

SENTEZ KOŞULLARININ VE ÇİNKO ÖNCÜLÜNÜN ZIF-L MEMBRANLARININ GAZ GEÇİRGENLİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

(THE EFFECT OF SYNTHESIS CONDITIONS AND ZINC PRECURSOR ON
THE GAS PERMEATION PROPERTIES OF ZIF-L MEMBRANES)

Hüsnü Arda YURTSEVER, Elif SATIK, Berna TOPUZ¹

ÖZ

Bu çalışmada farklı sentez koşullarında ve iki farklı çinko tuzu ile ZIF-L bazlı kristaller ve membranlar sentezlenmiştir. Sentezlenen membranların He, N₂ ve CO₂ gazı geçirgenliği ve ideal seçicilik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. 0,3-2x10⁻⁶ mol/m².s.P aralığında elde edilen gaz geçirgenliği değerleri artan sentez sıcaklığı ve çinko nitrat yerine çinko klorür kullanımı ile artmıştır. Difüzyon hücresi ile sentezlenen membran ise vakum filtrasyon-ikincil büyüme ile sentezlenen membrana göre daha düşük gaz geçirgenliği değerleri göstermiştir. Çalışma kapsamında kullanılan sentez koşullarında difüzyon hücre sisteminde çinko klorür ile sentezlenen membranın gaz geçirgenliği ve seçiciliğinde optimum performansa sahip olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Zeolitik imidazolat iskelet, ZIF-L, membran, difüzyon hücresi.

ABSTRACT

In this study, ZIF-L based crystals and membranes were synthesized with different zinc precursors at different synthesis conditions. The determination of the permeation and ideal selectivities for He, N₂ and CO₂ gases was performed with the synthesized membranes. Gas permeation values obtained in the 0.3-2x10⁻⁶ mol/m².s.P range increased with increasing synthesis temperature and by using zinc chloride instead of zinc nitrate. The membrane synthesized in the diffusion cell possessed lower gas permeance values compared to the one synthesized with vacuum filtration-secondary growth method. The membrane synthesized with zinc chloride in the diffusion cell showed optimum performance in gas permeation and ideal selectivity considering the synthesis conditions used in the context of this study.

Keywords: Zeolitic imidazolate framework, ZIF-L, membrane, diffusion cell.

¹ Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, ANKARA, topuzb@ankara.edu.tr (sorumlu yazar)

1. GİRİŞ

İnorganik ve organik tabanlı gözenekli malzemeler eski zamanlardan beri bilinmekte ve depolama, saflaştırma ve ayırma gibi süreçlerde kullanılmaktadır.

Organik gözenekli malzemelerin en bilinen örneği aktif karbondur. Bu malzeme yüksek yüzey alanına ve adsorpsiyon kapasitesine sahip olmakla birlikte düzenli olmayan bir gözenek yapısı içermektedir. Gözenekli inorganik malzemelerden olan zeolitler düzenli bir gözenek yapısına sahiptirler ancak bunu sağlamak amacı ile sentezleri sırasında kullanılan şablon molekülleri ile oluşan güçlü etkileşimden dolayı bu şablon moleküllerin ayrılması sırasında yapıda çökmeler meydana gelebilir. Bu tip malzemelerin sentezinin ancak Al, Si elementlerinin veya kalkojenlerin kullanımı ile gerçekleştirilmesi ise kimyasal farklılıkların oluşturulamamasına neden olmaktadır. İnorganik ve organik gözenekli malzemelerin potansiyel avantajları ise her iki farklı grubu da içeren hibrit malzemelerin sentezi ile sağlanabilmiştir. Hidrojen, karbondioksit ve diğer gazları depolama, gaz ve sıvıları ayırma, saflaştırma, manyetik algılama ve kataliz alanlarında sıkça kullanılmaya başlanan bu madde türüne metal-organik iskelet (metal-organic framework, MOF) adı verilmiştir [1, 2].

Metal-organik iskeletler, mikro-gözeneklere sahiptirler ve adlarından da anlaşılacağı gibi aralarına metal iyonları serpilmiş organik (karbon bazlı) bileşiklerin ağ yapılarından oluşmaktadır [3]. Çeşitli gazları ve sıvıları tıpkı bir sünger gibi içine çekerek hapseden metal-organik kafes yapılar, ilk olarak enerji ve çevresel sorunlara çözüm olabileme imkânları ile bilim adamlarının ilgisini çekmiştir. Bu kafes malzemelerin kullanım alanları her geçen gün daha da artmaktadır. Mükemmel adsorplama kapasitesi olan MOF yapılar [4] üstün gözenek yapılarıyla gazlar için depo görevi görebilmektedir. Gaz molekülleri MOF gözeneklerine yayılır ve gözenekler tarafından tutulurlar. Gaz deposu olarak kullanıldığında MOF'lar, gaz basıncının bir kısmını emerler. Bu da yakıt hücreleri ya da buna benzer fosil olmayan kaynaklardan elde edilen hidrojenin, arabalarda yakıt olarak kullanılmasını mümkün kılabilir [1]. Fosil yakıtların kullanımının artması ile hızlanan küresel ısınmanın başlıca nedeni olan atmosferde biriken CO₂'in yakalanması ve hapsedilmesi süreçleri için çeşitli araştırmalar yapılmakta olup MOF yapıların bu amaçla da verimli bir şekilde kullanılabileceği düşünülmektedir [5].

Geleneksel ayırma yöntemlerinde olan distilasyon, kondensasyon veya kristalizasyon enerji yoğun süreçlerdir. Çevre dostu ve enerji tasarruflu süreçler olan membran tabanlı ayırma teknikleri daha çok ilgi görmekte ve kullanılmaktadır. Membran teknolojilerinin

geliştirilmesi ise ancak membran olarak kullanılan malzemelerin geliştirilmesi ile sağlanabilmektedir. Polimerik membranlar düşük maliyete, çeşitliliğe ve yüksek işlenebilirliğe sahiptirler ancak düşük ömürlü olmaları ve düşük kimyasal kararlılıkları bu dezavantajların giderimini sağlayabilecek inorganik malzemelerin (zeolitlerin) de kullanımının önünü açmıştır. Zeolitler sayesinde düzenli gözenekli bir yapı ve yüksek kararlılık membran teknolojilerine katılmıştır [3].

Membranlar, geleneksel ayırma işlemlerine göre yüksek seçicilik, enerji tasarrufu, ortalama maliyet-performans oranı ve modülerlik gibi birçok avantajı da beraberinde getirmekle birlikte geleneksel ayırma araçlarıyla da hibrid süreçler de oluşturabilmektedirler [6]. Membranlarda ayırma işlemi, membranın hem kimyasal hem de fiziksel doğasıyla belirlenmekte ve basınç farkı, derişim(kimyasal potansiyel) farkı, elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkının biri veya birleşimleriyle oluşturulan itici kuvvet ile gerçekleşmektedir. Gözenekli membranlarda gaz ayırımı difüzyon ve sorpsiyon mekanizmaları ile gerçekleşmektedir [7].

MOF yapıların gözenekli yapıları sayesinde üstün moleküler elek özelliğine sahip membran sentezinde kullanılabileceği konusunda ilgi gün geçtikçe artmaktadır. MOF membranların sentezinde gözenek boyutu, kararlılık ve adsorpsiyon afinitesi en önemli parametreler olarak öne çıkmaktadır [8]. Membran performansı ise seçicilik ve akı parametreleri ile tanımlanmaktadır. MOF membranları ile seçici-geçirgen gaz ayırımı yüksek verimle sağlanabilmektedir. H₂, N₂, O₂, CH₄, CO₂ ve O₂/N₂, H₂/CH₄, CO₂/CH₄, H₂/CO₂, CH₄/N₂ ve CO₂/N₂ gibi gaz karışımlarının ayırımı seçiciliklerine göre gerçekleştirilebilmektedir [9-11].

MOFların alt familyası olan zeolitik imidazol iskeletler (ZIF) son birkaç yıldır gözenekli malzeme bilimi için yüksek kimyasal ve termal kararlılıkları sayesinde yükselişe geçmiştir. Bu malzemelerin yapıları zeolitler ile izomorfiktir. ZIF'ler kimyasal ve ısıl kararlılığa sahip malzemelerdir. Gaz adsorplamaları, termal ve kimyasal kararlılıkları ile çok avantajlı olan bu yapılar çeşitli alanlarda kullanılmaktadır [12]. ZIF yapılarında, Zn⁺² ve Co⁺² gibi metal iyonları protonlarından arındırılmış imidazol halkalarının N atomları ile bağlantılıdır. ZIF'ler metal iyonları ile imidazol yapıların bağlanması ile farklı topolojilerin işlevsel hale getirilmesi ile sentezlenebilmektedir [13]. Bu önemli tasarım özelliği sentetik gözenekli kristaller olan bu yeni sınıfın büyümesine olanak sağlamıştır. İmidazolun farklı fonksiyonel grupları -CH₃, -OH, -Cl, -CN, -CHO ve -NH₂ bağlanmasıyla farklı ZIF'ler oluşturulabilmektedir. Bunların sonucunda ZIF-7, ZIF-11, ZIF-68, ZIF-8 gibi birçok farklı topoloji, gözenek ve kimyasal

yapıya sahip ZIF sentezi gerçekleştirilmektedir [14]. Katalizör, algılama, elektronik cihazlar ve ilaç salımı gibi alanlarda eskiden beri kullanılan ZIF'lerin membranla ayırma süreçlerinde kullanımını içeren yeni araştırmalar sayesinde gaz ayırımında da kullanılabilceği konusunda çalışmalar başlatılmıştır [15, 16].

Yeni bir yapı olan ZIF-L (ZIF-Leaf) ise yaprak şeklinde 2 boyutludur ve su içerisinde çinko tuzu ve 2-metilimidazol kullanılarak oda sıcaklığında veya 30°C'de sentezlenebilmektedir. ZIF-L'nin kimyasal kompozisyonu $(Zn(mim)_2(Hmim)_{1/2}(H_2O)_{3/2})$ veya $(C_{10}H_{16}N_5O_{3/2}Zn)$ şeklinde gösterilmektedir. ZIF-8 ile aynı yapı yapıtaşlarına sahip olan ZIF-L farklı topolojide olup 9,4 Å x 7,0 Å x 5,3 Å boyutlarında yastık şeklinde büyük bir boşluğa sahiptir. Bu boşluk CO₂'in yerleşimine uygundur ve bu sayede mükemmel CO₂ adsorpsiyon özelliği sergilemektedir ZIF-L'nin yaprak şeklinde (2 boyutlu) olması sayesinde destek yüzeyi homojen ve tamamen kaplı olabilecek ve bu sayede sentezlenecek membran boşluksuz ve daha iç içe geçmiş şekilde olacak ve hedeflenen moleküler elek sentezlenebilecektir. ZIF-L membran literatürde tek bir çalışmada ikincil büyüme ile sentezlenmiştir. Çekirdek katmanı vakum filtrasyon ve daldırma-kaplama yöntemleri kullanılarak hazırlanmış ve daha sonra ikincil büyüme uygulanmıştır. Ancak ikincil büyüme sonrası kristaller arası boşluklar tam olarak kapanmadığı için membran yüzeyi polimer ile kaplanarak membran hataları giderilmeye çalışılmıştır[17-21]. Literatürde bu iki yöntemden farklı olarak yeni bir yöntem olan kontra-difüzyon yöntemi (contra-diffusion) veya arayüzeyde sentez (interfacial synthesis) olarak da adlandırılan yöntemle difüzyon hücre sisteminin kullanımıyla çeşitli membranlar sentezlenebilmektedir [22]. Çok yaygın olmayan bu yöntemle genellikle polimer destek üzerinde MOF membranlar sentezlenmiştir [23-26]. Seramik desteklerin kullanıldığı çalışmalar birkaç adetle sınırlıdır [27, 28].

Bu çalışmada vakum filtrasyon yöntemi-ikincil büyüme yöntemleri ve literatürde ilk defa ZIF-L membran sentezi için kullanılan difüzyon hücre sistemi ile ZIF-L membranlar sentezlenmiş ve bu iki yöntemin membranın He, N₂ ve CO₂ gaz geçirgenliğine ve seçiciliğine etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada ayrıca membranlar farklı çinko tuzu kullanılarak da sentezlenmiş ve gaz geçirgenlik performansları değerlendirilmiştir. Çalışmanın başka bir kısmında bağımsız ZIF-L kristallerin de sentezi amaçlanmış ve çinko tuzunun kristal oluşumu ve morfolojisi üzerindeki etkisi literatürde ilk defa incelenmiştir. Bu incelemeler ile yüksek gaz geçirgenliğine sahip ZIF-L membranların sentezi için optimum koşulunun belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Kimyasallar

Tüm sentezlerde çinko nitrat ($Zn(NO_3)_2$, Sigma-Aldrich %98), çinko klorür ($ZnCl_2$, Sigma-Aldrich 99-100,5) ve 2-metilimidazol (Hmim, Sigma-Aldrich %99) alındığı haliyle kullanılmıştır.

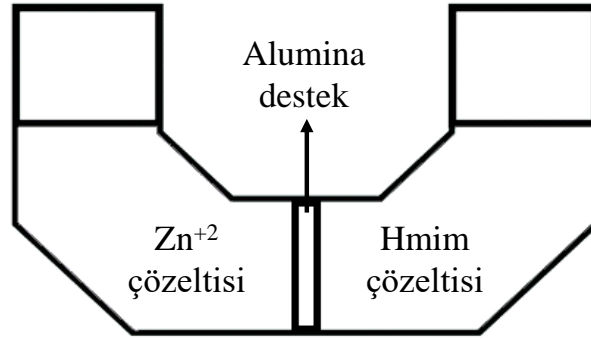
2.2. ZIF-L Kristallerin Sentezi

Nitrat tuzu ile ZIF-L kristal sentezi için 50 mL suda çözülmüş 0,736 g $Zn(NO_3)_2$ karışmakta olan 1,642 g Hmim içeren sulu çözelti (50 mL) üzerine eklenmiştir ve 4 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Bu süre sonunda ZIF-L kristallerinden oluşan süspanse çözelti 8000 rpm'de 5 dk ile çöktürülerek 3 defa su ile yıkanmıştır ve suda bırakılmıştır. Aynı işlemler çinko nitrat tuzu yerine çinko klorür tuzu kullanılarak da tekrarlanmıştır. Bu sentezde 0,344 g $ZnCl_2$ kullanılmıştır, su miktarı ve Hmim miktarı aynı tutulmuştur. Bu sentezlerde Zn:Hmim mol oranı ZIF-L kristal sentezi için kullanılan 1:8 olarak ayarlanmıştır.

2.3. ZIF-L Membran Sentezi

ZIF-L membranlar 2 cm çapında ve 2 mm kalınlığındaki %40 gözenek hacmine ve ortalama 200 nm gözenek boyutuna sahip alümina destekler üzerinde sentezlenmiştir. ZIF-L membran sentezi difüzyon hücre sisteminde iki farklı çinko tuzu ile gerçekleştirilmiştir. Nitrat tuzu ile sentezlenen ZIF-L membran ayrıca vakum filtrasyon yöntemi ve ikincil büyüme ile de sentezlenerek bu iki yöntemin karşılaştırması yapılmıştır. İkincil büyüme için çinko nitrat tuzu ile sentezlenen kristaller ile kaplanan alümina desteği kristal sentezinde kullanılan reçete ile tekrar hazırlanan çözelti içerisinde 4 saat süre ile bekletildikten sonra su ile birçok kez yıkanarak hazırlanmıştır. Difüzyon hücre sistemi Şekil 1'de görüldüğü gibi ortasında alümina desteğin bulunduğu her iki tarafında çinko tuzu ve Hmim çözeltilerinin haznelerini içermektedir. Nitrat tuzu ile membran sentezinde 0,295 g $Zn(NO_3)_2$ sulu çözeltisi (20 mL) desteğin pürüzsüz yüzeyinin olduğu taraftaki haznede, diğer haznede ise 0,65 g Hmim sulu

çözeltisi (20 mL) bulunmaktadır. Farklı sıcaklıklar ve bekleme süreleri ile membran sentezleri gerçekleştirilmiştir. Çinko klorürler hazırlanan membran için ise su, Hmim miktarı aynı tutularak 0,138 g $ZnCl_2$ ve tek bir sıcaklık kullanılmıştır. Sentezlenen tüm membranlar $70^{\circ}C$ 'de bir gün süre ile kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

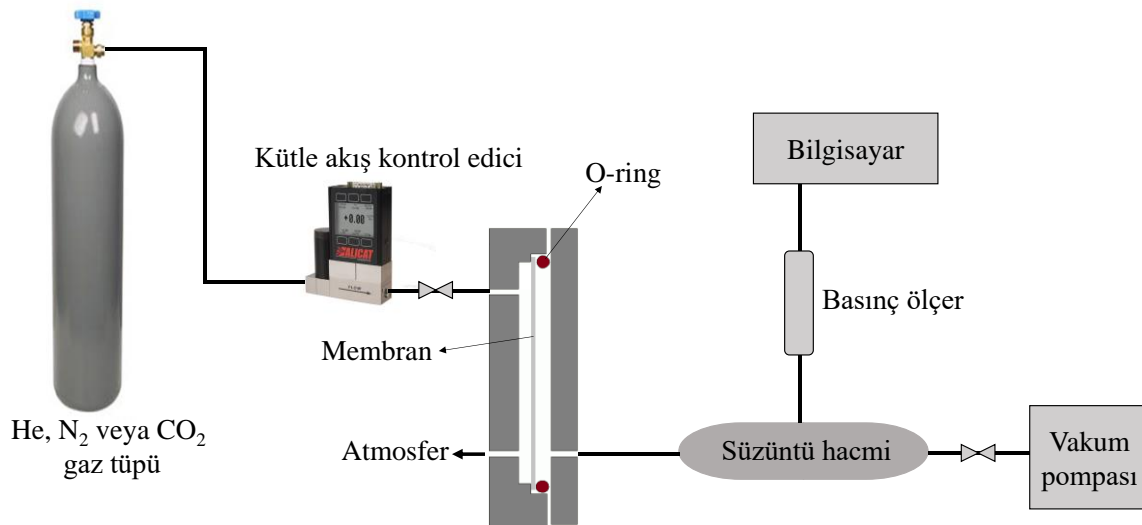


Şekil 1. Difüzyon hücre sisteminin temsili şekli.

2.5. ZIF-L Kristallerinin ve Membranlarının Karakterizasyonu

Çalışma kapsamında hazırlanan ZIF-L kristalleri Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM, QUANTA 400F) ve X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction-XRD, Philips X'pert Pro) ile membranlar ise SEM ve gaz geçirgenlik testi düzeneği ile karakterize edilmiştir.

Hazırlanan membranların gaz geçirgenlikleri ve ideal seçicilikleri Şekil 2'de gösterilen sistemle belirlenmiştir. Gaz geçirgenlik testleri He, N_2 ve CO_2 ile gerçekleştirilmiştir.

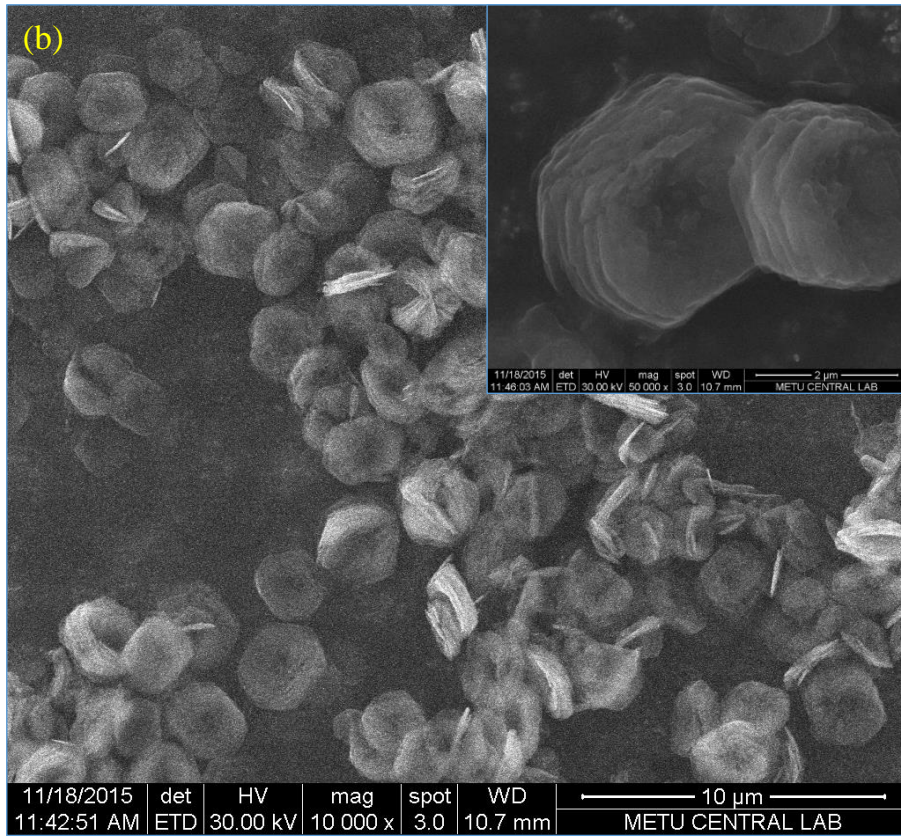
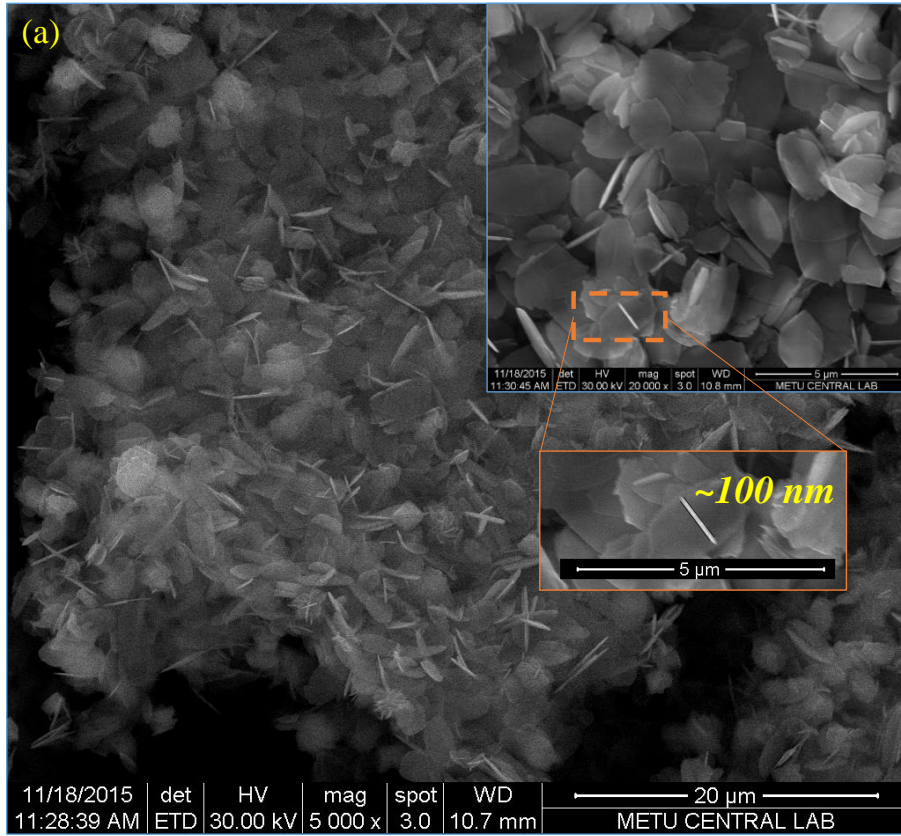


Şekil 2. Gaz geçirgenliği test sistemi.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

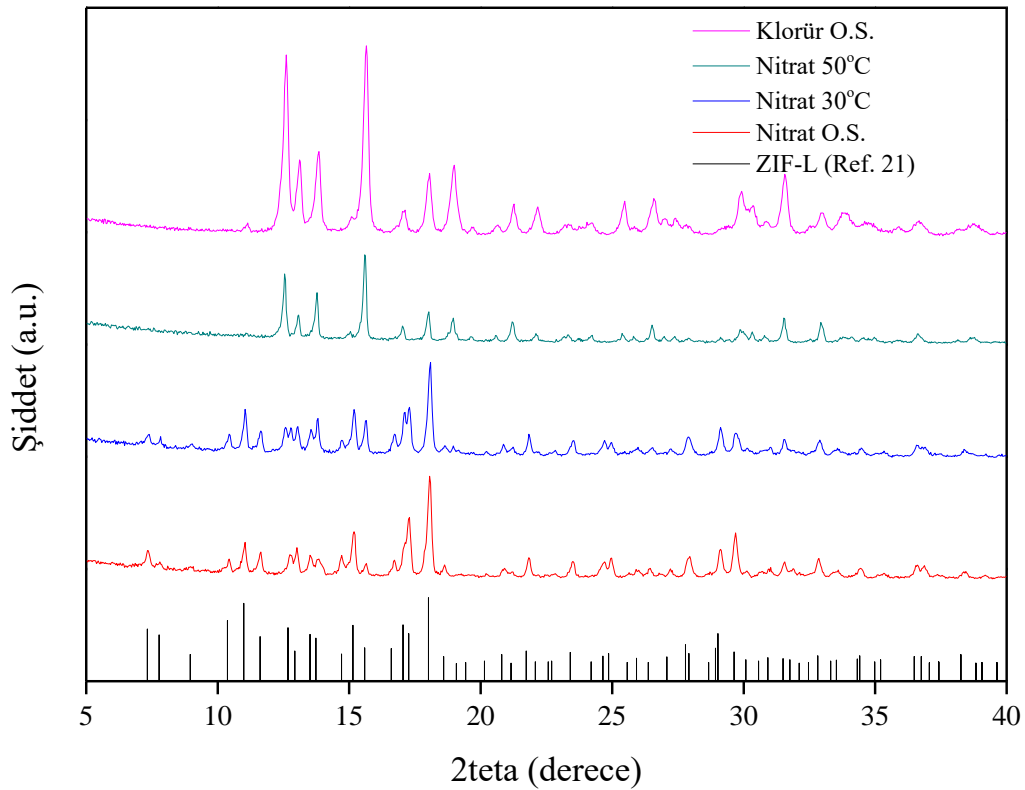
3.1. Kristallerin SEM Görüntüleri ve XRD Desenleri

Oda sıcaklığında çinko nitrat ve çinko klorür tuzları ile sentezlenen kristallerin SEM görüntüleri Şekil 3'te verilmiştir. Çinko nitrat tuzu ile sentezlenen kristallerin yaprak şeklinde 2 boyutlu ZIF-L kristali yapısında ve ortalama 5 µm x 2 µm boyutlarında ve 100 nm (literatürde 150 nm [19]) kalınlığında olduğu görülmektedir. Bu 2 boyutlu yapı ultra ince membran sentezlemek için oldukça uygun bir kristal morfolojisidir. Çinko klorür tuzu ile ise tabakaların üst üste birleşmesinden oluşan ortalama 3 µm büyüklüğüne sahip kristallerin sentezlendiği SEM resimlerinden görülmektedir. Bu yapının ince kaplama sentezlemeye uygun olmadığından çinko klorür tuzu ile vakum filtrasyon ve ikincil büyüme kullanarak membran sentezlenmemiş karşılaştırma amacı ile yalnız difüzyon hücre sistemi ile membran sentezlenmiştir.



Şekil 3. Oda sıcaklığında (a) $Zn(NO_3)_2$ (b) $ZnCl_2$ ile sentezlenen kristallerin SEM görüntüleri.

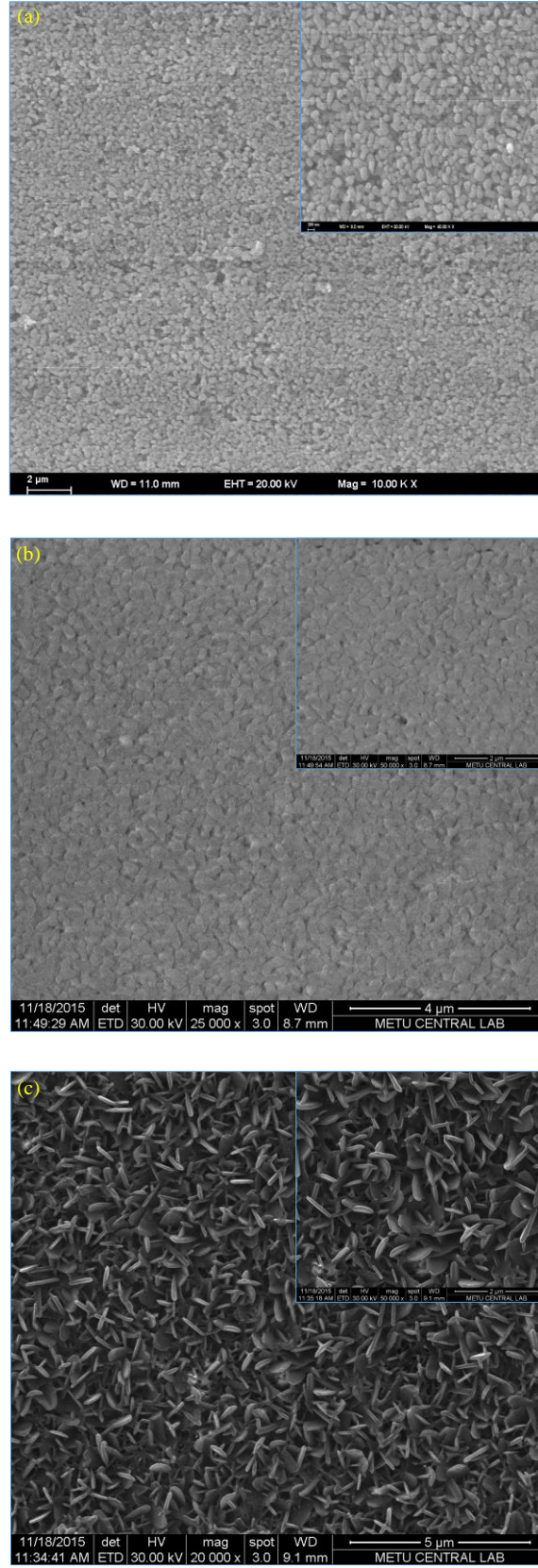
Oda sıcaklığında çinko nitrat ve çinko klorür tuzları ile sentezlenen kristallere ve referansa ait [21] XRD desenleri Şekil 4'te görülmektedir. Oda sıcaklığında ve 30°C'de çinko nitrat tuzu ile sentezlenen kristallerin referans XRD desenindeki pik pozisyonları ile birebir örtüştüğü saptanmıştır. Bu sıcaklıklarda ve çinko nitrat tuzu ile saf yüksek kristalinite ZIF-L kristallerinin sentezlendiği XRD analizleri ile belirlenmiştir. Sıcaklık yükseldiğinde ise (50°C'de) XRD desenin değişmesi ZIF-L kristal yapısının dışında bir yapının oluştuğunu göstermektedir. Çinko klorür tuzu ile oda sıcaklığında sentezlenen kristallere ait XRD desenleri ile 50°C'de çinko nitrat tuzu ile sentezlenen kristallere ait XRD desenleri oldukça yüksek benzerlik göstermektedir. Ancak daha yüksek pik şiddetleri çinko klorür tuzu ile daha yüksek kristaliniteye sahip bir yapının sentezlendiğini göstermiştir. Çinko klorür tuzu ile oda sıcaklığında da çinko nitrat tuzu ile daha yüksek sıcaklıklarda görülebilen kristal yapının sentezlenebildiği böylece belirlenmiştir.



Şekil 4. Sentezlenen kristallerin XRD desenleri.

3.2. Membranların SEM Görüntüleri

Alumina destek yüzeyinin, difüzyon hücre sistemi ve vakum filtrasyon-ikincil büyüme yöntemi ile sentezlenen membranların SEM görüntüleri Şekil 5'te verilmiştir. Membran uygulamalarında yüksek seçiciliğin eldesi için destek üzerindeki membranın hatasız ve tek düze bir yapıya sahip olması gerekmektedir. Difüzyon hücre sistemi ile sentezlenen membranın yüzeyinin (Şekil 5b) alümina destek yüzeyi ile (Şekil 5a) kısmen benzerlikler taşıdığı SEM analizleri ile tespit edilmiştir. Bu bulgu membran yüzeyinde olması beklenen çinko iyonları ile Hmim molekülleri arasındaki tepkimenin desteğin gözenekleri içerisinde daha fazla gerçekleştiğini ve kristallerin destek yüzeyinde çok ince bir tabaka halinde büyüebildiğini göstermiştir. Şekil 5c'de verilen vakum filtrasyon-ikincil büyüme yöntemi ile sentezlenen membranın SEM resminde membran yüzeyinin iç içe geçmiş karakteristik ZIF-L kristallerinden oluştuğu görülmektedir. Bu kristaller destek malzeme üzerine kaplanan ZIF-L kristallerinin rast gele yönelimli olmasından dolayı ikincil büyüme sırasında da rast gele yönelmişlerdir.



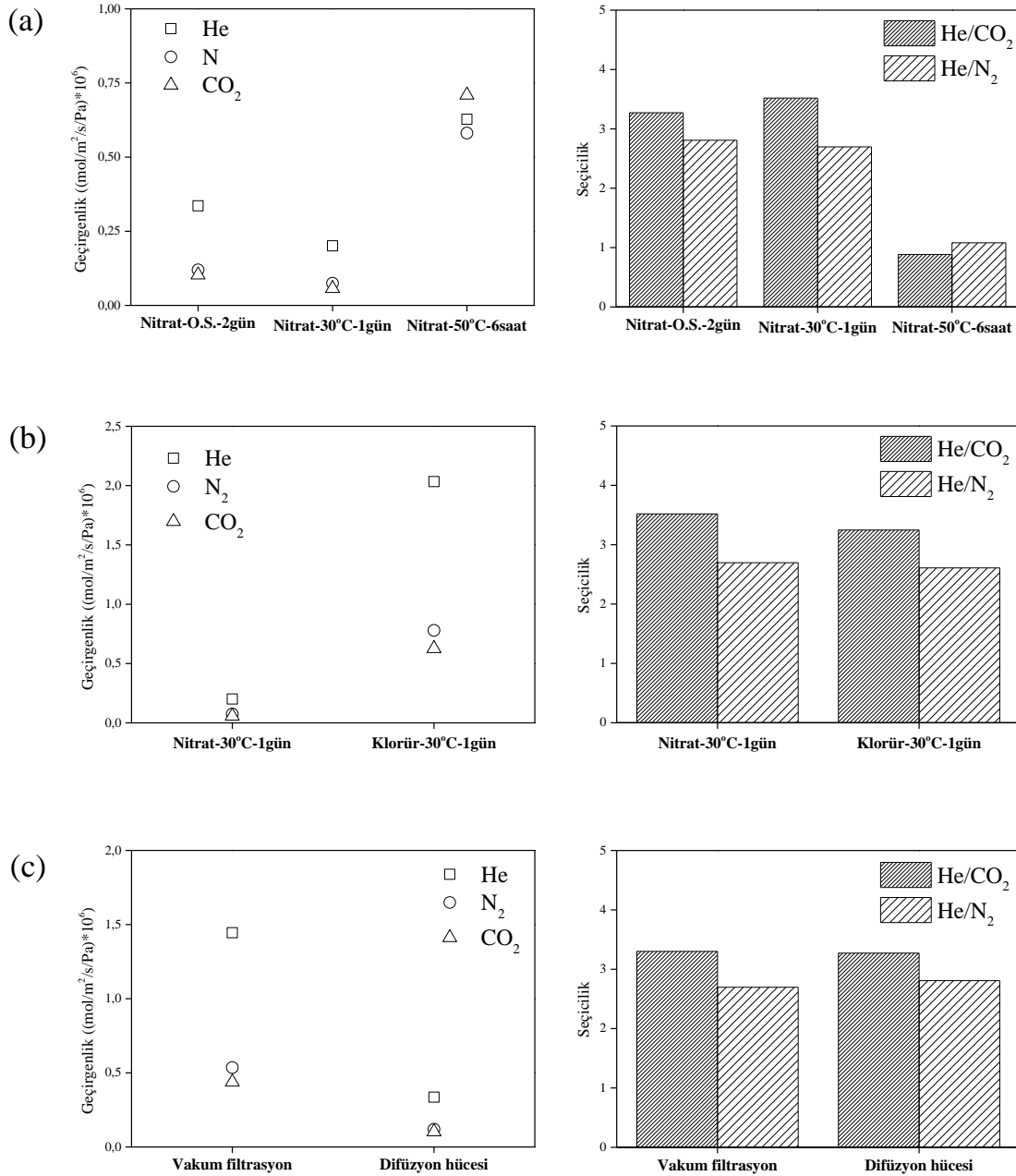
Şekil 5. (a) Alumina destek yüzeyinin, (b) difüzyon hücresinde (c) vakum filtrasyon-ikincil büyüme yöntemi ile oda sıcaklığında $Zn(NO_3)_2$ kullanarak sentezlenen membranların SEM görüntüleri.

3.2. Membranların Gaz Geçirgenlikleri

Bu çalışma kapsamında sentezlenen tüm membranların gaz geçirgenliği ve seçicilik sonuçları Şekil 6'da verilmektedir. Gazların taşınım hızı ayırma sürecinin ekonomi ve mühendislik kıstasları dahilinde uygulanabilir olması açısından büyük öneme sahiptir. Gazların taşınım hızının membran kalınlığı ile ters orantılı olmasından dolayı, membran kalınlığı azaldıkça sürecin ekonomik verimi artmaktadır. Çalışmamız kapsamında sentezlenen ZIF-L bazlı membranların gaz geçirgenliği değerleri yaklaşık $0,3-2 \times 10^{-6}$ mol/m².s.P dir ve bu değerler literatürdeki değerlere göre daha yüksektir ($0,2-0,8 \times 10^{-6}$ mol/m².s.P) [21].

Sentezlenen membranların gaz geçirgenlikleri ve ideal seçicilikleri He, N₂ ve CO₂ gazları ile belirlenmiştir. Şekil 6a'da membran sentez sıcaklığının gaz geçirgenliği ve seçiciliği üzerindeki etkisi görülmektedir. Yüksek sentez sıcaklıklarında gaz geçirgenlik değerlerinde artış seçicilik değerlerinde ise düşüşün olduğu tespit edilmiştir. 50°C'de diğer sıcaklıklara göre yüksek geçirgenlik elde edilmesinin ZIF-L kristal yapısından farklılaşan membran yapısından kaynaklandığı, çinko klorür tuzu ile sentezlenen kristallere benzer yapılardan meydana gelen yapı nedeniyle geçirgenliğin arttığı düşünülmektedir. Çinko klorür tuzu ile sentezlenen membranın gaz geçirgenliği değerlerinin de çinko nitrat tuzu ile sentezlenen ve ZIF-L kristal yapısına sahip membranın geçirgenlik değerlerinden (Şekil 6b) yüksek olması bu yorumu desteklemektedir. Bunun yanı sıra membran ile aynı koşullarda sentezlenen kristallere ait XRD desenleri de pik şiddetleri (kristalinite) dışında aynıdır. Daha büyük kristallere sahip olan çinko klorürle sentezlenen membranla daha yüksek geçirgenlik değerleri literatürde bulunan farklı kristal büyüklüklere sahip ZIF-8 membranlarına ait sonuçlarla örtüşmektedir [29]. 50°C sentez sıcaklığında değişen kristal morfolojisi nedeniyle seçicilik düşmüştür ancak 30°C'de çinko klorür tuzu ile sentezlenen membranda aynı kristal yapı elde edilmiştir ve elde edilen daha büyük kristaller ile seçicilikte artış gözlenmiştir.

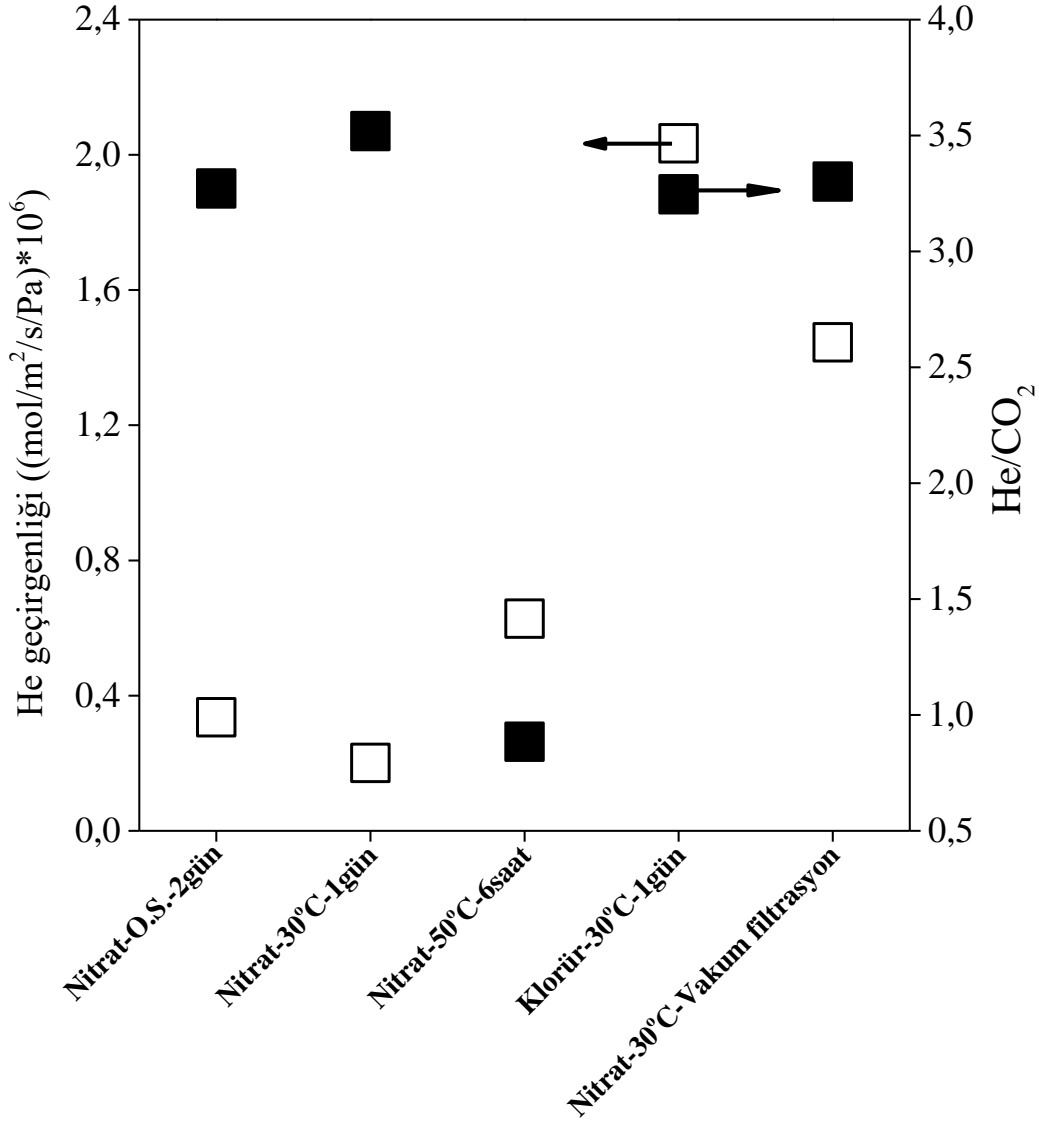
Şekil 6c'de farklı düzeneklerde 30°C'de çinko nitrat tuzu ile sentezlenen membranların gaz geçirgenliği ve seçicilikleri sonuçları verilmektedir. Vakum filtrasyon-ikincil büyüme ile sentezlenen membranın gaz geçirgenliği değerlerinin aynı reçete ve koşullarda difüzyon hücresi ile sentezlenen membrana ait değerlerden daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bu iki membrana ait seçicilik değerleri ise birbirine oldukça yakındır. Difüzyon hücresinde sentezlenen membranın düşük gaz geçirgenliğe sahip olmasının nedeninin destek gözeneklerinde içerisinde de çinko iyonları ve Hmim molekülleri arasında gerçekleşen tepkime ile büyüyen kristallerin gözeneklerin daralmasına neden olması ve gaz moleküllerinin destek içerisindeki geçişinin sınırlandırılması olarak düşünülmektedir.



Şekil 6. (a) Çinko nitrat ile farklı sıcaklıklarda, (b) 30°C'de farklı çinko tuzu ile ve (c) 30°C'de çinko nitrat ile farklı düzeneklerde sentezlenen membranların gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri

Şekil 7'de optimum sentez koşullarının gösterilebilmesi için sentezlenen membranların He geçirgenlik ve He/CO₂ seçicilik değerleri tek bir grafikte verilmiştir. Bu sonuçlara göre vakum filtrasyon-ikincil büyüme düzeneğinde 30°C'de çinko nitrat tuzu ile ve aynı sıcaklıkta çinko klorür tuzu ile difüzyon hücresinde sentezlenen membranlar yüksek gaz geçirgenliği ve

seçiciliği göstermişlerdir. Özellikle gaz geçirgenliği bakımından difüzyon hücre sisteminin ve çinko klorür tuzunun en iyi performansı gösterdiği bu sonuçlardan görülmektedir.



Şekil 7. Membranların He geçirgenliği ve He/CO₂ seçiciliği.

4. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada vakum filtrasyon-ikincil büyüme yöntemleri, difüzyon hücre sistemi, farklı çinko tuzu ve farklı sentez sıcaklıkları kullanılarak ZIF bazlı membranlar sentezlenmiştir. Çalışma kapsamında ayrıca çinko nitrat ve klorür tuzları ile membran sentezine benzer koşullarda bağımsız kristaller de sentezlenmiştir.

Çinko nitrat tuzu ile sentezlenen kristallerin yaprak şeklinde 2 boyutlu ZIF-L kristali yapısında ve ortalama 5 µm x 2 µm boyutlarında ve 100 nm kalınlığında olduğu, çinko klorür

tuzu ile sentezlenen kristallerin ise tabakaların üst üste birleşmesinden oluşan ortalama 3 µm büyüklüğe sahip kristaller olduğu tespit edilmiştir. XRD analizleri ile ZIF-L kristallerin sentezlenebildiği desteklenmiştir.

Difüzyon hücre sistemi ile sentezlenen membranın yüzeyinin membran yüzeyinde olması beklenen çinko iyonları ile Hmim molekülleri arasındaki tepkimenin desteğin gözenekleri içerisinde de gerçekleşmesinden dolayı alümina destek yüzeyi ile benzer olduğu SEM analizleri ile tespit edilmiştir. Vakum filtrasyon ve ikincil büyüme yöntemi ile sentezlenen membranın yüzeyinin iç içe geçmiş karakteristik ZIF-L kristallerinden oluştuğu saptanmıştır. Artan sentez sıcaklığı ile birlikte geçirgenlikte artış, seçicilikte düşüş saptanmıştır. Aynı koşullarda çinko klorür tuzu ile sentezlenen membranın gaz geçirgenlik değerlerinin kristal morfolojisinin farklı olması nedeniyle çinko nitrat tuzu ile sentezlenen membrana ait değerlerden daha yüksek olduğu saptanmıştır. Destek gözenekleri içerisinde büyüyen kristallerin gaz moleküllerinin destek içerisinde de oldukça kısıtlanmasına neden olmasından dolayı difüzyon hücresinde sentezlenen membranın düşük gaz geçirgenliğe sahip olduğu bu çalışmanın ana sonuçlarından biridir.

5. TEŞEKKÜR

Bu çalışma 214M012 No'lu proje kapsamında TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Kuppler RJ, DJ Timmons, Q-R Fang, J-R Li, TA Makal, MD Young, D Yuan, D Zhao, W Zhuang, H-C Zhou. Potential applications of metal-organic frameworks, *Coordination Chemistry Reviews*, Cilt. 253, 2009, s. 3042-3066.
- [2] Jiang D, AD Burrows, Y Xiong, KJ Edler. Facile synthesis of crack-free metal-organic framework films on alumina by a dip-coating route in the presence of polyethylenimine, *Journal of Materials Chemistry A*, Cilt. 1, 2013, s. 5497.
- [3] Li W, Y Zhang, Q Li, G Zhang. Metal-organic framework composite membranes: Synthesis and separation applications, *Chemical Engineering Science*, Cilt. 135, 2015, s. 232-257.
- [4] McGuire CV, RS Forgan. The surface chemistry of metal-organic frameworks, *Chemical Communications (Camb)*, Cilt. 51, 2015, s. 5199-5217.
- [5] D'Alessandro DM, B Smit, JR Long. Carbon dioxide capture: prospects for new materials, *Angewandte Chemie International Edition in English*, Cilt. 49, 2010, s. 6058-6082.
- [6] Chen XY, H Vinh-Thang, AA Ramirez, D Rodrigue, S Kaliaguine. Membrane gas separation technologies for biogas upgrading, *RSC Advances*, Cilt. 5, 2015, s. 24399-24448.
- [7] Mulder M, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1996.
- [8] Huang A, Y Chen, Q Liu, N Wang, J Jiang, J Caro. Synthesis of highly hydrophobic and permselective metal-organic framework Zn(BDC)(TED)0.5 membranes for H₂/CO₂ separation, *Journal of Membrane Science*, Cilt. 454, 2014, s. 126-132.

- [9] Tanh Jeazet HB, C Staudt, C Janiak. Metal-organic frameworks in mixed-matrix membranes for gas separation, *Dalton Transactions*, Cilt. 41, 2012, s. 14003-14027.
- [10] Peng Y, Y Li, Y Ban, H Jin, W Jiao, X Liu, W Yang. Metal-organic framework nanosheets as building blocks for molecular sieving membranes, *Science*, Cilt. 346, 2014, s. 1356-1359.
- [11] Gao F, Y Li, Z Bian, J Hu, H Liu. Dynamic hydrophobic hindrance effect of zeolite@zeolitic imidazolate framework composites for CO₂ capture in the presence of water, *Journal of Materials Chemistry A*, Cilt. 3, 2015, s. 8091-8097.
- [12] Wang X, P Huang, P Yu, L Yang, L Mao. Rapid and Cost-Effective Synthesis of Nanosized Zeolitic Imidazolate Framework-7 with N,N'-Dimethylformamide as Solvent and Metal Acetate Salt as Metal Source, *ChemPlusChem*, Cilt. 79, 2014, s. 907-913.
- [13] Yao J, M He, H Wang. Strategies for controlling crystal structure and reducing usage of organic ligand and solvents in the synthesis of zeolitic imidazolate frameworks, *CrystEngComm*, Cilt. 17, 2015, s. 4970-4976.
- [14] He M, J Yao, Q Liu, Z Zhong, H Wang. Toluene-assisted synthesis of RHO-type zeolitic imidazolate frameworks: synthesis and formation mechanism of ZIF-11 and ZIF-12, *Dalton Transactions*, Cilt. 42, 2013, s. 16608-16613.
- [15] Chen B, Z Yang, Y Zhu, Y Xia. Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications, *Journal of Materials Chemistry A*, Cilt. 2, 2014, s. 16811-16831.
- [16] Sánchez-Laínez J, B Zornoza, Á Mayoral, Á Berenguer-Murcia, D Cazorla-Amorós, C Téllez, J Coronas. Beyond the H₂/CO₂ upper bound: one-step crystallization and separation of nano-sized ZIF-11 by centrifugation and its application in mixed matrix membranes, *Journal of Materials Chemistry A*, Cilt. 3, 2015, s. 6549-6556.
- [17] Yang A-C, T-Y Wang, C-A Dai, D-Y Kang. Incorporation of single-walled aluminosilicate nanotubes for the control of crystal size and porosity of zeolitic imidazolate framework-L, *CrystEngComm*, Cilt. 2016, s.
- [18] Lee W-C, H-T Chien, Y Lo, H-C Chiu, T-p Wang, D-Y Kang. Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework Core-Shell Nanosheets Using Zinc-Imidazole Pseudopolymorphs, *ACS Applied Materials & Interfaces*, Cilt. 7, 2015, s. 18353-18361.
- [19] Chen R, J Yao, Q Gu, S Smeets, C Baerlocher, H Gu, D Zhu, W Morris, OM Yaghi, H Wang. A two-dimensional zeolitic imidazolate framework with a cushion-shaped cavity for CO₂ adsorption, *Chemical Communications (Camb)*, Cilt. 49, 2013, s. 9500-9502.
- [20] Low Z-X, J Yao, Q Liu, M He, Z Wang, AK Suresh, J Bellare, H Wang. Crystal Transformation in Zeolitic-Imidazolate Framework, *Crystal Growth & Design*, Cilt. 14, 2014, s. 6589-6598.
- [21] Zhong Z, J Yao, R Chen, Z Low, M He, JZ Liu, H Wang. Oriented two-dimensional zeolitic imidazolate framework-L membranes and their gas permeation properties, *Journal of Materials Chemistry A*, Cilt. 3, 2015, s. 15715-15722.
- [22] Kwon HT, HK Jeong. In situ synthesis of thin zeolitic-imidazolate framework ZIF-8 membranes exhibiting exceptionally high propylene/propane separation, *Journal of the American Chemical Society*, Cilt. 135, 2013, s. 10763-10768.
- [23] He M, J Yao, L Li, Z Zhong, F Chen, H Wang. Aqueous solution synthesis of ZIF-8 films on a porous nylon substrate by contra-diffusion method, *Microporous and Mesoporous Materials*, Cilt. 179, 2013, s. 10-16.
- [24] Li Y, LH Wee, A Volodin, JA Martens, IF Vankelecom. Polymer supported ZIF-8 membranes prepared via an interfacial synthesis method, *Chemical Communications (Camb)*, Cilt. 51, 2015, s. 918-920.

- [25] Biswal BP, A Bhaskar, R Banerjee, UK Kharul. Selective interfacial synthesis of metal-organic frameworks on a polybenzimidazole hollow fiber membrane for gas separation, *Nanoscale*, Cilt. 7, 2015, s. 7291-7298.
- [26] Yao J, D Dong, D Li, L He, G Xu, H Wang. Contra-diffusion synthesis of ZIF-8 films on a polymer substrate, *Chemical Communications (Camb)*, Cilt. 47, 2011, s. 2559-2561.
- [27] Hu Y, J Wei, Y Liang, H Zhang, X Zhang, W Shen, H Wang. Zeolitic Imidazolate Framework/Graphene Oxide Hybrid Nanosheets as Seeds for the Growth of Ultrathin Molecular Sieving Membranes, *Angewandte Chemie International Edition in English*, Cilt. 2015, s.
- [28] Huang K, Q Li, G Liu, J Shen, K Guan, W Jin. A ZIF-71 Hollow Fiber Membrane Fabricated by Contra-Diffusion, *ACS Applied Materials & Interfaces*, Cilt. 7, 2015, s. 16157-16160.
- [29] Nordin NAHM, AF Ismail, A Mustafa, RS Murali, T Matsuura. The impact of ZIF-8 particle size and heat treatment on CO₂/CH₄ separation using asymmetric mixed matrix membrane, *RSC Advances*, Cilt. 4, 2014, s. 52530-52541.