

**T.C.**  
**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAKTERİYEL SELÜLOZ SENTEZİ**  
**VE**  
**ENERJİ UYGULAMALARINDA KULLANIMI**

**Berna ALEMDAĞ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Biyomühendislik Anabilim Dalı

Biyomühendislik Yüksek Lisans Programı

Danışman

Prof. Dr. Cem Bülent ÜSTÜNDAĞ

Eş Danışman

Prof. Dr. Ünal ŞEN

Haziran, 2023

**T.C.**  
**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAKTERİYEL SELÜLOZ SENTEZİ**  
**VE**  
**ENERJİ UYGULAMALARINDA KULLANIMI**

Berna ALEMDAĞ tarafından hazırlanan tez çalışması **18.07.2023** tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyomühendislik Anabilim Dalı, Biyomühendislik Programı **YÜKSEK LİSANS** **TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Cem Bülent Üstündağ  
Yıldız Teknik Üniversitesi  
Danışman

Prof. Dr. Ünal Şen  
Eskişehir Teknik Üniversitesi  
Eş-Danışman

**Jüri Üyeleri**

Prof.Dr. Cem Bülent ÜSTÜNDAĞ, Danışman  
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof.Dr. Oğuzhan GÜNDÜZ, Üye  
Marmara Üniversitesi

Doç.Dr. ESMA ÖZEROL, Üye  
Yıldız Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Danışmanım Prof. Dr. Cem Bülent ÜSTÜNDAĞ sorumluluğunda tarafımca hazırlanan “Bakteriyel selüloz sentezi ve enerji uygulamalarında kullanımı” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Berna ALEMDAĞ

İmza



Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK, 120M698) tarafından desteklenmiş ve finanse edilmiştir.



*Tüm Destekçilerime*

## TEŞEKKÜR

---

Her şeyden önce, tüm araştırma süreci boyunca rehberlikleri, uzmanlıkları ve sarsılmaz destekleri için danışmanım Prof. Dr. Cem Bülent Üstündağ'a ve eş danışmanım Prof.Dr. Ünal Şen'e en derin şükranlarımı sunmak istiyorum. Onun anlayışlı geri bildirimleri, cesaretlendirmeleri ve sabırları bu tezin şekillenmesinde etkili olmuştur.

Bu araştırma yolculuğunun iniş çıkışları sırasında destek ve cesaret sağlayan Dr. Semra Ünal Yıldırım'a minnettarım. Yeteneklerime olan sarsılmaz inancı bir motivasyon ve ilham kaynağı oldu.

Ayrıca çalışmalarım boyunca laboratuvarlarında çalışma yapma imkanı bulduğum sevgili Prof. Dr. Oğuzhan Gündüz ve Doç.Dr. Aytekin Uzunoğlu'na teşekkürlerimi sunuyorum.

Son olarak, sarsılmaz sevgileri, destekleri ve anlayışları için ALEMDAĞ ailesine derinden minnettarım. Onların cesaretlendirmesi ve fedakarlıkları akademik uğraşlarımın temelini oluşturdu.

Bu araştırmanın alandaki mevcut bilgi birikimine katkıda bulunacağını ve daha fazla araştırmaya ilham vereceğini umuyorum.

Teşekkür ederim.

Berna ALEMDAĞ

# İÇİNDEKİLER

|                                                                       |             |
|-----------------------------------------------------------------------|-------------|
| <b>TEŞEKKÜR</b>                                                       | <b>v</b>    |
| <b>SİMGE LİSTESİ</b>                                                  | <b>vii</b>  |
| <b>KISALTMA LİSTESİ</b>                                               | <b>viii</b> |
| <b>ŞEKİL LİSTESİ</b>                                                  | <b>ix</b>   |
| <b>TABLO LİSTESİ</b>                                                  | <b>x</b>    |
| <b>ÖZET</b>                                                           | <b>xi</b>   |
| <b>ABSTRACT</b>                                                       | <b>xiii</b> |
| <b>1 GİRİŞ</b>                                                        | <b>1</b>    |
| 1.1 Küresel Enerji Talebi .....                                       | 1           |
| 1.2 Oksijen İndirgenme Reaksiyonları (ORR) .....                      | 2           |
| 1.3 Bakteriyel Selüloz (BS) .....                                     | 5           |
| 1.4 Metal Organik Kafes Yapıları (MOF) .....                          | 11          |
| 1.5 Zeolitik İmidazolat Çerçeve-8 (ZIF-8) .....                       | 15          |
| 1.6 Araştırma Amacı .....                                             | 19          |
| <b>2 MATERYAL VE METHOD</b>                                           | <b>20</b>   |
| 2.1 Materyal .....                                                    | 20          |
| 2.2 Yöntem .....                                                      | 20          |
| <b>3 BULGULAR ve TARTIŞMA</b>                                         | <b>27</b>   |
| 3.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi ..... | 27          |
| 3.2 X-ışını Kırınım Analizi (XRD) .....                               | 28          |
| 3.3 Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) .....          | 29          |
| 3.4 Brunauer, Emmet ve Teller Yüzey Alanı Analizi (BET) .....         | 31          |
| 3.5 Yüzey Temas Açısı Ölçümleri .....                                 | 31          |
| 3.5 Elektrokimyasal Bulgular .....                                    | 32          |
| <b>4 SONUÇ ve ÖNERİLER</b>                                            | <b>36</b>   |
| <b>KAYNAKÇA</b>                                                       | <b>38</b>   |
| <b>TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR</b>                                      | <b>50</b>   |

## SİMGE LİSTESİ

---

|                 |                  |
|-----------------|------------------|
| gr              | Gram             |
| mmol            | Milimol          |
| m <sup>2</sup>  | Metrekare        |
| nmol            | Nanomol          |
| °C              | Santigrat Derece |
| cm <sup>3</sup> | Santimetreküp    |





## KISALTMA LİSTESİ

---

|        |                                             |
|--------|---------------------------------------------|
| FE-SEM | Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu |
| BS     | Bakteriyel Selüloz                          |
| BC     | Bakteriyel Selüloz                          |
| BET    | Brunauer, Emmet ve Teller                   |
| DMF    | Dimetilformamid                             |
| CV     | Döngüsel Voltametri                         |
| EIS    | Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi     |
| FTIR   | Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi  |
| CTP    | Kovalent Tiazine Polimer                    |
| LSV    | Lineer Tarama Voltammetrisi                 |
| MOF    | Metal Organik Kafes Yapısı                  |
| DEF    | N, N-dietilbenzamid                         |
| ORR    | Oksijen Redüksiyon Reaksiyonu               |
| ZIF-8  | Zeolitik İmidazolat Çerçeve-8               |
| XRD    | X-Işını Kırınım Analizi                     |
| 2-mIM  | 2-Metilimidazol                             |

## ŞEKİL LİSTESİ

---

|                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1 Oksijen indirgenme reaksiyonları uygulama alanları[9] .....           | 5  |
| Şekil 1.2 Bakteriyel selüloz özellikleri[27] .....                              | 8  |
| Şekil 1.3 Bakteriyel selüloz uygulama alanları[38].....                         | 10 |
| Şekil 1.4 Metal organik kafes (MOF) yapılarının uygulama alanları [57] .....    | 14 |
| Şekil 1.5 Kübik birim hücrede ZIF-8'in üç boyutlu yapısı [60] .....             | 15 |
| Şekil 2.1 Malzemenin hazırlanması ve elektrokimyasal analizi.....               | 20 |
| Şekil 2.2 Dondurularak kurutma yöntemiyle üretilen BS membran .....             | 21 |
| Şekil 2.3 Dondurularak kurutma öncesi üretilen BS@ZIF-8 .....                   | 22 |
| Şekil 2.4 Dondurularak kurutma yöntemiyle üretilen BS@ZIF-8 .....               | 23 |
| Şekil 2.5 Piroliz sonrası BS@ZIF-8 yapısı.....                                  | 24 |
| Şekil 2.6 Gamry İnterface 1010E potansiyostat cihazı.....                       | 24 |
| Şekil 3.1 BS, ZIF-8 ve BS@ZIF-8 FT-IR analiz sonuçları.....                     | 28 |
| Şekil 3.2 BS, ZIF-8 ve BS@ZIF-8 XRD analiz sonuçları .....                      | 28 |
| Şekil 3.3 Bakteriyel Selüloza ait FE-SEM Görüntüleri.....                       | 30 |
| Şekil 3.4 BS@ZIF-8'e ait FE-SEM Görüntüleri .....                               | 30 |
| Şekil 3. 5 Saf BS, BS@ZIF-8 N <sub>2</sub> Adsorpsiyon İzoterm Grafiği .....    | 31 |
| Şekil 3.6 BS@ZIF-8 membran yüzey temas açısı görüntüleri .....                  | 32 |
| Şekil 3.7 Pt/C ve BS@ZIF-8 Döngüsel Voltamogram Grafiği .....                   | 33 |
| Şekil 3.8 BS@ZIF-8 'in farklı dönüş hızlarında LSV eğrisi .....                 | 33 |
| Şekil 3.9 BS@ZIF-8 ve Pt/C (20%) katalizörlerinin Nyquist grafikleri. ....      | 34 |
| Şekil 3.10 Katalizörlerin metanol eklenmesiyle kronoamperometrik tepkileri..... | 35 |

## TABLO LİSTESİ

---

|                  |                                                                 |           |
|------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Tablo 1.1</b> | Selüloz@ZIF-8 malzemelerinin üretimi ve kullanım amaçları ..... | <b>18</b> |
|------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------|



## **Bakteriyel Selüloz Sentezi ve Enerji Uygulamalarında Kullanımı**

Berna ALEMDAĞ

Biyomühendislik Anabilim Dalı

Biyomühendislik Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Cem Bülent ÜSTÜNDAĞ

Eş-Danışman: Prof. Dr. Ünal ŞEN

Küresel olarak artan enerji talebinin karşılanması için verimli ve dayanıklı katalizörler geliştirmek, sürdürülebilir enerji teknolojilerini ilerletmek ve fosil yakıtlara bağımlılığı azaltmak oldukça önemlidir.

Belirli bakteri türleri tarafından üretilen benzersiz bir biyopolimer olan bakteriyel selüloz, enerji uygulamaları için umut vaat etmektedir. Yüksek yüzey alanı, gözenekliliği ve benzersiz yapısı, onu elektrokimyasal cihazların performansını artırmak için ilgi çekici bir aday haline getirerek daha sürdürülebilir ve verimli enerji dönüştürme sistemlerinin geliştirilmesini sağlar.

Metal-organik çerçeveler (MOF'lar), oksijen İndirgeme Reaksiyonlarını katalize etmek için umut verici bir malzeme sınıfı olarak ortaya çıkmıştır. Bu yüksek gözenekli yapılar, katalitik aktiviteleri üzerinde hassas kontrole izin veren yüksek yüzey alanları ve ayarlanabilir gözenekli yapı sergiler. MOF'lar yakıt hücreleri ve diğer sürdürülebilir enerji teknolojilerinde potansiyel uygulamalar sunarak ORR için verimli katalizörler olarak hizmet edebilme potansiyeline sahiptir.

Bu çalışmada, tipik bir metal organik çerçeve türü olan Zeolitik İmidazol Kafes-8 yerinde sentez yöntemiyle bakteriyel selüloz (BS) iskelet yapısı üzerine sentezlenmiştir. Bakteriyel selüloz yüzeyinde bol miktarda bulunan hidroksil grupları ZIF-8 yapılarının bakteriyel selüloz yüzeyinde kümelenmesini engelleyerek yüzeye homojen bir dağılım görülmüştür. Ayrıca hazırlanan saf BS, BS@ZIF-8, membran yapılarının BET analizi sonucu yüzey alanlarında önemli değişim görülmüştür. Saf BS membranının hesaplanan yüzey alanı  $38.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  iken, BS@ZIF-8 kompozitin yüzey alanı  $1084 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  yükseldiği gözlemlenmiştir.

Ardından piroliz işlemi ile hazırlanan katalizör ORR performansı incelenmiştir. Geliştirilen katalizör oksijen indirgeme reaksiyonuna (ORR) karşı üstün katalitik performans gösterdiği gözlemlenmiştir. ORR katalizörleri, yakıt hücresi sisteminde ortaya çıkan yakıt geçişi durumunda zehirlenme etkilerinden kaçınmak için metanol gibi yakıtlara karşı güçlü tolerans göstermesi hedeflenmektedir. Yapılan BS@ZIF-8 ve Pt/C'nin metanol tolerans ölçümlerinde metanol eklenmesi üzerine Pt/C katalizörü için ani bir akım düşüşü gözlemlenmiştir. Buna karşılık BS@ZIF-8 katalizörü, metanol ilave edildikten sonra belirgin bir akım bozulması göstermediği, bu sonuç geliştirilen katalizörün önemli ölçüde daha iyi bir zehirlenme önleme özelliği sergileyebileceğini göstermiştir.

Mevcut çalışma, yüksek performanslı, sürdürülebilir ve ucuz MOF türevi katalizörler geliştirmek için umut verici bir yöntem olacağını göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Bakteriyel Selüloz, Metal Organik Kafes (MOF), Zeolitik İmidazol Kafes-8 (ZIF-8), Oksijen İndirgenme Reaksiyonu (ORR), Metanol Toleransı.

# **Bacterial Cellulose Synthesis and Its Use in Energy Applications**

Berna ALEMDAĞ

Department of Bioengineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Cem Bülent ÜSTÜNDAĞ

Co-supervisor: Prof. Dr. Ünal ŞEN

Developing efficient and durable catalysts, advancing sustainable energy technologies and reducing dependency on fossil fuels are essential to meet the increasing global energy demand.

Bacterial cellulose, a unique biopolymer produced by certain bacterial species, shows promise for energy applications. Its high surface area, porosity and unique structure make it an attractive candidate for improving the performance of electrochemical devices, enabling the development of more sustainable and efficient energy conversion systems.

Metal-organic frameworks (MOFs) have emerged as a promising class of materials for catalyzing Oxygen Reduction Reactions (ORR). These highly porous structures exhibit high surface areas and tunable porosity, allowing precise control over their catalytic activity. MOFs could serve as efficient catalysts for ORR, offering potential applications in fuel cells and other sustainable energy technologies.

In this study, Zeolitic Imidazole Framework-8 (ZIF-8), a typical metal organic framework type, was synthesized on bacterial cellulose (BC) skeleton structure by in situ synthesis method. The hydroxyl groups, which are abundant on the bacterial cellulose surface, prevent the ZIF-8 structures from clustering on the bacterial cellulose surface and provide a homogeneous distribution on the surface. It was observed that the calculated surface area of the pure BC membrane was  $38.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , while the surface area of the BC@ZIF-8 composite increased by  $1084 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Then, the ORR performance of the catalyst prepared by the pyrolysis process was examined. The developed catalyst showed superior catalytic performance against ORR. ORR catalysts are targeted to have strong tolerance to fuels such as methanol to avoid poisoning effects in the case of fuel pass through in the fuel cell system. The methanol tolerance measurements of BC@ZIF-8 and Pt/C made show a sudden current drop for the Pt/C catalyst upon addition of methanol. In contrast, the BC@ZIF-8 catalyst shows no significant current degradation after the addition of methanol, resulting in a significantly better antipoisoning property of the developed catalyst.

The current work sheds light on a promising way to develop high-performance, sustainable and inexpensive MOF-derived catalysts.

**Keywords:** Bacterial Cellulose, Metal Organic Framework (MOF), Zeolitic Imidazole Framework-8 (ZIF-8), Oxygen Reduction Reaction (ORR), Methanol Tolerance.

## 1.1 Küresel Enerji Talebi

Günümüzde artan yüksek enerji talebi, fosil yakıt rezervlerinin tükenme oranının sürekli ve hızlı bir şekilde artmasına neden olmuştur. Ayrıca, fosil yakıtların kullanımı, atmosfere salınan sera gazların temel nedenlerinden biridir. Artan enerji maliyetleri ve doğal çevre sorunları, çevre dostu sürdürülebilir alternatif enerji kaynaklarının ve enerji dönüştürme cihazlarının acil bir şekilde geliştirilmesini tetiklemiştir[1].

Sürdürülebilir enerji çözümlerine duyulan ihtiyaçla birlikte, oksijen indirgeme reaksiyonunun (ORR) önemini artmaktadır. ORR, yakıt hücreleri ve metal-hava pilleri gibi teknolojilerde kimyasal enerjinin elektrik enerjisine verimli bir şekilde dönüştürülmesini sağlayarak bu zorlukların ele alınmasında çok önemli bir rol oynamaktadır[2]. ORR'den yararlanan bu enerji dönüştürme cihazları, yüksek verimlilik, düşük emisyon ve temiz enerji kaynaklarından yararlanma potansiyeli sunar. ORR katalizörlerinin ve ilgili teknolojilerin geliştirilmesi ve optimizasyonu, artan enerji talebini sürdürülebilir bir şekilde karşılamak, fosil yakıtlara bağımlılığı azaltmak ve enerji üretiminin çevresel etkisini azaltmak için çok önemlidir.

Yeni nesil enerji teknolojileri arasında, yakıt hücreleri ve metal-hava pilleri, artan enerji talebini karşılamak için araştırmacılar tarafından yüksek bir potansiyel olarak görülmektedir[2], [3]. ORR katalizörleri ve ilgili teknolojilerde devam eden araştırmalar, karşılaştığımız küresel enerji zorluklarını ele almak için temiz, sürdürülebilir enerji depolama sistemlerini geliştirmek için hayati bir önem taşımaktadır. Oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR), çeşitli cihazlarda kimyasal enerjinin elektrik enerjisine verimli bir şekilde dönüştürülmesini sağlayarak bu zorluğun üstesinden gelmede çok önemli bir rol oynar[4].



## 1.2 Oksijen İndirgenme Reaksiyonları (ORR)

Oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR), bir dizi kimyasal reaksiyon yoluyla oksijen moleküllerinin ( $O_2$ ) suya ( $H_2O$ ) indirgenmesini içeren elektrokimyasal bir süreçtir. Bu süreç, yakıt hücreleri ve metal-hava pilleri gibi çeşitli enerji dönüştürme ve depolama cihazlarında kritik bir rol oynamaktadır [5], [6].

ORR tipik olarak birden çok adımda gerçekleşir. Asidik bir ortamda, mekanizma aşağıdaki adımları içerir:

**Difüzyon:** Çevredeki ortamdan oksijen molekülleri ( $O_2$ ) elektrot yüzeyi boyunca yayılır.

**Adsorpsiyon:**  $O_2$  molekülleri elektrot yüzeyine adsorbe olur ve iki oksijen atomu (O) oluşturmak üzere ayrışır.

**İndirgeme:** Oksijen atomları (O), bir dizi ara reaksiyon yoluyla hidroksit iyonları ( $OH^-$ ) oluşturmak üzere elektrolitteki su ( $H_2O$ ) ve protonlarla ( $H^+$ ) reaksiyona girer.

**Yük Aktarımı:** Hidroksit iyonları ( $OH^-$ ) ayrıca elektrot tarafından sağlanan elektronlarla ( $e^-$ ) reaksiyona girerek suyu ( $H_2O$ ) oluşturur[6].

### 1.2.1 Oksijen İndirgenme Reaksiyonları (ORR) Özellikleri

Oksijen indirgeme reaksiyonları (ORR), yakıt hücreleri ve metal-hava pilleri gibi enerji dönüştürme ve depolama cihazlarında geniş uygulamaları olan kritik elektrokimyasal bir süreçtir. ORR'nin özelliklerini anlamak, bu teknolojilerin performansını artırmak için kritik bir rol oynamaktadır[7].

#### 1.2.1.1 Kinetik Özellikler

ORR'nin kinetiği, reaksiyon hızını ve etkinliğini belirleyen temel bir özelliktir. ORR'nin moleküler oksijendeki güçlü O-O bağı nedeniyle yavaş bir reaksiyon süreci olarak bilinmektedir. Katalizörler, alternatif reaksiyon yolları sağlayarak ve aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyon kinetiğini geliştirmek için kullanılan

kritik maddelerdir. Platin (Pt) ve alaşımları, yüksek aktiviteleri nedeniyle ORR için yaygın olarak kullanılan katalizörlerdir[7]–[9].

#### **1.2.1.2 pH Hassasiyeti**

Elektrolitin pH'ı, ORR'nin reaksiyon mekanizması ve performans özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Reaksiyon yolu ve ara ürünler asidik, nötr ve alkali ortamlarda farklılık gösterir. Asidik koşullarda, dört elektronlu bir indirgeme yolu hakimken, alkali ortamda iki elektronlu ve dört elektronlu yolların bir kombinasyonu görülür[7], [9].

#### **1.2.1.3 Katalizör Seçimi**

Katalizör seçimi, ORR'nin etkinliğini ve dayanıklılığını önemli ölçüde etkiler. Platin bazlı katalizörler günümüzde yaygın olarak kullanılırken, yüksek maliyetleri ve sınırlı kaynakları sebebiyle, alternatif, sürdürülebilir katalizörlere yönelik araştırmaları teşvik etmiştir. Değerli olmayan metal katalizörler, metal içermeyen karbon bazlı katalizörler ve geçiş metali bazlı katalizörler gibi farklı katalizör yapılarının araştırılması son dönemlerde artan enerji talebiyle birlikte araştırmacıların ilgi odağı olmuştur[8].

#### **1.2.2 Oksijen İndirgenme Reaksiyonlarının (ORR) Uygulama Alanları**

Oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR), enerji dönüştürme ve depolama teknolojilerindeki merkezi rolü nedeniyle büyük önem taşımaktadır. ORR, kimyasal enerjinin elektrik enerjisine verimli bir şekilde dönüştürülmesini sağladığı ve yakıt hücrelerini umut verici bir temiz enerji çözümü haline getirdiği yakıt hücreleri için kritik öneme sahiptir. Ayrıca ORR, metal hava pilleri uygulamalarında da kritik öneme sahiptir. ORR ile verimli katalizörler geliştirerek, bu enerji teknolojilerinin performansını ve sürdürülebilirliğini artırarak sürdürülebilir enerji talebi karşılanabilir. Bu sebeple günümüzde ORR uygulamaları geniş bir yelpazeye sahiptir[10], [11].

### **1.2.2.1 Enerji Dönüşüm Cihazları**

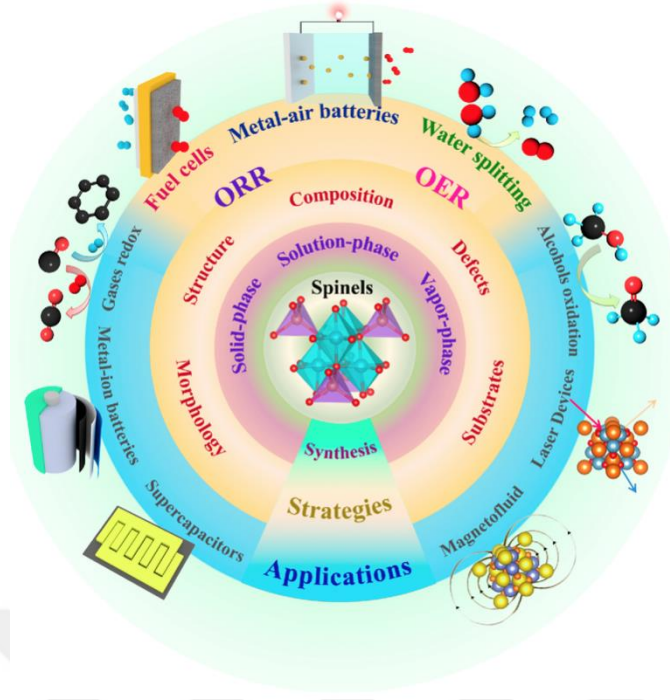
ORR, hidrojen veya metanol gibi yakıtların kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal cihazlar olan yakıt hücrelerinde önemli bir işlemdir. Yakıt hücreleri yüksek verimlilik, düşük emisyon ve geniş bir uygulama yelpazesi sunar. Bu sebeple araştırmacıların oldukça dikkatini çekmektedir. Temiz ve verimli güç kaynaklarına olan talep arttıkça, yüksek enerji dönüştürme verimliliği ve düşük çevresel etkisi nedeniyle yakıt hücreleri önem kazanmaktadır[11].

### **1.2.2.2 Enerji Depolama Cihazları**

ORR, enerji depolama cihazlarında, özellikle metal-hava pillerinde kullanımı yaygındır. Metal hava pilleri, elektrokimyasal işlemde reaktanlardan biri olarak atmosferdeki oksijeni kullanır. ORR, oksijenin elektrik üretmek için metal iyonlarıyla (çinko, lityum vb.) birleştiği pilin boşalması sırasında hava elektrotunda (katot) gerçekleşir. Metal-hava pilleri, yüksek enerji yoğunluğu sunar[11], [12]. Ayrıca uzun menzilli ve üstün enerji depolama yetenekleri sayesinde elektrikli araçlar ve yenilenebilir enerji depolaması için cazip hale gelmiştir[10].

### **1.2.2.3 Elektrokimyasal Sensörler**

Oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR), elektrokimyasal sensörlerde, önemli uygulama alanı bulmaktadır. ORR tabanlı elektrokimyasal sensörler, tıbbi teşhis, çevresel izleme ve endüstriyel güvenlik gibi farklı alanlarda çok önemli bir rol oynamaktadır. Oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR), elektrokimyasal sensörlerde, önemli uygulama alanı bulmaktadır. ORR tabanlı elektrokimyasal sensörler, tıbbi teşhis, çevresel izleme ve endüstriyel güvenlik gibi farklı alanlarda çok önemli bir rol oynamaktadır. Tıbbi teşhiste, kandaki oksijen doygunluk seviyesini ölçen nabız oksimetreleri gibi cihazlarda ORR tabanlı sensörler kullanılır. Bu sensörler, solunum fonksiyonunu ve hastanın genel sağlığı değerlendirmek için hayati bilgiler sağlar. Çevresel izleme uygulamalarında ise, hava ve sudaki oksijen seviyelerini ölçmek için ORR tabanlı elektrokimyasal sensörler kullanılmaktadır[13], [14].



**Şekil 1.1** Oksijen indirgenme reaksiyonları uygulama alanları[9]

Birçok uygulama alanına sahip Oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR), çeşitli uygulamalarda pratik uygulaması ve optimizasyonu için bazı darboğazla karşı karşıyadır. Bunlardan en önemlisi katalizör aktivitesidir. ORR, reaksiyon hızını artırmak için tipik olarak katalizörlerin kullanılmasını gerektiren yavaş ilerleyen bir süreçtir. Bununla birlikte, yüksek aktiviteye, kararlılığa ve seçiciliğe sahip uygun maliyetli katalizörler bulmak bir sorun olmaya devam etmektedir. Platin (Pt) ve alaşımları, ORR için yüksek performanslı ve yaygın katalizörlerdir, ancak yüksek maliyetleri ve sınırlı mevcudiyetleri, büyük ölçekli üretimi engellemektedir[15]. Bu sebeple yeni, ucuz, esnek ve yüksek verimli geliştirilmesi kritik öneme sahiptir[12].

### 1.3 Bakteriyel Selüloz (BS)

Selüloz, yaklaşık olarak her yıl üretilen ve işlenen  $10^{14}$  tonluk biyokütle ile dünyadaki kullanılan en yaygın organik bileşenlerden biridir. Selüloz bitkilerde bulunan yapısal bir polimer olup *Gluconacetobacter*, *Agrobacterium tumefaciens*, *Rhizobium* ve Gram-pozitif *Sarcina ventriculi* gibi bakteriler tarafından da üretilen bir polimerdir [16]. Bakteriyel selüloz ilk kez 1886'da A.J. tarafından keşfedilmiştir[17].

Ayrıca selüloz, bazı alg türleri, mantarlar ve mayalar tarafından hücre dışı bir polimer olarak sentezlenir. *Gluconacetobacter* (Comagataeibacter), *Achromobacter*, *Acanthamoeba*, *Agrobacterium*, *Azotobacter*, *Aerobacter*, *Sarcina*, *Rhizobium*, *Escherichia*, *Salmonella*, *Alcaligenes* ve *Pseudomonas* gibi türler bakteriyel selüloz üreten bakteriler arasındadır. *Acetobacter xylinum*, bu bakteriler arasında en yüksek verimle selüloz sentezleyen bakteri türüdür [[17], [18]].

Bakteriyel selüloz (BS), yüksek derecede polimerizasyon, yüksek saflık, iyi biyoyuumluluk, biyolojik olarak parçalanabilirlik, yüksek kristallik ve mükemmel mekanik özellikler gibi benzersiz özellikleriyle son birkaç yıldır araştırmacıların oldukça dikkatini çekmiştir. Bakteriyel selüloz sahip olduğu benzersiz özellik sayesinde, biyomedikal malzemeler, ilaç dağıtımı, doku mühendisliği, gıda endüstrisi, akustik diyafram, fonksiyonel kağıt, optik ekranlar, nanoyapılı biyomalzemeler ve biyokompozitler dahil olmak üzere birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır [[16], [17], [19]].

### **1.3.1 Bakteriyel Selülozun Özellikleri**

#### **1.3.1.1 Yüksek Saflık ve Homojenlik**

Bakteriyel selüloz yüksek bir saflık derecesine sahiptir ve lignin, hemiselüloz ve pektin gibi bitkisel selülozda sıkça bulunan kirleticilerden arındırılmıştır. Bu saflık, istenen özelliklerine katkıda bulunur ve çeşitli uygulamalar için uygun hale getirir[16], [20]. Bitki kaynaklı selüloz, hemiselüloz ve lignin ile birlikte çoğu bitki %10-25 lignin, %20-40 hemiselüloz ve %40-60 selüloz içerir. Öte yandan BS, hücre dışı bir polimer olan ve bakteri metabolizmasının ana substratı olan nano gözenekli lif ve gözenek yapısına sahip saf bir selülozdur [[18], [21]].

#### **1.3.1.2 Su Emme ve Tutma**

Bakteriyel selüloz, büyük miktarda su emme ve tutma yeteneğine sahiptir. Kendi ağırlığının 100 katına kadar su tutabilir ve yapısal bütünlüğünü korur. Sahip olduğu oksijen geçirgenliği sayesinde, besinlerin dokuya geçmesine izin verir ve doku vaskülarizasyonunu sağlayacak kadar su içerebilir [[20], [22]]. Bu özellik, onu doku mühendisliği araştırmalarına uygulama kavramını destekler. Ayrıca yara örtüsü

olarak kullanımı ve cilt bakım ürünleri gibi tıp ve kozmetik alanlarındaki çeşitli uygulamalar içinde büyük bir kullanım avantajı sunar.

#### **1.3.1.3 Mekanik Dayanıklılık**

Bakteriyel selüloz olağanüstü mekanik özelliklere sahiptir. Bakteriyel selülozun sahip olduğu, yüksek kristalleşme derecesi bitki kaynaklı selülozda görülmez. Ayrıca yüksek çekme mukavemeti ve dayanıklılığa sahiptir, bu da BS'yi bitkisel selülozdan daha güçlü bir yapı haline getirir[20].

#### **1.3.1.4 Biyouyumluluk**

İnsan vücudunda glukosidaz enzimi bulunmadığı için BS biyouyumlu bir madde olarak karşımıza çıkmaktadır. BS'nin biyouyumluluğuna ilişkin birçok in vitro araştırma yapılmıştır ve genellikle insan hücreleriyle pozitif sonuçlar alınmıştır [[23]]. Helenius ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada 12 haftalık bir süre boyunca, in vivo olarak deri altından BS verilen fareler, hiçbir yabancı doku reaksiyonu, şişlik, kızarıklık, ödem veya immünolojik reaktivite belirtisi göstermedi. Çalışmanın bulgularına göre BS tamamen konakçı dokuyla bütünleşmiş olduğunu göstermektedir. [[16], [24]].

#### **1.3.1.5 Optik Şeffaflık**

Bakteriyel selüloz optik olarak şeffaftır, yani ışığın geçmesine izin verir. Bu özellik, yüksek yüzey alanıyla birlikte birçok avantaj sağlar. Optik cihazlar, membranlar ve doku mühendisliği için iskeleler gibi uygulamalarda kullanım avantajı sunar[17], [21].

#### **1.3.1.6 Kimyasal Modifikasyona Uygunluk**

Bakteriyel selüloz, fonksiyonel grupların dahil edilmesine veya diğer malzemelerin dahil edilmesine izin vererek kolayca kimyasal olarak değiştirilebilir. Bu çok yönlülük, onu ilaç dağıtım sistemleri, elektronik cihazlar ve kompozitler dahil olmak üzere çok çeşitli uygulamalara uyarlanabilir hale getirir[25], [26].



Şekil 1.2 Bakteriyel selüloz özellikleri[27]

### 1.3.2 Bakteriyel Selülozun Kullanım Alanları

Bakteriyel selüloz, benzersiz özelliklerinden dolayı geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bakteriyel selüloza ait bazı yaygın kullanımları aşağıda verilmiştir[28].

#### 1.3.2.1 Medikal ve Doku Mühendisliği Uygulamaları

Bakteriyel selüloz sahip olduğu yüksek su emme kapasitesi, iyi geçirgenlik, yüksek gerilme mukavemeti, kristal yapı ve biyouyumluluk gibi benzersiz özellikleri sayesinde özellikle yara örtüsü ve doku mühendisliğinde farklı biyomedikal uygulamalarda kullanımı oldukça yaygındır[29]. İdeal bir yara örtüsü malzemesi olan BS, iyileşme sürecini hızlandırabilmekte, mikrobiyal enfeksiyonları önüne geçebilmektedir. BS uygulamaları kıkırdak doku, doku mühendisliği alanında kornea stroması gibi diğer birçok biyomedikal uygulamada halen araştırılmaktadır[30].

#### 1.3.2.2 Kozmetik Uygulamaları

Bakteriyel selüloz (BS), kozmetik endüstrisinde çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Sahip olduğu yüksek su tutma kapasitesi, biyouyumluluk ve biyobozunurluk gibi özellikleri, onu kozmetik formülasyonlar için arzu edilen bir bileşen haline getirir[30], [31]. BS, nemi tutma ve cilt hidrasyonunu artırma kabiliyeti nedeniyle yüz maskeleri gibi cilt bakım ürünlerinde kullanılabilir.

Biyouyumlu ve gözenekli yapısından yararlanarak yara iyileştirme ürünlerinde ve pansumanlarda da kullanılır. BS'nin lifli yapısı, kozmetiklerin pürüzsüz ve eşit bir şekilde uygulanmasını sağlayarak, fondöten ve pudra gibi makyaj ürünlerinde kullanıma uygun hale getirir. Ek olarak, BS'nin kozmetik uygulamalarda ilaç dağıtımı için araştırıldığı ve aktif bileşenlerin kontrollü salımını sağladığı görülmüştür[18].

#### **1.3.2.3 Gıda Endüstrisi Uygulamaları**

Bakteriyel selüloz (BS), gıda endüstrisinde çok sayıda uygulama alanında kullanılmaktadır. Çabuk bozulan gıdaların raf ömrünü uzatan yenilebilir filmler ve kaplamalar üretmek için son dönemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır[32], [33]. Ayrıca BS bazlı ambalaj malzemeler sürdürülebilir ve biyolojik olarak parçalanabilir bir alternatif sunar. Ek olarak, BS çeşitli gıda formülasyonlarında tekstüre edici ve stabilizatör olarak da kullanılmaktadır. Ayrıca BS etin lifli yapısını taklit ederek vegan özelliklerdeki et ikamelerinin geliştirilmesinde de kullanılır. Genel olarak BS, endüstride sürdürülebilir ve fonksiyonel gıda ürünlerinin geliştirilmesine katkıda bulunur[32], [33].

#### **1.3.2.4 Çevresel Uygulamaları**

Bakteriyel selüloz (BS), potansiyel çevresel uygulamaları nedeniyle araştırmacılar tarafından büyük bir ilgi odağı olmuştur. BS, biyobozunurluk ve azaltılmış çevresel etki sunduğu ambalaj dahil olmak üzere birçok farklı endüstrilerde sürdürülebilir bir alternatif olarak kullanılabilir[34]. Ayrıca BS bazlı malzemeler, yüksek yüzey alanları ve gözenekli yapıları nedeniyle kirleticiler için adsorbanlar olarak su arıtımında yüksek bir potansiyele sahiptir. BS, toprak restorasyonu ve atık su arıtımı gibi çevresel iyileştirmede bir iskele malzemesi olarak umut vaat etmektedir[34], [35].

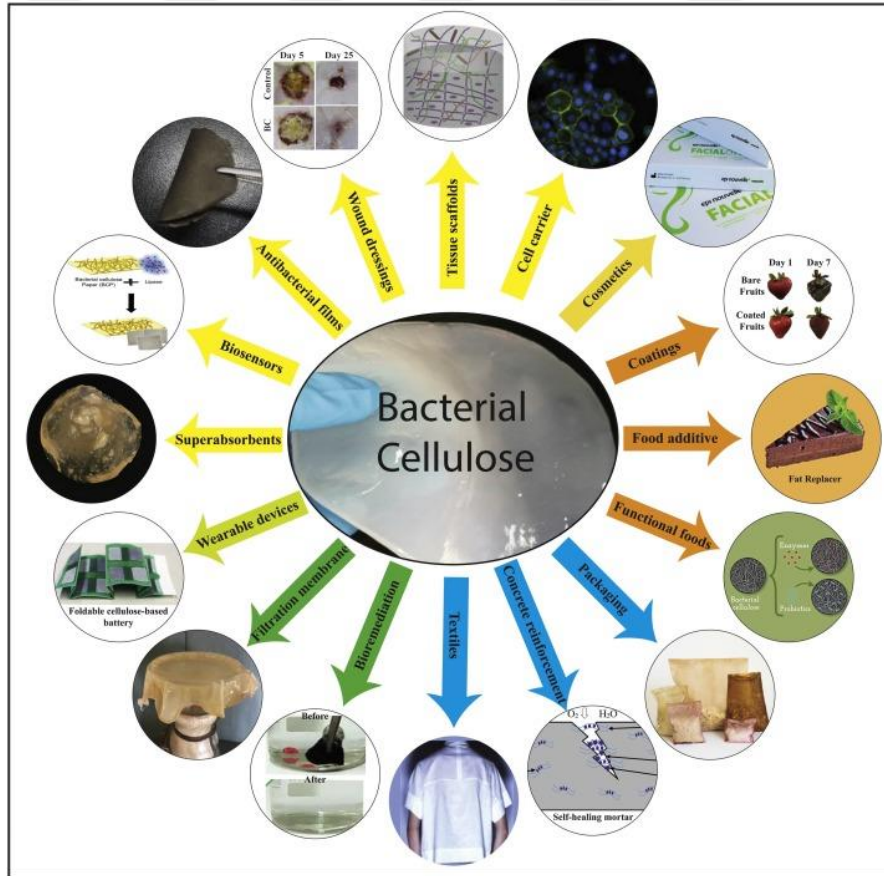
#### **1.3.2.5 Elektronik Cihazlarda Uygulamaları**

Bakteriyel selüloz (BS), elektronik uygulamalar için umut verici bir malzeme olarak ortaya çıkmıştır. Yüksek mekanik mukavemet, esneklik ve mükemmel biyouyumluluk gibi benzersiz özellikleri, onu çeşitli elektronik cihazlar için uygun hale getirir. Ayrıca BS, mekanik dayanıklılığı ve kolayca farklı şekillere uyum sağlama yeteneği sayesinde esnek ekranlar, giyilebilir cihazlar gibi esnek elektronikler için iyi bir substrat olma özelliği gösterir[28], [36].



### 1.3.2.6 Enerji Uygulamaları

Bakteriyel selüloz (BS), enerji ile ilgili uygulamalar için umut vaat etmektedir. Yüksek yüzey alanı, gözeneklilik ve iyi mekanik mukavemet gibi benzersiz özellikleri, onu enerji depolama ve dönüştürme cihazları için uygun hale getirir[18]. BS bazlı malzemeler, yüksek yüzey alanlarının verimli yük depolamayı kolaylaştırabileceği süper kapasitörlerde kullanım için yaygın olarak araştırılmıştır. BS ayrıca pillerde bir bileşen olarak keşfedildi ve kararlılığı ve biyouyumluluğu nedeniyle gelişmiş performans ve güvenlik potansiyeli göstermektedir. Ek olarak, BS bazlı malzemelerin, elektrik iletkenliği ve ışık toplama yeteneklerinden yararlanarak, yakıt pilleri ve güneş pillerindeki uygulamalar için incelenmiştir[34], [37].



Şekil 1.3 Bakteriyel selüloz uygulama alanları[38]

## 1.4 Metal Organik Kafes Yapıları (MOF)

Metal-organik çerçeve (MOF), üç boyutlu bir ağ oluşturmak için organik moleküllerle koordineli metal iyonları veya kümelerden oluşan bir tür gözenekli malzemedir [[39]]. MOF'ler, metal iyonlarının veya kümelerin kristal bir yapı oluşturmak için organik moleküller tarafından birbirine bağlandığı kendi kendine montaj yoluyla sentezlenir. Ligandlar olarak da bilinen organik moleküller, özel özelliklere sahip MOF'lerin oluşturulmasına izin veren belirli kimyasal özelliklere sahip olacak şekilde tasarlanabilir.

MOF'lerin gözenekli doğası, onları gaz depolama, atık su arıtımı, katalizör olarak kullanımı gibi birçok uygulama alanı için ideal kılar. Genel olarak, MOF'ler, benzersiz özellikleri ve geniş bir uygulama yelpazesi potansiyelleri nedeniyle son yıllarda önemli ölçüde ilgi toplayan çok yönlü bir malzeme sınıfıdır[40].

### 1.4.1 Metal Organik Kafes Yapıların Tarihçesi

Metal Organik Çerçeveler (MOF'lar), son birkaç on yılda bilim camiasında büyük ilgi gören nispeten yeni bir malzeme sınıfıdır. İlk MOF'ler 1990'ların başında sentezlendi ve o zamandan beri araştırmacılar çeşitli özelliklere sahip binlerce farklı MOF geliştirilmiştir. MOF'lerin geçmişi, araştırmacıların zeolitlerin gaz depolama ve ayırma için kullanımını ilk kez keşfetmeye başladıkları 1970'lere kadar dayanmaktadır. Zeolitler, gazları ve sıvıları adsorbe edebilen gözenekli bir malzeme türüdür ve çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Bununla birlikte, zeolitlerin gözenek boyutları ve yapıları açısından çeşitli sınırlamaları bulunmaktadır. Bu sebepler araştırmacıları yeni gözenekli malzeme türlerini keşfetmeye yöneltmiştir[40]–[42].

1990'larda araştırmacılar, metal iyonlarının veya kümelerinin, yüksek yüzey alanı ve gözenekliliği olan kristal bir yapı oluşturmak için organik moleküller tarafından birbirine bağlanabileceğini keşfettiler. Bu keşif, başlangıçta gaz depolama ve ayırma uygulamaları için kullanılan ilk MOF'lerin sentezini sağladı. İlk MOF olan  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ , 1999 yılında Omar Yaghi ve arkadaşları tarafından sentezlendi.  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 'nin keşfinden bu yana, araştırmacılar çeşitli özelliklere sahip binlerce farklı MOF geliştirdiler. Malzemenin yapısı ve kimyasal özellikleri belirli moleküllerle etkileşime girecek şekilde tasarlanabileceğinden, MOF'lerin ayarlanabilir özellikleri onları bu uygulamalar için ideal kılmıştır[40]–[42].

Sonuç olarak, MOF'ler çok çeşitli uygulamalar için benzersiz özelliklere ve potansiyele sahip çok yönlü bir malzeme sınıfıdır. Devam eden araştırma ve geliştirme ile MOF'ler, gazları depolama ve dağıtma, kimyasal reaksiyonları katalize etme ve ilaçları teslim etme yöntemlerimizde devrim yaratma potansiyeline sahiptir[40].

#### **1.4.2 Metal Organik Kafes Yapılarının Kullanım Alanları**

MOF'lar, ayarlanabilir gözenek yapısı ve geniş yüzey alanlarının yanı sıra ihtiyaç duyulduğunda işlevselleştirilebilmeleri sayesinde birçok endüstride geniş bir kullanım yelpazesi sunar. Ayırma, saflaştırma, atık su arıtımı, depolama, ilaç depolama ve kontrollü salım, katalitik destek malzemesi, sensör ortamı, medikal uygulamalar, manyetik malzeme ve enerji üretimi MOF'ların uygulamalarından sadece birkaçıdır[41], [43].

##### **1.4.2.1 Adsorpsiyon Uygulamaları**

Adsorpsiyon, katı veya sıvı maddenin sınır bölgelerindeki moleküller arasındaki kuvvetlerin dengesizliğinden kaynaklanır. Adsorpsiyon, gaz veya sıvı molekülleri kuvvetlerin uygulanmasıyla katı bir yüzeye bağlandığında meydana gelir. Adsorbe edilecek maddeye "adsorban", yüzeye yapışan sıvı veya gaz partiküllerine "adsorbat" denir. Desorpsiyon, adsorbe edilen maddelerin çevreye geri dönmesini ifade eder. Aktif gözenek çapı, gözenek hacmi, yüzey alanı ve fonksiyonel gruplar, adsorbanlar için adsorpsiyon sürecini ve mekanizmasını belirleyen temel etkenlerdir. Değişen aktif yüzey alanı ve gözeneklilik gibi özellikler adsorpsiyon kapasitesi etkiler. Adsorbanlar ucuzdur, kolayca bulunur ve yeniden kullanılabilir, bu da adsorpsiyon sürecini uygun maliyetli hale getirir[44].

Adsorbe edilen madde, adsorbana konsantrasyon, basınç ve kimyasal benzerlikten etkilenir. Adsorpsiyon miktarı, adsorbat konsantrasyonu ve basınç arttıkça artar. Benzer şekilde adsorpsiyon işleminin gerçekleştirildiği sıcaklık da adsorpsiyon miktarı üzerinde etkilidir.

Metal Organik Çerçeveler (MOF'lar), yüksek yüzey alanları ve ayarlanabilir gözenek boyutları nedeniyle son yıllarda büyük ilgi gören bir gözenekli malzeme sınıfıdır. MOF'lar, kristal bir yapı oluşturmak için organik ligandlarla birbirine bağlanan metal iyonlarından veya kümelerinden oluşur. MOF'ların oldukça gözenekli doğası, onları adsorpsiyon uygulamaları için ideal hale getirir[45]–[47].

#### 1.4.2.2 Gaz Depolama Uygulamaları

MOF'lar, yüksek yüzey alanları ve tasarlanabilir gözenekleri nedeniyle gaz adsorpsiyonu için son yıllarda araştırmacıların büyük bir odağı haline gelmiştir. Çeşitli gazlar için değişen seçiciliğe sahip MOF'lar, MOF yapısını oluşturan organik bağlayıcılar ve metallerin çeşitli şekillerde reaksiyonu ile üretilebilir. Son yıllarda, yüksek gaz depolama kapasitesi için yapılan araştırmalar,  $6000 \text{ m}^2/\text{g}$  yüzey alanının ötesindeki değerlerde üretilebilen MOF'lere odaklanmıştır [[40], [43]].

Dağılma, itme ve çekme gibi yapıdaki gaz moleküllerinin hareketleri nedeniyle, gaz molekülleri çerçeve yapısındaki gözeneklere fiziksel olarak bağlanır ve gaz depolaması boyunca gözeneklerde tutulur. Deneysel ve teorik araştırmalara göre, adsorbe edilen gaz miktarı, adsorbe eden malzemenin yüzey alanı ve gözenek hacmi ile doğru orantılıdır. Bu parametrelerin kolayca özelleştirilebilmesi MOF'lar bu alanda üstün kullanım avantajı sunar [[48]–[50]].

#### 1.4.2.3 İlaç Salım Uygulamaları

MOF'ların biyomedikal uygulamalarda kullanımı son yıllarda araştırmacılar tarafından ilgi odağı haline gelmiştir. Özellikle kanser ilaçları gibi biyouyumluluğu düşük ilaçlar için biyo-uyumlu bir kapsül olarak kullanımı ve kontrollü bir şekilde verilmesi gereken ilaçlarda manyetizma gibi dış etkilerle kontrol edilebilen bir araç olarak kullanımında umut verici performans göstermişlerdir. MOF'lar, belirli ilaçları taşımak için özel olarak tasarlanabilir, işlevselleştirilebilir olması farklı ilaçların kontrollü salınımı için avantaj sunar. [[51], [52]].

#### 1.4.2.4 Katalizör Uygulamaları

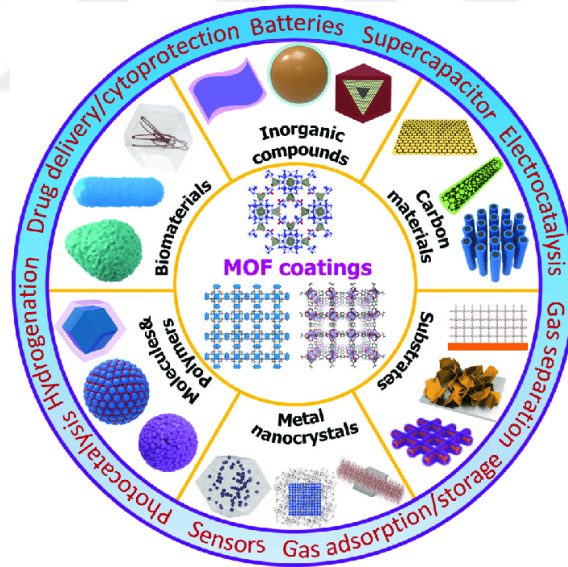
Metal Organik Çerçeveler (MOF'lar), benzersiz özellikleri ve çok yönlü yapıları nedeniyle kataliz için umut verici malzemeler olarak ortaya çıkmıştır. MOF'ların katalizde uygulanması, yüksek yüzey alanı, ayarlanabilir gözenek boyutu ve çeşitli metal iyonları veya kümeleri ve organik ligandları dahil etme yeteneği dahil olmak üzere çeşitli avantajlar sunar[43].

Geleneksel gözenekli katalizörlerle karşılaştırıldığında (zeolit, aktif karbon, vb.) MOF'lar, ayarlanabilir gözenek boyutlarına sahip çok çeşitli yapılara sahiptir. Tekdüze gözenek boyutu, reaksiyon substratlarının veya belirli şekil/boyuta sahip ürünlerin erişilebilirliğine izin vererek MOF'ların seçici katalizini sağlar. Ayrıca, çok yüksek yüzey alanları (BET, genellikle  $>1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $7000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'e kadar), aktif

bölgelerin etrafındaki substrat moleküllerinin adsorpsiyonunu ve zenginleşmesini kolaylaştırır, ayrıca devam eden aktivasyon ve katalitik dönüşüme fayda sağlamaktadır[53], [54].

#### 1.4.2.5 Sensör Uygulamaları

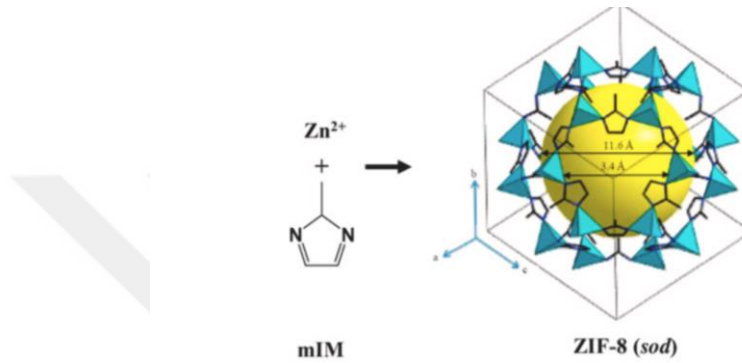
Metal-organik çerçeveler (MOF'lar), benzersiz özelliklerinden dolayı sensör uygulamalarında büyük potansiyel göstermiştir. MOF tabanlı sensörler, yüksek seçicilik, hassasiyet ve ayarlanabilirlik sunarak onları gazlar, ve biyomoleküller dahil olmak üzere çok çeşitli analitleri tespit etmeye uygun hale getirir. MOF'ların gözenekli yapısı, analit adsorpsiyonu için geniş bir yüzey alanı sağlayarak gelişmiş algılama performansı sağlar[53]. MOF'lar, seçiciliği artırmak ve özel sensör malzemeleri oluşturmak için belirli işlevsel gruplarla işlevselleştirilebilir. Ek olarak, MOF'lar optik, elektrik ve elektrokimyasal sistemler gibi farklı algılama platformlarına entegre edilerek çeşitli algılama yöntemlerine olanak sağlar[55], [56].



Şekil 1.4 Metal organik kafes (MOF) yapılarının uygulama alanları [57]

## 1.5 Zeolitik İmidazolat Çerçeve-8 (ZIF-8)

Zeolitik imidazolat çerçeve-8 (ZIF-8), imidazolat bağlayıcılar olarak adlandırılan organik ligand yapılarıyla koordineli, tipik olarak çinko ( $Zn^{2+}$ ) olmak üzere metal iyonlarından oluşan bir metal-organik çerçevedir (MOF). ZIF-8'in yapısı, imidazolat bağlayıcılarla birbirine bağlanan tetrahedral  $Zn^{2+}$  iyonları ile üç boyutlu bir çerçeveden oluşur[58], [59].



Şekil 1.5 Kübik birim hücrede ZIF-8'in üç boyutlu yapısı [60]

ZIF-8 yapıları sahip olduğu özellikler şunları içermektedir:

**Gözenekli Yapı:** ZIF-8, çerçeve yapısından dolayı yüksek yüzey alanı ve gözeneklilik sergiler. Sahip olduğu bu özellik sayesinde gaz depolama uygulamalarında geniş kullanım alanı sunar[58]–[60].

**Termal Kararlılık:** ZIF-8, yapısal bozulma olmaksızın yüksek sıcaklıklara dayanmasını sağlayan iyi bir termal kararlılığa sahiptir. Bu özellik, kataliz gibi yüksek sıcaklıkları içeren uygulamalar için önemlidir[58], [59].

**Kimyasal Çok Yönlülük:** Metal iyonlarının ve organik bağlayıcıların seçimi, bu yapıların özelliklerin ve işlevlerin ayarlanmasına izin verir. Bu sayede metal iyonlarının ve ligandların farklı kombinasyonları, gözenek boyutu, yüzey kimyası ve adsorpsiyon özelliklerinde geniş çeşitlilik sunar[58], [61].

**Hidrofobik Özellik:** ZIF-8 genellikle hidrofobiktir. Bu özellik, nem direnci veya hidrofobik moleküllerin seçici adsorpsiyonu gerektiren uygulamalarda yararlı olabilir[60], [62].

Bu özellikler, ZIF-8'i gaz depolama ve ayırma, kataliz, ilaç dağıtımı, algılama ve membran teknolojisi dahil olmak üzere çeşitli uygulamalar için umut verici bir malzeme haline getirir[60].

### **1.5.1 ZIF-8 Sentez Yöntemleri**

#### **1.5.1.1 Solvothermal Sentez Yöntemi**

Solvothermal yöntem, kristalin malzemeler için yaygın ve verimli bir yöntemdir. ZIF-8, ilk olarak ZIF-8, metanol, DMF veya N, N-dietilbenzamid (DEF) gibi çeşitli çözücüler altında, 80-150 °C sıcaklık ve 24-96 saat reaksiyon süresiyle sentezlenebilir. Solvothermal yöntemle sentezlenen ZIF-8, mükemmel kristallilik, termal ve kimyasal stabilite ile olağanüstü gözenek yapısı özelliklerine sahiptir. Ancak, daha uzun reaksiyon süresi ve daha yüksek sıcaklık gerektirir[63], [64]. Bu dezavantajları aşmak için çözücülerin değiştirilmesi, çinko ve mİm oranının ayarlanması ve modülatörlerin eklenmesiyle oda sıcaklığında sentez süreci önerilir. Metanol, oda sıcaklığında sentez için etkili bir çözücüdür, süreyi azaltır ve ürün kalitesini iyileştirir. Bu nedenle, solvothermal yöntem hala ZIF-8 ve diğer MOF'ların hazırlanmasında en yaygın kullanılan yöntemdir[62]–[64].

#### **1.5.1.2 Mikrodalga Destekli Sentez Yöntemi**

Mikrodalga destekli sentez, çok çeşitli malzeme sentezi için oldukça etkili ve çevre dostudur. Mikrodalga ışınlamasının kullanılması, homojen çekirdeklenmeyi, reaksiyon hızını ve düzgün kristallerin oluşumunu önemli ölçüde artırabilir. Aynı zamanda hızlı yükselen sıcaklık, verimli karıştırma ve dielektrik ısıtmadan kaynaklanan sınır etkileri sayesinde kristalliğin, boyutun ve yönelimin kısmi kontrolüne izin verir [62], [63], [65], [66].

#### **1.5.1.3 Sonokimyasal Sentez Yöntemi**

Sonokimyasal sentez, akustik kavitasyon yoluyla bir sıvıdaki kabarcıkların oluşumunu, büyümesini ve çökmesini içerir. Bu süreç, son derece yüksek yerel sıcaklıklar, basınçlar ve hızlı ısıtma ve soğutma oranları üretir. Geleneksel fırın ısıtmasıyla karşılaştırıldığında, sonokimyasal sentez, homojen çekirdeklenmeyi hızlandıran ve kristalleşme süresini azaltan yüksek enerjili kimya sağlar [67].

#### **1.5.1.4 Elektrokimyasal Sentez Yöntemi**

MOF (Metal-Organik Çerçeve) malzemeleri elde etmek için elektrokimyasal sentez yöntemleri on yılı aşkın bir süredir kullanılmaktadır. Bu yöntemler reaksiyon mekanizmasına göre anot sentezi ve katot sentezi olarak sınıflandırılır. Anot sentezi, metal iyonlarının anodik çözünmesini içerir, bu iyonlar daha sonra MOF'ları oluşturmak için çözeltideki organik bağlayıcılarla kendiliğinden birleşir [61]. Öte yandan katot sentezi, katoda yakın bir alkali gradyan oluşturmak için oksoasitleri ( $\text{NO}_3^-$  ve  $\text{ClO}_4^-$  gibi) kullanır[63], [67].

Elektrokimyasal sentez yöntemleri, hafif reaksiyon koşulları, hızlı reaksiyon kinetiği, yüksek verim, düşük enerji tüketimi, basit çalışma ve ekipman gereksinimleri gibi avantajları sayesinde ZIF-8 kristallerinin hazırlanmasında oldukça dikkat çekicidir [67], [68].

#### **1.5.1.5 Solvent Destekli Bağlayıcı Değişimi Sentez Yöntemi**

Solvent destekli bağlayıcı değişimi, MOF'lar (Metal-Organik Çerçeveler) alanında yeni senteze, yüksek verimli tekniklere ve sentez sonrası modifikasyona bir alternatif sunan, gelişmekte olan ve çekici bir yöntemdir . Bu yöntem, MOF yapısının çok yönlü ve verimli bir şekilde değiştirilmesine olanak tanıyan konsantre bir ikincil bağlayıcı çözeltisine ana MOF'ların daldırılmasını içerir. Kararlı ve mükemmel bir topolojik yapıya sahip olan ZIF-8'in özelliklerini değiştirmek oldukça zordur. Bununla birlikte bu yöntem, karmaşık gözenek ortamları oluşturmak, uyumsuz işlevsel grupları birleştirmek ve karışık bağlayıcıları tanıtmak için olanaklar sunar[67], [69], [70].

### **1.5.2 ZIF-8 Yapılarının Kullanım Alanları**

#### **1.5.2.1 Gaz Depolama ve Ayırma**

ZIF-8, yüksek yüzey alanı ve seçici adsorpsiyon özellikleri sergiler, bu da onu gaz depolama ve ayırma uygulamaları için uygun hale getirir. Karbon yakalama ve depolama ve hidrojen depolama için etkileri olan karbondioksit ( $\text{CO}_2$ ), metan ( $\text{CH}_4$ ) ve hidrojen ( $\text{H}_2$ ) gibi gazları seçici olarak adsorbe edebilme özelliği sayesinde gaz depolama ve ayırma uygulamaları için avantaj sunar.



### 1.5.2.2 Kataliz Uygulamaları

ZIF-8'in sahip olduğu özellikler sayesinde, çeşitli kimyasal maddelerde heterojen bir katalizör olarak kullanılabilme olanağı sağlar. ZIF-8'deki erişilebilir boşluklar ve metal alanlar, organik dönüşümler, döngüsel döngüleri ve seçici kurallar dahil olmak üzere katalitik seçenekleri mümkün olabilir[71].

### 1.5.2.3 İlaç Salımı Uygulamaları

ZIF-8'in sahip olduğu gözenekli yapısı, ilaç kapsüllenmesine, tıropatik kimyasalların ve kontrollü salımına izin verir. ZIF-8 nanoparçacıkları, ilaç dağıtım uygulamaları için koruma, geliştirilmiş stabilite ve kontrollü salım profilleri sunan terapötik maddelerle yüklenebilme avantajı sunar[72].

### 1.5.2.4 Enerji Depolama Uygulamaları

ZIF-8, enerji depolama cihazlarında, özellikle süper kapasitörlerde ve lityum-iyon pillerde umut vaat etmektedir. Yüksek yüzey alanı ve gözenekliliği, verimli şarj depolama ve iyileştirilmiş pil performansı için mükemmel bir platform sağlar[73].

**Tablo 1.1** Literatürde Polymer@ZIF-8 malzemelerinin uygulamaları

| Kompozit Kompozisyon                                                | Uygulama Alanı                         | Referans |
|---------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|----------|
| Polikaprolakton/kurkumin @ZIF-8                                     | Gıda endüstrisi için ambalaj malzemesi | [74]     |
| ZIF-8@PLA kompozit                                                  | Yağ-su ayrımı                          | [75]     |
| Karbonik Anhidraz @ZIF-8                                            | CO <sub>2</sub> yakalama               | [75]     |
| ZIF-8@CTP                                                           | Sodyum iyon piller                     | [61]     |
| ZIF-8/PVA                                                           | Enerji Depolama                        | [76]     |
| ZIF-8 zenginleştirilmiş elektrospun etil selüloz/polivinilpirolidon | Doku Mühendisliği                      | [77]     |

## 1.6 Araştırma Amacı

Sürdürülebilir enerji için artan küresel talepler, aynı anda enerji dönüşümü için yeni cihazların geliştirilmesini de yönlendirmektedir. Oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR), yakıt hücreleri ve metal-hava pilleri dahil olmak üzere bu tür cihazlarda çok önemli bir rol oynar. Platin grubu malzemeler, ORR için elektrokatalizör olarak kullanılan malzemelerin baskın sınıfıdır. Bununla birlikte, az oranda bulunmaları, yüksek maliyetleri, ticari yeşil enerji uygulamalarında kullanım uygulanmalarını engellemektedir. Bu nedenle, yüksek elektrokatalitik aktivitelere sahip, düşük maliyetli ve sürdürülebilir yeni alternatiflerin araştırılması büyük önem taşımaktadır[78].

ZIF-8 yapısı, sahip olduğu yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapısıyla enerji depolama cihazlarında, özellikle süper kapasitörlerde ve lityum-iyon pillerde umut vaat etmektedir. Bakteriyel selülozun sahip olduğu yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapısı, katalitik reaksiyonlar için geniş aktif alanlar sağlayarak ORR işleminin etkinliğini artırma imkanı sağlar[69], [71]

Tüm bu bilgiler doğrultusunda bu tez çalışmasının amacı enerji dönüşüm ve depolama cihazlarındaki elektrokimyasal reaksiyonlar için BS@ZIF-8 hibrit yapılardan türetilmiş yeni, ucuz, esnek ve yüksek verimli karbon bazlı nanomalzemelerin geliştirilmesi ve elektrokatalitik aktivitelerinin analiz edilmesidir.

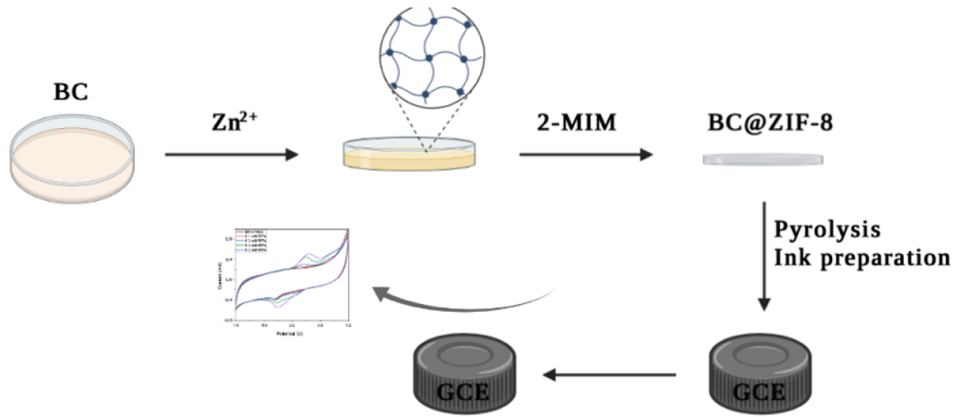
## MATERYAL VE METHOD

### 2.1 Materyal

Çinko Nitrat Hekzahidrat ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , MW = 189.36 gr/mol, %99 saflıkta - metal bazlı) Carbo Erba Reagents'tan satın alındı. 2-Metilimidazol (2-MİM,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ , MW= 82.10 g/mol, %97 saflık) Sigma-Aldrich'ten satın alındı. Metanol( $\text{CH}_3\text{OH}$ , MW= 32.04 g/mol) Honeywell'den temin edildi.

Bakteriyel selüloz üretiminde kullanılan %99.7 saflıkta asetik asit (MW = 60.05) VWR Chemicals'dan satın alındı. Sodyum hidroksit ( $\text{NaOH}$ , MW = 40.00 g/mol), D (+)-glukoz ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , MW = 180.16 g/mol) ve disodyum hidrojen fosfat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , MW = 141.96 g/mol), Merck KGaA'dan satın alındı. Pepton (%99.9 saflık, MW = 192.12 g/mol) ve maya ekstresi Sigma Aldrich'ten satın alındı.

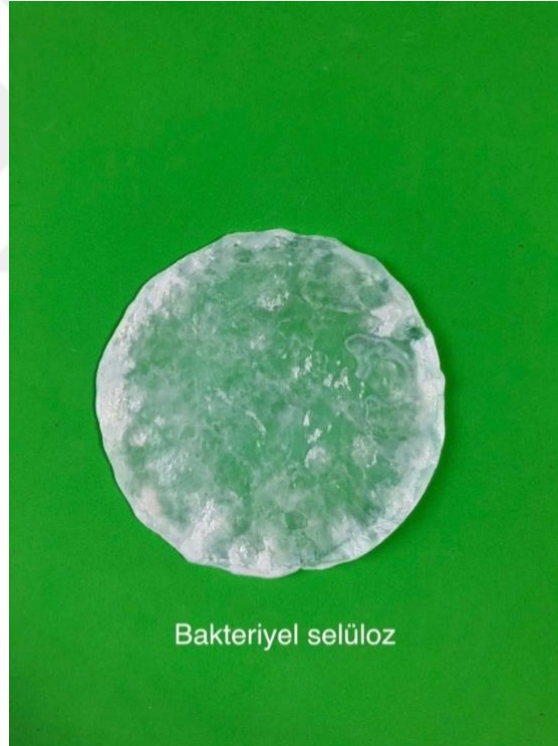
### 2.2 Yöntem



Şekil 2.1 Malzemenin hazırlanması ve elektrokimyasal analizi

### 2.2.1 Bakteriyel Selüloz Membranların Üretimi

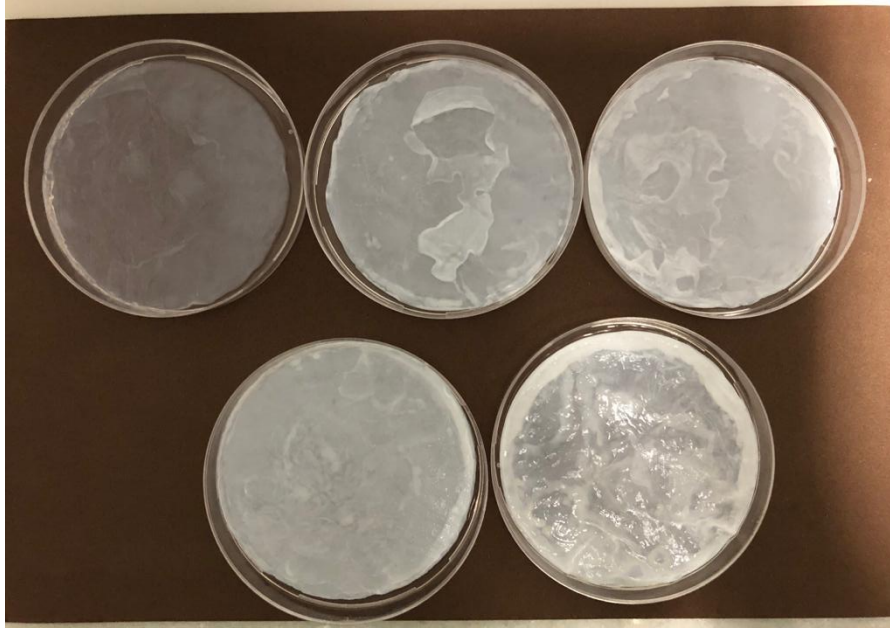
Bakteriyel selüloz (BS) membranlar, *Gluconacetobacter xylinus* bakteri türü kullanılarak üretilmiştir. Bakteriler, ağırlıkça %0,5 pepton, ağırlıkça %2,0 D-glikoz, ağırlıkça %0,115 sitrik asit, ağırlıkça %0,5 maya ekstraktı ve ağırlıkça %0,27 disodyum hidrojen fosfat ile hazırlanan Hestrin ve Schramm (HS) adlı besiyerinde 5-6 pH aralığı değerinde büyütüldü. Besiyeri ortamının pH aralığı asetik asit ile ayarlandı. BS membranlar 28 °C'de statik inkübatörde 10 gün inkübe edildikten sonra oda sıcaklığında 0,1 M NaOH saf su içerisinde 2 gün boyunca bekletildi ve ardından üç kez deiyonize su (DI) yardımıyla yıkandı. Membran üzerinde kalan tüm bakterilerin uzaklaştırılması amacıyla örnekler 121 °C'de 20 dakika otoklavda sterilize edildi.



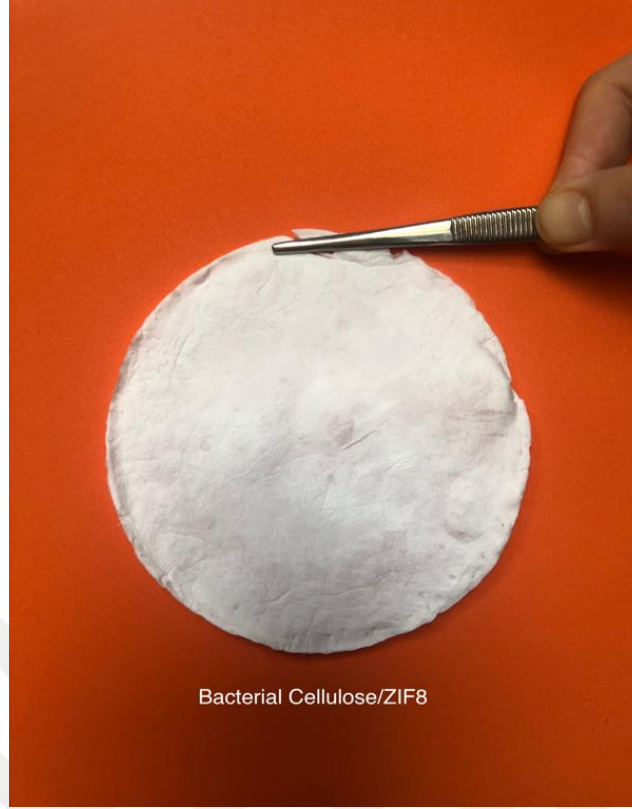
**Şekil 2.2** Dondurularak kurutma yöntemiyle üretilen BS membran

### 2.2.2 BS@ZIF-8 Membran Yapılarının Üretimi

Bakteriyel selüloz üzerinde yerinde sentez yöntemiyle (in-situ) ZIF-8 yapıları sentezlenmiştir. 0,1413 g  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Çinko nitrat hekzahidrat) 10 ml metanol içerisinde çözüldü. Çözelti BS membran üzerine döküldü ve bir gün boyunca karıştırıcıda hafifçe karıştırılarak solüsyonun tüm BS membran yüzeyine ulaşması sağlandı. Ardından 0.1642 g 2-Metilimidazol (2-mIM), 10 ml metanol içerisinde çözüldü. Bu çözelti membran üzerine döküldü ve membran üzerinde ZIF-8 sentezi başlatılarak bir gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıcı yardımıyla hafifçe karıştırıldı. Ertesi gün membran üç kez metanol yardımıyla yıkanarak BS yüzeyine tutunmamış ZIF-8 yapılarının uzaklaştırılması sağlandı. Dondurarak kurutma işlemi için (Liyofilizasyon) membran bir gün distile suda bekletildi. Daha sonra iki gün süreyle dondurularak kurutuldu.



**Şekil 2.3** Dondurularak kurutma öncesi üretilen BS@ZIF-8



**Şekil 2. 4** Dondurularak kurutma yöntemiyle üretilen BS@ZIF-8

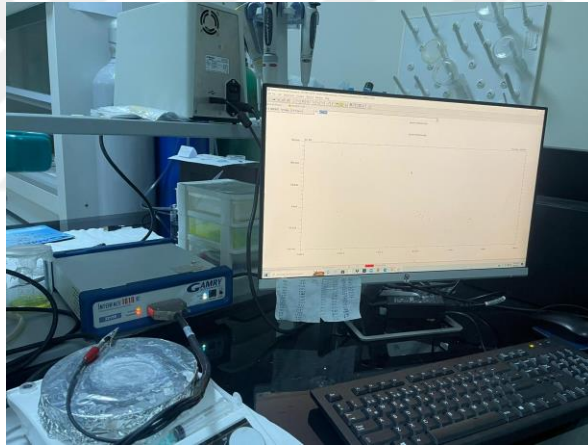
### **2.2.3 BS@ZIF-8 Piroliz İşlemi ve Katalizör Mürekkebinin Hazırlanması**

Başlangıçta hazırlanan BS@ZIF-8 membranlar belirli koşullar altında piroliz edilmiştir. Piroliz sırasında sıcaklık, oda sıcaklığından 800 °C'ye 2 °C dk<sup>-1</sup> hızında artırıldı ve ardından 2 saat boyunca 800 °C'de tutuldu. Daha sonra sıcaklık önce 2 °C dk<sup>-1</sup> hızıyla 600 °C'ye düşürüldü ve daha sonra oda sıcaklığına düşürüldü. Ardından piroliz edilmiş numuneler bir havan yardımıyla dövüldü ve toz haline getirildi.

Katalizör mürekkebi, 800 µL deiyonize su, 100 µL izopropanol ve 100 µL %5 Nafyon çözeltisinden oluşan 1 mL çözelti içinde 2 mg hazırlanan katalizörler ve ticari Pt/C katalizörleri (Pt, ağırlıkça %20) dağıtılarak hazırlandı. Ardından karışım, homodisperse mürekkep elde edilmesi amacıyla yaklaşık 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda karıştırıldı.



**Şekil 2. 5** Piroliz sonrası BS@ZIF-8 yapısı



**Şekil 2. 6** Gamry İnterface 1010E potansiyostat cihazı

## **2.2.4 Malzeme Karakterizasyon ve Analizleri**

### **2.2.4.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi**

Malzemelerin kimyasal yapılarını ve fonksiyonel gruplarını belirlemek için 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında elde edilen Fourier dönüşümü kızılötesi spektrumları (FTIR, Jasco, FT/IR 4700) kullanıldı. Analiz Nanoteknoloji ve Biyomalzemeler Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde gerçekleştirilmiştir.

#### **2.2.4.2 Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskop (FE-SEM) Analizi**

Malzeme morfolojileri, 20 kV voltajda alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) (ZEISS GeminiSEM 500) kullanılarak görüntülendi.

#### **2.2.4.3 X-ışını Kırınım Analizi (XRD)**

X ışını kırınımı (LabX XRD-6100, Shimadzu X Ray Diffractometer), dakikada 1 derece tarama hızında 5 ila 40 derece arasındaki kristal yapıları araştırmak için kullanıldı. XRD Analizi Nanoteknoloji ve Biyomalzemeler Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde gerçekleştirilmiştir.

#### **2.2.4.4 Temas Açısı Ölçümü**

Temas açısı (ıslanma açısı), bir katının bir sıvı tarafından ıslanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Sentezlenen malzemenin ıslanma açısı ultra saf su kullanılarak ölçülmüştür.

#### **2.2.4.5 Yüzey Alan Ölçüm (BET) Analizi**

Spesifik yüzey alanını hesaplamak için Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi kullanıldı. Gözenek hacmini hesaplamak için Barret-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi kullanıldı. Sorpsiyon analizinden önce, Tüm numuneler, adsorpsiyon/desorpsiyon çalışmalarından 15 saat önce 150 °C 'de aktive edildi. İşlem sonrası hesaplamalar ve izoterm türevleri yapmak için Microactive Version 2.02 yazılımı kullanıldı. Micrometrics HPVA-II Yüksek Basıncılı Volumetrik Analiz Cihazı ile 0-60 bar aralığında performans gösterecek şekilde yüksek basınç adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

#### **2.2.5 Elektrokimyasal Ölçümler ve Analizler**

Tez çalışmasının bu aşamasında üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak çapı 3 mm olan camısı karbon elektrot (GC) kullanılmıştır. Camısı karbon elektrot (GCE, 3 mm çap), 0,05 µm alümina tozu ile bir parlatma bezi yardımıyla parlatılmıştır. Ardından elektrot, saf su ve etanol ultrasonik banyoda 10 dakika boyunca temizlendi. Çalışma elektrotu dışında üçlü elektrot düzeneğinde karşıt elektrot ve referans elektrot bulunmaktadır. Referans elektrot çalışma elektrotunun potansiyelini ölçmek amacıyla üçlü elektrot sisteminde kullanılmaktadır. Çalışma süresince referans elektrot olarak Ag/AgCl (3M KCl)



elektrot, karşıt elektrot olarak Platin tel kullanılmıştır. Çalışma elektrotunda ise hazırlanan katalizör mürekkepler 8 uL GC zerine damlatıldı ve oda sıcaklığında doğal olarak kurutularak oksijen indirgenme reaksiyonlarının kullanımı için kullanıldı.

Oksijen indirgenme reaksiyonunun elektrokimyasal ölçümleri için Gamry Interface 1010E Potansiyostat cihazı ve döner disk elektrot (RDE) kullanılmıştır. Ölçümler sırasında ise l elektrot sistemi kullanılmıştır.

#### **2.2.5.1 Döngüsel Voltametri (CV)**

Döngüsel voltammetri (CV), elektronların transferini içeren reaksiyon mekanizmalarını incelemek için kullanılan bir tekniktir[79]. Hazırlanan katalizörlerinin 0.1 M KOH bazik ortam çözeltisi ve 10 mV.s<sup>-1</sup> tarama hızında döngüsel voltametri lmleri (CV) tamamlanmıştır. Ölçümler sırasıyla N<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> ortamlarında gerçekleştirilmiştir.

#### **2.2.5.2 Doğrusal Tarama Voltmetrisi (LSV)**

Hazırlanan katalizörlerin oksijen indirgenme reaksiyon kinetik parametrelerinin belirlenmesi amacıyla döner disk elektrot yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde ortam O<sub>2</sub> ile doygun hale getirilmiştir. Ardından elektrolit içerisinde katalizör yüzeyleri 400-2500 rpm arasındaki farklı dönme hızlarında 10 mV.s<sup>-1</sup> tarama hızında LSV deneyleri gerçekleştirilmiştir.

#### **2.2.5.3 Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)**

EIS, sistem içindeki bir alternatif akım (AC) sinyalinin empedansını veya akışına olan karşıtlığı ler. Bu çalışmada elektrokimyasal davranışları daha da ortaya çıkarmak için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen EIS sonuçları ticari Pt/C (20 wt. %) katalizörü ile karşılaştırılmıştır.

#### **2.2.5.4 Metanol Oksidasyon Analizi**

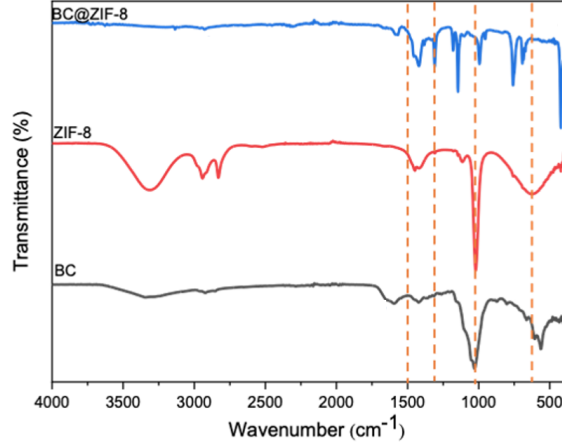
Kompozitlerin elektrokatalitik performanslarını daha iyi anlamak için metanol oksidasyon davranışları incelenmiştir. Metanol oksidasyonu O<sub>2</sub> ile doyurulmuş ortamda 1600 rpm dönüş hızında 1 M KOH çözeltisinde 500. saniyede 1 M metanol ilavesi ile ölçülmüştür.

## BULGULAR ve TARTIŞMA

---

### 3.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi

BS@ZIF-8 zarının kimyasal yapısı, zarda ZIF-8'in varlığını belirlemek için FT-IR kullanılarak incelenmiştir. şekil 3.1'de, BS@ZIF-8 membran, BS membran ve saf ZIF-8'inki (toz) FT-IR sonuçları görülmektedir. BS ve ZIF-8'e ait karakteristik tepe noktaları, BS@ZIF-8 zarının FT-IR sonuçlarında tespit edilebilir. 900-1300  $\text{cm}^{-1}$ 'de C–O titreşimi, 1300-1500  $\text{cm}^{-1}$ 'de C–H titreşimi ve 3334 ve 1636  $\text{cm}^{-1}$ 'de –OH titreşimleri bakteriyel selüloz fiberlerin karakteristik bantları olarak kabul edildi. İmidazolün aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimleri sırasıyla 3136 ve 2930  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bantlarda görülmektedir. İmidazol halkasındaki C=N esneme bandı, 1584  $\text{cm}^{-1}$ 'deki zirveye karşılık gelir. Tam imidazol halkası germe veya bükme eylemleri 600-1500  $\text{cm}^{-1}$ 'de kıvrımlı ve piklere ayrılmıştır. ZIF-8'de serbest su moleküllerinin varlığı sebebiyle, 3665  $\text{cm}^{-1}$ 'deki spektrum, serbest olan hidroksil gruplarına atfedilir. Ayrıca BS@ZIF-8 membranında selülozun –OH yapısına ait (1636  $\text{cm}^{-1}$ ) ve –OH esneme (3334  $\text{cm}^{-1}$ ) titreşimlerinin gücü azaltılmıştır. Bu, ZIF-8 nanokristallerinin üretimi sırasında selüloz lifleri üzerindeki –OH gruplarının  $\text{Zn}^{2+}$  iyonları ile etkileşime girmesine sebebine bağlanabilir [[80], [81]].

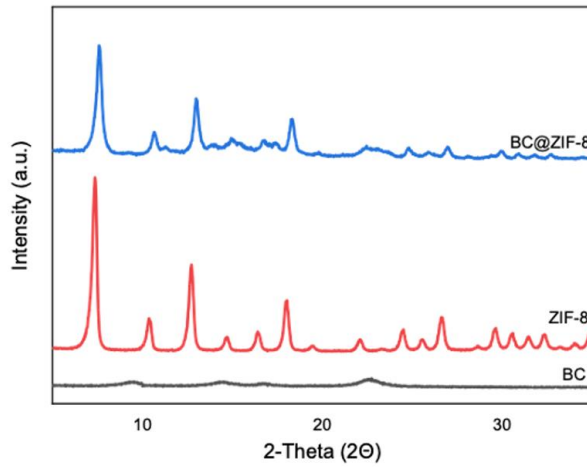


**Şekil 3. 1** BS, ZIF-8 ve BS@ZIF-8 FT-IR analiz sonuçları

### 3.2 X-ışını Kırınım Analizi (XRD)

Şekil 3.2, BS@ZIF-8 membranının, BS-membranının ve saf ZIF-8'in XRD desenlerini göstermektedir. BS@ZIF-8 membranındaki pikler,  $2\theta = 7.3^\circ, 10.4^\circ, 12.7^\circ, 14.7^\circ, 16.4^\circ, 16.4^\circ$  ve  $18.0^\circ$  değerlerinde olup, ZIF-8 nanokristal kristal düzlemlerine (011), (022), (112), (022), (013) ve (222) karşılık gelmektedir. Tüm tespit edilen pikler, literatürdeki geleneksel ZIF-8 XRD deseniyle yakından eşleşmektedir [82]–[84].

$2\theta = 14.2^\circ, 16.5^\circ$  ve  $22.6^\circ$  değerlerindeki piklerin, selüloz liflerine ait karakteristik pikler olduğu düşünülebilir [80], [81]. Sonuçlar, ZIF-8 kristallerinin BS membran üzerinde sentezlendiğini kanıtlar niteliktedir.



**Şekil 3.2** BS, ZIF-8 ve BS@ZIF-8 XRD analiz sonuçları

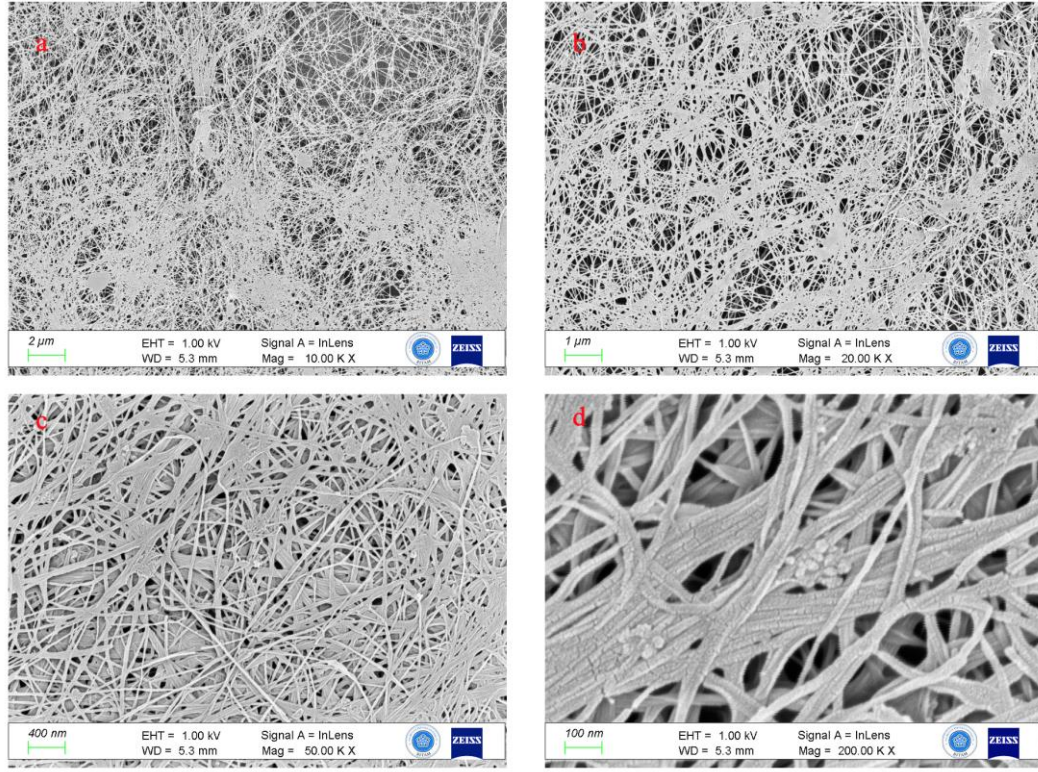
### 3.3 Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM)

Üretilen membranların morfolojisi, ZIF kristallerinin BS membranları üzerindeki mikroyapı ve dağılımını hakkında daha detaylı bilgiye sahip olunması için FESEM analizi gerçekleştirildi. Morfolojik yapıları, üretilen yapıların gözenek yapısını gözlemlemek için çekilen FESEM görüntüleri Şekil 3.3'te gösterilmektedir.

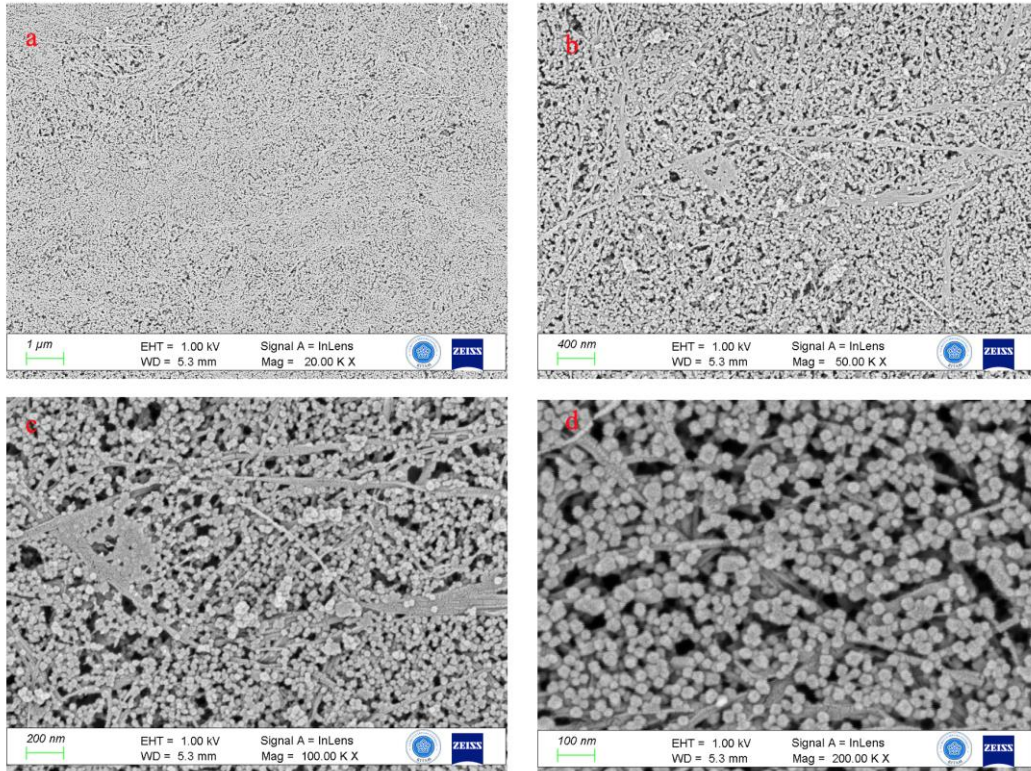
Resim 3.3 saf BS membranını ve bakteriyel selüloza ait lif yapılarını gösterir. Hazırlanan BS membran yapılarına bakıldığında, çapları 10 ila 40 nm arasında değişen tipik nanofiber yapıları görülmektedir.

Resim 3.4'de sentezlenen BS@ZIF-8 membran yapılarını göstermektedir. Fotoğraflarda görülen lif yapıları bakteriyel selüloza ait iken, fotoğraflarda dodekaedron yapıdaki kristaller ZIF-8'i göstermektedir.

FE-SEM görüntülerine göre, ZIF-8 yapıları BS nanolif yapıları üzerine dağılmış ve lif yapılarına bağlanmıştır. BS nanolif yapıları ZIF-8 nanokristalleri için adeta bir yatak görevi üstlenir. BS üzerinde bol miktarda bulunan -OH yapılarına bağlanarak BS yapı üzerinde sabitlendiği düşünülmektedir. Ayrıca, Şekil 3'te görüldüğü gibi, dodekaedron şeklindeki ZIF-8 kristallerinin ortalama boyutu yaklaşık olarak  $90 \pm 20$  nm olarak gözlemlenmiştir. Nanokristallerin şekli ve boyutu, Yao ve arkadaşları tarafından bildirilen sonuçlara benzer olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, yerinde büyüme yaklaşımı ile üretilen BS@ZIF-8 yapılarının üretiminin başarılı bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir [85].



Şekil 3.3 Bakteriye Selüloza ait FE-SEM Görüntüleri

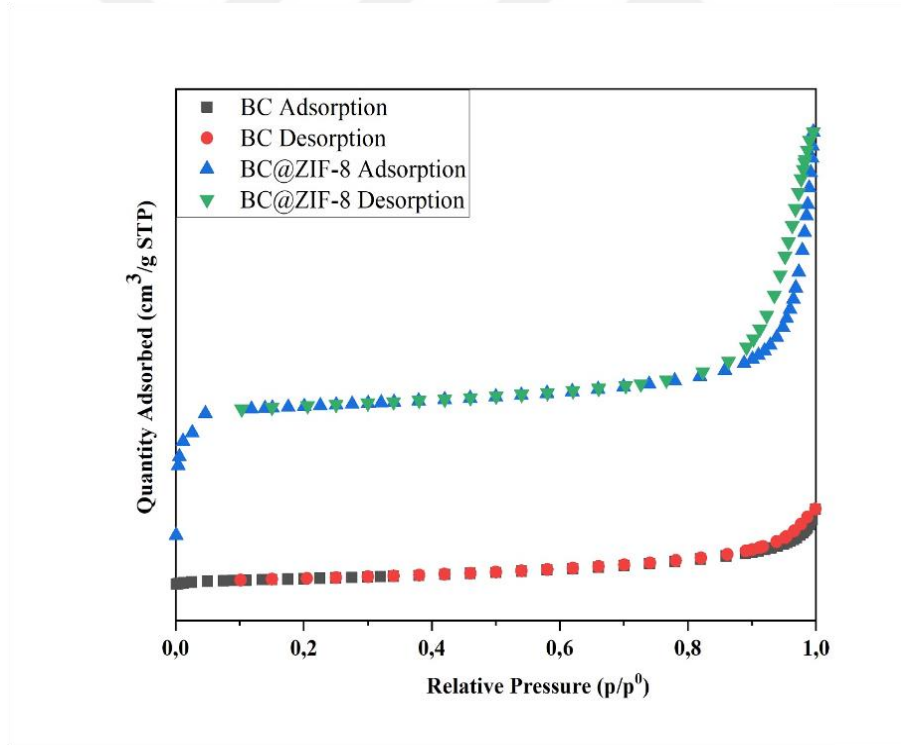


Şekil 3.4 BS@ZIF-8'e ait FE-SEM Görüntüleri



### 3.4 Brunauer, Emmet ve Teller Yüzey Alanı Analizi (BET)

Sentezlenen membranların yüzey alanı özelliklerini incelemek için nitrojen adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri incelendi. Şekil 3.5, yerinde sentez yöntemi kullanılarak elde edilen numunelerin 77 K'da gözlenen nitrojen adsorpsiyon izotermelerini göstermektedir. Tüm örnekler, MOF'ların mikro gözenekli yapısı sebebiyle adsorpsiyon/desorpsiyon çalışmalarından önce 150 °C'de 15 saat boyunca aktive edilmiştir. Hazırlanan saf BS, BS@ZIF-8, membran yapılarının BET özgül yüzey alanları fark edilir farklılık göstermektedir. Saf BS membranının hesaplanan yüzey alanı  $38.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  iken, BS@ZIF-8 kompozitin yüzey alanı  $1084 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'dir. Sonuç olarak, BS membranında ZIF-8'in yapılarının başarıyla sentezlendiği ve ZIF-8 yapılarının BET yüzey alanının önemli ölçüde arttığı görülmektedir.

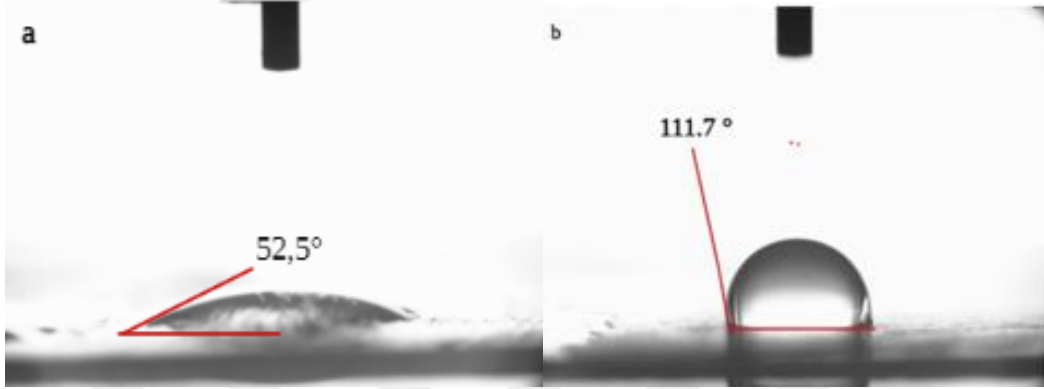


Şekil 3. 5 Saf BS, BS@ZIF-8 N<sub>2</sub> Adsorpsiyon İzoterm Grafiği

### 3.5 Yüzey Temas Açısı Ölçümleri

Hazırlanan BS@ZIF8 membranlarının ıslanabilirliği, saf BS ve BS@ZIF-8 kompozit membranın yüzey temas açısı görüntülerinin değerlendirilmesi ile incelenmiştir. Şekil 3.6'ya bakıldığında BS'nin yüzey temas açısı 52.5° civarındaydı

(şekil a); bu, BS'nin hidrofilik özelliğini kanıtladı. BS@ZIF-8 kompozit membranın ise yüzey temas açısı  $111.7^\circ$ 'ye yükseldi görüldü. BS@ZIF-8 yüzey temas açısındaki yükselme, hidroforik özelliğe sahip ZIF-8 nanoparçacıklarının BS üzerinde sentezlendiğini göstermektedir[86].

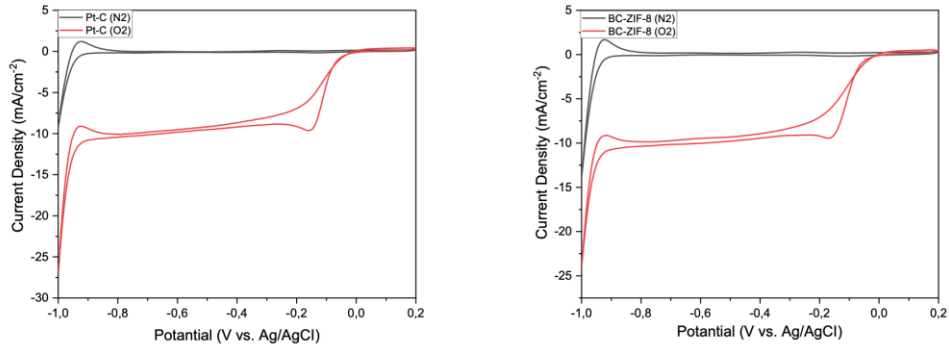


**Şekil 3.6** BS@ZIF-8 membran yüzey temas açısı görüntüleri

### 3.5 Elektrokimyasal Bulgular

#### 3.5.1 BS@ZIF-8'e ait Döngüsel Voltametri Bulguları (CV)

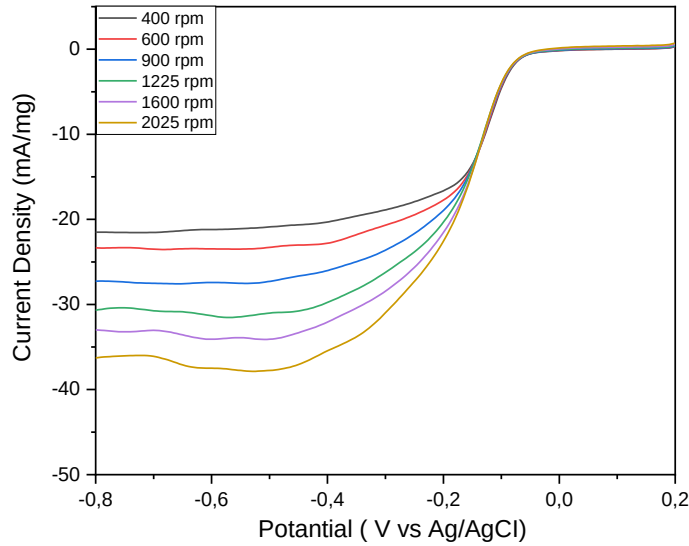
Döngüsel voltammetri, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akım tepkisini ölçerek bir sistemin elektrokimyasal davranışını incelemek için kullanılan bir tekniktir[12], [69], [87]. Hazırlanan BS@ZIF-8 katalizörlerinin ORR elektrokatalitik performansını 0.1 M KOH sulu çözeltisinde standart bir üç elektrotlu sistemle  $10 \text{ mV.s}^{-1}$  tarama hızında araştırıldı. Karşılaştırma için aynı koşullar altında ticari bir Pt/C (ağırlıkça %20 Pt) katalizörü incelenmiştir. Şekil 3.7'de görüldüğü gibi, tüm katalizörler,  $\text{N}_2$  ile doyurulmuş ortamda belirgin bir indirgenme reaksiyonu gözlemlenmez iken,  $\text{O}_2$  ile doyurulmuş elektrolitte belirgin indirgenme tepeleri gözlemlendi, bu da iyi tanımlanmış bir ORR katalitik aktivitesi olduğunu göstermiştir.



**Şekil 3.7** Pt/C ve BS@ZIF-8 Döngüsel Voltamogram Grafiği

### 3.5.2 BS@ZIF-8'e ait Lineer Voltametri Bulguları (LSV)

ORR'nin mekanizması ve kinetiği hakkında daha fazla bilgi edinmek için hazırlanan katalizörün farklı dönüş hızlarındaki LSV eğrileri Şekil 3.7'de incelenmiştir. Literatüre göre azalan difüzyon mesafesi sayesinde artan dönüş hızlarıyla sınırlayıcı akım yoğunluğunun artması beklenmektedir. Beklendiği gibi, katalitik akım yoğunluğu, kısaltılmış difüzyon tabakası nedeniyle elektrot dönüş hızı arttıkça arttığı görülmüştür.

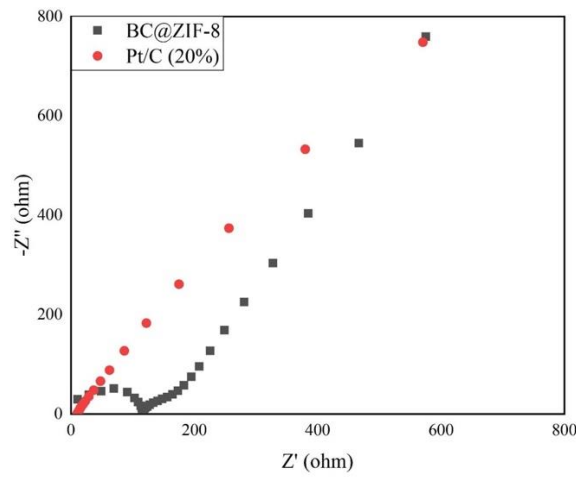


**Şekil 3.8** BS@ZIF-8 'in farklı dönüş hızlarında LSV eğrisi



### 3.5.3 BS@ZIF-8'e ait Empedans Bulguları (EIS)

Elektrokimyasal davranışları daha da ortaya çıkarmak için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi kullanıldı. Tipik empedans spektrumu (Nyquist diyagramı) genellikle iki kısma ayrılır. EIS spektrumunun lineer kısmı, difüzyonla sınırlı prosese karşılık gelir ve yarı dairesel kısım, elektron transferiyle sınırlı prosesi temsil eder[88]. Yapılan EIS analizinde BS@ZIF-8'in  $R_{ct}$ 'sinin 117  $\Omega$  olduğunu görülmüştür.

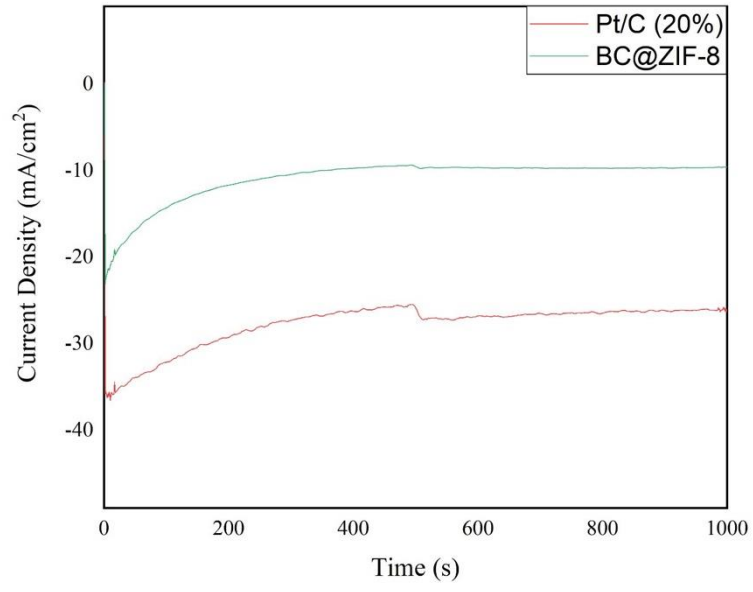


Şekil 3.9 BS@ZIF-8 ve Pt/C (20%) katalizörlerinin Nyquist grafikleri.

### 3.5.4 BS@ZIF-8 ve Pt/C ait Metanol tolerans ölçümleri

ORR katalizörleri, yakıt hücresi sisteminde ortaya çıkan yakıt geçişi durumunda zehirlenme etkilerinden kaçınmak için metanol gibi yakıtlara karşı güçlü tolerans gösterir[89]. BS@ZIF-8 ve Pt/C'nin metanol tolerans ölçümleri, 1600 rpm dönüş hızında  $O_2$  ile doymuş elektrolit ortamında gerçekleştirildi. Şekil Şekil 3.10'de görüldüğü gibi, metanol eklenmesi üzerine Pt/C katalizörü için ani bir akım düşüşü görülür. BS@ZIF-8 ve Pt/C'nin metanol tolerans ölçümleri, 1600 rpm dönüş hızında  $O_2$  ile doymuş elektrolit ortamında gerçekleştirildi. Şekil 3.5'de görüldüğü gibi, 500. saniyede metanol eklenmesi üzerine Pt/C katalizörü için ani bir akım düşüşü görülür.

Buna karşılık BS@ZIF-8 katalizörü, metanol ilave edildikten sonra belirgin bir akım bozulması göstermez, bu da önemli ölçüde daha iyi bir zehirlenme önleme özelliği gösterir.



**Şekil 3.10** Katalizörlerin metanol eklenmesiyle kronoamperometrik tepkileri

## SONUÇ ve ÖNERİLER

---

Bakteriyel selüloz, onu enerji depolama ve pillerdeki oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) dahil olmak üzere çeşitli uygulamalar için umut verici, sürdürülebilir bir malzeme haline getiren üstün özellikler sergiler. Yüksek yüzey alanı, kolayca modifiye edilebilmesini sağlayan -OH yapıları içermesi ve nanofiber yapısı, bu alanlardaki potansiyeline katkıda bulunan temel özelliklerdir. Bakteriyel selülozun gözenekli yapısı, etkili elektrolit penetrasyonu sağlar, iyon taşınmasını kolaylaştırır ve verimli elektrokimyasal reaksiyonları destekler[38], [90]. Ayrıca, yüksek stabilitesi ve biyouyumluluğu, yüksek performanslı yakıt hücrelerinin ve metal-hava pillerinin geliştirilmesi için çok önemli olan ORR'de katalizör desteği olarak kullanım için uygun bir aday olmasını sağlar. Bakteriyel selülozun avantajlı özelliklerinin birleşimi, enerji depolama teknolojilerini geliştirmek ve pil uygulamalarında ORR'nin etkinliğini artırmak için onu araştırmacılar tarafından çekici bir seçenek haline getirmektedir.

Zeolitler Imidazole Framework-8 (ZIF-8), onu enerji depolama ve pillerdeki oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) için umut verici bir malzeme haline getiren benzersiz özellikler sergiler. ZIF-8, imidazol bağlayıcılarla koordineli metal iyonlarından oluşan metal-organik bir çerçevedir. Olağanüstü termal ve kimyasal kararlılığı, yüksek yüzey alanı ve ayarlanabilir gözenekliliği, onu çeşitli enerji depolama uygulamaları için ideal bir aday haline getirir. Pillerde ZIF-8, aktif türler için bir ana malzeme olarak kullanılabilir, bu da gelişmiş stabilite ve elektrokimyasal performans sağlar. Ayrıca, ZIF-8'in içsel katalitik aktivitesi ve yüksek yüzey alanı, verimli ORR'yi mümkün kılarak onu yakıt hücreleri ve metal-hava pilleri için potansiyel bir katalizör haline getirir. Enerji ile ilgili uygulamalardaki benzersiz özellikleri ve çok yönlülüğü, ZIF-8'i enerji depolama

teknolojilerini geliştirmek ve pil sistemlerinde elektrokimyasal reaksiyonları geliştirmek için umut verici bir malzeme olarak konumlandırmaktadır[40], [61].

Bu tez çalışmasında, bakteriyel selüloz yapısı bir iskelet olarak kullanılarak yerinde sentez yöntemiyle BS@ZIF-8 yapıları başarıyla sentezlendi. Sahip olduğu -OH yapıları sayesinde BS, ZIF-8 nanokristallerinin hidroksil bol nanolifler boyunca dağılmasını sağladı. Bu sayede BS'deki bol hidroksil grupları, ZIF-8 kristallerinin aşırı yığılmasını önleyerek homojen bir yapı sağladı. Yapılan temel malzeme karakterizasyon analizleri BS@ZIF-8 yapılarının başarılı bir şekilde üretildiğini gösterdi.

Karbonizasyondan sonra BS@ZIF-8'in, sahip olduğu yüzey alanı, oldukça gözenekli yapısı ve ayrıca BS@ZIF-8'in nanolifli morfolojisi, reaktiflerin aktif bölgelere erişilebilirliğini önemli ölçüde artırır ve hem iyonlar hem de elektronlar için taşıma yolunu kısaltır. Sonuç olarak, BS@ZIF-8, gelişmiş ORR katalitik düzenlemeleri ve mükemmel uzun bekleme dayanaklı ve metanol toleransı sergileyerek ticari Pt/Cünün kriterine yaklaşma özelliğı gösterir.

Oksijen indirgenme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılacak materyallerin çalışma şartlarında kararlı ve dayanıklı olması gerekmektedir. Bu sebeple çalışmanın devamı olarak kronoamperometri çalışması yapılması hedeflenmektedir. Ayrıca farklı BS@MOFs kompozitleri üretilerek ORR aktivitelerinin incelenmesi hedeflenmektedir.

Bu çalışma, gelişmiş enerji uygulamalarının üretimi için yeşil ve uygun bakteriyel selüloz yapı iskelesi ile farklı metal organik kafes (MOF) türevli kompozitler elde etmek için umut vaat etmektedir.

- [1] C. Ouyang and X. Wang, “Recent progress in pyrolyzed carbon materials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction,” *Inorg. Chem. Front*, vol. 7, p. 28, 2020, doi: 10.1039/c9qi00962k.
- [2] L. Li, Q. Wang, X. Zhang, L. Fang, X. Li, and W. Zhang, “Unique three-dimensional Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@N-CNFs derived from ZIFs and bacterial cellulose as advanced anode for sodium-ion batteries,” *Appl Surf Sci*, vol. 508, p. 145295, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.145295.
- [3] Y. Fei, M. Liang, T. Zhou, Y. Chen, and H. Zou, “Unique carbon nanofiber@Co/C aerogel derived bacterial cellulose embedded zeolitic imidazolate frameworks for high-performance electromagnetic interference shielding,” *Carbon N Y*, vol. 167, pp. 575–584, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2020.06.013.
- [4] W. Zhang, J. Chu, S. Li, Y. Li, and L. Li, “CoN<sub>x</sub>C active sites-rich three-dimensional porous carbon nanofibers network derived from bacterial cellulose and bimetal-ZIFs as efficient multifunctional electrocatalyst for rechargeable Zn–air batteries,” *Journal of Energy Chemistry*, vol. 51, pp. 323–332, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.jechem.2020.04.067.
- [5] C. Song and J. Zhang, “Electrocatalytic oxygen reduction reaction,” *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*, pp. 89–134, 2008, doi: 10.1007/978-1-84800-936-3\_2/COVER.
- [6] A. Kulkarni, S. Siahrostami, A. Patel, and J. K. Nørskov, “Understanding Catalytic Activity Trends in the Oxygen Reduction Reaction,” *Chem Rev*, vol. 118, no. 5, pp. 2302–2312, Mar. 2018, doi: 10.1021/ACS.CHEMREV.7B00488/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CR-2017-00488T\_0009.GIF.
- [7] Y. Matsumoto and E. Sato, “Electrocatalytic properties of transition metal oxides for oxygen evolution reaction,” *Mater Chem Phys*, vol. 14, no. 5, pp. 397–426, May 1986, doi: 10.1016/0254-0584(86)90045-3.

- [8] R. Loukrakpam *et al.*, “Nanoengineered PtCo and PtNi catalysts for oxygen reduction reaction: An assessment of the structural and electrocatalytic properties,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 5, pp. 1682–1694, Feb. 2011, doi: 10.1021/JP109630N/SUPPL\_FILE/JP109630N\_SI\_001.PDF.
- [9] Q. Zhao, Z. Yan, C. Chen, and J. Chen, “Spinels: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and beyond,” *Chem Rev*, vol. 117, no. 15, pp. 10121–10211, Aug. 2017, doi: 10.1021/ACS.CHEMREV.7B00051/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CR-2017-00051J\_0058.GIF.
- [10] C. Zhang, N. Mahmood, H. Yin, F. Liu, and Y. Hou, “Synthesis of Phosphorus-Doped Graphene and its Multifunctional Applications for Oxygen Reduction Reaction and Lithium Ion Batteries,” *Advanced Materials*, vol. 25, no. 35, pp. 4932–4937, Sep. 2013, doi: 10.1002/ADMA.201301870.
- [11] K. Kodama, T. Nagai, A. Kuwaki, R. Jinnouchi, and Y. Morimoto, “Challenges in applying highly active Pt-based nanostructured catalysts for oxygen reduction reactions to fuel cell vehicles,” *Nature Nanotechnology* 2021 16:2, vol. 16, no. 2, pp. 140–147, Jan. 2021, doi: 10.1038/s41565-020-00824-w.
- [12] M. Liu *et al.*, “Atomically dispersed metal catalysts for the oxygen reduction reaction: synthesis, characterization, reaction mechanisms and electrochemical energy applications,” *Energy Environ Sci*, vol. 12, no. 10, pp. 2890–2923, Oct. 2019, doi: 10.1039/C9EE01722D.
- [13] R. Sukanya and S. M. Chen, “Amorphous cobalt boride nanosheets anchored surface-functionalized carbon nanofiber: An bifunctional and efficient catalyst for electrochemical sensing and oxygen evolution reaction,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 580, pp. 318–331, Nov. 2020, doi: 10.1016/J.JCIS.2020.07.037.
- [14] F. Lin *et al.*, “3D PtFe Clusters with Cube-in-Cube Structure Enhance Oxygen Reduction Catalysis and Electrochemical Sensing,” *Small Methods*, vol. 2, no. 12, p. 1800073, Dec. 2018, doi: 10.1002/SMTD.201800073.

- [15] A. M. Gómez-Marín, R. Rizo, and J. M. Feliu, "Oxygen reduction reaction at Pt single crystals: a critical overview," *Catal Sci Technol*, vol. 4, no. 6, pp. 1685–1698, May 2014, doi: 10.1039/C3CY01049J.
- [16] G. F. Picheth *et al.*, "Bacterial cellulose in biomedical applications: A review," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 104, no. Pt A. Elsevier B.V., pp. 97–106, Nov. 01, 2017. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.05.171.
- [17] Y. Huang, C. Zhu, J. Yang, Y. Nie, C. Chen, and D. Sun, "Recent advances in bacterial cellulose," *Cellulose*, vol. 21, no. 1, pp. 1–30, Feb. 2014, doi: 10.1007/S10570-013-0088-Z/FIGURES/24.
- [18] J. Wang, J. Tavakoli, and Y. Tang, "Bacterial cellulose production, properties and applications with different culture methods – A review," *Carbohydr Polym*, vol. 219, pp. 63–76, Sep. 2019, doi: 10.1016/J.CARBPOL.2019.05.008.
- [19] J. Fu and M. In Het Panhuis, "Hydrogel properties and applications," *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 7, no. 10. Royal Society of Chemistry, pp. 1523–1525, Mar. 06, 2019. doi: 10.1039/c9tb90023c.
- [20] M. W. Ullah, S. Manan, S. J. Kiprono, M. Ul-Islam, and G. Yang, "Synthesis, Structure, and Properties of Bacterial Cellulose," *Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Materials*, pp. 81–113, Mar. 2019, doi: 10.1002/9783527807437.CH4.
- [21] É. Pecoraro, D. Manzani, Y. Messaddeq, and S. J. L. Ribeiro, "Bacterial Cellulose from Glucanacetobacter xylinus: Preparation, Properties and Applications," *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, pp. 369–383, Jan. 2007, doi: 10.1016/B978-0-08-045316-3.00017-X.
- [22] M. Ul-Islam, T. Khan, and J. K. Park, "Water holding and release properties of bacterial cellulose obtained by in situ and ex situ modification," *Carbohydr Polym*, vol. 88, no. 2, pp. 596–603, Apr. 2012, doi: 10.1016/J.CARBPOL.2012.01.006.

- [23] K. M. Pasaribu, S. Gea, S. Ilyas, T. Tamrin, and I. Radecka, "Characterization of Bacterial Cellulose-Based Wound Dressing in Different Order Impregnation of Chitosan and Collagen," *Biomolecules*, vol. 10, no. 11, p. 1511, Nov. 2020, doi: 10.3390/biom10111511.
- [24] S. Naahidi *et al.*, "Biocompatibility of hydrogel-based scaffolds for tissue engineering applications," *Biotechnology Advances*, vol. 35, no. 5. Elsevier Inc., pp. 530–544, Sep. 01, 2017. doi: 10.1016/j.biotechadv.2017.05.006.
- [25] A. Bodin, H. Bäckdahl, H. Fink, L. Gustafsson, B. Risberg, and P. Gatenholm, "Influence of cultivation conditions on mechanical and morphological properties of bacterial cellulose tubes," *Biotechnol Bioeng*, vol. 97, no. 2, pp. 425–434, Jun. 2007, doi: 10.1002/BIT.21314.
- [26] M. Badshah, H. Ullah, A. R. Khan, S. Khan, J. K. Park, and T. Khan, "Surface modification and evaluation of bacterial cellulose for drug delivery," *Int J Biol Macromol*, vol. 113, pp. 526–533, Jul. 2018, doi: 10.1016/J.IJBIOMAC.2018.02.135.
- [27] L. Popa, M. V. Ghica, E. E. Tudoroiu, D. G. Ionescu, and C. E. Dinu-Pîrvu, "Bacterial Cellulose—A Remarkable Polymer as a Source for Biomaterials Tailoring," *Materials 2022, Vol. 15, Page 1054*, vol. 15, no. 3, p. 1054, Jan. 2022, doi: 10.3390/MA15031054.
- [28] B. V. Mohite and S. V. Patil, "A novel biomaterial: bacterial cellulose and its new era applications," *Biotechnol Appl Biochem*, vol. 61, no. 2, pp. 101–110, Mar. 2014, doi: 10.1002/BAB.1148.
- [29] F. Wahid *et al.*, "Bacterial cellulose and its potential for biomedical applications," *Biotechnol Adv*, vol. 53, p. 107856, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.BIOTECHADV.2021.107856.
- [30] M. Pang *et al.*, "Application of bacterial cellulose in skin and bone tissue engineering," *Eur Polym J*, vol. 122, p. 109365, Jan. 2020, doi: 10.1016/J.EURPOLYMJ.2019.109365.
- [31] B. Mbituyimana *et al.*, "Bacterial cellulose-based composites for biomedical and cosmetic applications: Research progress and existing products,"



- Carbohydr Polym*, vol. 273, p. 118565, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.CARBPOL.2021.118565.
- [32] D. Lin, Z. Liu, R. Shen, S. Chen, and X. Yang, "Bacterial cellulose in food industry: Current research and future prospects," *Int J Biol Macromol*, vol. 158, pp. 1007–1019, Sep. 2020, doi: 10.1016/J.IJBIOMAC.2020.04.230.
- [33] P. Cazón and M. Vázquez, "Bacterial cellulose as a biodegradable food packaging material: A review," *Food Hydrocoll*, vol. 113, p. 106530, Apr. 2021, doi: 10.1016/J.FOODHYD.2020.106530.
- [34] B. V. Mohite and S. V. Patil, "Bacterial cellulose of *Gluconoacetobacter hansenii* as a potential bioadsorption agent for its green environment applications," <http://dx.doi.org/10.1080/09205063.2014.970063>, vol. 25, no. 18, pp. 2053–2065, Dec. 2014, doi: 10.1080/09205063.2014.970063.
- [35] T. Kamal, M. Ul-Islam, A. Fatima, M. W. Ullah, and S. Manan, "Cost-Effective Synthesis of Bacterial Cellulose and Its Applications in the Food and Environmental Sectors," *Gels* 2022, Vol. 8, Page 552, vol. 8, no. 9, p. 552, Aug. 2022, doi: 10.3390/GELS8090552.
- [36] J. Shah and R. M. Brown, "Towards electronic paper displays made from microbial cellulose," *Appl Microbiol Biotechnol*, vol. 66, no. 4, pp. 352–355, Jan. 2005, doi: 10.1007/S00253-004-1756-6/FIGURES/3.
- [37] L. A. Urbina María *et al.*, "A review of bacterial cellulose: sustainable production from agricultural waste and applications in various fields," *Cellulose* 2021 28:13, vol. 28, no. 13, pp. 8229–8253, Jul. 2021, doi: 10.1007/S10570-021-04020-4.
- [38] D. A. Gregory *et al.*, "Bacterial cellulose: A smart biomaterial with diverse applications," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 145, p. 100623, Jul. 2021, doi: 10.1016/J.MSER.2021.100623.
- [39] S. Qusai Jabbar, H. Janani, and H. Janani, "Cellulose-Based Hybrid Composites Enabled by Metal Organic Frameworks for CO<sub>2</sub> Capture: The Effect of Cellulosic Substrate," *J Polym Environ*, vol. 30, pp. 4210–4224, 1234, doi: 10.1007/s10924-022-02504-3.

- [40] H. C. J. Zhou and S. Kitagawa, "Metal–Organic Frameworks (MOFs)," *Chem Soc Rev*, vol. 43, no. 16, pp. 5415–5418, Jul. 2014, doi: 10.1039/C4CS90059F.
- [41] X. Zhang *et al.*, "A historical perspective on porphyrin-based metal–organic frameworks and their applications," *Coord Chem Rev*, vol. 429, p. 213615, Feb. 2021, doi: 10.1016/J.CCR.2020.213615.
- [42] X. Zhang *et al.*, "A historical overview of the activation and porosity of metal–organic frameworks," *Chem Soc Rev*, vol. 49, no. 20, pp. 7406–7427, Oct. 2020, doi: 10.1039/D0CS00997K.
- [43] R. J. Kuppler *et al.*, "Potential applications of metal-organic frameworks," *Coord Chem Rev*, vol. 253, no. 23–24, pp. 3042–3066, Dec. 2009, doi: 10.1016/J.CCR.2009.05.019.
- [44] T. L. Hill, "Statistical Mechanics of Multimolecular Adsorption II. Localized and Mobile Adsorption and Absorption," *J Chem Phys*, vol. 14, no. 7, pp. 441–453, Jul. 1946, doi: 10.1063/1.1724166.
- [45] D. K. J. A. Wanigarathna, J. Gao, and B. Liu, "Metal organic frameworks for adsorption-based separation of fluorocompounds: a review," *Mater Adv*, vol. 1, no. 3, pp. 310–320, Jun. 2020, doi: 10.1039/D0MA00083C.
- [46] V. Russo, M. Hmoudah, F. Broccoli, M. R. Iesce, O.-S. Jung, and M. Di Serio, "Applications of Metal Organic Frameworks in Wastewater Treatment: A Review on Adsorption and Photodegradation," *Frontiers in Chemical Engineering*, vol. 2, p. 15, Oct. 2020, doi: 10.3389/FCENG.2020.581487.
- [47] S. Naghdi, M. M. Shahrestani, M. Zendehbad, H. Djahaniani, H. Kazemian, and D. Eder, "Recent advances in application of metal-organic frameworks (MOFs) as adsorbent and catalyst in removal of persistent organic pollutants (POPs)," *J Hazard Mater*, vol. 442, p. 130127, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2022.130127.
- [48] C. Petit, "Present and future of MOF research in the field of adsorption and molecular separation," *Curr Opin Chem Eng*, vol. 20, pp. 132–142, Jun. 2018, doi: 10.1016/J.COCHE.2018.04.004.

- [49] A. Pal, S. Chand, and M. C. Das, “A Water-Stable Twofold Interpenetrating Microporous MOF for Selective CO<sub>2</sub> Adsorption and Separation,” *Inorg Chem*, vol. 56, no. 22, pp. 13991–13997, Nov. 2017, doi: 10.1021/ACS.INORGCHEM.7B02136/SUPPL\_FILE/IC7B02136\_SI\_001.PDF.
- [50] D. Damasceno Borges *et al.*, “Gas Adsorption and Separation by the Al-Based Metal-Organic Framework MIL-160,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 48, pp. 26822–26832, Dec. 2017, doi: 10.1021/ACS.JPCC.7B08856/SUPPL\_FILE/JP7B08856\_SI\_001.PDF.
- [51] H. D. Lawson, S. P. Walton, and C. Chan, “Metal-Organic Frameworks for Drug Delivery: A Design Perspective,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 13, no. 6, pp. 7004–7020, Feb. 2021, doi: 10.1021/ACSAMI.1C01089/SUPPL\_FILE/AM1C01089\_SI\_001.PDF.
- [52] M. N. Hasan, A. Bera, T. K. Maji, and S. K. Pal, “Sensitization of nontoxic MOF for their potential drug delivery application against microbial infection,” *Inorganica Chim Acta*, vol. 523, p. 120381, Aug. 2021, doi: 10.1016/J.ICA.2021.120381.
- [53] D. H. Hong, H. S. Shim, J. Ha, and H. R. Moon, “MOF-on-MOF Architectures: Applications in Separation, Catalysis, and Sensing,” *Bull Korean Chem Soc*, vol. 42, no. 7, pp. 956–969, Jul. 2021, doi: 10.1002/BKCS.12335.
- [54] Z. Song, L. Zhang, K. Doyle-Davis, X. Fu, J. L. Luo, and X. Sun, “Recent Advances in MOF-Derived Single Atom Catalysts for Electrochemical Applications,” *Adv Energy Mater*, vol. 10, no. 38, p. 2001561, Oct. 2020, doi: 10.1002/AENM.202001561.
- [55] J. M. Gonçalves *et al.*, “Recent trends and perspectives in electrochemical sensors based on MOF-derived materials,” *J Mater Chem C Mater*, vol. 9, no. 28, pp. 8718–8745, Jul. 2021, doi: 10.1039/D1TC02025K.
- [56] W. Cheng, X. Tang, Y. Zhang, D. Wu, and W. Yang, “Applications of metal-organic framework (MOF)-based sensors for food safety: Enhancing mechanisms and recent advances,” *Trends Food Sci Technol*, vol. 112, pp. 268–282, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.TIFS.2021.04.004.

- [57] J. Meng *et al.*, “Advances in metal–organic framework coatings: versatile synthesis and broad applications,” *Chem Soc Rev*, vol. 49, no. 10, pp. 3142–3186, May 2020, doi: 10.1039/C9CS00806C.
- [58] P. D. Sutrisna, N. Prasetya, N. F. Himma, and I. G. Wenten, “A mini-review and recent outlooks on the synthesis and applications of zeolite imidazolate framework-8 (ZIF-8) membranes on polymeric substrate,” *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 95, no. 11, pp. 2767–2774, Nov. 2020, doi: 10.1002/JCTB.6433.
- [59] D. Zou, D. Liu, and J. Zhang, “From Zeolitic Imidazolate Framework-8 to Metal-Organic Frameworks (MOFs): Representative Substance for the General Study of Pioneering MOF Applications,” *Energy & Environmental Materials*, vol. 1, no. 4, pp. 209–220, Dec. 2018, doi: 10.1002/EEM2.12018.
- [60] M. Bergaoui, M. Khalfaoui, A. Awadallah-F, and S. Al-Muhtaseb, “A review of the features and applications of ZIF-8 and its derivatives for separating CO<sub>2</sub> and isomers of C<sub>3</sub>- and C<sub>4</sub>- hydrocarbons,” *J Nat Gas Sci Eng*, vol. 96, p. 104289, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.JNGSE.2021.104289.
- [61] Y. Zheng *et al.*, “Multi-heteroatom-doped hollow carbon nanocages from ZIF-8@CTP nanocomposites as high-performance anodes for sodium-ion batteries,” *Composites Communications*, vol. 32, p. 101116, Jun. 2022, doi: 10.1016/J.COCO.2022.101116.
- [62] Z. Lai, “Development of ZIF-8 membranes: opportunities and challenges for commercial applications,” *Curr Opin Chem Eng*, vol. 20, pp. 78–85, Jun. 2018, doi: 10.1016/J.COCHE.2018.03.002.
- [63] B. Chen, Z. Yang, Y. Zhu, and Y. Xia, “Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 2, no. 40, pp. 16811–16831, Sep. 2014, doi: 10.1039/C4TA02984D.
- [64] H. Bux, F. Liang, Y. Li, J. Cravillon, M. Wiebcke, and J. Caro, “Zeolitic imidazolate framework membrane with molecular sieving properties by microwave-assisted solvothermal synthesis,” *J Am Chem Soc*, vol. 131, no. 44, pp. 16000–16001, 2009, doi: 10.1021/JA907359T/SUPPL\_FILE/JA907359T\_SI\_001.PDF.

- [65] L. Yang and H. Lu, "Microwave-assisted Ionothermal Synthesis and Characterization of Zeolitic Imidazolate Framework-8," *Chin J Chem*, vol. 30, no. 5, pp. 1040–1044, May 2012, doi: 10.1002/CJOC.201100595.
- [66] H. T. Kwon and H. K. Jeong, "Highly propylene-selective supported zeolite-imidazolate framework (ZIF-8) membranes synthesized by rapid microwave-assisted seeding and secondary growth," *Chemical Communications*, vol. 49, no. 37, pp. 3854–3856, Apr. 2013, doi: 10.1039/C3CC41039K.
- [67] Y. R. Lee, J. Kim, and W. S. Ahn, "Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review," *Korean Journal of Chemical Engineering* 2013 30:9, vol. 30, no. 9, pp. 1667–1680, Aug. 2013, doi: 10.1007/S11814-013-0140-6.
- [68] S. Zhou *et al.*, "Electrochemical synthesis of continuous metal–organic framework membranes for separation of hydrocarbons," *Nature Energy* 2021 6:9, vol. 6, no. 9, pp. 882–891, Aug. 2021, doi: 10.1038/s41560-021-00881-y.
- [69] N. Cheng, L. Ren, X. Xu, Y. Du, and S. X. Dou, "Recent Development of Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs) Derived Porous Carbon Based Materials as Electrocatalysts," *Adv Energy Mater*, vol. 8, no. 25, p. 1801257, Sep. 2018, doi: 10.1002/AENM.201801257.
- [70] M. A. Mohamud and A. B. Yurtcan, "Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) derived porous carbon: A review from crystal growth & green synthesis to oxygen reduction reaction activity," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 68, pp. 33782–33800, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2021.07.196.
- [71] A. Gu *et al.*, "The preparation of Ag/ZIF-8@ZIF-67 core-shell composites as excellent catalyst for degradation of the nitroaromatic compounds," *Appl Surf Sci*, vol. 516, p. 146160, Jun. 2020, doi: 10.1016/J.APSUSC.2020.146160.
- [72] Q. Wang, Y. Sun, S. Li, P. Zhang, and Q. Yao, "Synthesis and modification of ZIF-8 and its application in drug delivery and tumor therapy," *RSC Adv*, vol. 10, no. 62, pp. 37600–37620, Oct. 2020, doi: 10.1039/D0RA07950B.

- [73] D. Yu *et al.*, “An ordered ZIF-8-derived layered double hydroxide hollow nanoparticles-nanoflake array for high efficiency energy storage,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 4, no. 43, pp. 16953–16960, Nov. 2016, doi: 10.1039/C6TA07032A.
- [74] Y. Cai, J. Guan, W. Wang, L. Wang, J. Su, and L. Fang, “pH and light-responsive polycaprolactone/curcumin@zif-8 composite films with enhanced antibacterial activity,” *J Food Sci*, vol. 86, no. 8, pp. 3550–3562, Aug. 2021, doi: 10.1111/1750-3841.15839.
- [75] Y. Li *et al.*, “High-hydrophobic ZIF-8@PLA composite aerogel and application for oil-water separation,” *Sep Purif Technol*, vol. 270, p. 118794, Sep. 2021, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2021.118794.
- [76] G. Lee, Y. D. Seo, and J. Jang, “ZnO quantum dot-decorated carbon nanofibers derived from electrospun ZIF-8/PVA nanofibers for high-performance energy storage electrodes,” *Chemical Communications*, vol. 53, no. 83, pp. 11441–11444, Oct. 2017, doi: 10.1039/C7CC05206E.
- [77] F. Doustdar and M. Ghorbani, “ZIF-8 enriched electrospun ethyl cellulose/polyvinylpyrrolidone scaffolds: The key role of polyvinylpyrrolidone molecular weight,” *Carbohydr Polym*, vol. 291, p. 119620, Sep. 2022, doi: 10.1016/J.CARBPOL.2022.119620.
- [78] J. Wang, H. Kong, J. Zhang, Y. Hao, Z. Shao, and F. Ciucci, “Carbon-based electrocatalysts for sustainable energy applications,” *Prog Mater Sci*, vol. 116, p. 100717, Feb. 2021, doi: 10.1016/J.PMATSCI.2020.100717.
- [79] A. Ashori, S. Sheykhnazari, T. Tabarsa, A. Shakeri, and M. Golalipour, “Bacterial cellulose/silica nanocomposites: Preparation and characterization,” *Carbohydr Polym*, vol. 90, no. 1, pp. 413–418, Sep. 2012, doi: 10.1016/J.CARBPOL.2012.05.060.
- [80] S. M. Santos *et al.*, “Characterization of purified bacterial cellulose focused on its use on paper restoration,” *Carbohydr Polym*, vol. 116, pp. 173–181, Feb. 2015, doi: 10.1016/J.CARBPOL.2014.03.064.
- [81] M. Bergaoui, M. Khalfaoui, A. Awadallah-F, and S. Al-Muhtaseb, “A review of the features and applications of ZIF-8 and its derivatives for

- separating CO<sub>2</sub> and isomers of C<sub>3</sub>- and C<sub>4</sub>- hydrocarbons,” *J Nat Gas Sci Eng*, vol. 96, p. 104289, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.JNGSE.2021.104289.
- [82] “Characterization of the reference ZIF-8 nanocrystal sample: (a) the... | Download Scientific Diagram.” [https://www.researchgate.net/figure/Characterization-of-the-reference-ZIF-8-nanocrystal-sample-a-the-powder-X-ray-di-ff\\_fig1\\_264676551](https://www.researchgate.net/figure/Characterization-of-the-reference-ZIF-8-nanocrystal-sample-a-the-powder-X-ray-di-ff_fig1_264676551) (accessed Jun. 05, 2023).
- [83] S. Son, D. Lim, D. Nam, J. Kim, S. E. Shim, and S. H. Baeck, “N, S-doped nanocarbon derived from ZIF-8 as a highly efficient and durable electrocatalyst for oxygen reduction reaction,” *J Solid State Chem*, vol. 274, pp. 237–242, Jun. 2019, doi: 10.1016/J.JSSC.2019.03.036.
- [84] S. Ma, M. Zhang, J. Nie, J. Tan, S. Song, and Y. Luo, “Lightweight and porous cellulose-based foams with high loadings of zeolitic imidazolate frameworks-8 for adsorption applications,” *Carbohydr Polym*, vol. 208, pp. 328–335, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.CARBPOL.2018.12.081.
- [85] A. U. Ortiz, A. P. Freitas, A. Boutin, A. H. Fuchs, and F. X. Coudert, “What makes zeolitic imidazolate frameworks hydrophobic or hydrophilic? The impact of geometry and functionalization on water adsorption,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 21, pp. 9940–9949, May 2014, doi: 10.1039/C3CP54292K.
- [86] L. Fan *et al.*, “Efficient platinum harvesting of MOF-derived N-doped carbon through cathodic cyclic voltammetry for hydrogen evolution,” *Electrochim Acta*, vol. 317, pp. 173–181, Sep. 2019, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2019.05.157.
- [87] B. A. Mei, O. Munteshari, J. Lau, B. Dunn, and L. Pilon, “Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 1, pp. 194–206, Jan. 2018, doi: 10.1021/ACS.JPCC.7B10582/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JP-2017-10582X\_0010.GIF.
- [88] M. Thomas *et al.*, “Graphene Oxide Sheathed ZIF-8 Microcrystals: Engineered Precursors of Nitrogen-Doped Porous Carbon for Efficient Oxygen Reduction Reaction (ORR) Electrocatalysis,” *ACS Appl Mater*

*Interfaces*, vol. 8, no. 43, pp. 29373–29382, Nov. 2016, doi: 10.1021/ACSAMI.6B06979.

- [89] X. Xu *et al.*, “Flexible, Highly Graphitized Carbon Aerogels Based on Bacterial Cellulose/Lignin: Catalyst-Free Synthesis and its Application in Energy Storage Devices,” *Adv Funct Mater*, vol. 25, no. 21, pp. 3193–3202, Jun. 2015, doi: 10.1002/ADFM.201500538.





## TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

---

### Konferans Bildirileri

1. B. Alemdag, A. Uzunoglu, S. Unal Yildirim, U. Sen, M. Erkartal, and C. B. Ustundag, "Bacterial Cellulose Use for Templating Growth of MOF Nanoparticles for Oxygen Reduction Reaction Electrocatalytic Activities," presented at the Applications of Chemistry in Nanosciences and Biomaterials Engineering, June 22-24, 2022.

