavşaklı akış odaklı mikroakışkan cihazların imalatı yumuşak litografi yöntemi ile SU-8 kalıbı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu cihazların tasarımı tez danışmanı Doç. Dr. Selis Önel'in araştırma için bulunduğu Harvard Medical School ve Massachusetts General Hospital kapsamındaki Center for Engineering in Medicine ve Surgery'den temin edilmiştir. x-kavşaklı mikroakışkan cihazına ait SU-8 kalıbı, Sabancı Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (SUNUM) tarafından fotolitografi yöntemi kullanılarak üretilmiştir. PDMS ve kütleme ajanı kütlece 10:1 oranında karıştırılmış ve polimer çözeltisi SU-8 kalıbına dökülmüştür. Polimer çözeltisindeki karıştırma işlemi sırasında oluşan hava kabarcıklarından kurtulmak için polimer çözeltisi vakum altında bir saat bekletilmiştir. Hava kabarcıklarından arındırıldıktan sonra polimer molekülleri arasında çapraz bağlar kurulması için 80 °C'de 2 saat fırında bırakılmıştır. Sertleşen polimer bir neşter kullanılarak kalıptan çıkarılmıştır. Mikrokanalların şeklini alan PDMS üzerinde, sıvıların giriş ve çıkışı için 75 gauge “punch” iğnesi ile delikler açılmıştır. Kanalların bulunduğu PDMS yüzeyi ve bantla tozdan arındırılmış bir cam mikroskop lamı, bir plazma temizleyici (Harrick Plasma Inc.

PDC-32G-2 Model, 115V) kullanılarak 150 saniye boyunca hava plazmasına maruz bırakılmıştır. Plazma işleminden sonra yüzeyler birleştirilmiş, PDMS ile cam slayt arasında güçlü Si-O-Si kovalent bağlar kurulmuştur ve mikroakışkan cihaz kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Akış optimizasyonu için mikroakışkan sistemin deney düzeneğinde 1 ml'lik şırıngalar, iç çapı 0,305 mm, dış çapı 0,762 mm olan politetrafloroetilen (PTFE) kablolar ile cihaza bağlanmıştır. Optimizasyon için mikroakışkan cihaz, optik çevrik mikroskop (Olympus IX-73, Japonya) üzerine yerleştirilmiş ve mikroakışkan sisteme verilen sıvıların akış hızları, bilgisayar kontrollü bir çoklu-şırınga pompası (Cetoni, NEMESYS BASE120, Almanya) ile kontrol edilmiştir. Mikroakışkan sistem içindeki akış, optik mikroskoba entegre edilen yüksek hızlı kamera (Olympus DP73® Ultra Yüksek Çözünürlüklü Mikroskop Renkli Kamera, Japonya) ile izlenerek damlacık boyut ölçümleri ve akışın video kayıtları alınmıştır.

İki fazlı mikroakışkan sistemde damlacık oluşumu için sistemin çalışma aralığını ve mikro tepkime kabı olarak kullanılacak damlacıklar için en uygun akış hızlarını belirlemek amacıyla akış optimizasyonundan yararlanılmıştır. UiO-66 ve birçok MOF yapısının sentezinde metal tuzu ve ligandın çözücüsü olarak kullanılan DMF (%99.8), MOF öncü çözelti hacminin tamamını oluşturmaktadır. Literatürde mikroakışkan sistemlerde MOF sentezi için sürekli faz olarak silikon yağı kullanılmış ve dağınık faz olarak MOF öncü çözelti kullanılmıştır [10, 40].

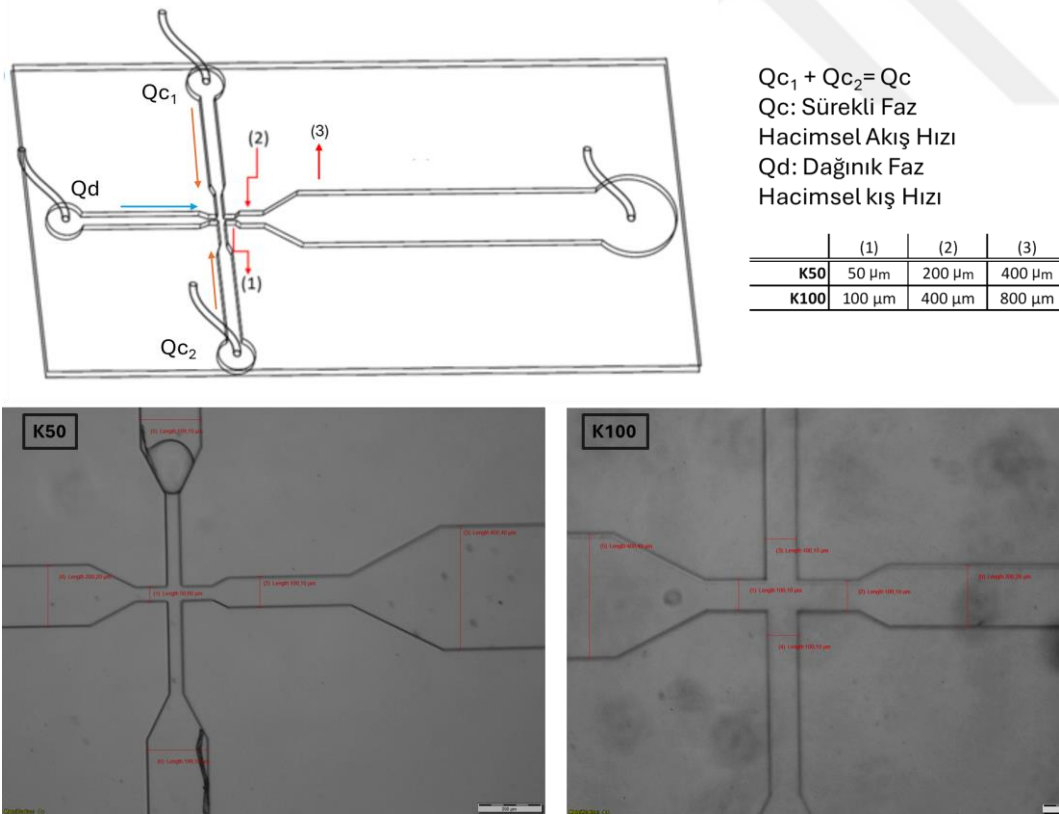
Bu çalışmada akış optimizasyonu için dağınık faz olarak DMF, sürekli faz olarak ise silikon yağı seçilmiştir. Sırasıyla K50 ve K100 olarak adlandırılan 50 μm ve 100 μm kavşak çıkış genişliğine sahip iki farklı cihaz tasarımı kullanılmıştır (Şekil 7). K50 ve K100 cihazlarındaki kanal yükseklikleri $\sim 120 \mu\text{m}$ 'dir. K50 cihazında kavşaktan sonraki çıkış kanalı kademeli olarak 200 ve 400 μm genişliğe çıkmaktadır. K100 cihazında ise çıkış kanalı kademeli olarak 400 ve 800 μm genişliğine ulaşmaktadır. Çizelge 2'deki dağınık ve sürekli faz hacimsel akış hızları, sırasıyla Q_d ve Q_c , her iki cihazın akış optimizasyonu için kullanılmıştır. Akış hızı değiştirildiğinde akışın kararlı hale gelmesi için en az 5 dakika beklenmiştir. Damlacık çapı her akış hızı süresince alınan görüntüler

üzerinde yapılmıştır. Ortalama damlacık çapı rastgele 20 damlacık seçilerek hesaplanmıştır. Damlacık boyut ölçümlerine ait standart sapma çubukları veri nokta işaretlerinden küçük olduğu için grafik üzerinde gösterilememiştir. Mikroakışkan sistemde damlacıkların boyutları varyasyon katsayısı (coefficient of variation, CV) ile değerlendirilmiştir. Damlacık boyutlarının standart sapması σ ve varyasyon katsayısı yüzdesi CV(%) aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(D_D - \bar{D}_D)^2}{n - 1}} \quad (4)$$

$$CV(\%) = \frac{\sigma}{\bar{D}_D} \times 100 \quad (5)$$

Eşitlik 4 ve Eşitlik 5'te D_D (μm) damlacık çapını, $\bar{D}_D$ (μm) ortalama damlacık çapını ifade etmektedir.



Şekil 7. K50 ve K100 mikroakışkan cihaz tasarımları

0,2 $\mu\text{L}/\text{dak}$ ve altındaki akış hızında, şırınga pompasının sistem sınırları nedeniyle akışın dengesiz hale geldiği görülmüştür. Bu nedenle uygulanan en düşük akış hızı 0,25 $\mu\text{L}/\text{dak}$ olmuştur. Her iki cihaz tasarımında kullanılan akış hızları ve damlacıkların oluşabileceği aralıklar Çizelge 2'de gösterilmektedir. Bu aralıkların dışındaki akış hızlarında dağınık faz hızı artırıldığında jet akışı meydana gelmiştir, sürekli faz hızı artırıldığında ise dağınık fazın geri kaçması sorunu yaşanmıştır.

Çizelge 2. 50 μm (K50) ve 100 μm (K100) kavşak çıkış genişliğine sahip iki-fazlı mikroakışkan cihazlarda farklı viskoziteye sahip silikon yağları içinde DMF damlacıkları oluşturmak için uygun akış hızları

Sürekli Faz	Dağınık Faz	Akış Hızları Oranı	Damlacık Oluşum Aralığı							
Qc ($\mu\text{L}/\text{min}$)	Qd ($\mu\text{L}/\text{min}$)	Qd/Qc	100 cSt		350 cSt		500 cSt		1000 cSt	
			K50	K100	K50	K100	K50	K100	K50	K100
1	1.75	1.75								
1	1.5	1.5								
1	1.25	1.25								
1	1	1								
1	0.75	0.75								
1	0.5	0.5								
1	0.25	0.25								
1.5	0.25	0.167								
2	0.25	0.125								
2.5	0.25	0.100								
3	0.25	0.083								
3.5	0.25	0.071								
4	0.25	0.0625								

Mikroakışkan sistemde MOF sentezinde, mikro tepkime kabı olarak kullanılan damlacıkların boyutu kadar damlacıklar arası mesafe de önemlidir. Kanal boyunca sürekli fazın taşıdığı damlacıklar arasında güvenli bir mesafe bırakılması, damlacıkların birleşmesini dolayısıyla mikro tepkime kaplarının boyutunun değişmesini engelleyecektir. Damlacıkların birleşmesi, sentez sırasında damlacıkların içinde oluşan parçacıklardan dolayı kanalın tıkanmasına neden olabilir. Çalışmada cihazların genişleyen kanal tasarımı ve yüksek akış hızlarında damlacıkların üstüste gelmesi

nedeniyle damlacıklar arasındaki mesafe ölçülememiştir. Mikroskop kamerası saniyede en fazla 15 kare görüntü alabilecek kapasite ile sınırlıdır. Dolayısı ile frekans ölçümleri, mikroskop kamerası damlacık oluşumunu gerçek zamanlı olarak izleyemediği için teorik frekans olarak aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$Frekans (s^{-1}) = \frac{Qd}{Vd} \quad (6)$$

Eşitlik 6'da $Qd (m^3.s^{-1})$ dağılık fazın hacimsel akış hızı, $Vd (m^3)$ damlacık hacmidir. Deneysel veriler Eşitlik 1, 2 ve 3 kullanılarak hesaplanan Re , Ca ve We kullanılarak incelenmiştir. Akışkanın geçtiği mikrokanalların kesit alanı dikdörtgen geometriye sahiptir ve kanalların hidrolik çapı aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$D_H = \frac{2 * h * w}{h + w} \quad (7)$$

Eşitlik 7'de $h (\mu m)$ kanalın yüksekliğini, $w (\mu m)$ kanal genişliğini temsil etmektedir. Çalışmada farklı deney gruplarını ve iki cihaz tasarımıdan elde edilen deney sonuçlarını karşılaştırılabilmek için deney verileri $\frac{Qd}{Qc}$, $\frac{\mu_c}{\mu_d}$ ve $\frac{D_D}{D_H}$ şeklinde boyutsuz sayılarla ifade edilmiştir. Qd , dağılık fazın hacimsel akış hızı ($\mu L/dak$), Qc sürekli fazın hacimsel akış hızıdır ($\mu L/dak$). $\frac{\mu_c}{\mu_d}$, sürekli fazın viskozitesinin, μ_c (cP), dağılık fazın viskozitesine, μ_d (cP) oranıdır. $\frac{D_D}{D_H}$, damlacık çapının, $D_D (\mu m)$, dikdörtgen kesit alanlı kanalın hidrolik çapına, D_H , oranı olarak ifade edilmiştir.

Akış koşulları ile ilgili bu boyutsuz oranlar kullanılarak damlacık çapının matematiksel olarak tahmin edilmesi ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır [63, 64]. K100 ve K50 cihazlarında 100, 350, 500 ve 1000 cSt silikon yağı ve DMF ile yapılan akış optimizasyonu sonucunda elde edilen tüm veriler boyutsuz damlacık çapının (D_D/D_H) hesaplanması için Ca , akış hızı oranı (Qd/Qc) ve viskozite oranı (μ_c/μ_d) ile ilişkilendirilerek aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$\frac{D_D}{D_H} = \alpha (Ca)^\beta \left(\frac{Qd}{Qc} \right)^\gamma \left(\frac{\mu_c}{\mu_d} \right)^\theta \quad (8)$$

Eşitlik 8’de verilen çok değişkenli üstel regresyon eşitliğinin katsayıları, α , β , γ ve θ , deneysel sonuçlar kullanılarak eşitliğin MATLAB (R2018a (9.4.0.81.36.54), Lisans numarası: 968398) yazılımı kullanılarak (bkz. Ek-1) çözülmesi ile elde edilmiştir.

Silikon yağının farklı çözücülerle ilişkisini incelemek için farklı viskoziteli silikon yağları ve DMF’in akış optimizasyonuna ek olarak 1000 cSt silikon yağı ve su, 1000 cSt silikon yağı ve DMSO ile K100 cihazı kullanılarak optimizasyon deneyleri yapılmıştır. Ca sayı hesabında 1000 cSt silikon yağı ve DMSO arasındaki arayüz gerilimi, yüzey gerilimleri bilinen birbiri içinde çözünmeyen iki sıvı arasındaki arayüzü yaklaşık olarak hesaplamak için Girifalco-Good eşitliği [65] kullanılmıştır:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1\gamma_2} \quad (9)$$

Eşitlik 9’de γ_{12} (mN/m) iki sıvı arasındaki arayüz gerilimini, γ_1 (mN/m) sıvılardan birinin yüzey gerilimini ve γ_2 (mN/m) diğer sıvının yüzey gerilimini temsil etmektedir. DMSO’nun havaya göre yüzey gerilimi $\gamma_1 = 43.54$ mN/m, 1000 cSt silikon yağının havaya göre yüzey gerilimi $\gamma_2 = 21.2$ mN/m’dir. Eşitlik 9 kullanılarak 1000 cSt silikon yağı ve DMSO arasındaki arayüz gerilimi 3.977 mN/m olarak alınmıştır. Çizelge 3’te su, DMSO ve DMF’in üretici firma veri sayfalarından elde edilen yoğunluk ve viskozitesi ve 1000 cSt silikon yağı için hesaplana arayüz gerilim değerleri verilmiştir. Ca ve μ_c/μ_d oranı bu değerler kullanılarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3. Akış deneylerinde kullanılan farklı dağılık fazların fizikokimyasal özellikleri

Çözücü	Yoğunluk (g/cm ³)	Viskozite (cP) 20 °C	1000 cSt Silikon Yağı ile Arayüz Gerilimi (mN/m)
Su	1	1	40
DMSO Dimetil sülfoksit	1.0955	1.99	3.977
DMF (N,N-dimetilformamid)	0.944	0.92	4

1000 cSt silikon yağını mikroakışkan sistemde UiO-66 MOF sentezine uygun hale getirmek amacıyla hacimce %0.1 Span80 ve hacimce %0.1 AOT yüzey aktif maddeler eklenmiştir ve DMF çözücüsü ile doymuş hale getirilmiştir. Bu modifikasyonların DMF damlacıklarının üretildiği iki-fazlı akışa etkilerini araştırmak için sürekli faz üzerinde şu çalışmalar yapılmıştır:

- Sürekli faz: Hacimce %0.1 Span80 ve hacimce %0.1 AOT yüzey aktif maddeleri eklenen 1000 cSt silikon yağı,
- Sürekli faz: DMF ile doymuş hale getirilen 1000 cSt silikon yağı,
- Sürekli faz: DMF ile doymuş ve hacimce %0.1 Span80 ve %0.1 AOT eklenen 1000 cSt silikon yağı.

Tüm akış optimizasyonu deneylerinde K100 cihazı kullanılmıştır. Silikon yağını DMF ile doymuş hale getirme işleminde silikon yağına hacimce %20 DMF eklenmiş ve iyice karıştırılmıştır. Bir gece boyunca faz ayrımının tamamlanması için beklenmiş ve ayrılan DMF fazı yağ üzerinden mikropipet ile uzaklaştırılmıştır.

3.2.3. COMSOL Multiphysics İki boyutlu Sayısal Akış Simülasyonu

Bu çalışmadaki sayısal simülasyon, COMSOL Multiphysics 6.1 (version 6.1.0.357) sonlu eleman yazılımına dayanmaktadır ve seviye-kümesi (level-set method, LSM) yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. İki boyutlu iki-fazlı mikroakışkan sistem tanımlarken akışkanların momentum denklemini tanımlamak için Navier-Stokes denklemi, kütle denkleği için süreklilik denklemini ve arayüzün fiziksel özelliklerini tanımlamak için LSM kullanılmıştır. Mikro ölçekte sistem tanımlandığı için yerçekimi etkileri ihmal edilmiştir ve akışkanların öz kütleleri zamandan bağımsızdır.

Sıkıştırılmaz Navier-Stokes denklemi:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla \cdot [p\mathbf{I} + \mu(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)] + \mathbf{F}_{st} \quad (10)$$

süreklilik denklemi:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (11)$$

ve seviye-kümesi denklemi:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \phi = \gamma \nabla \cdot \left(-\phi(1-\phi) \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} + \varepsilon \nabla \phi \right) \quad (12)$$

şeklinde kullanılmıştır. Yukarıdaki denklemlerde ρ yoğunluğu (kg/m^3), u hızı (m/s), t zamanı (s), μ dinamik viskoziteyi (Pa s), p basıncı (Pa) ve F_{st} yüzey gerilim kuvvetini (N/m^3) ifade etmektedir. ϕ seviye-kümesi fonksiyonudur. γ ve ε , yukarıdaki fonksiyonun kararlılığı sağlayan sayısal parametreleridir. Bu modelde ϕ fonksiyonunda sürekli akışkan konturu 0, dağılmış akışkan konturu ise 1 olarak ayarlanmıştır. γ parametresi ϕ fonksiyonunun yeniden başlatılmasını ya da kararlılığını kontrol ettiği için her spesifik problem için ayarlanması gerekmektedir. Çok küçük seçilmesi durumunda arayüz çok incebilir ve ϕ fonksiyonu osilasyon yaparak sayısal olarak kararsız hale gelebilir. Büyük seçilmesi durumunda ise arayüz doğru hareket etmeyebilir. γ için uygun değer maksimum hız olarak belirtilmiştir [55]. ε parametresi ϕ fonksiyonunun 0-1 arasında değiştiği alanın kalınlığıdır ve genel olarak uygulanan çözüm ağındaki elemanların boyu kadardır. Çalışmada $\varepsilon = 10^{-6} \text{ m}$ uygulanmıştır.

İki akışkanın herhangi bir noktadaki yoğunluğu ρ ve viskozitesi μ aşağıdaki şekilde hesaplanabilir:

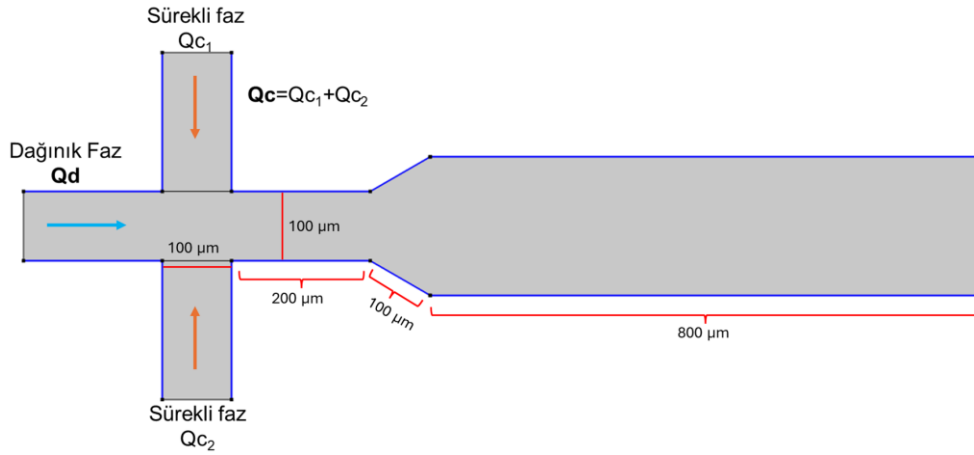
$$\rho = \rho_1 + (\rho_2 - \rho_1)\phi \quad (13)$$

$$\mu = \mu_1 + (\mu_2 - \mu_1)\phi \quad (14)$$

Sayısal simülasyon için K100 cihazının kavşak bölgesinin geometrisi oluşturulmuştur (Şekil 8). Farklı viskoziteye sahip silikon yağlarının ve DMF'in akış hızları Çizelge 2'de verilmiştir. Simülasyonda kullanılan DMF ve silikon yağının yoğunlukları, viskoziteleri Çizelge 4'de verilmiştir. Dağınık faz olan DMF'in temas açısı 0.84 rad alınmıştır [66]. Silikon yağı ve DMF arayüz gerilim değeri 4.0 mN/m alınmıştır [67].

Çizelge 4. Sayısal simülasyonda kullanılan akışkanların kimyasal özellikleri.

Akışkanlar	Yoğunluk (g/cm ³)	Dinamik Viskozite (cP)	Arayüz Gerilimi (mN/m)	Temas Açısı (rad)
DMF	0.92	0.944	4.0	0.84
Silikon Yağı	100 cSt	96		
	350 cSt	339		
	500 cSt	485		
	1000 cSt	970		

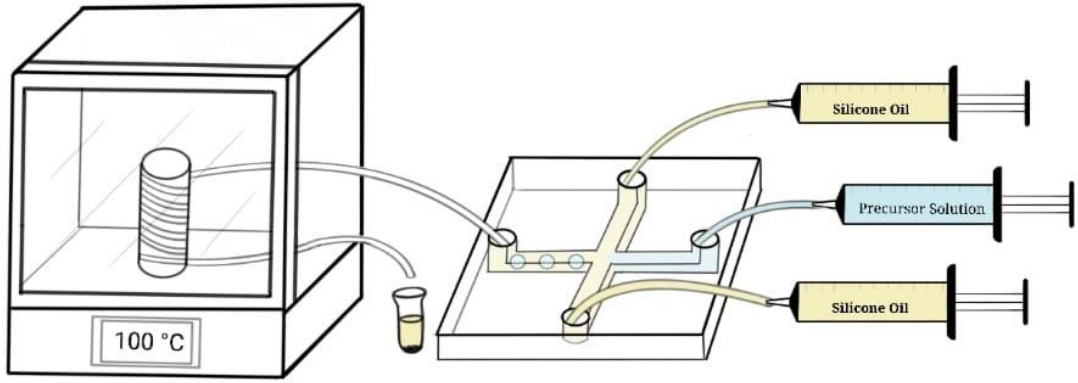


Şekil 8. İki-boyutlu sayısal simülasyon için oluşturulan mikroakışkan sistem geometrisi

3.2.4. Mikroakışkan Sistemde UiO-66 MOF Nanopartikül Sentezi

Faustini ve diğerlerinin [10] bildirdiği UiO-66 reçetesi, UiO-66'nın mikroakışkan sistemde sentezi için modülatörlerle desteklenerek kullanılmıştır. Sistemde dağınık faz olarak kullanılan UiO-66 öncü çözeltisi 1 ml hacimde hazırlanmıştır. 0,038 g $ZrCl_4$ ve 0,027 g H_2BDC , ayrı ayrı 0,5 ml DMF ile ultrasonik banyoda 30 dakika karıştırılarak çözündürülmüştür. $ZrCl_4$ ve DMF çözeltisine modülatör olarak 9,98 μL HCl ve 58,2 μL ultra saf su ilave edilmiştir ve karışım 15 dakika karıştırılmıştır. Bu karışıma H_2BDC -DMF çözeltisi eklenerek 15 dakika karıştırılmıştır. Reçete içeriğinin mol oranları 1:1:80:2:20'dir ($ZrCl_4$: H_2BDC :DMF:HCl:Su). Öncü çözelti yaşlanmayı önlemek için deneylerden hemen önce hazırlanmıştır. DMF ile doymuş hale getirilen silikon yağına iki-fazlı akışta damlacık birleşmesini önlemek için hacimce %0,1 Span80 ve %0,1 AOT yüzey aktif maddeleri eklenip karıştırılmıştır. Sürekli faz sisteme iki şırınga ile, dağınık faz ise bir şırınga ile entegre edilmiştir. Akış hızları bilgisayar kontrollü şırınga pompasıyla kontrol edilmiştir. Sürekli faz akış hızı $Q_c=6,8$ uL/dak ve dağınık faz hızı $Q_d=0,5$ μL /dak'tır. Q_d/Q_c oranının 0,074'e ayarlanmasıyla 50 μm boyutunda damlacıklar oluşturulmuştur. Bu mikro tepkime kapları, mikroakışkan sistemin çıkışından başlayarak 30 dakikalık bir kalış süresi boyunca PTFE mikroboru ile 100 °C'deki fırından geçirilmiştir. Isıl işlem sonrasında boru içinde taşınan partiküller silikon yağı ile toplanmıştır. Sentez için deney düzeneği Şekil 9'da gösterilmektedir. Toplanan parçacıklar, silikon yağını çözdürmek için ksilen ile üç kez yıkanmıştır ve artık çözelti

her seferinde atılmıştır. Parçacıklar bir gün boyunca DMF'te bekletilmiştir ve DMF ile üç kez yıkanmıştır. Kristal kafes yapısının gözeneklerinde kalan artık reaktifleri uzaklaştırmak için üç kez asetonla yıkama ve 80 °C'de 24 saat kurutma yapılmıştır.



Şekil 9. Mikroakışkan sistemde UiO-66 MOF nanopartiküllerinin sentezine yönelik deney düzeneğinin temsili görünümü

3.2.5. UiO-66 Nanopartikül Karakterizasyonu

UiO-66 parçacıklarının kristal yapısı, toz x-ışını kırınımı (PXRD, Rigaku-Ultima IV, Japonya) yöntemiyle 5°-50° arasında 1°/dakika tarama hızı ile karakterize edilmiştir. UiO-66 kristallerinin görüntüleri, morfolojik özelliklerini araştırmak için taramalı elektron mikroskobu (SEM, Hitachi S-4700, Japonya) ile 30 kV voltaj ve 10 µA ışın akımı kullanılarak elde edilmiştir. Her iki sentez de Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarları'nda (ODTÜ MERLAB) gerçekleştirilmiştir. Parçacık boyutu analizi ImageJ yazılımı kullanılarak yapılmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Akış Optimizasyonu

Bu bölümde 50 µm ve 100 µm kavşak genişliğine sahip sırasıyla, K50 ve K100 cihazlarında iki-fazlı akış için optimizasyon sonuçları sunulmuştur. Uygulanan dağınk ve sürekli faz hacimsel akış hızları, sırasıyla Qd (µL/dak) ve Qc (µL/dak), ve bunların oranı (Qd/Qc) Çizelge 2’de görülmektedir. Tez çalışması kapsamında yapılan tüm akış optimizasyon deneylerinde Qd/Qc oranına bağlı değişen damlacık çapı ölçümlerinde varyasyon katsayısı (coefficient of variation, CV(%)) %0.17-1.33 arasında bulunmuştur (Çizelge 5). En yüksek CV, düşük viskoziteli 100 cSt silikon yağı ve DMF akış hızı oranı Qd/Qc= 1.75 olduğunda ve en düşük CV ise en yüksek viskoziteye sahip 1000 cSt silikon yağı ve su kullanılan sistemde Qd/Qc oranı 0.083 olduğunda elde edilmiştir. Uygulanan tüm iki-fazlı sistemler için en yüksek varyasyon katsayısı koyu renkle yazılarak gösterilmiştir. Nispeten yüksek viskoziteye sahip 1000 cSt silikon yağı ile çalışmada kullanılan mikrokanallarda daha kararlı bir akış elde edildiği söylenebilir.

Literatür ile kıyaslandığında, varyasyon katsayısı %5’den düşük olan ölçümler için eş boyutlu tanım kullanılmıştır [24]. Mahdi ve diğerleri [68], t-kavşaklı cihazda sürekli faz olarak vazelin, dağınk faz olarak su kullanmış ve Qd/Qc oranı 0.1-0.65 aralığında arttıkça varyasyon katsayısının %10.05-2.42 aralığında azaldığını göstermiştir. Qd/Qc oranı yaklaşık 0.65 iken en düşük varyasyon katsayısı değeri, %2.42, elde edilmiş ve eş boyutlu damlacık olarak tanımlanmıştır. Tez çalışması kapsamında yapılan optimizasyon deneylerinde Çizelge 5’te görüldüğü gibi, Qd/Qc oranı varyasyon katsayısıyla doğru orantılıdır ve tüm ölçümler için eş boyutlu damlacıklar başarılı bir şekilde üretilmiştir.

Çizelge 5. Akış optimizasyonu deneylerinde farklı akış hızı oranlarında ölçülen damlacık çapları için varyasyon katsayısı, CV(%)

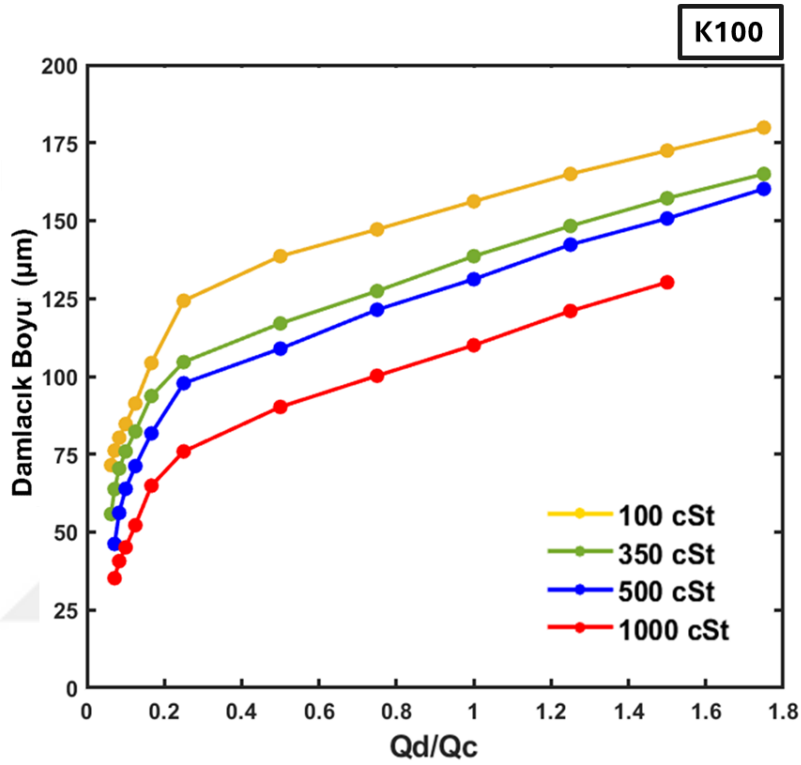
Sürekli Faz	100 cSt Silikon Yağı		350 cSt Silikon		500 cSt Silikon Yağı		1000 cSt Silikon Yağı		1000 cSt Silikon Yağı	1000 cSt Silikon Yağı	1000 cSt Silikon Yağı (%0.1 Span80 ve %0.1 AOT)	DMF ile Doyurulmuş 1000 cSt Silikon Yağı	DMF ile Doyurulmuş 1000 cSt Silikon Yağı (%0.1 Span80 ve AOT)
Dağınık Faz	DMF		DMF		DMF		DMF		Su	DMSO	DMF	DMF	DMF
Qd/Qc	K100	K50	K100	K50	K100	K50	K100	K50	K100	K100	K100	K100	K100
1.75	1.33		1.12		1.22				0.68	1.11	1.12	0.84	0.76
1.5	1.25	1.08	1.21	1.01	1.1	0.54	1.12	0.51	0.55	1.12	1.02	0.94	0.74
1.25	0.95	1.01	1.03	0.97	1.32	0.86	1.01	0.54	0.52	1.08	1.05	0.77	0.56
1	1.12	0.98	1.11	0.83	1.02	0.77	0.85	0.68	0.42	1.21	0.98	1.11	0.69
0.75	1.21	1	0.94	0.88	1.05	0.94	0.89	0.62	0.51	1.02	0.96	1.02	0.69
0.5	1.1	0.89	0.87	0.67	1.01	0.57	0.93	0.43	0.47	0.86	0.97	1.24	0.53
0.25	1.02	0.96	0.89	0.78	1.17	0.86	0.79	0.65	0.51	0.68	0.85	0.66	0.71
0.167	1.07	0.93	0.65	0.72	0.96	0.47	0.92	0.55	0.32	0.74	0.86	0.74	0.46
0.125	0.88	0.97	0.77	0.76	0.98	0.68	0.63	0.37	0.42	0.66	1.01	0.73	0.56
0.1	0.86	0.95	0.63	0.72	0.96	0.77	0.71	0.31	0.26		0.52	0.68	0.55
0.083	0.72	0.53	0.45	0.45	0.77	0.59	0.54	0.41	0.17		0.67	0.94	
0.0714	0.75	0.62	0.66	0.33	0.55	0.61	0.41	0.26				0.58	
0.0625	0.74	0.64	0.41	0.39									
ORTALAMA	1	0.88	0.83	0.71	1.01	0.70	0.80	0.48	0.44	1.07	0.91	0.85	0.63

4.1.1. 100 µm x-kavşaklı Mikroakışkan Cihaz

4.1.1.1. Damlacık Boyu ve Oluşum Frekansı

Belirli bir damlacık boyutu elde etmek için sürekli faz viskozitesinin ve dağınık faz-sürekli faz akış hızı oranı Qd/Qc'nin ne olması gerektiği Şekil 10'daki grafik sayesinde tahmin edilebilir. Bu grafik, K100 cihazında Qd/Qc'deki değişimin damlacık boyutuna etkisini 100, 350, 500 ve 1000 cSt viskoziteye sahip dört farklı silikon yağı için göstermektedir. Damlacıklı akış elde edilebilen Qd/Qc oranı, 100 cSt ve 350 cSt silikon yağları için 0.0625-1.75, 500 cSt silikon yağında 0.071-1.75, 1000 cSt silikon yağı için 0.071-1.5 arasında bulunmuştur. Bu farklılığın sebebi sürekli faz olarak kullanılan akışkan viskozitesinin artmasıyla kanal yüzeyleriyle arasındaki kesme geriliminin ve buna bağlı sürtünme kaynaklı basınç kayıplarının artmasıdır. Daha yapışkan 1000 cSt silikon yağı için damlacıklı akış elde edilen Qd/Qc aralığının daha dar olduğu görülmüştür. Dört farklı yağ ve DMF için uygulanan akış hızı aralıklarında, Qd/Qc oranı ile damlacık boyutu arasında beklendiği gibi pozitif bir ilişki olduğu ve Qc sabitken dağınık faz debisi Qd'nin artmasının, oluşan damlacıkların boyutunu büyüttüğü görülmüştür. Aynı Qd/Qc oranı için damlacık boyutu farklı viskoziteye sahip yağlarda farklı olmuştur. Viskoz silikon yağları, daha büyük damlacıklar oluşturmuştur. Damlacıkların Qd/Qc'ye bağlı büyümesi, kullanılan tüm silikon yağları için, iki aşamalı bir davranış göstermiştir. Eğri, Qd/Qc 0.0625-0.25 arasında 0.25-1.75 arasına göre daha dik bir eğime sahiptir. Bu davranış, damlacık boyutundaki artışın 0.25'in altında düşük

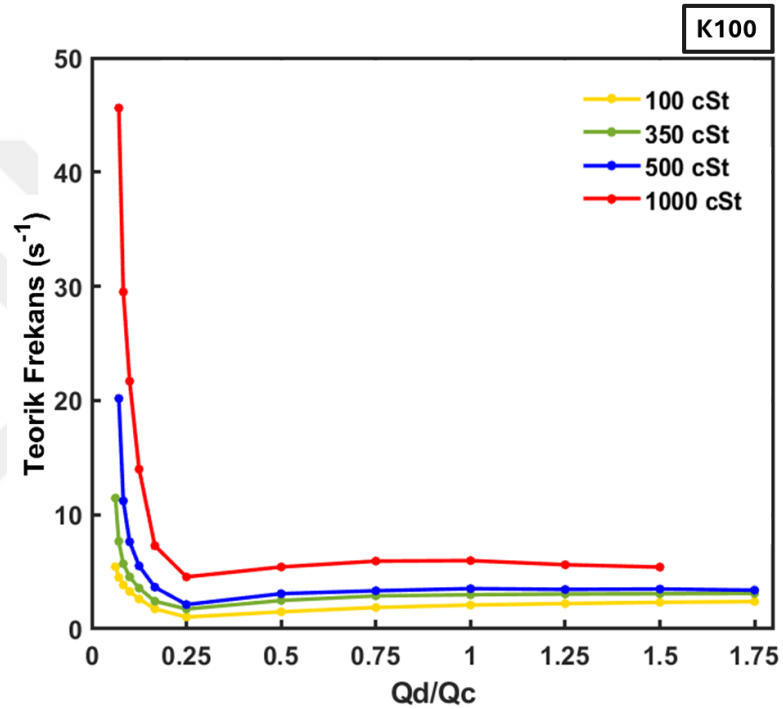
Q_d/Q_c için daha hızlı olduğunu ve 0.25'ten büyük Q_d/Q_c durumunda daha yavaş bir artış olduğunu göstermektedir. Bunun sebebi, kullanılan şırınga pompasının sınırlamalarına bağlı olarak, 0.0625-0.25 aralığında Q_d sabit tutularak Q_c 'nin arttırılması ve 0.25-1.75 aralığında Q_c sabit tutularak Q_d 'nin arttırılmış olmasıdır. Sürekli fazın akış hızının damlacık boyutuna etkisinin dağınmık faza göre daha fazla olduğu söylenebilir.



Şekil 10. 100 µm x-kavşak çıkış genişliğine sahip cihazda farklı silikon yağları içinde üretilen DMF damlacık boyutunun dağınmık faz-sürekli faz akış hızı oranı Q_d/Q_c ile ilişkisi

100 µm x-kavşak genişliğine sahip K100 cihazında farklı viskoziteli dört silikon yağı kullanılarak oluşturulan damlacıklar karşılaştırıldığında $\sim 179.9 \pm 0.3$ µm çapındaki en büyük damlacıklar 100 cSt silikon yağı ile elde edilmiştir. 350 cSt ve 500 cSt viskoziteli yağlarda damlacık boyutları benzerdir. En küçük damlacık 1000 cSt silikon yağı ile elde edilmiş ve yaklaşık $\sim 35.2 \pm 0.1$ µm'dur. Sürekli fazın viskozitesinin artmasıyla kavşak bölgesinde karşılaşılan iki akışkan arasındaki arayüz kuvveti artmaktadır. Bu kuvvet akışkanlar arasındaki arayüze dik şekilde etki ederek arayüzü küçültme yönünde çalışır ve daha küçük damlacıklar elde edilmesine sebep olur [24, 26].

Şekil 11’de, K100 cihazında dört farklı silikon yağı için Q_d/Q_c akış hızı oranındaki değişimin teorik olarak hesaplanan damlacık oluşum frekansına etkisi gösterilmiştir. Damlacık oluşum frekansı tüm yağlar için benzer davranış göstermiş ve 0.25-1.75 arasında Q_d/Q_c oranı artışında neredeyse sabit kalırken, 0.0625-0.25 arasındaki Q_d/Q_c artışı ile hızlı bir şekilde azalmıştır. 0.0625-0.25 aralığında değiştirilen Q_c ve 0.25-1.75 aralığında değiştirilen Q_d kıyaslandığında, sürekli faz debisi Q_c ’deki değişimin damlacık boyutuna olduğu gibi damlacık oluşum frekansına etkisi daha fazla olmuştur.



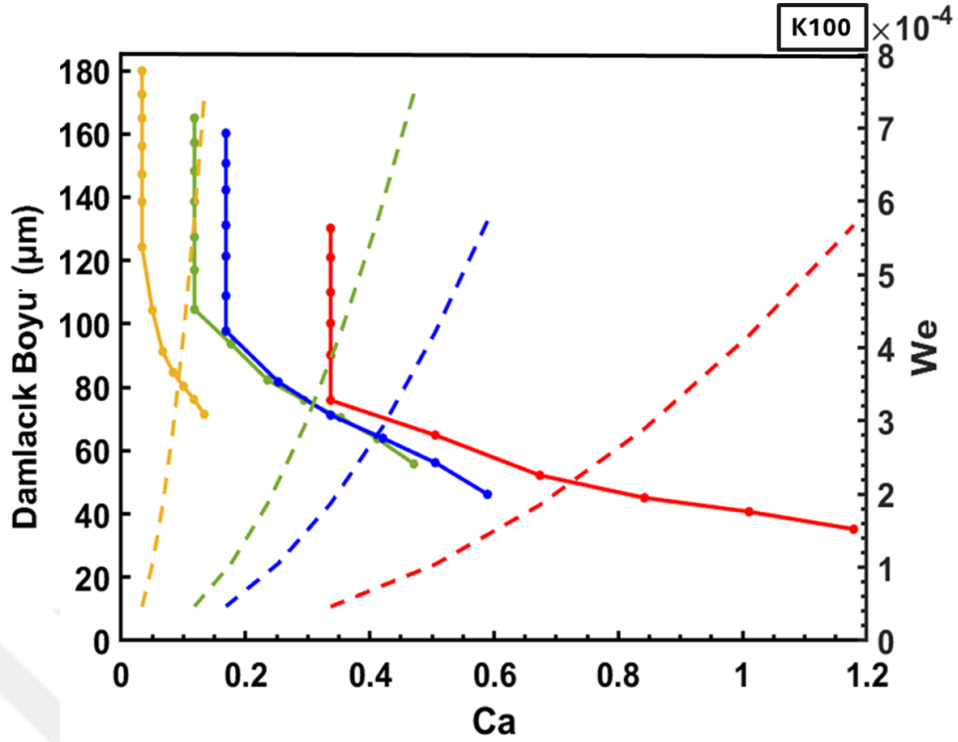
Şekil 11. 100 μm x-kavşak genişliğine sahip cihazda dağınık faz-sürekli faz akış hızı oranı Q_d/Q_c ’nin damlacık oluşum frekansına etkisi

En hızlı damlacık oluşumu 1000 cSt viskoziteli silikon yağında görülmüştür. Şekil 10’daki, en küçük damlacık boyutlarının 1000 cSt viskozite ile elde edildiği sonucuna göre 1000 cSt silikon yağında bir saniyede oluşan damlacıkların sayısının artması tutarlıdır. Damlacık hacimleri büyüdükçe x-kavşakta oluşma süreleri artacaktır. Tüm yağlar ile aynı çalışma koşullarında ve akış hızlarında çalışıldığı göz önüne alınarak damlacık boyutundaki artışın üretim süresini arttırması beklenir. Beklenildiği üzere en büyük damlacık boyutlarının elde edildiği 100 cSt viskoziteli yağ ile birim zamandaki en yavaş damlacık oluşumu gözlenmiştir. 100 μm kavşak genişliğine sahip K100 cihazında

1000 cSt viskoziteli silikon yağı ile saniyede en fazla yaklaşık 45 ± 0.6 damlacık, 500, 350 ve 100 cSt viskozitelerde ise sırasıyla yaklaşık 20 ± 0.3 , 12 ± 0.4 ve 5 ± 0.9 damlacık üretilmiştir.

4.1.1.2. Damlacık Oluşumunda Kılcal Sayı ve Weber Sayısı Aralığı

Viskoz kuvvetlerin arayüz kuvvetlerine oranı olan kılcal sayı, Ca, damlacık oluşum aralığını tanımlamada en önemli boyutsuz sayıdır. Şekil 12’de, K100 cihazında sürekli fazın akış hızı Qc’ye bağlı değişen Ca’nın damlacık boyutları ve Weber sayısı, We, ile ilişkisi dört farklı silikon yağı için incelenmiştir. Ca mikroakışkan sistemde damlacık oluşturulabilecek koşulları tanımlamak için en uygun boyutsuz sayıdır. Ca ve damlacık boyutu ters orantılı olarak değişmiş ve Ca sayısı arttıkça damlacık boyutları azalmıştır. Viskoz kuvvetler iki faz arasında arayüzey gerilim kuvvetlerine baskın oldukça daha küçük boyutlarda damlacıklar elde edilmiştir. Ca, sürekli fazın akış hızı kullanılarak hesaplandığı için sabit Qc için Ca sabittir. Sabit Ca’da damlacık boyutları dağınık fazın akış hızı değiştirilerek ayarlanabilir. Bu çalışmada kullanılan viskozitesi yüksek yağlar ile Ca’nın 1’den büyük elde edildiği hızlarda da damlacık oluşturulabilmiştir. Mastiani ve diğerleri [69] sürekli faz olarak PEG ve DEX polimer karışımı, dağınık faz olarak su kullanmış ve Qd/Qc oranı 0.002-0.056 aralığında ve Ca 0.3-1.7 aralığında koşullar için damlacık elde etmiştir. 1000 cSt silikon yağı ile en yüksek Ca ve en geniş Ca aralığında çalışılabileceği görülmüştür. En düşük Ca, 0.0333, 100 cSt viskoziteye sahip silikon yağı ile elde edilmiştir. 100, 350, 500 ve 1000 cSt viskoziteli silikon yağlarında damlacık oluşumu için elde edilen Ca aralığı sırasıyla 0.033-0.13, 0.12-0.47, 0.17-0.59, 0.35-1.18’dir.



Şekil 12. 100 µm x-kavşak genişliğine sahip mikroakışkan cihazda 100 cSt (sarı), 350 cSt (yeşil), 500 cSt (mavi) ve 1000 cSt (kırmızı) silikon yağları için We (kesikli çizgiler) ve damlacık boyutunun (düz çizgiler) Ca'ya bağlı değişimi

Farklı silikon yağlarında damlacık boyutu, Ca ve We arasındaki ilişki Şekil 12'de gösterilmiştir. Kanal boyutları sabit olan bir sistemdeki iki-fazlı akış için sürekli fazın akış hızına bağlı değişen Re ve Ca ile doğru orantılı olan We'deki artış damlacık boyutlarını azaltma yönündedir. Çalışılan akış hızlarında viskozitesi farklı dört silikon yağı için We sayıları 10^{-4} mertebesinde. En yüksek We, viskozitesi 1000 cSt ve 500 cSt olan yağlarda, sırasıyla, $6,73 \times 10^{-4}$ ve $6,81 \times 10^{-4}$ elde edilmiştir, 350 ve 100 cSt viskoziteli silikon yağları için $7,27 \times 10^{-4}$ ve $7,61 \times 10^{-4}$ elde edilmiştir.

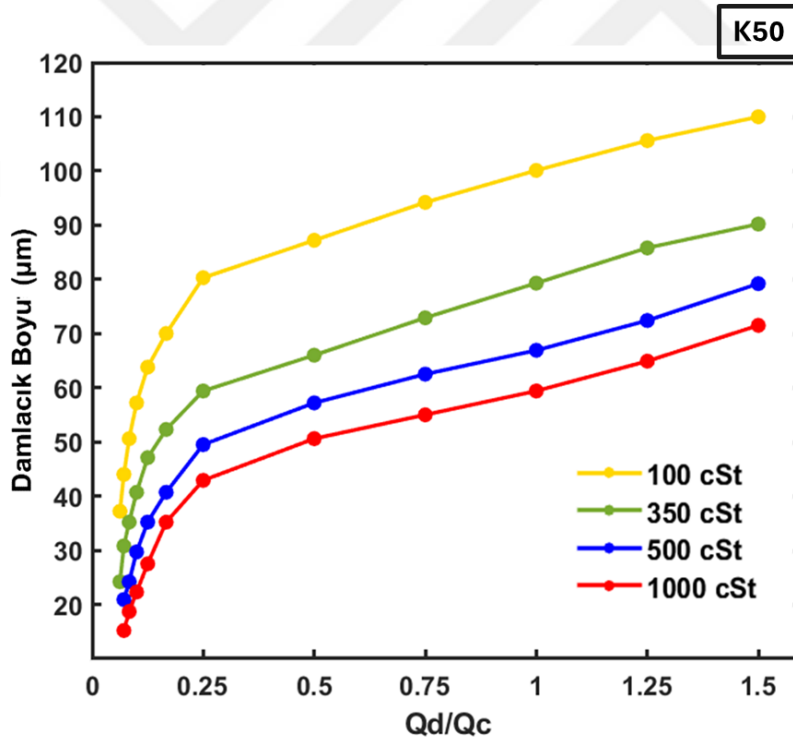
4.1.2. 50 µm X-Kavşaklı Mikroakışkan Cihaz

4.1.2.1. Damlacık Boyutu ve Oluşum Frekansı

Şekil 13'te, K50 cihazında dağınık faz-sürekli faz akış hızı oranı Q_d/Q_c 'nin damlacık boyutuna etkisi farklı viskoziteye sahip dört silikon yağı için incelenmiştir. Damlacık boyutu her yağ için benzer davranış göstermiştir. Q_d/Q_c oranı ile damlacık boyutları doğru orantılı olup, Q_d/Q_c oranı arttıkça damlacık boyutları artmıştır. Q_d/Q_c oranı

0.0625-1.5 arasında değişirken 100, 350 cSt silikon yağları ile, 0.071-1.5 arasına değişirken 500 ve 1000 cSt silikon yağları ile damlacıklı akış elde edilmiştir. K100 cihazıyla benzer bir sonuç gösteren farklı viskoziteli yağlarla çalışma hızı aralığı, viskozite arttıca daralma yönündedir. Viskozite artışına bağlı kesme geriliminin yarattığı basınç kayıpları sonucunda dağınık faz düşük hızlarda geri kaçmış ve damlacık oluşturulamamıştır.

Damlacık apı dört farklı silikon yağı için karşılaştırıldığında, K100 cihazında olduğu gibi daha dar kavşak ve kanal genişliğine sahip K50 cihazında da en kk damlacıklar 1000 cSt silikon yağı ve en büyük damlacıklar 100 cSt silikon yağı ile elde edilmiştir. 50 μm x-kavşak genişliğine sahip K50 cihazında en kk damlacık 1000 cSt silikon yağı ile elde edilmiş ve yaklaşık 15 μm 'dur.

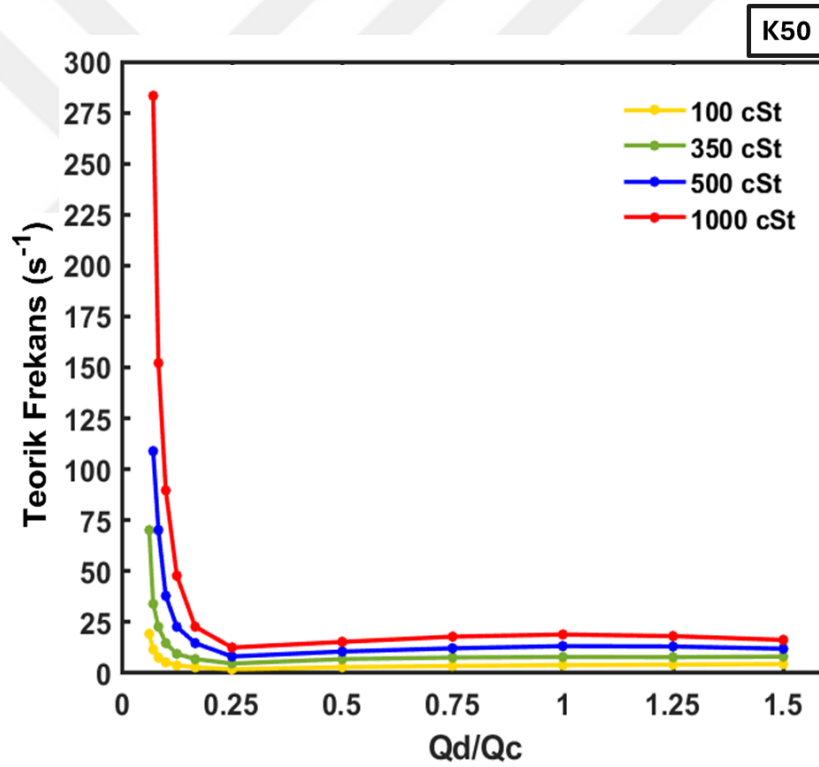


şekil 13. 50 μm x-kavşak genişliğine sahip cihazda akış hızları oranının (Q_d/Q_c) damlacık boyutları ile ilişkisi

şekil 14'de, K50 cihazında akış hızları oranındaki (Q_d/Q_c) değişimin damlacık oluşum frekansına etkisi dört farklı silikon yağı için incelenmiştir. Damlacık oluşum frekansı dört

farklı viskoziteli yağda benzer değişim trendi göstermiş ve 0.25-1.75 arasında Q_d/Q_c oranı artışında neredeyse sabit kalırken, 0.0625-0.25 arasındaki Q_d/Q_c artışı ile hızlı bir şekilde azalmıştır.

Dört farklı viskoziteli silikon yağlarında en hızlı damlacık oluşumu 1000 cSt viskoziteli silikon yağında görülmüştür. Birim zamandaki en yavaş damlacık oluşumu $3,84 \text{ s}^{-1}$ 'dir ve 100 cSt viskoziteli silikon yağı ile elde edilmiştir. $50 \mu\text{m}$ 'luk kavşak genişliğine sahip K50 cihazında 1000 cSt viskoziteli silikon yağı ile saniyede yaklaşık 283 adet damlacık en yüksek damlacık oluşum hızıdır 500, 350 ve 100 cSt viskozitelerde ise saniyede sırasıyla yaklaşık 218, 140 ve 39 damlacık üretilmiştir.



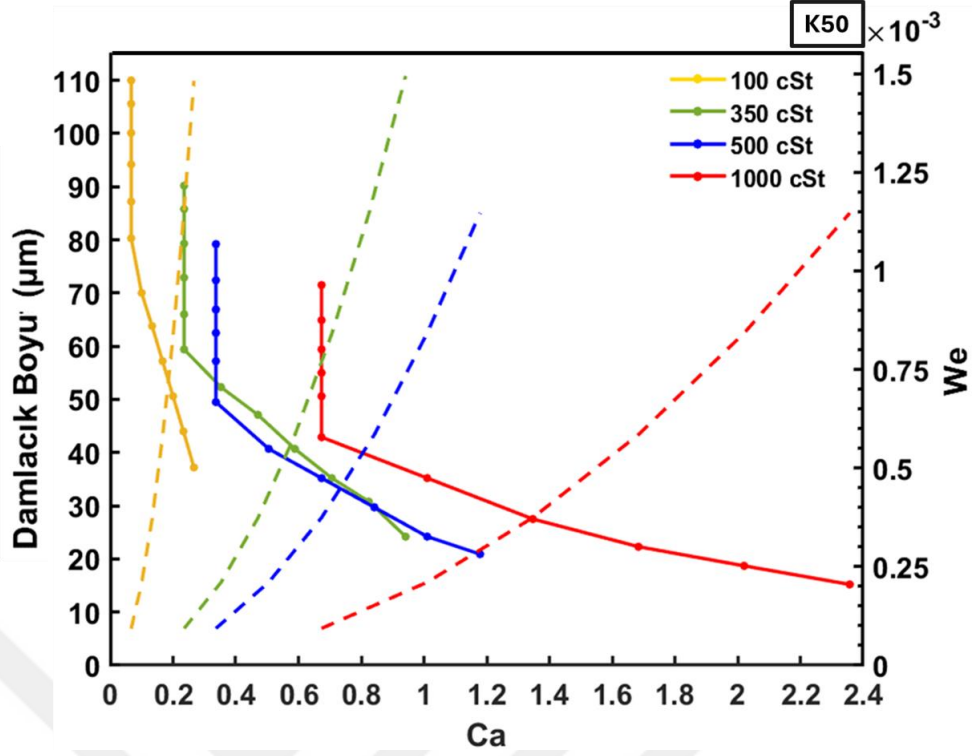
Şekil 14. $50 \mu\text{m}$ x-kavşak genişliğine sahip cihazda akış hızları oranının (Q_d/Q_c) damlacık oluşum frekansına etkisi

4.1.2.2. Damlacık Oluşumunda Kılcal Sayı ve Weber Sayı Aralığı

Şekil 15'de, K50 cihazında Ca 'nın damlacık boyutu ve We ile ilişkisi dört farklı silikon yağı için incelenmiştir. Kavşak çıkışının daralması, yüksek viskoziteli yağlar için

damlacık oluşum hızını azaltarak damlacıkların daha büyük boyutlarda oluşmasına neden olabilir. Bu durumda, damlacıkların oluşumu sırasında yerel olarak viskoz kuvvetler artabilir ve sonuç olarak Ca değişebilir. 1000 cSt silikon yağı ile en yüksek Ca ve en geniş Ca aralığında çalışılabileceği görülmüştür. En düşük Ca değerleri viskozitesi 100 cSt olan yağ için elde edilmiştir. Viskozitesi 100, 350, 500 ve 1000 cSt viskoziteli silikon yağlarında damlacık oluşumu için elde edilen Ca aralığı sırasıyla 0.067-0.27, 0.24-0.94, 0.34-1.18, 0.35-2.36'dır. Ca düşük olduğunda kapiler kuvvetler dominant olduğu için damlacık boyutları büyüktür. Ca yüksek olduğunda viskoz kuvvetler nedeniyle damlacık boyutları küçülür ve damlacıkların yüzey alan-hacim oranı artar, bu da yüzey gerilimini etkileyebilir.

Şekil 15'te, akış hızları Q_d/Q_c oranına bağlı değişen Re ve Ca sayısı ile doğru orantılı olan We sayısındaki artış damlacık boyutlarını artırma yönündedir. Çalışılan hızlarda dört farklı viskozite yağı için We sayıları 10^{-3} mertebesinde. 100 ve 350 cSt viskoziteli silikon yağlarında We sayısı yaklaşık 1.5×10^{-3} 'e kadar çıkarken, 500 ve 1000 cSt viskoziteli silikon yağlarında yaklaşık 1.15×10^{-3} 'e kadar çıkmaktadır.



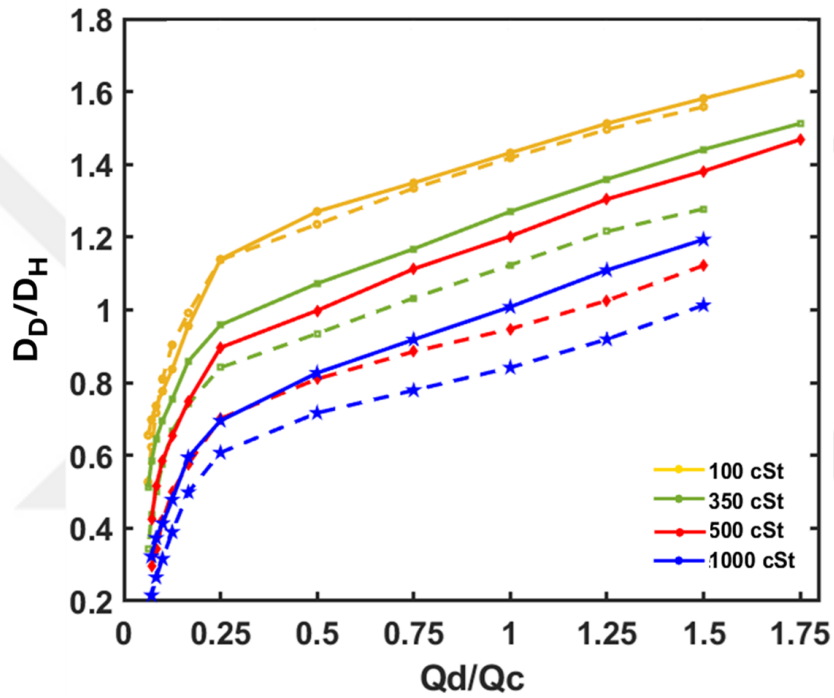
Şekil 15. 100 µm x-kavşak genişliğine sahip cihazda Ca, damlacık çapı (düz çizgi) ve We (kesikli çizgi) ilişkisi

4.1.3. 100 µm ve 50 µm x-kavşak Cihazlarının Karşılaştırması

Mikroakışkan sistemde kılcallık arttıkça damlacık boyutları küçülmektedir. Her iki cihaz tasarımında da Q_d/Q_c oranına bağlı damlacık boyutlarının değişimi benzerdir ve viskozitesi farklı dört yağ için damlacıklar, Q_d/Q_c oranı arttıkça büyümüşür. Dağınık faz akış hızı sabit tutulup sürekli fazın akış hızı arttırıldığında damlacık boyutundaki değişim tersi duruma göre daha belirgindir, damlacık boyutunu etkilemede sürekli fazın hızı daha etkilidir. Literatürle uyumlu olarak sürekli fazın akış hızının artması damlacık boyutlarını azaltmıştır [24, 70]. Yao ve diğerleri [70] dağınık faz olarak su, sürekli faz olarak viskozitesi 5, 7, 10, 15 cSt olan mineral yağları kullanmıştır ve sürekli fazın viskozitesi arttıkça damlacık çapının azaldığını, damlacık oluşum frekansının arttığını bildirmiştir.

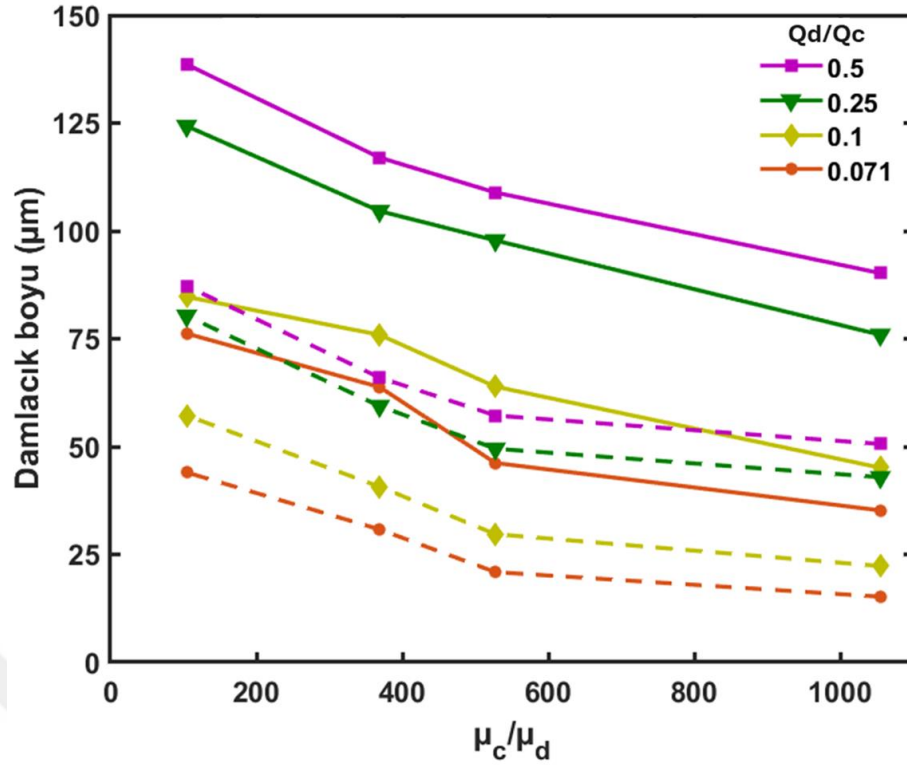
K100 ve K50 cihazlarının karşılaştırılabilmesi için Şekil 16'da Q_d/Q_c ve boyutsuz damlacık çapı D_D/D_H (damlacık çapı/hidrolik kanal çapı) arasındaki ilişki gösterilmiştir. Damlacık boyutları her iki cihazda 100 cSt silikon yağı kullanıldığı durumda benzerdir. Yüksek viskoziteye sahip yağlar için boyutsuz damlacık çapı K100 ve K50 cihazlarında farklılık göstermiştir. İki cihaz arasındaki en büyük fark 1000 cSt viskoziteli yağ ile

çalışıldığında elde edilmiştir. Bu fark, viskozitesi yüksek olan yağlarda sürtünme kayıplarının daha fazla olmasından kaynaklanıyor olabilir. 50 μm kavşaklı cihazda yüzey alan-hacim oranının daha yüksek olması sürtünmeden kaynaklı kayıpları arttırarak sürekli fazı diğer cihaza göre daha fazla yavaşlatmaktadır. Hacimsel akış hızı oranı Q_d/Q_c sabit tutularak gerçekleştirilen deneylerde, viskozitenin artmasıyla birlikte K50 cihazında üretilen damlacıkların boyutsuz çapı, çizgisel hızdaki azalmaya bağlı olarak, K100’de üretilen damlacıklara kıyasla daha küçük değerler almıştır.



Şekil 16. Damlacık çapı-kanal hidrolik çapı oranının (D_D/D_H) 100 μm (düz çizgi) ve 50 μm (kesik çizgi) x-kavşak genişliğine sahip cihazlarda dağınık faz-sürekli faz akış hızı oranına (Q_d/Q_c) bağlı değişimi

Şekil 17’de, Q_d/Q_c oranı 0.5, 0.25, 0.1, 0.07’de sabit tutularak, iki fazın viskozite oranının damlacık çapına etkisi gösterilmiştir. μ_c/μ_d oranları dağınık fazın viskozitesi sabit kalarak, sürekli faz silikon yağının viskozite artışı ile elde edilmiştir. μ_c/μ_d oranı arttıkça damlacık boyutları tüm hızlarda azalmıştır. Sürekli fazın viskozitesi damlacık boyu ile ters orantılıdır. Tüm akış hızı oranlarında sürekli faz viskozitesindeki artış literatür ile uyumlu olarak damlacık boyunu azalmıştır [46, 70, 71].



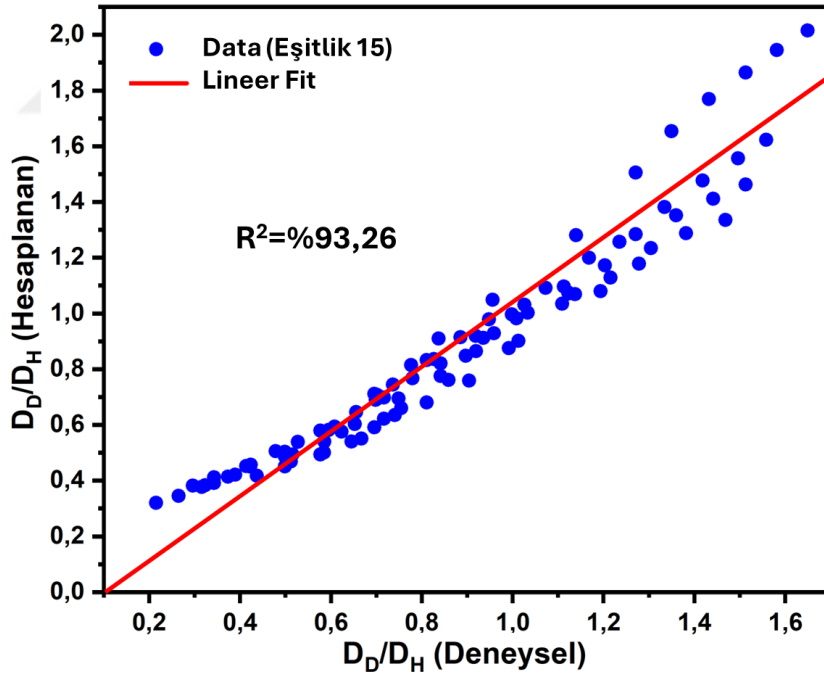
Şekil 17. K100 (düz çizgi) ve K50 (kesikli çizgi) cihazlarında, DMF damlacık çapının dört farklı akış hızı oranında (Q_d/Q_c), silikon yağı ve DMF viskozitesi oranına (μ_c/μ_d) bağlı değişimi. Dağınlık faz DMF'in viskozitesi (μ_d) sabittir.

Damlacık çapının Ca , akış hızı oranı (Q_d/Q_c) ve viskozite oranı (μ_c/μ_d) ile ilişkisi matematiksel olarak Eşitlik 8 kullanılarak incelenmiştir. K50 ve K100 cihazlarında farklı viskoziteye sahip dört silikon yağı ve DMF kullanılarak elde edilen tüm akış optimizasyonu deney sonuçları doğrusal olmayan regresyon ile Eşitlik 8'e uydurularak katsayıları $\alpha = 0.7093$, $\beta = -0.2604$, $\gamma = 0.2332$ ve $\theta = 0,0061$ olarak tespit edilmiştir. Eşitlik 8 aşağıdaki şekli almıştır:

$$\frac{D_D}{D_H} = 0.7093(Ca)^{-0.2604} \left(\frac{Q_d}{Q_c}\right)^{0.2332} \left(\frac{\mu_c}{\mu_d}\right)^{0.0061} \quad (15)$$

Şekil 18'de deneysel ve Eşitlik 15 ile hesaplanan boyutsuz damlacık çapı (D_D/D_H) karşılaştırılmıştır ve eşitliğin deneysel sonuçlara uyumu korelasyon katsayısı, R^2 , %98.86 ile yüksek bulunmuştur. Wang ve diğerleri [64], sürekli faz olarak farklı oranlarda SDS

ve HPAM yüzey aktif maddeleri içeren su, dağınkı faz olarak 10.5-199.2 cP viskozite aralığındaki silikon yağları kullanmıştır. Su içinde yağ damlacıkları elde ettikleri deney sonuçlarını kullanarak Eşitlik 8 katsayılarını $\alpha = 0.92$, $\beta = -0.12$, $\gamma = 0.2$ ve $\theta = 0.07$, ve korelasyon katsayısını $R^2 = \%93.26$ olarak bildirmiştir. Ek olarak, Wang ve diğerleri [64] Eşitlik 8'i viskozite oranını (μ_c/μ_d) içeren terimi dahil etmeden değerlendirmiştir ve korelasyon katsayısı $R^2 = \%88.3$ elde edilmiştir. Xu ve diğerleri [63], Eşitlik 8'i, t-kavşaklı bir cihaz için boyutsuz damlacık çapı ve akış hızı oranı (Q_d/Q_c) arasında bir ilişki kurmak için kullanmış ve Ca ve viskozite oranı (μ_c/μ_d) terimini dahil etmemiştir. Sürekli ve dağınkı fazın viskozite oranının (μ_c/μ_d) dahil edilmesiyle regrasyon katsayısı (R^2) iyileştirilmiştir. Şekil 18'de deneysel verilerle örtüştüğü görülen Eşitlik 15, damlacık çapının, kanalın hidrolik çapı, Ca , akışkan hızları ve viskozitelerinin bir fonksiyonu olduğunu ortaya koymaktadır. Araştırmacılar mikroakışkan sistemde MOF sentezi için Eşitlik 15'i kullanarak tepkime kabı olarak görev gören farklı damlacık boyutları için uygun cihaz tasarımı, silikon yağı viskozitesi ve akış hızı oranlarını elde edebilir.



Şekil 18. Deneysel ve matematiksel olarak hesaplanan boyutsuz damlacık çapının (D_D/D_H) karşılaştırması

Çalışma kapsamında kullanılan akış hızı oranları (Q_d/Q_c), Ca ve viskozite oranları (μ_c/μ_d) kullanılarak Garstecki ve diğerleri [72], Xu ve diğerleri [63] ve Wang ve diğerleri [64] tarafından önerilen eşitlikler ile boyutsuz damlacık çapları D_D/W (W : Cihazın kavşak genişliği) ve D_D/D_H bulunmuştur. Çizelge 6’da hesaplanan bu boyutsuz damlacık çaplarının deneysel sonuçlarla uyumu korelasyon katsayısı, R^2 , ile ifade edilmiştir. EK 1’de verilen Şekil 29’da karşılaştırmalara ait grafikler verilmiştir. Çalışma kapsamındaki deneysel sonuçlarımız ile en az uyumlu olan eşitlik, R^2 %64.44 ile, Garstecki ve diğerleri [72] tarafından önerilen eşitliktir. Önerilen tüm eşitlikler kıyaslandığında cihazın kavşak genişliği ve akış hızlarının oranına ek olarak Ca ve iki fazın viskozite oranında damlacık boyutları üzerinde oldukça etkili olduğu görülmüştür ve değişkenler arasındaki ilişki açıkça ortaya konmuştur.

Çizelge 6. Damlacık boyutu tahmini için önerilen modellerin bu çalışma verileri ile hesaplanan katsayıları ve veri ile uyumu

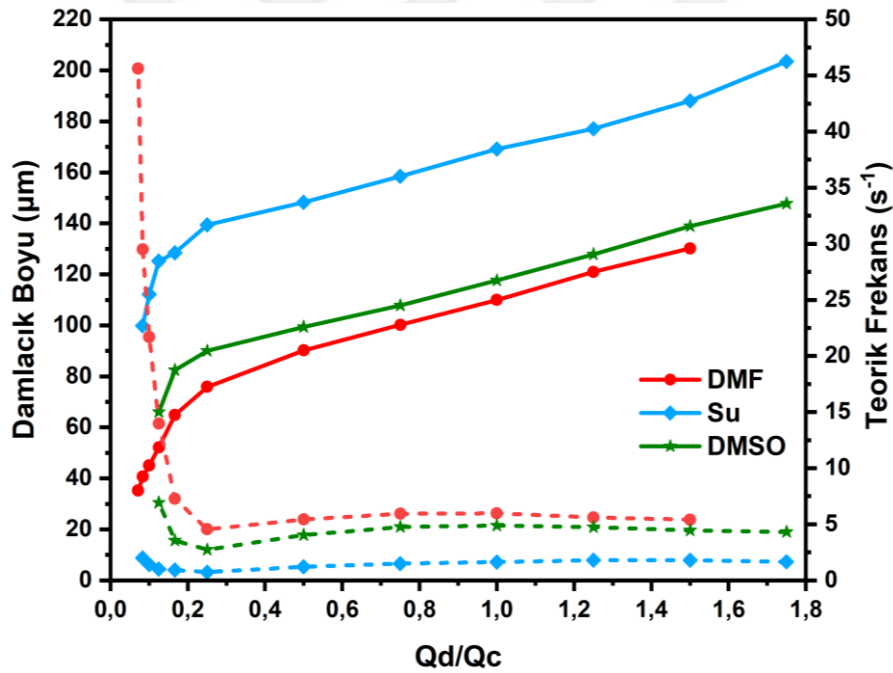
	Cihaz Tasarımı		R^2 (%)
Garstecki et al. [72]	T-kavşaklı	$\frac{D_D}{W} = 1 + \left(\frac{Qd}{Qc}\right)$ (16)	64.44
Xu et al. [63]	X-kavşaklı	$\frac{D_D}{W} = 1.59 \left(\frac{Qd}{Qc}\right)^{0.2} \left(\frac{1}{Ca}\right)^{0.2}$ (17)	76.86
Wang et al. [64]	X-kavşaklı	$\frac{D_D}{D_H} = 0.92(Ca)^{-0.12} \left(\frac{Qd}{Qc}\right)^{0.2} \left(\frac{\mu_c}{\mu_d}\right)^{0.07}$ (18)	87.67
Eşitlik 15	X-kavşaklı	$\frac{D_D}{D_H} = 0.7093(Ca)^{-0.2604} \left(\frac{Qd}{Qc}\right)^{0.2332} \left(\frac{\mu_c}{\mu_d}\right)^{0.0061}$	93.26

4.1.4. Dağınık Faz Olarak Kullanılan Farklı Çözücüler ile Akış Optimizasyonu

1000 cSt silikon yağı ile MOF sentezinde sıklıkla tercih edilen çözücüler olan DMSO [73] ve su [74] ile akış optimizasyonu deneyleri yapılmıştır. Akış hızı oranının (Q_d/Q_c) damlacık boyutuyla ve damlacık oluşum frekansı ile ilişkisi Şekil 19’da gösterilmiştir. K100 cihazında 1000 cSt viskoziteli silikon yağı ile oluşturulan damlacıkların boyutları DMSO ve DMF için oldukça benzerken en büyük damlacık boyutları su ile elde edilmiştir. Dağınık faz olarak kullanılan DMF, DMSO ve su için elde edilen en küçük damlacık boyutları sırasıyla $Q_d/Q_c = 0.071$ ’de $35.2 \mu m$, $Q_d/Q_c = 0.125$ ’de $66 \mu m$

ve $Q_d/Q_c=0.083$ 'de $99.9 \mu\text{m}$ 'dur. Sürekli ve dağınık faz arasındaki kimyasal etkileşimler damlacık boyutları üzerinde belirleyici olmuştur. 1000 cSt silikon yağı ile çözücüler arasındaki arayüz gerilimi değerlendirildiğinde Çizelge 3'te su ile arasındaki yüzey geriliminin DMSO ve DMF'e göre ~ 10 kat daha yüksek olduğu görülmektedir. Silikon yağı-su ikili sisteminde sürekli ve dağınık faz arasındaki arayüz geriliminin daha büyük olması damlacığın dağınık fazdan daha zor koparılmasına, dolayısıyla boyutlarının daha büyük olmasına sebep olmuştur [24].

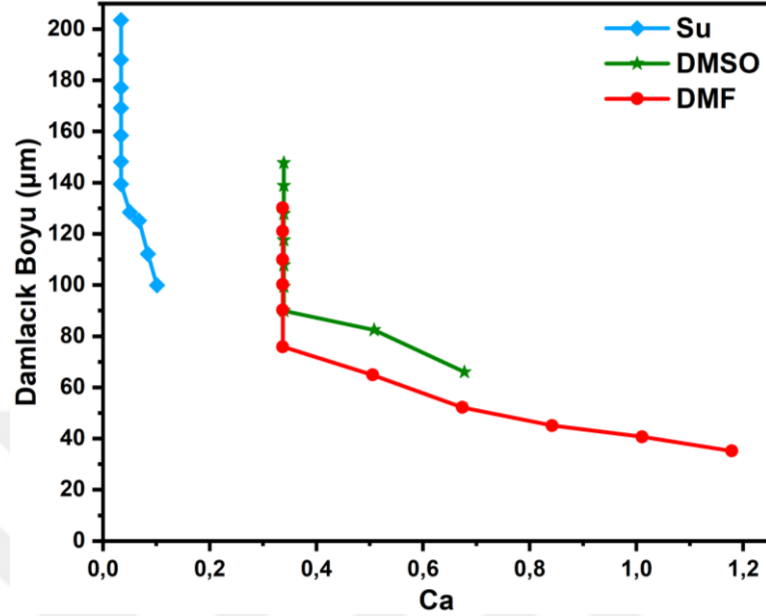
Q_d/Q_c oranının artmasıyla damlacık oluşum frekansı, damlacık boyutlarının artmasına bağlı olarak, azalış göstermiştir. DMSO, su ve DMF ile birim zamanda sırasıyla yaklaşık 2 ± 0.3 , 7 ± 0.1 ve $45\pm 0.6 \text{ s}^{-1}$ damlacık oluşturulmuştur. En yüksek damlacık oluşum frekansı elde edilen DMF ile, diğer çözücülere kıyasla en düşük Q_d/Q_c oranlarında damlacık elde edilmiştir.



Şekil 19. Dağınık faz olarak kullanılan farklı çözücülerde akış hızı oranının (Q_d/Q_c) damlacık boyu (düz çizgi) ve damlacık oluşum frekansı (kesikli çizgi) ile ilişkisi

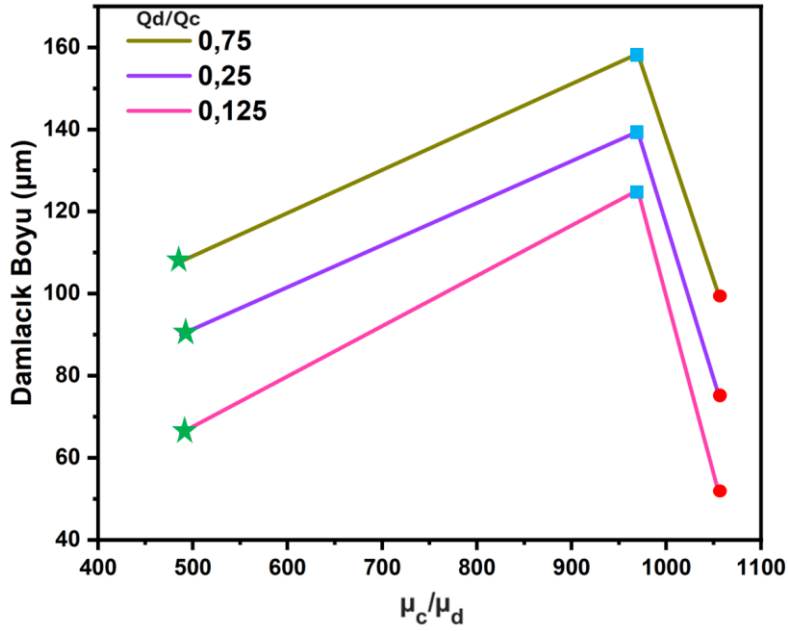
Şekil 20'de dağınık faz olarak kullanılan farklı çözücüler için Ca ile damlacık boyutları arasındaki ilişki verilmiştir. DMF, DMSO ve su için Ca aralığı sırasıyla 0.33-1.17, 0.34-

0.68 ve 0,034-0.1’dir. En yüksek sürekli faz hızlarında damlacık oluşturulabildiği için en geniş Ca aralığı DMF ile elde edilmiştir.



Şekil 20. Dağınık faz olarak kullanılan farklı çözücülerde Ca'nın damlacık boyu ile ilişkisi

Şekil 21’de üç farklı Qd/Qc oranı için akışkanların viskozite oranının damlacık boyu ile ilişkisi verilmiştir. Viskozite oranı μ_c/μ_d , silikon yağının viskozitesi sabitken dağınık faz olarak DMSO, DMF ve suyun viskoziteleri kullanılarak elde edilmiştir. Şekil 17’de görüldüğü üzere μ_c/μ_d oranı ve damlacık boyutu arasında ters orantılı bir ilişki beklense de çözücü viskoziteleri kullanılarak elde edilen μ_c/μ_d oranları ile bu ilişki gözlemlenememiştir. İki fazlı mikroakışkan sistemlerde fazların birbiriyle etkileşiminde sadece fazların viskozite ve arayüz gerilimi değerlerinin söz sahibi olmadığı, temas açısı, hidrofobiklik gibi farklı değişkenlerin de etkili olduğu söylenebilir [24].

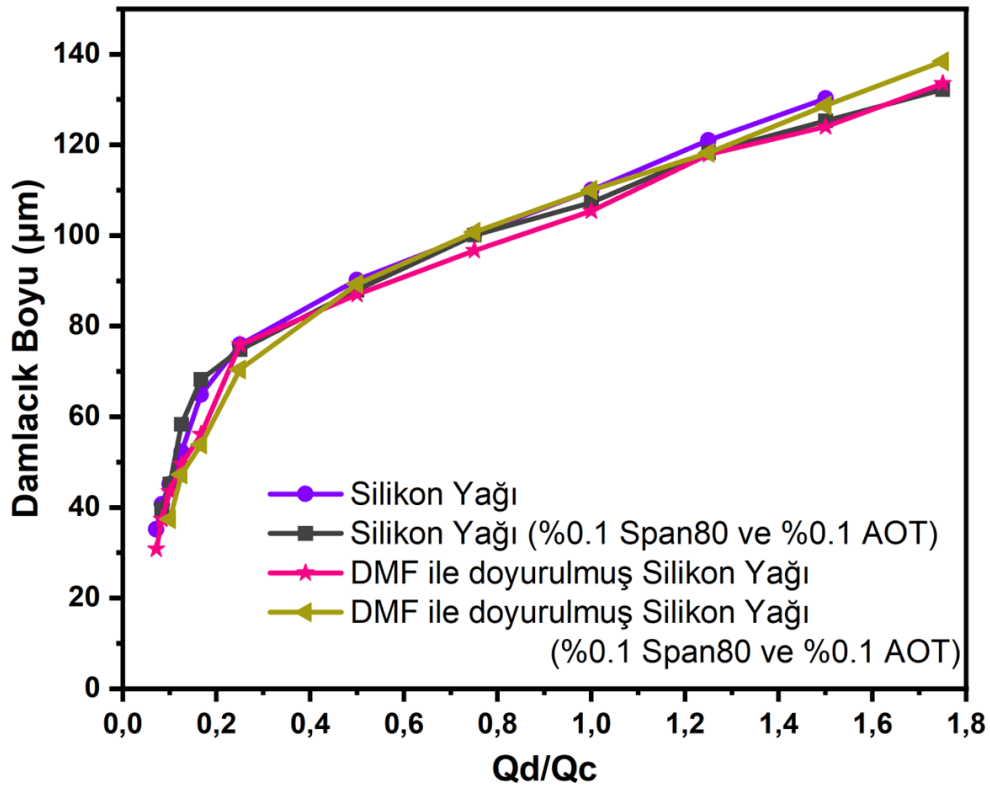


Şekil 21. Üç farklı akış hızı oranında, dağılık faz olarak kullanılan farklı çözücüler (yeşil yıldız: DMSO, mavi kare: su, kırmızı daire: DMF) için sürekli faz-dağılık faz viskozite oranının (μ_c/μ_d) damlacık boyu ile ilişkisi. Sürekli fazın viskozitesi (μ_c) sabit tutulmuştur ve 1000 cSt silikon yağı kullanılmıştır.

4.1.5. Dağılık Faz ile Doygun Hale Getirilen ve Yüzey Aktif Maddeler Eklenen Sürekli Faz ile Akış Optimizasyonu Deneyleri

Şekil 22’de mikroakışkan sistemde MOF sentezine yönelik silikon yağında yapılan modifikasyonların etkisi incelenmiştir. Mikroakışkan sistemde tepkime kabı olan damlacıkların birbiriyle birleşmeden kanal boyunca akması için silikon yağına eklenen hacimce %0.1 Span80 ve %0.1 AOT yüzey aktif maddelerin ve çözücü DMF’in yağ içinde kısmi çözünmesini engellemek için silikon yağının DMF ile doygun hale getirilmesinin damlacık boyutuna etkisi incelenmiştir. Van der Graaf ve diğerleri [52], hegzadekan yağı ve de-iyonize su kullanarak t-kavşaklı mikroakışkan cihazda sürekli faz için etanol çözücüsü ile sodyum dodeasil sülfat (SDS) ve Tween20 yüzey aktif maddelerini farklı derişimlerde kullanmış ve damlacıkların boyutlarına etkisini incelemiştir. Kullanılan yüzey aktif madde derişimi arttıkça damlacık boyutlarının küçüldüğünü bildirmiştir. Sürekli faza ağırlıkça %2.5-%49 arasında farklı derişimlerde eklenen etanol sürekli fazın özkütlesinde düşüşe, viskozitesinde 1.10’den 2.65 mPa/s’ye artışa ve dağılık faz ile arasındaki yüzey geriliminde 40.4’den 9.5 mN/m’ye azalışa neden

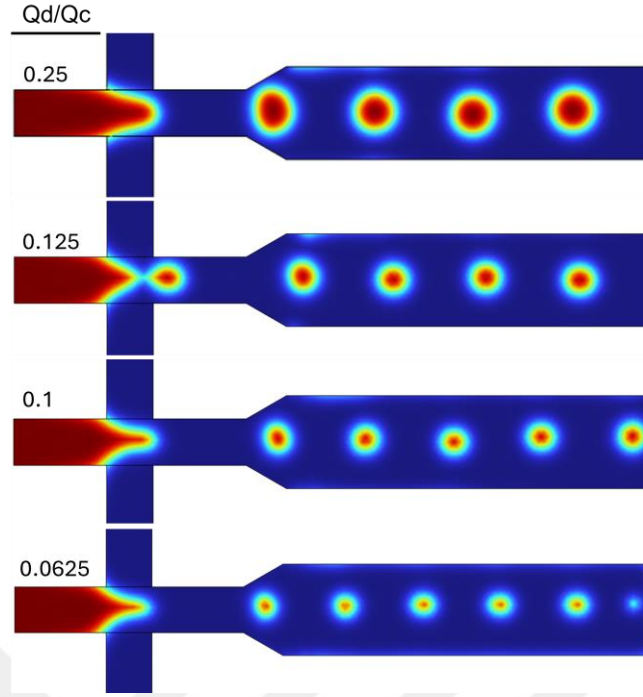
olmuştur. Sürekli faz içinde ağırlıkça %0.25 ve %1 SDS kullanımı arayüz gerilimini 9.0'dan 8.2 mN/m'ye düşürmüştür. Ağırlıkça %0.001, %0.01, %0.1 ve %1 Twen20 kullanımı ise damlacıkları özkütle ve viskozitede değişim olmamasına rağmen arayüz gerilimini 6.6'dan 4.8 mN/m'ye düşürerek göreceli olarak etkilemiştir. Rostami ve diğerlerinin [51] yaptığı bir diğer çalışmada ise silikon yağı ve su ile t-kavşaklı cihazda dağınık faz için %1 ve %2 Twen20 yüzey aktif madde kullanılmış ve damlacık boyutlarının azaldığı belirtilmiştir. Tez çalışması kapsamında 1000 cSt silikon yağı için %0.1 Span80 ve %0.1 AOT kullanımının damlacık boyutları üzerinde küçük bir düşüş yarattığı Şekil 22'de gözlenmiştir. Silikon yağı üzerinde DMF çözücüsü ve yüzey aktif maddeler ile yapılan modifikasyon sonucu damlacıkların boyutlarında kayda değer bir değişim olmamıştır. Hacimce çok düşük oranlarda yüzey aktif madde kullanımının arayüz gerilimini düşürmede ve damlacık boyutları üzerinde etkisiz olduğu söylenebilir.



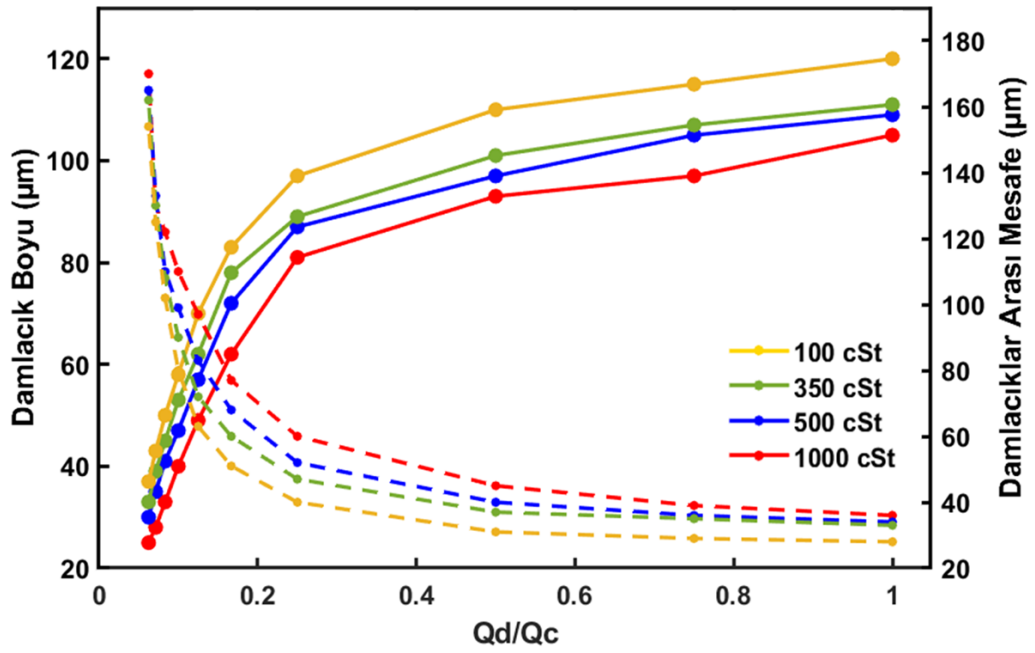
Şekil 22. Sürekli yağ fazı olarak kullanılan farklı içerikli 1000 cSt silikon yağlarında damlacık boyutunun akış hızı oranı ile ilişkisi.

4.2. İki Boyutlu Sayısal Akış Simülasyonu

COMSOL Multiphysics arayüzüyle yapılan iki boyutlu sayısal akış simülasyonu (Şekil 23) sonucunda damlacıkların boyutları ve damlacıklar arası mesafe hesaplanmıştır. Şekil 24'te, akış hızı oranının (Q_d/Q_c) damlacık boyutu ve damlacıklar arası mesafeye etkisi verilmiştir. Çizelge 2'de verilen akış hızlarında Q_d/Q_c oranının 1'den büyük olduğu değerler için jet akış ve akış kararsızlıkları görülmüştür. Q_d/Q_c oranının 0.625-1 aralığında değiştiği hızlar kullanılmıştır. Sayısal akış optimizasyonu sonucu damlacık boyutları, Q_d/Q_c oranı artışına bağlı olarak artmıştır. Deneysel sonuçlarla benzer bir değişim göstermiştir (Şekil 10). 0.25'ten küçük Q_d/Q_c oranlarında damlacık boyutlarının azalışı daha ivmelidir, sürekli fazın akış hızı arttıkça damlacıklar küçülmüştür. Literatürdeki COMSOL iki-fazlı akış simülasyonları ile tutarlı bulgular elde edilmiştir [75, 76]. Damlacıklar arası mesafe ise Q_d/Q_c oranı arttıkça azalmıştır ve 0.25 $\mu\text{L}/\text{dak}$ 'dan daha küçük Q_d/Q_c oranlarında damlacıklar arası mesafe ani azalış göstermiştir. 100, 350, 500 ve 1000 cSt viskoziteli silikon yağlarının davranışı deneysel verilerle uyumlu olup, viskozite arttıkça damlacık boyutlarında azalma görülmüştür. 1000 cSt viskoziteli yağ en küçük damlacık boyutlarını vermiştir. 100, 350, 500 ve 1000 cSt viskozitelerde elde edilen en küçük damlacıkların boyutları 37, 33, 30 ve 25 μm 'dur. Damlacıklar arası mesafe sentez süresinde kanallarda damlacıkların çarpışıp birleşmemesi için güvenli bir seviyede tutulmalıdır. Birleşen damlacıklar eş boyutlu mikro tepkime kaplarının boyutlarının büyümesine ve nanopartikül boyutlarının değişimine sebep olabilir. Birleşen damlacıklar kristalizasyon tepkimesi başladığı anda içinde katılan partiküller nedeniyle kanalların tıkanmasına sebep olabilir. 1000 cSt'li silikon yağı en yüksek damlacıklar arası mesafenin görüldüğü yağdır.



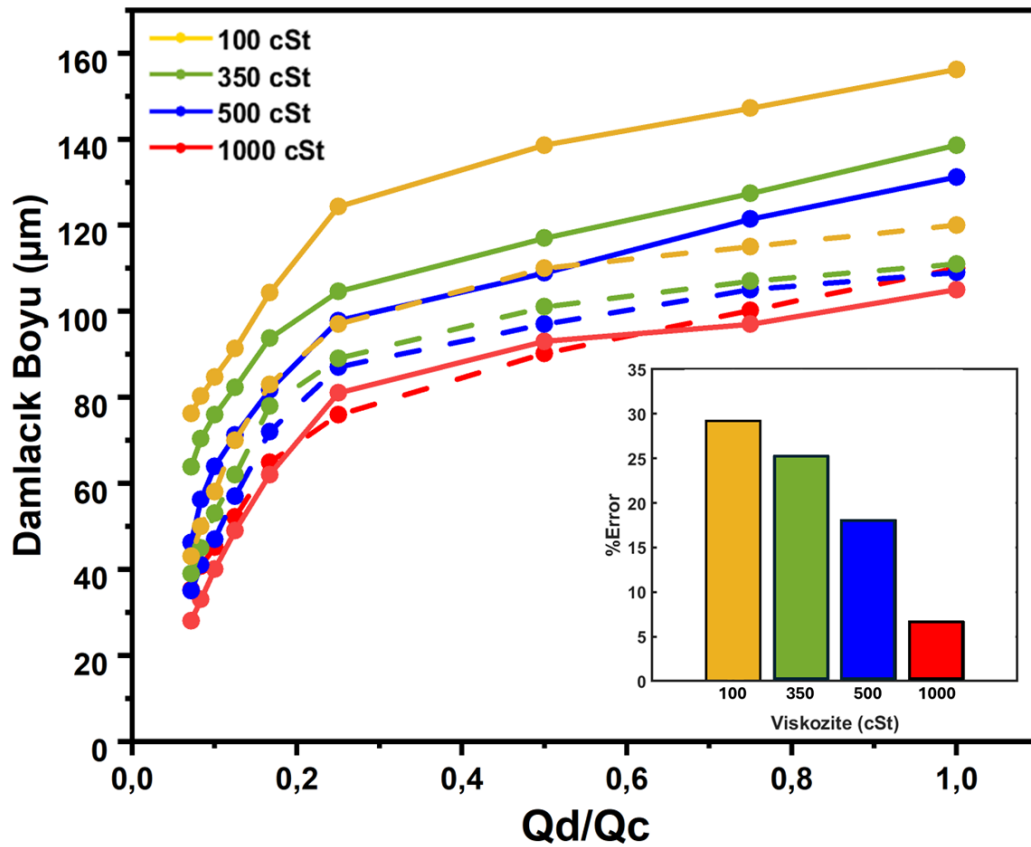
Şekil 23. İki fazlı mikroakışkan sistemin COMSOL yazılımı ile sayısal simülasyonu



Şekil 24. X-kavşak çıkış genişliği 100 µm olan mikroakışkan sistem için COMSOL simülasyonu. Akış hızı oranı Q_d/Q_c ile damlacık çapı ve damlacıklar arası mesafe ilişkisi

Şekil 25'te, dört viskozite için, sabit Q_d/Q_c oranında deneysel ve teorik olarak elde edilen damlacık boyutlarının % değişim ortalaması sunulmuştur. Bu hata hesabına göre deneysel

veriler ile en uyumlu sonuçları veren viskozite 1000 cSt'dir. Deney ve simülasyon sonuçları arasında görülen sapma, deney düzeneğinde kullanılan cihazın üç giriş ve sıvıların tahliyesinde kullanılan çıkış hortumlarından kaynaklı basınç kayıpları ile ilişkili olabilir. Mikroakışkan cihaz içindeki akış çevrik mikroskopta izlenmiştir. Mikroskop ışığının yarattığı ısı mikroakışkan kanallardaki sıvının özelliklerini etkileyerek akışta etkili olmuş olabilir. Tüm bu nedenler ve çevresel koşulların değişimi simülasyon ve deneysel veriler arasında sapmaya neden olmuş olabilir. 1000 cSt viskoziteli silikon yağında sapma %6.5 iken 100 cSt viskoziteli silikon yağında %29.2'dir. Viskozite artışı ile simülasyon ve deneysel sonuçlar arasındaki sapma azalmıştır. Bu ters orantılı ilişki COMSOL simülasyonunda yapılan varsayılardan birinin silikon yağının newtonian tipi bir akışkan olarak tanımlanmasından ilerigeliyor olabilir. Silikon yağı düşük viskozitelere newtonian olmayan akışkan gibi davranıyor olabilir.

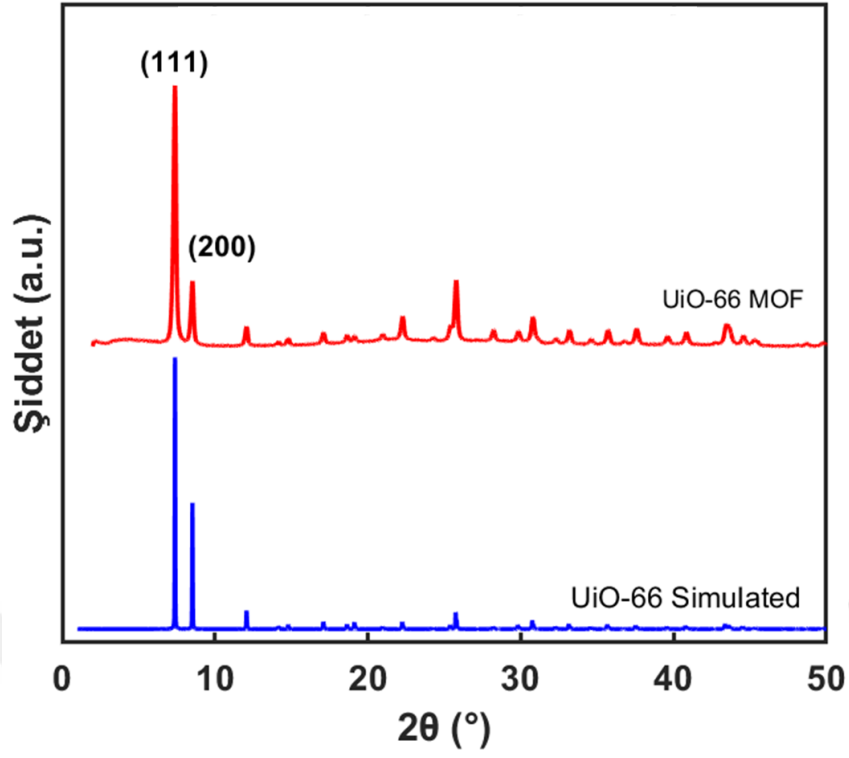


Şekil 25. 100, 350, 500 ve 1000 cSt silikon yağı içinde oluşan DMF damlacıklarının akış hızı oranı Q_d/Q_c 'ye bağlı ölçülen (düz çizgi) ve iki-boyutlu COMSOL simülasyonu ile hesaplanan (kesikli çizgi) damlacık çapı ve bunlar arasındaki yüzde sapma

4.3. İki fazlı mikroakışkan sistemde UiO-66 sentezi

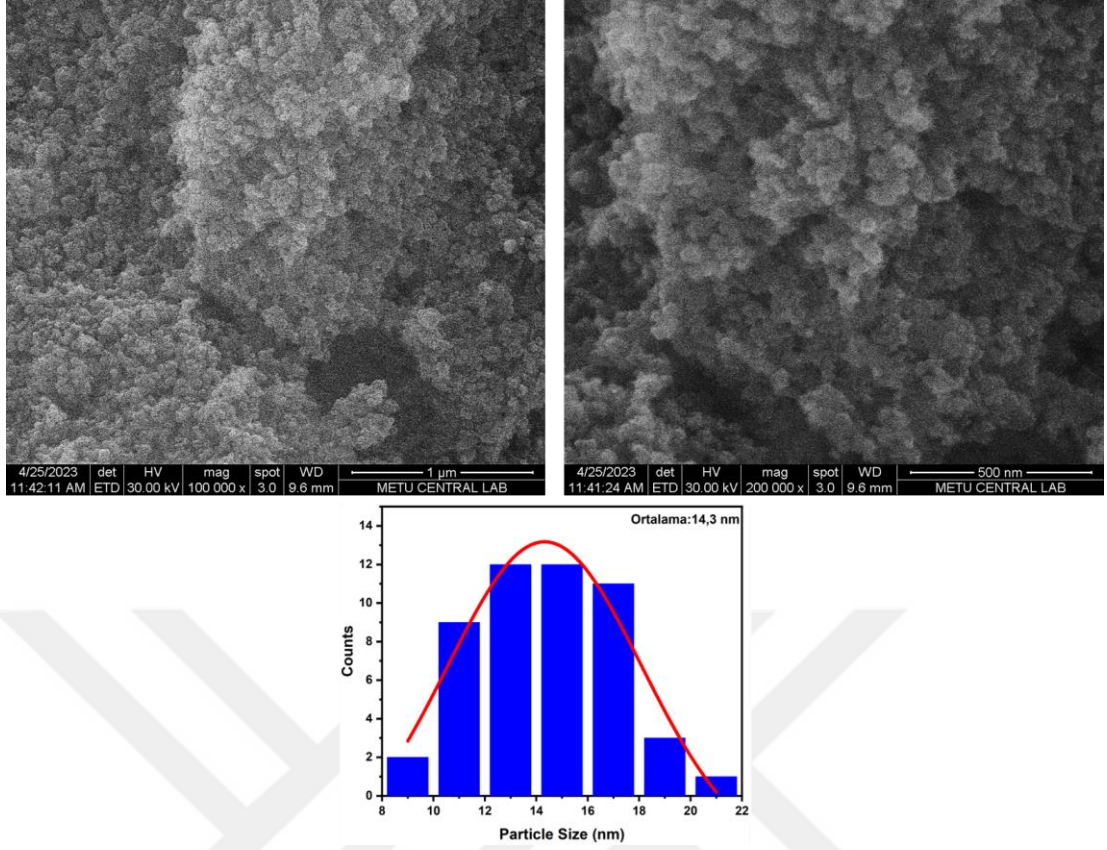
İki fazlı mikroakışkan sistemde MOF sentezinde damlacıklar kesikli mikro tepkime kabı olarak kullanılır. Mikro tepkime kabı boyutları MOF nanokristallerin boyutlarını etkileyecektir. Nano boyutta kristal sentezi için mikro kesikli tepkime kabı boyutları ayarlanmalıdır. Deneysel ve teorik akış optimizasyonu sonucu en küçük damlacık boyutlarının elde edildiği 1000 cSt silikon yağı UiO-66 MOF sentezi için seçilmiştir. K100 cihazında çalışılabilen en küçük akış hızı oranında Qd/Qc, 0,074 $\mu\text{L}/\text{dak}$, çalışılmıştır. Elde edilen damlacıkların boyutu yaklaşık 50 μm , damlacık hacmi ise 262 pL'dir. UiO-66 MOF kristallerinin sentezi 100 °C'de 30 dakika alıkonma süresi ile gerçekleştirilmiştir.

Şekil 26'da mikroakışkan sistemde sentezlenen UiO-66 MOF nanopartiküllerinin ölçülen ve Crystallography Open Database (COD)'dan elde edilen simüle edilmiş (COD ID 4512072) XRD deseni verilmiştir. Sentezlenen UiO-66 nanokristalleri 7.4°, 8.5°, 12.0°, 14.8°, 17.0°, ve 25.7° 2 θ açılarında sırasıyla (111), (200), (220), (222), (400), and (442) düzlemlerine ait Miller indislerini sergilemiştir ve simüle edilmiş UiO-66 pikleri ile örtüşmektedir. Kristal yapıda UiO-66 nanoyapıları başarı ile sentezlenmiştir.



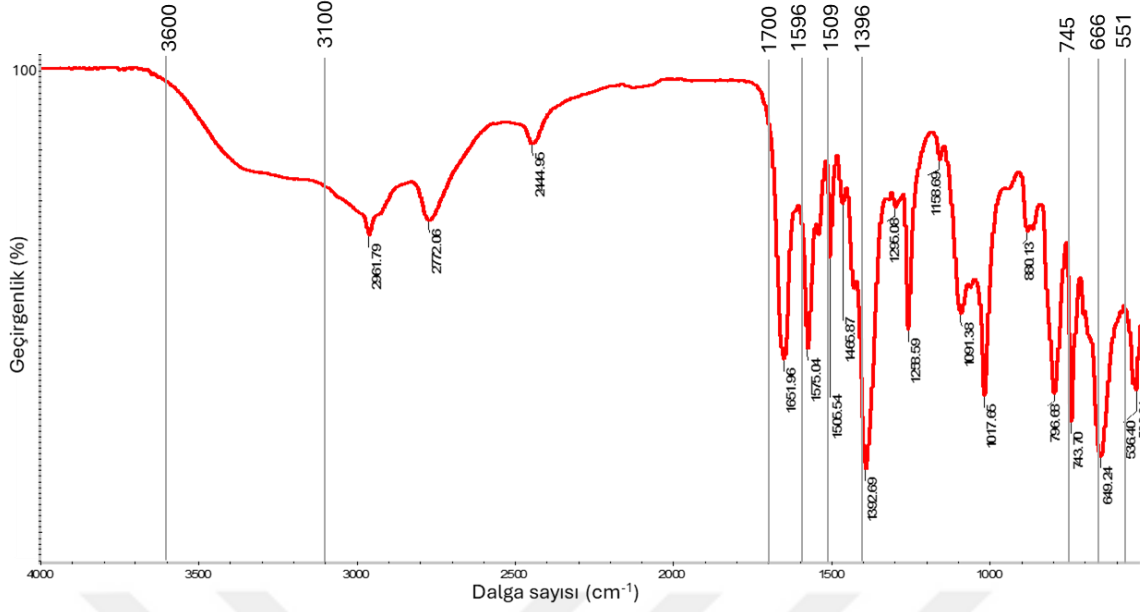
Şekil 26. İki fazlı mikroakışkan sistemde sentezlenen UiO-66 MOF kristallerine ait XRD deseni

Şekil 27’de, sentezlenen UiO-66 nanopartiküllerin SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri üzerinde yapılan boyut analizi sonucunda partiküllerin boyut dağılımının oldukça dar ve ortalama 14 ± 3 nm boyutlarında olduğu bulunmuştur. Nano boyutları nedeniyle kristaller aglomere olmuştur.



Şekil 27. İki fazlı mikroakışkan sistemde sentezlenen UiO-66 MOF kristallerine ait SEM görüntüleri ve boyut dağılımı

Şekil 28’de, sentezlenen UiO-66 nanopartiküllerin FTIR spektroskopisi analizi verilmiştir. UiO-66 yapısında bulunan organik ligand tereftalik asidin karboksilat gruplarındaki O-C-O’nun simetrik ve asimetrik gerilmeleri sırasıyla 1396 ve 1579 cm^{-1} dalga numarasında iki güçlü banda karşılık gelmektedir [77]. 1509 cm^{-1} deki bant aromatik halkadan gelen C=C titreşimini temsil eder [78]. 745 cm^{-1} deki karakteristik tepe, OH ve C-H titreşim bükülmelerine atfedilmiştir ve 666, 551 ve 474 cm^{-1} deki bantlar sırasıyla $\mu_3\text{-O}$ Zr(O-C) ve $\mu_3\text{-OH}$ gerilmesine karşılık gelmektedir [77]. FTIR spektroskopisi analizi sonucu UiO-66 MOF kristallerinin birincil (PBU) ve ikincil (SBU) yapı birimlerinin başarıyla oluştuğu söylenebilir.



Şekil 28. İki fazlı mikroakışkan sistemde sentezlenen UiO-66 MOF kristallerine ait FT-IR spektrumu

UiO-66 sentezi farklı reçeteler ile makro ölçekli kesikli sistemde ve mikroakışkan sistemde farklı modülatörler kullanılarak sentezlenmiştir. 1:1:80:2HCl:20W reçetesine ek olarak Faustini ve diğerlerinin [10] önerdiği 1:1:80:1HCl reçetesi ve modülatör olarak su ve asetik asit kullanılan 1:1:200:14AA:43W reçetesi ile 100 °C sentezlenen partiküllerin XRD, SEM ve FT-IR spektrum analizleri EK-1’de verilmiştir.

5. YORUM

Tez çalışması kapsamında, iki-fazlı mikroakışkan sistemde pikolitre damlacıklarda MOF nanopartikül sentezine yönelik olarak, farklı viskoziteye sahip silikon yağları ile akış optimizasyonu yapılmıştır. Deneylerde, 50 ve 100 μm X-kavşak çıkış genişliğine sahip akış odaklı iki mikroakışkan cihaz kullanılmıştır. Mikroakışkan sistemde dağınık faz olarak DMF, sürekli faz olarak 100, 350, 500 ve 1000 cSt silikon yağı kullanılmıştır. Mikroakışkan sistemde akış optimizasyonu kapsamında iki fazın akış hızlarının değişimine bağlı olarak mikro tepkime kabı görevi gören damlacık boyutlarının farklı viskoziteli silikon yağlarında değişimi incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen bulgular aşağıdaki gibidir:

- Tüm akış optimizasyon deneyleri içinde damlacık boyutunun varyasyon katsayısı en düşük olan 1000 cSt silikon yağı ve su ile yapılan deneydir ve %0.65 olarak bulunmuştur. En yüksek değer ise 100 cSt silikon yağı ve DMF ile yapılan deneye aittir ve %1.33'dür. %2'den küçük varyasyon katsayıları ile çalışıldığı için damlacıkların eş boyutlu olduğu söylenebilir.
- Her iki cihaz için, 0.0625-1.75 arası Q_d/Q_c oranlarında alınan ölçümlerde damlacık boyutları dört farklı viskozite için de aynı değişimi göstermiştir. 0.0625-0.25 arası Q_d/Q_c oranlarında sürekli fazın akış hızı (Q_c) düşürülmüştür. 0.25-1.75 arası ise dağınık fazın akış hızı (Q_d) artırılmıştır. Damlacık boyutları sürekli faz silikon yağının değişiminden daha çok etkilenmiştir.
- 100 μm x-kavşaklı mikroakışkan sistemde yapılan optimizasyon sonucunda damlacık boyutları sürekli fazın viskozitesi arttıkça, azalış göstermiştir. En küçük damlacık boyutu 1000 cSt, en büyük damlacık boyutu ise 100 cSt silikon yağı ile elde edilmiştir. 100, 350, 500 ve 1000 cSt silikon yağları ile elde edilen en küçük damlacık boyutu sırasıyla 72, 56, 46 ve 35 μm 'dir. Damlacık oluşumunun teorik olarak hesaplanan frekansları sonucu 1000 cSt viskoziteli silikon yağında en yüksektir. 100, 350, 500 ve 1000 cSt silikon yağları ile teorik olarak saniyede sırasıyla 5, 12, 20 ve 45 damlacık üretildiği bulunmuştur.
- 100 μm x-kavşaklı mikroakışkan sistemde damlacık oluşum aralığı kılcal sayı Ca ile ifade edilir ve 100, 350, 500 ve 1000 cSt viskozitelerde Ca sırasıyla 0.033-0.13, 0.12-0.47, 0.17-0.59, 0.35-1.18'dir. Weber sayısı We ise 1000 ve 500 cSt

viskoziteli yağlarda yaklaşık $6,73 \times 10^{-4}$ iken, 350 ve 100 cSt viskoziteli silikon yağlarında $7,27 \times 10^{-4}$ - $7,61 \times 10^{-4}$ arasındadır.

- 50 μm x-kavşaklı mikroakışkan sistemde, damlacık boyutları Q_d/Q_c oranının artmasına bağlı olarak artış göstermiştir. Sürekli fazın viskozitesi arttıkça damlacık boyutları küçülmüştür. 100, 350, 500 ve 1000 cSt silikon yağları ile elde edilen en küçük damlacık boyutu sırasıyla 37, 27, 21 ve 15 μm ve damlacık oluşumunun teorik frekansları sırasıyla 39, 140, 218 ve 283'tür.
- 50 μm x-kavşaklı mikroakışkan sistemde, Ca değişimi 100, 350, 500 ve 1000 cSt viskoziteli silikon yağlarında sırasıyla 0.067-0.27, 0.24-0.94, 0.34-1.18, 0.35-2.36 aralığındadır. 100 ve 350 cSt viskoziteli silikon yağlarında We yaklaşık 1.5×10^{-3} 'e, 500 ve 1000 cSt viskoziteli silikon yağlarında yaklaşık 1.15×10^{-3} 'e çıkmaktadır. Her iki cihaz tasarımının için Ca ve We , damlacık boyutları ile ters orantılı olarak değişir. Bu tez çalışmasında kullanılan yüksek viskoziteli sürekli faz silikon yağları nedeniyle Ca 1'in üzerinde damlacıklı akış elde edilebilmiştir.
- 100, 350, 500 ve 1000 cSt viskoziteli silikon yağları ve DMF ile 100 ve 50 μm x-kavşaklı cihazlarda yapılan tüm akış optimizasyon deneyleri ile Wang ve diğerleri [64] tarafından önerilen Eşitlik 8'in katsayıları elde edilerek kullanılan sistemler için düzenlenmiştir (Eşitlik 15). Matematiksel hesap sonuçları, deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Deneysel ve hesaplanan sonuçlar arasında regresyon katsayısı $R^2 = 93.26\%$ elde edilmiştir.
- Dağınık faz için kullanılan farklı çözeltiler, DMSO, DMF ve su, için karşılaştırılmalı optimizasyon sonuçları K100 cihazında 1000 cSt viskoziteli silikon yağı kullanılarak elde edilmiştir. Dağınık faz olarak kullanılan DMF, DMSO ve su için elde edile en küçük damlacık boyutları sırasıyla $Q_d/Q_c = 0.071$ 'de 35.2 μm , $Q_d/Q_c = 0.125$ 'te 66 μm ve $Q_d/Q_c = 0.083$ 'te 99.9 μm 'dur. DMF, DMSO ve su için Ca sayı aralığı sırasıyla 0.33-1.17, 0.34-0.68 ve 0.034-0.1'dir.
- Mikroakışkan sistemde MOF sentezine yönelik yapılan yağ modifikasyonları, %0.1 Span80 ve %0.1 AOT yüzey aktif madde kullanımı ve silikon yağını DMF ile doyurma, damlacık boyutları üzerindeki etkileri ihmal edilebilir düzeydedir.
- COMSOL yazılımı ile iki-boyutlu sayısal simülasyonda 100 μm x-kavşaklı sistem taklit edilmiştir ve deneysel verilerle uyumlu sonuçlar alınmıştır. Q_d/Q_c 'nin

1'den büyük olduğu akış hızlarında kararlı akış elde edilememiştir. 100, 350, 500 ve 1000 cSt viskozitelerde elde edilen en küçük damlacıkların boyutları sırasıyla 37, 33, 30 ve 25 μm ve damlacıklar arası mesafe sırasıyla 154, 162, 165 ve 170 μm 'dur. 1000 cSt viskoziteli yağ ile teorik olarak da en küçük damlacık boyutları üretilmiştir. 100, 350, 500 ve 1000 cSt viskoziteler ile yapılan sayısal simülasyon damlacık boyutu sonuçları, 100 μm x-kavşaklı mikroakışkan sistem ile elde edilen boyutlar arasında ortalama %29.2, %25.2, %18 ve %6.5 hata bulunmuştur.

- Optimizasyon deneyleri sonucunda, mikroakışkan sistemde UiO-66 MOF sentezi gerçekleştirilmiştir. Akış kontrolü ve kararlılığı düşünüldüğünde sentez için 100 μm x-kavşaklı cihaz seçilmiştir. Sürekli faz olarak en küçük damlacık boyutlarını veren 1000 cSt silikon yağı ve iki fazın akış hızı oranı olarak 0,074 seçilmiştir ve mikro tepkime kabı boyutları 50 μm olarak ayarlanmıştır. Mikroakışkan sistemde UiO-66 MOF sentezinde kullanılan reçetenin mol kesri 1:1:80:2:20'dir (sırasıyla $\text{ZrCl}_4\text{:H}_2\text{BDC}\text{:DMF}\text{:HCl}\text{:Su}$) ve 100 °C'de 30 dakika alıkonma süresi ile sentez yapılmıştır. UiO-66 nanopartiküllerinin XRD, SEM ve FTIR karakterizasyonu sonucu partiküllerin ortalama 14 ± 3 nm boyutunda nanokristal yapılar olduğu bulunmuştur.

6. KAYNAKLAR

- [1] S. Krishnadasan, R.J.C. Brown, A.J. Demello, J.C. Demello, Intelligent routes to the controlled synthesis of nanoparticles, *Lab on a Chip*, 7 (2007) 1434.
- [2] L. Hou, Q. Liang, F. Wang, Mechanisms that control the adsorption–desorption behavior of phosphate on magnetite nanoparticles: the role of particle size and surface chemistry characteristics, *RSC Advances*, 10 (2020) 2378-2388.
- [3] J. Lee, O.K. Farha, J. Roberts, K.A. Scheidt, S.T. Nguyen, J.T. Hupp, Metal-organic framework materials as catalysts, *Chem Soc Rev*, 38 (2009) 1450-1459.
- [4] H.D. Lawson, S.P. Walton, C. Chan, Metal-Organic Frameworks for Drug Delivery: A Design Perspective, *Acs Appl Mater Inter*, 13 (2021) 7004-7020.
- [5] C.A. Trickett, A. Helal, B.A. Al-Maythaly, Z.H. Yamani, K.E. Cordova, O.M. Yaghi, The chemistry of metal–organic frameworks for CO₂ capture, regeneration and conversion, *Nat Rev Mater*, 2 (2017) 17045.
- [6] L. Wang, Y. Han, X. Feng, J. Zhou, P. Qi, B. Wang, Metal–organic frameworks for energy storage: Batteries and supercapacitors, *Coordination Chemistry Reviews*, 307 (2016) 361-381.
- [7] Y. Wang, H. Jin, Q. Ma, K. Mo, H. Mao, A. Feldhoff, X. Cao, Y. Li, F. Pan, Z. Jiang, A MOF Glass Membrane for Gas Separation, *Angewandte Chemie International Edition*, 59 (2020) 4365-4369.
- [8] G. Liu, V. Chernikova, Y. Liu, K. Zhang, Y. Belmabkhout, O. Shekhah, C. Zhang, S. Yi, M. Eddaoudi, W.J. Koros, Mixed matrix formulations with MOF molecular sieving for key energy-intensive separations, *Nature Materials*, 17 (2018) 283-289.
- [9] Z. Hu, B.J. Deibert, J. Li, Luminescent metal–organic frameworks for chemical sensing and explosive detection, *Chem. Soc. Rev.*, 43 (2014) 5815-5840.
- [10] M. Faustini, J. Kim, G.-Y. Jeong, J.Y. Kim, H.R. Moon, W.-S. Ahn, D.-P. Kim, Microfluidic Approach toward Continuous and Ultrafast Synthesis of Metal–Organic Framework Crystals and Hetero Structures in Confined Microdroplets, *Journal of the American Chemical Society*, 135 (2013) 14619-14626.
- [11] L. Paseta, B. Seoane, D. Julve, V. Sebastián, C. Téllez, J. Coronas, Accelerating the Controlled Synthesis of Metal–Organic Frameworks by a Microfluidic Approach: A Nanoliter Continuous Reactor, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5 (2013) 9405-9410.
- [12] S. Gimondi, H. Ferreira, R.L. Reis, N.M. Neves, Microfluidic Devices: A Tool for Nanoparticle Synthesis and Performance Evaluation, *ACS Nano*, 17 (2023) 14205-14228.
- [13] Chapter 1 Nanotechnology and nanomaterials, in: I. Capek (Ed.) *Studies in Interface Science*, Elsevier 2006, pp. 1-69.
- [14] H. Windolf, R. Chamberlain, J. Quodbach, Predicting Drug Release from 3D Printed Oral Medicines Based on the Surface Area to Volume Ratio of Tablet Geometry, *Pharmaceutics*, 13 (2021).

- [15] E. Oh, K. Susumu, R. Goswami, H. Mattoussi, One-Phase Synthesis of Water-Soluble Gold Nanoparticles with Control over Size and Surface Functionalities, *Langmuir*, 26 (2010) 7604-7613.
- [16] N. Abid, A.M. Khan, S. Shujait, K. Chaudhary, M. Ikram, M. Imran, J. Haider, M. Khan, Q. Khan, M. Maqbool, Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 300 (2022) 102597.
- [17] R. Karnik, F. Gu, P. Basto, C. Cannizzaro, L. Dean, W. Kyei-Manu, R. Langer, O.C. Farokhzad, Microfluidic platform for controlled synthesis of polymeric nanoparticles, *Nano Lett*, 8 (2008) 2906-2912.
- [18] K.S. Krishna, Y. Li, S. Li, C.S. Kumar, Lab-on-a-chip synthesis of inorganic nanomaterials and quantum dots for biomedical applications, *Adv Drug Deliv Rev*, 65 (2013) 1470-1495.
- [19] D. Dendukuri, P.S. Doyle, The Synthesis and Assembly of Polymeric Microparticles Using Microfluidics, *Advanced Materials*, 21 (2009) 4071-4086.
- [20] Q. Cai, V. Castagnola, L. Boselli, A. Moura, H. Lopez, W. Zhang, J.M. De Araújo, K.A. Dawson, A microfluidic approach for synthesis and kinetic profiling of branched gold nanostructures, *Nanoscale Horizons*, 7 (2022) 288-298.
- [21] E. Dervisevic, M. Dervisevic, B. Ang, J. Carthew, K.L. Tuck, N.H. Voelcker, V.J. Cadarso, Integrated microfluidic device to monitor unseen *Escherichia coli* contamination in mammalian cell culture, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 359 (2022) 131522.
- [22] J. Kim, H. Lee, E.J. Jin, Y. Jo, B.E. Kang, D. Ryu, G. Kim, A Microfluidic Device to Fabricate One-Step Cell Bead-Laden Hydrogel Struts for Tissue Engineering, *Small*, 18 (2022) 2106487.
- [23] S. Lin, W. Zhu, Y. Jin, K.B. Crozier, Surface-enhanced Raman scattering with Ag nanoparticles optically trapped by a photonic crystal cavity, *Nano Lett*, 13 (2013) 559-563.
- [24] C.-X. Zhao, A.P.J. Middelberg, Two-phase microfluidic flows, *Chemical Engineering Science*, 66 (2011) 1394-1411.
- [25] J.M. Köhler, S. Li, A. Knauer, Why is Micro Segmented Flow Particularly Promising for the Synthesis of Nanomaterials?, *Chemical Engineering & Technology*, 36 (2013) 887-899.
- [26] L. Shui, J.C.T. Eijkel, A. Van Den Berg, Multiphase flow in microfluidic systems Control and applications of droplets and interfaces, *Advances in Colloid and Interface Science*, 133 (2007) 35-49.
- [27] S.R. Batten, N.R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M.P. Suh, J. Reedijk, Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines, *CrystEngComm*, 14 (2012) 3001.
- [28] S. Soni, P.K. Bajpai, C. Arora, A review on metal-organic framework: Synthesis, properties and application, *Characterization and Application of Nanomaterials*, 3 (2020) 87.

- [29] A. Li, R. Bueno-Perez, S. Wiggin, D. Fairen-Jimenez, Enabling efficient exploration of metal–organic frameworks in the Cambridge Structural Database, *CrystEngComm*, 22 (2020) 7152-7161.
- [30] C.P. Raptopoulou, Metal-Organic Frameworks: Synthetic Methods and Potential Applications, *Materials*, 14 (2021) 310.
- [31] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *Nature*, 402 (1999) 276-279.
- [32] S.H. Jung, J.-S. Chang, Y.K. Hwang, S.-E. Park, Crystal morphology control of AFI type molecular sieves with microwave irradiation, *Journal of Materials Chemistry*, 14 (2004) 280.
- [33] V.F. Yusuf, N.I. Malek, S.K. Kailasa, Review on Metal–Organic Framework Classification, Synthetic Approaches, and Influencing Factors: Applications in Energy, Drug Delivery, and Wastewater Treatment, *ACS Omega*, 7 (2022) 44507-44531.
- [34] A. Martinez Joaristi, J. Juan-Alcañiz, P. Serra-Crespo, F. Kapteijn, J. Gascon, Electrochemical Synthesis of Some Archetypical Zn²⁺, Cu²⁺, and Al³⁺ Metal Organic Frameworks, *Crystal Growth & Design*, 12 (2012) 3489-3498.
- [35] K.K. Kang, C.H. Park, W.S. Ahn, *Catalysis Letters*, 59 (1999) 45-49.
- [36] K.S. Suslick, S.-B. Choe, A.A. Cichowlas, M.W. Grinstaff, Sonochemical synthesis of amorphous iron, *Nature*, 353 (1991) 414-416.
- [37] J.H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K.P. Lillerud, A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 13850-13851.
- [38] M.J. Katz, Z.J. Brown, Y.J. Colón, P.W. Siu, K.A. Scheidt, R.Q. Snurr, J.T. Hupp, O.K. Farha, A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives, *Chemical Communications*, 49 (2013) 9449.
- [39] N.A. Ramsahye, J. Gao, H. Jobic, P.L. Llewellyn, Q. Yang, A.D. Wiersum, M.M. Koza, V. Guillermin, C. Serre, C.L. Zhong, G. Maurin, Adsorption and Diffusion of Light Hydrocarbons in UiO-66(Zr): A Combination of Experimental and Modeling Tools, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2014) 27470-27482.
- [40] C. Echaide-Górriz, C. Clément, F. Cacho-Bailo, C. Téllez, J. Coronas, New strategies based on microfluidics for the synthesis of metal–organic frameworks and their membranes, *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (2018) 5485-5506.
- [41] P. Falcaro, R. Ricco, C.M. Doherty, K. Liang, A.J. Hill, M.J. Styles, MOF positioning technology and device fabrication, *Chem. Soc. Rev.*, 43 (2014) 5513-5560.
- [42] S.L. James, Metal-organic frameworks, *Chem Soc Rev*, 32 (2003) 276.
- [43] O. Kolmykov, J.-M. Commenge, H. Alem, E. Girot, K. Mozet, G. Medjahdi, R. Schneider, Microfluidic reactors for the size-controlled synthesis of ZIF-8 crystals in aqueous phase, *Materials & Design*, 122 (2017) 31-41.

- [44] A. Polyzoidis, T. Altenburg, M. Schwarzer, S. Loebbecke, S. Kaskel, Continuous microreactor synthesis of ZIF-8 with high space–time–yield and tunable particle size, *Chemical Engineering Journal*, 283 (2016) 971-977.
- [45] P.V. Medvedev, V.V. Butova, M.A. Soldatov, A.A. Kuzharov, A.G. Fedorenko, S.O. Shapovalova, O.A. Burachevskaya, I.E. Gorban, A.V. Soldatov, The Influence of Acetic Acid on the Properties of Microporous Metal–organic Framework MIL-88a at Microfluidic Conditions and room Temperature, *Nanobiotechnology Reports*, 16 (2021) 488-496.
- [46] T. Thorsen, R.W. Roberts, F.H. Arnold, S.R. Quake, Dynamic Pattern Formation in a Vesicle-Generating Microfluidic Device, *Physical Review Letters*, 86 (2001) 4163-4166.
- [47] R. Dreyfus, P. Tabeling, H. Willaime, Ordered and Disordered Patterns in Two-Phase Flows in Microchannels, *Physical Review Letters*, 90 (2003) 144505.
- [48] S. Okushima, T. Nisisako, T. Torii, T. Higuchi, Controlled production of monodisperse double emulsions by two-step droplet breakup in microfluidic devices, *Langmuir*, 20 (2004) 9905-9908.
- [49] J.H. Xu, G.S. Luo, S.W. Li, G.G. Chen, Shear force induced monodisperse droplet formation in a microfluidic device by controlling wetting properties, *Lab on a Chip*, 6 (2006) 131-136.
- [50] T. Kawakatsu, G. Trägårdh, C. Trägårdh, M. Nakajima, N. Oda, T. Yonemoto, The effect of the hydrophobicity of microchannels and components in water and oil phases on droplet formation in microchannel water-in-oil emulsification, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 179 (2001) 29-37.
- [51] B. Rostami, B. Pulvirenti, G. Puccetti, G.L. Morini, Experimental characterization of a silicone oil-in-water droplet generator based on a micro T-junction, *Journal of Physics: Conference Series*, 796 (2017) 012039.
- [52] S. van der Graaf, M.L.J. Steegmans, R.G.M. van der Sman, C.G.P.H. Schroën, R.M. Boom, Droplet formation in a T-shaped microchannel junction: A model system for membrane emulsification, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 266 (2005) 106-116.
- [53] J.D. Tice, A.D. Lyon, R.F. Ismagilov, Effects of viscosity on droplet formation and mixing in microfluidic channels, *Analytica Chimica Acta*, 507 (2004) 73-77.
- [54] I. Kobayashi, S. Mukataka, M. Nakajima, Effects of Type and Physical Properties of Oil Phase on Oil-in-Water Emulsion Droplet Formation in Straight-Through Microchannel Emulsification, *Experimental and CFD Studies*, *Langmuir*, 21 (2005) 5722-5730.
- [55] J. Liu, N.-T. Nguyen, Numerical Simulation of Droplet-Based Microfluidics - A Review, *Micro and Nanosystems*, 2 (2010) 193-201.
- [56] S. Chen, G.D. Doolen, LATTICE BOLTZMANN METHOD FOR FLUID FLOWS, *Annual Review of Fluid Mechanics*, 30 (1998) 329-364.

- [57] S. Chen, Z. Tian, Simulation of thermal micro-flow using lattice Boltzmann method with Langmuir slip model, *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 31 (2010) 227-235.
- [58] E. Olsson, G. Kreiss, A conservative level set method for two phase flow, *Journal of Computational Physics*, 210 (2005) 225-246.
- [59] M. Nekouei, S.A. Vanapalli, Volume-of-fluid simulations in microfluidic T-junction devices: Influence of viscosity ratio on droplet size, *Physics of Fluids*, 29 (2017) 032007.
- [60] N. Takada, M. Misawa, A. Tomiyama, A phase-field method for interface-tracking simulation of two-phase flows, *Mathematics and Computers in Simulation (MATCOM)*, 72 (2006) 220-226.
- [61] E. Olsson, G. Kreiss, S. Zahedi, A conservative level set method for two phase flow II, *Journal of Computational Physics*, 225 (2007) 785-807.
- [62] Y. Li, M. Jain, K. Nandakumar, Numerical Study of Droplet Formation Inside a Microfluidic Flow-Focusing Device, 2012.
- [63] J.H. Xu, A.S.W. Li, A.J. Tan, A.G.S. Luo, Correlations of droplet formation in T-junction microfluidic devices : from squeezing to dripping, 2008.
- [64] H. Wang, B. Wei, J. Hou, Y. Liu, Y. Zhang, T. Peng, Microfluidic study of effect of dispersed phase viscosity and continuous phase viscosity on emulsification in a cross-junction chip, *International Journal of Multiphase Flow*, 178 (2024) 104885.
- [65] J. Bulou, J.M. Raynal, J. Vial, An interfacial tension treatment with an improved good—Girifalco equation using solubility parameters, *Journal of Colloid and Interface Science*, 98 (1984) 168-174.
- [66] K. Rakstys, M. Stephen, J. Saghaei, H. Jin, M. Gao, G. Zhang, K. Hutchinson, A. Chesman, P.L. Burn, I. Gentle, P.E. Shaw, Precursor Route Poly(1,4-phenylenevinylene)-Based Interlayers for Perovskite Solar Cells, *ACS Applied Energy Materials*, 3 (2020) 889-899.
- [67] N. Teo, S.C. Jana, Surfactant-Free Process for the Fabrication of Polyimide Aerogel Microparticles, *Langmuir*, 35 (2019) 2303-2312.
- [68] Y. Mahdi, K. Daoud, L. Tadrist, Two-phase flow patterns and size distribution of droplets in a microfluidic T-junction: Experimental observations in the squeezing regime, *Comptes Rendus Mécanique*, 345 (2017) 259-270.
- [69] M. Mastiani, S. Seo, B. Mosavati, M. Kim, High-Throughput Aqueous Two-Phase System Droplet Generation by Oil-Free Passive Microfluidics, *ACS Omega*, 3 (2018) 9296-9302.
- [70] J. Yao, F. Lin, H.S. Kim, J. Park, The Effect of Oil Viscosity on Droplet Generation Rate and Droplet Size in a T-Junction Microfluidic Droplet Generator, *Micromachines (Basel)*, 10 (2019).
- [71] J. Mugabi, J.-H. Jeong, N. Igura, Relationship between the continuous phase viscosity and the membrane permeation rate in premix membrane emulsification using Shirasu porous glass membranes, *Chemical Engineering Research and Design*, 183 (2022) 203-209.

- [72] P. Garstecki, M.J. Fuerstman, H.A. Stone, G.M. Whitesides, Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction—scaling and mechanism of break-up, *Lab on a Chip*, 6 (2006) 437.
- [73] X. Feng, T. Wu, M.A. Carreon, Synthesis of ZIF-67 and ZIF-8 crystals using DMSO (Dimethyl Sulfoxide) as solvent and kinetic transformation studies, *Journal of Crystal Growth*, 455 (2016) 152-156.
- [74] Y. Yu, Z. Liu, X. Chen, S. Liu, C. Duan, H. Xi, Water-based synthesis of nanoscale hierarchical metal-organic frameworks: Boosting adsorption and catalytic performance, *Nano Materials Science*, 5 (2023) 361-368.
- [75] A. Lashkaripour, A. Abouei Mehrizi, M. Rasouli, M. Goharimanesh, Numerical Study of Droplet Generation Process in a Microfluidic Flow Focusing, *Journal of Computational Applied Mechanics*, 46 (2015) 167-175.
- [76] A. Abrishamkar, A. Rane, K.S. Elvira, R.C.R. Wootton, T. Sainio, A.J. deMello, A COMSOL Multiphysics ® Model of Droplet Formation at a Flow Focusing Device, 2013.
- [77] L. Valenzano, B. Civalieri, S. Chavan, S. Bordiga, M.H. Nilsen, S. Jakobsen, K.P. Lillerud, C. Lamberti, Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: A Synergic Combination of Experiment and Theory, *Chemistry of Materials*, 23 (2011) 1700-1718.
- [78] J.B. Decoste, G.W. Peterson, H. Jasuja, T.G. Glover, Y.-G. Huang, K.S. Walton, Stability and degradation mechanisms of metal–organic frameworks containing the $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ secondary building unit, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 5642.

EKLER

EK 1 – MATLAB Üstel Regrasyon Eşitliği ve ek sentezlere ait analizler

% 100, 350, 500, 1000 cSt Slikon yağları ve DMF ile elde edilen akıştan elde edilen parametreler

y = []; % Dd/Dh boyutsuz damlacık çapı

x = [1.1, 1.5, 2.2, 2.8]; % Kılcal sayı Ca

z = [3.2, 3.8, 4.5, 5.1]; % Qd/Qc Akış hızları oranı

t = [0.9, 1.2, 1.7, 2.1]; % $\mu d/\mu c$

% Logaritmik forma dönüştürme

log_y = log(y);

log_x = log(x);

log_z = log(z);

log_t = log(t);

% Bağımsız değişkenleri bir matrise toplama

X=[ones(size(log_x))',log_x',log_z',log_t'];

% Lineer regresyonu uygulaması

b=X\log_y'

a=(exp(b(1)))

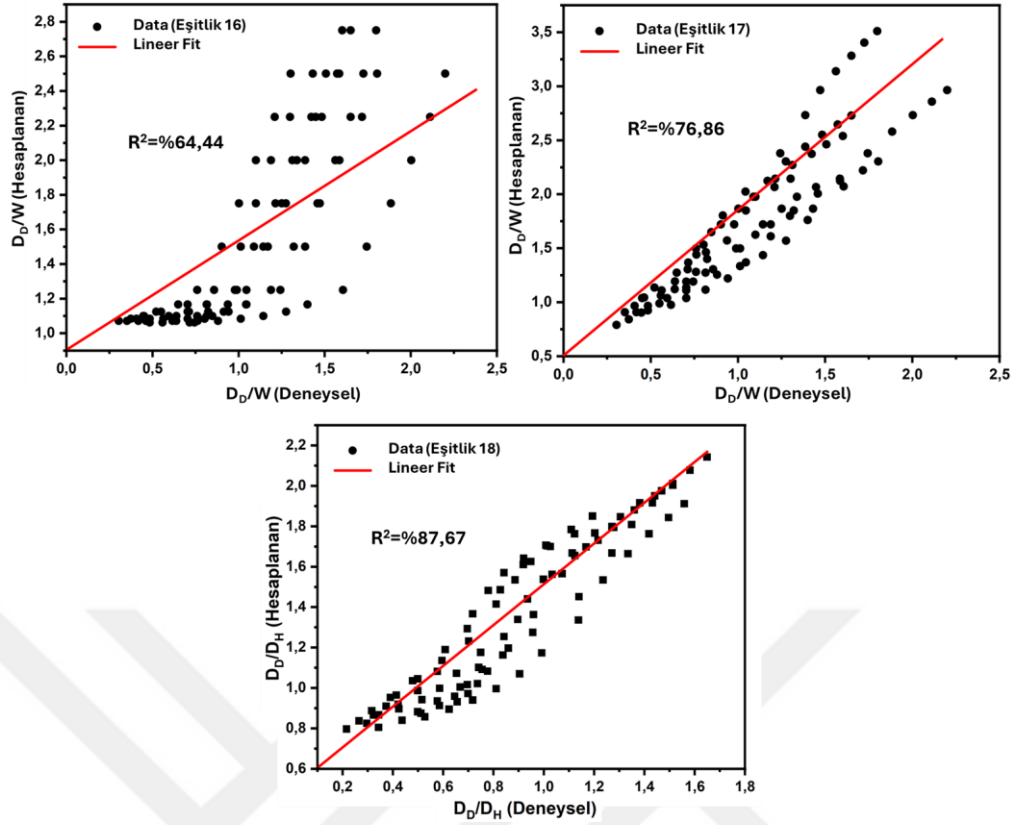
% Katsayılar

a=exp(b(1)); % $a=\alpha$ katsayısı (Eşitlik 8)

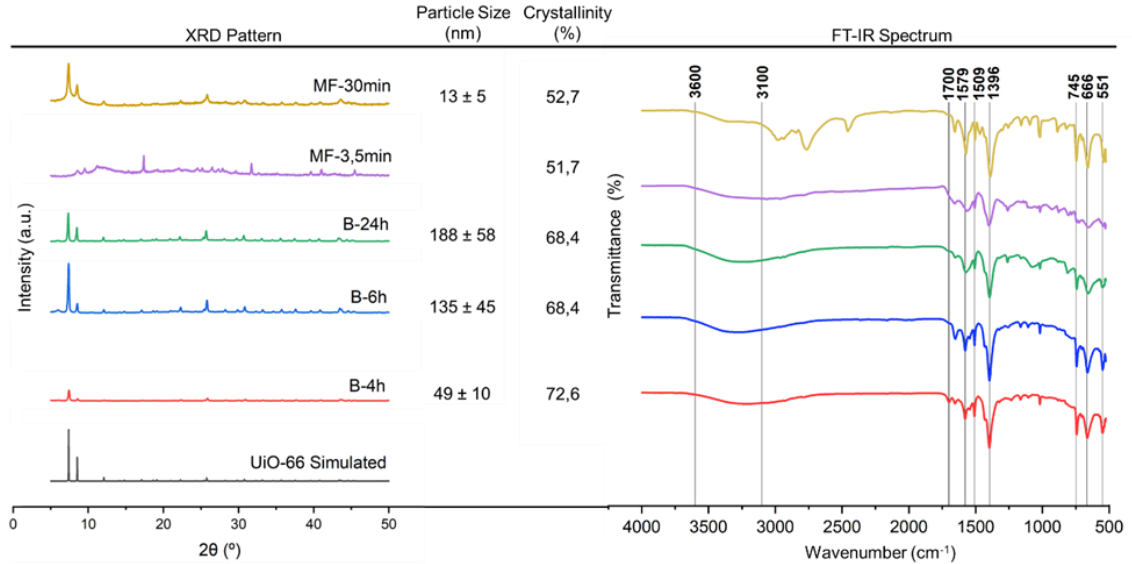
b_coef=b(2); % $b=\beta$ katsayısı (Eşitlik 8)

c_coef=b(3); % $c=\gamma$ katsayısı (Eşitlik 8)

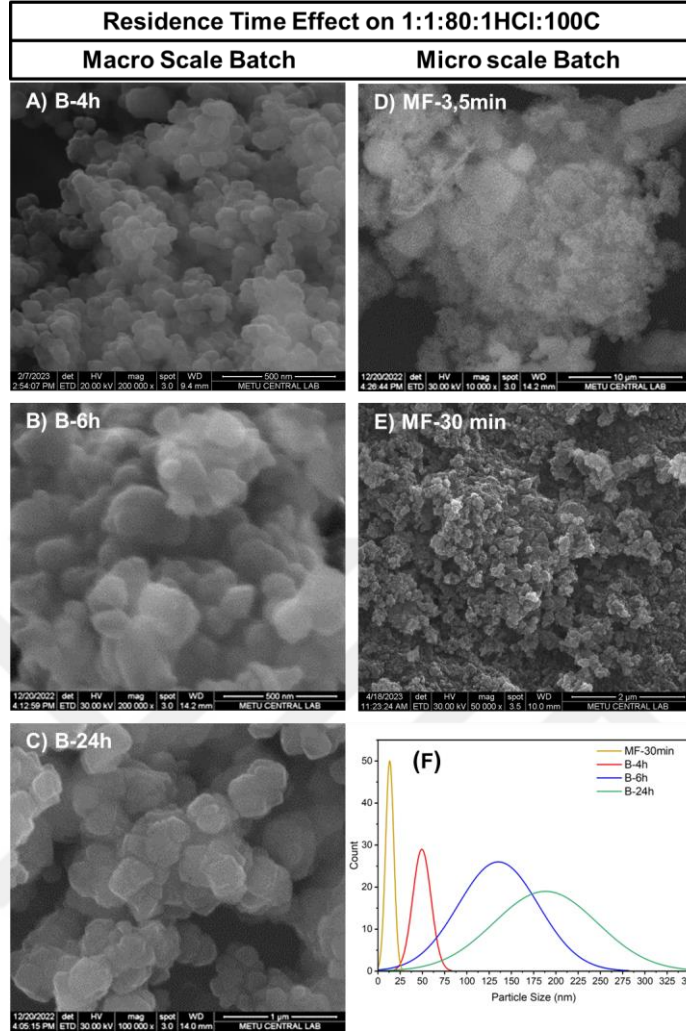
d_coef=b(4); % $d=\theta$ katsayısı (Eşitlik 8)



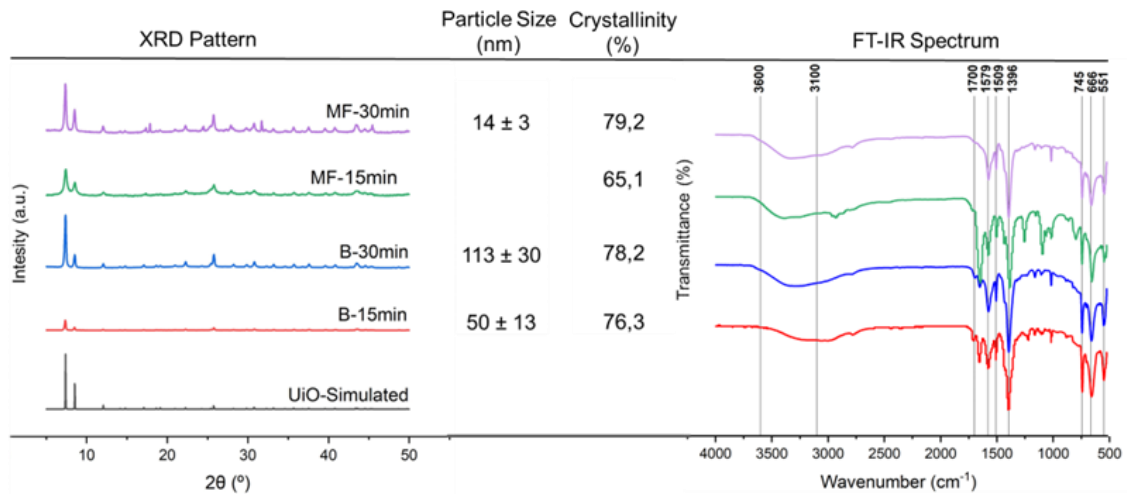
Şekil 29. Garstecki [72], Xu [63] ve Wang ve diğerleri [64] tarafından önerilen sırasıyla Eşitlikler 16, 17 ve 18 kullanılarak matematiksel olarak hesaplanan boyutsuz damlacık çaplarının (D_D/W ve D_D/D_H) deneysel sonuçlarla karşılaştırması



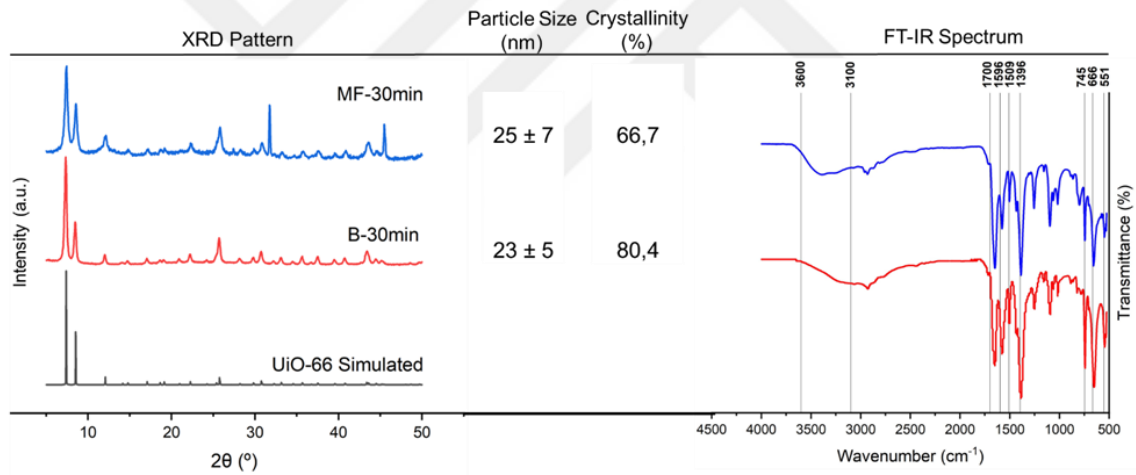
Şekil 30. Çeşitli alıkonma sürelerinde ve 100 C'de Faustini ve diğerleri [10] tarafından kullanılan reçetenin (1:1:80:1HCl:100C) makro ölçekli (B) ve mikroakışkan (MF) sistemlerde sentezinden elde edilen sonuçların XRD deseni, SEM görüntülerinden hesaplanan ortalama parçacık boyutu, kristalinite ve FT-IR spektrumu



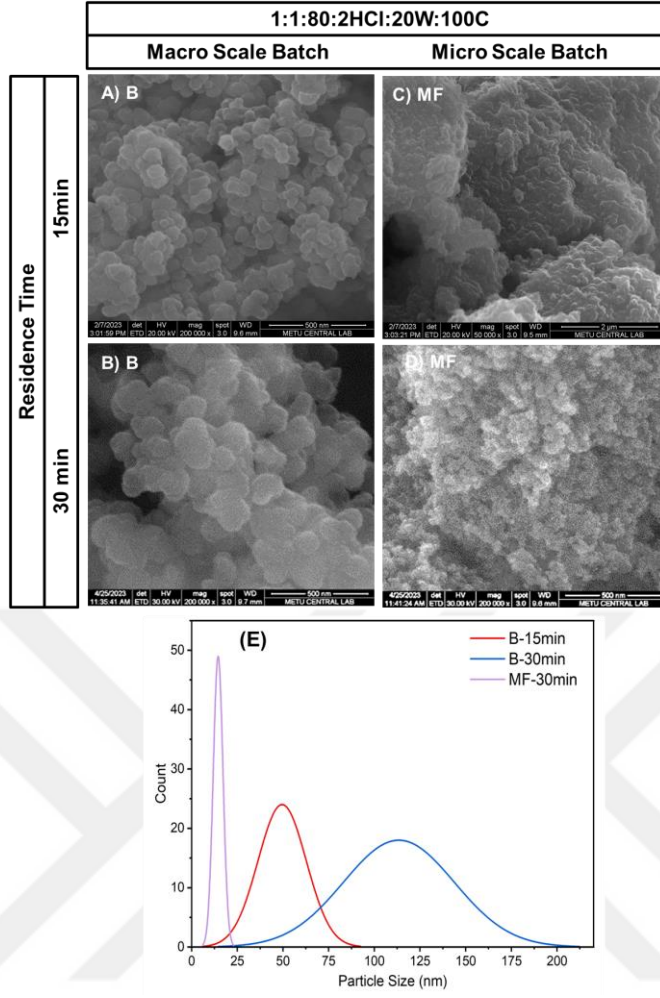
Şekil 31. Şekil 29'da sonuçları görülen Faustini ve diğerleri [10] tarafından kullanılan reçete (1:1:80:1HCl:100C) ile 100 °C'de makro ölçekli (B) sistemde A) 4 saat, B) 6 saat, C) 24 saat ve mikrokışkan (MF) sistemde D) 3,5 dakika, E) 30 dakika kalış süresi uygulanarak elde edilen örneklerin SEM görüntüsü ve F) parçacık boyutu dağılımları



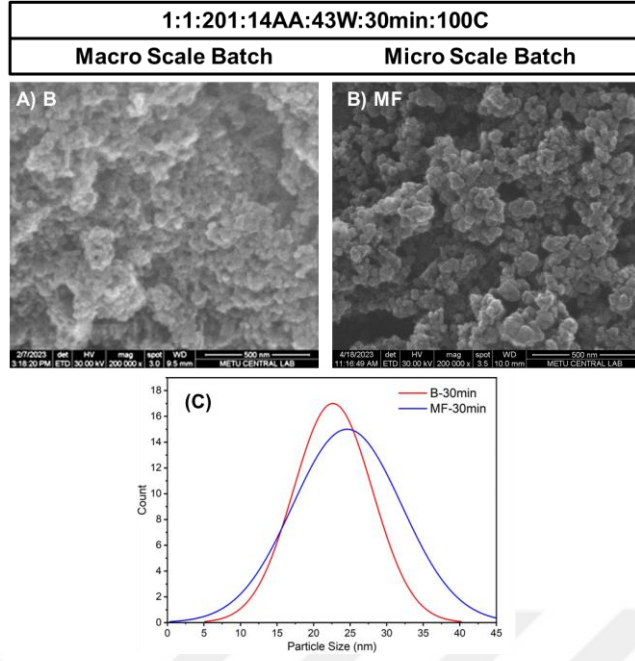
Şekil 32. HCl modülatörlü (1:1:80:2HCl:20W:100C) reçete kullanılarak farklı kalış süreleri ve 100 °C'de elde edilen makro ölçekli (B) ve mikroakışkan (MF) sentez sonuçlarının XRD deseni, ortalama parçacık boyutu, kristalinite ve FT-IR spektrumu



Şekil 33. AA modülatörlü (1:1:201:14AA:43W:30dk:100C) reçete kullanılarak 100 C'de elde edilen makro ölçekli (B) ve mikroakışkan (MF) sentez sonuçlarının XRD deseni, ortalama parçacık boyutu, kristalinite ve FT-IR spektrumu



Şekil 34. HCl modölatörü içeren 1:1:80:2HCl:20W:100C formüllü reçete kullanılarak 100 °C'de makro ölçekli (B) sistemde A) 15 dakika, B) 30 dakika ve mikroyakışkan (MF) sistemde C) 15 dakika, D) 30 dakika kalış süresi uygulanarak elde edilen örneklerin SEM görüntüsü ve E) parçacık boyutu dağılımı



Şekil 35. A ve B’de 100 C’de 30 dakikalık alıkonma süresiyle asetik asit modulatörlü (AA) (1:1:200:14AA:43W:30dk:100C) reçete kullanılarak elde edilen makro ölçekli (B) ve mikroakışkan (MF) sentezine karşılık gelen SEM görüntüleri ve C’de parçacık boyutu dağılımı

Asetik asit (AA) modülatörü içeren 1:1:200:14AA:43W:30dk:100C formüllü reçete kullanılarak 100 °C’de 30 dakika kalış süresi uygulanarak A) makro ölçekli (B) ve B) mikroakışkan (MF) sistemde elde edilen örneklerin SEM görüntüsü ve C) parçacık boyutu dağılımı

EK 2 - Tezden Türetilmiş Bildiriler

Parlak B, Onel S, *Optimization of Flow Conditions in a Microfluidic System for Various Viscosities of Silicone Oil Towards Synthesis of Metal-Organic Framework Structures*, NANOTR-17-17th **Nanoscience and Nanotechnology Conference**, Izmir Institute of Technology (IZTECH), Izmir, 27-29 Aug 2023

Optimization of Flow Conditions in a Microfluidic System for Various Viscosities of Silicone Oil Towards Synthesis of Metal Organic Framework Structures

Buse Parlak*, Selis Onel

Hacettepe University, Department of Chemical Engineering, Ankara, Türkiye

Metal organic framework (MOF) crystalline structures have gained much attention for their applications in gas storage[1], drug delivery[2], and reaction engineering[3] thanks to a large ratio of surface area-to-volume. The wide size distribution of particles with MOFs poses an obstacle to commercialization due to irregularities in quality. Microfluidic systems offer advantages, such as faster and controlled production of nanoparticles, manipulation of very small volumes of fluid, rapid heat and mass transfer, and a controlled reaction environment[4]. Synthesis of uniform nanoparticles is possible in picoreactors, formed as aqueous droplets in oil in two-phase microfluidics. The viscosity of oil, the continuous phase, and the surface tension between the dispersed and the continuous phases play a critical role in droplet formation. Using an oil phase with optimum viscosity is crucial in producing droplets, i.e. picoreactors, with the desired size and maintaining sufficient interdroplet distance to prevent droplet coalescence and clogging in the channels during synthesis[5]. The oil acts as a carrier and helps the droplets to rotate and mix along the microchannel due to shear forces between the two phases. Viscosity of the oil affects the mixing ability of the droplet, the surface pressure applied on the droplet, and, thus, the synthesis of crystals. Exposing MOF recipes that require high synthesis temperatures to high pressures in picoreactors travelling in microchannels could help to reduce synthesis temperatures. N,N-dimethylformamide (DMF) is the dominant solvent component of MOF precursor solutions used with metal salts of Zr, V, and Ti and organic ligands. We used silicone oils of 10, 100, 350, 500, and 1000 cSt viscosity to investigate its effect and optimize flow in a droplet based microfluidic system using DMF as the dispersed phase. We investigated the effects of the ratio of the flow rates of the dispersed and continuous phases Q_d/Q_c , capillary number Ca that influence droplet formation, diameter of droplets, and interdroplet distance. We simulated the system based on experimental data using COMSOL multiphysics software to predict the appropriate viscosity for the continuous phase and droplet sizes suitable for the precursor solution. This study is supported by TUBITAK 1001 (Project 220M002) and BİDEP 2210C program.

References:

- [1] Trickett, C., et al., The chemistry of metal-organic frameworks for CO₂ capture, regeneration and conversion. *Nature Reviews Materials*, 2017. 2(8).
- [2] Lawson, H.D., S.P. Walton, and C. Chan, Metal-Organic Frameworks for Drug Delivery: A Design Perspective. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2021. 13(6): p. 7004-7020.
- [3] Zhang, Y., et al., Engineering a Zirconium MOF through Tandem "Click" Reactions: A General Strategy for Quantitative Loading of Bifunctional Groups on the Pore Surface. *Inorganic Chemistry*, 2018. 57(4): p. 2288-2295.
- [4] Faustini, M., et al., Microfluidic Approach toward Continuous and Ultrafast Synthesis of Metal–Organic Framework Crystals and Hetero Structures in Confined Microdroplets. *Journal of the American Chemical Society*, 2013. 135(39): p. 14619-14626.
- [5] Kiratzis, I., et al., Effect of surfactant addition and viscosity of the continuous phase on flow fields and kinetics of drop formation in a flow-focusing microfluidic device. *Chemical Engineering Science*, 2022. 248: p. 117183.

Keyword: *Two-phase microfluidic system, metal-organic framework (MOF), flow optimization, viscosity, silicone oil*