



## Yeni Nesil MIL-101 Malzemesi Sentez ve Karakterizasyon Çalışmaları

Emine KAYA EKİNCİ<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06570, Maltepe/ANKARA

### Öz

Bir tür Metal Organik Çerçeve (MOF) olan MIL-101, son yıllarda kimya endüstrilerinde umut verici uygulamaları ile dikkati çekmektedir. MIL-101 aynı zamanda "Gözenekli Krom Tereftalat" olarak da bilinir. Çok yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmi vardır. MIL-101, neme ve diğer kimyasallara karşı olağanüstü dayanıklılık gösterir. Ayrıca kataliz ve adsorpsiyon uygulamaları için elverişli, yüksek konsantrasyonda koordine olarak doymamış Cr- bölgelerinden oluşur. Bu çalışmada, MIL-101 hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ve X-ışını kırınımı (XRD), azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. XRD modelleri, yüksek yüzey alanlı (~ 2400 m<sup>2</sup>/g) MIL-101'in kristal yapısının varlığını göstermektedir. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri, malzemenin, mezo-gözenekli malzeme davranışı sergilediğini göstermiştir.

### Makale Bilgisi

Başvuru: 17/04/2017  
Düzeltilme: 20/11/2017  
Kabul: 20/11/2017

### Anahtar Kelimeler

MIL-101  
metal organik çerçeveler  
gözenekli malzemeler

### Keywords

MIL-101  
metal organic frameworks  
porous materials

### Synthesis and Characterization Studies of New Generation

### MIL-101 Materials

### Abstract

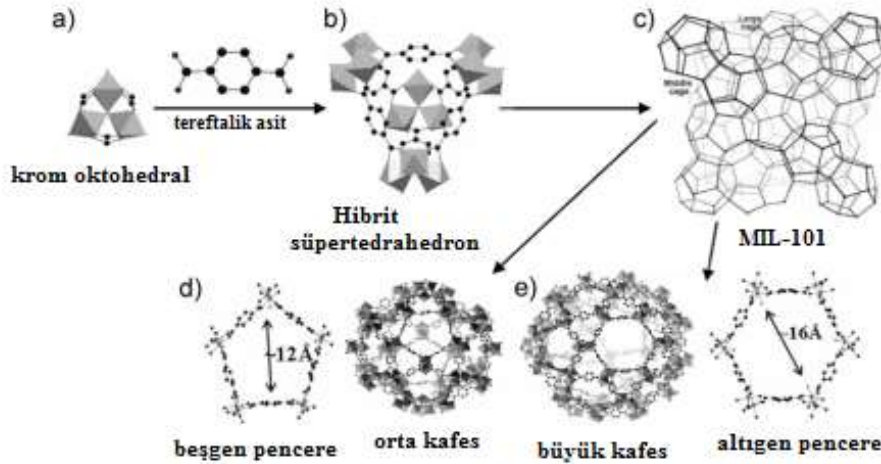
MIL-101, a kind of Metal Organic Frameworks (MOFs), has attracted attention in recent years with its promising applications in the chemical industries. MIL-101 is also known as "Porous Chromium Terephthalate". It has very high surface area and pore volume. MIL-101 exhibits exceptional stability against moisture and other chemicals. It also consists of coordinately unsaturated Cr- sites with high concentration available for catalysis and adsorption applications. MIL-101 has been synthesized by hydrothermal method and characterized by X-ray diffractometry (XRD), nitrogen adsorption and desorption analyses and SEM. XRD patterns have shown the presence of MIL-101's crystal structure with high surface area (~2400 m<sup>2</sup>/g). Nitrogen adsorption-desorption analyzes have shown that the material exhibited mesoporous material behavior.

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Ayırma işlemlerinde kullanılacak adsorbent ya da reaksiyon çalışmalarında kullanılacak katalizörlerin performansının belirlenmesinde; gözenek yapısı, gözenek dağılımı, gözenek çapı gibi parametreler oldukça önemlidir. Metal organik yapılar yüksek yüzey alanı, yüksek metal içeriği ve moleküler boşluklar oluşturmaya elverişli kristal yapıları ile son yıllarda oldukça ilgi gören malzemelerdir [1]. Bu malzemeler, yüksek yüzey alanı ve eşsiz kristal yapı kombini ile gaz depolama, ayırma süreçleri ve kataliz uygulamaları için oldukça umut vericidir. MOFs ailesinden olan MIL-101 ilk defa 2005 yılında "Material Institut Lavoisier" tarafından sentezlenmiştir [2]. MIL-101 sentezi ile ilgili çalışmalar literatürde sınırlı olup mevcut yöntemin geliştirilmesine yöneliktir. Yapısında yaklaşık %50 krom içeren MIL-101 malzemesi krom tereftalat, Cr<sub>3</sub>F(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>O[(O<sub>2</sub>C)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>].nH<sub>2</sub>O (n~25) olarak formüle edilmektedir. Hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan MIL-101 malzemesinin BET (Brauner, Emmet and Teller) yüzey alanının 4000 m<sup>2</sup>/g'dan daha yüksek olduğu ancak bu yüzey alanının elde etmenin de oldukça güç olduğu belirtilmiştir. Bunun sebebi sentezinde kullanılan tereftalik asitten (H<sub>2</sub>BDC, 1,4-benzenedicarboxylic acid) ileri gelen safsızlıklardır. Sentezde reaksiyona girmemiş H<sub>2</sub>BDC ya da tekrar kristalize olmuş H<sub>2</sub>BDC MIL-101 gözenek içlerinde ve dışlarında tutunmuş olması yüzey alanını düşürmektedir [3]. Sentez aşamasından çok sentez sonrası bu safsızlıkların giderilmesi önem taşımaktadır. Literatürde yapılan çalışmalarda sentez sonrasında malzeme etanol ve amonyum florür ile muamele edilmektedir [1-4].

\*İletişim yazarı, e-mail: eminekaya@gazi.edu.tr

MIL-101 malzemesi yüksek yüzey alanının yanı sıra, Şekil 1’de ayrıntılı olarak gösterilen mikro ve mezo gözeneklerden oluşan eşsiz kristal kombini ile kimyasal proseslerde katalizör ya da adsorbent olarak kullanımı açısından umut vericidir. Şekil 1’de görüldüğü gibi temel yapı taşı krom oktohedrallerden başlayarak (a) tereftalik asit ile reaksiyona girmesiyle hibrid süpertetrahedron yapı (b) oluşur ve 1:2 oranında orta ve büyük kafesler birleşerek MIL-101 malzemesini oluşturur (c). Şekil 1 (d) ve (e)’de gösterildiği gibi MIL-101 sadece beşgen pencere (12 adet) oluşan orta kafesler (iç çapı:~ 2,9 nm) ve 12 adet beşgen 4 adet altıgen pencereden oluşan büyük kafeslerden (iç çapı:~ 3,4 nm) oluşmaktadır [2].



Şekil 1. MIL-101’in temel oluşum birimleri ve yapısı (Basic formation units and structure of MIL-101) [2].

MIL-101 gibi metal organik yapılar yaygın olarak sulardan ve yakıtlardan organik kirleticilerin temizlenmesine yönelik çalışmalarda adsorbent olarak kullanılmıştır [5, 6]. Ayrıca hidrofobik özelliğe sahip olmaları nedeniyle de apolar çözücülerde adsorbent olarak kullanımı avantajlıdır. Yüksek yüzey alana sahip olmaları ve gözenekliliği ile hidrojen depolama ve ilaç salınımı gibi alanlarda da kullanımı revaçtadır [7, 8].

Yapılan çalışma kapsamında; kimyasal proseslerde kullanılmak üzere doğrudan katalizör/adsorbent olarak ya da katalizör/adsorbent sentezinde destek malzemesi olarak görev yapması amacıyla üstün özelliklere sahip MIL-101 sentezi planlanmıştır. Genel olarak MIL-101 sentezi çalışmaları iki ana bölümden oluşmaktadır. Öncelikle, tereftalik asit ile krom tuzunun hidrotermal olarak reaksiyona girmesi ile krom tereftalat oluşumu, sonrasında çeşitli çözücülerle reaksiyona girmemiş olan tereftalatın uzaklaştırılarak saflaştırma işlemidir. MIL-101 sentezi üzerine yapılan çalışmalarda genel olarak sentez sonucu elde edilen kristaller süzülerek önce sıcak su-etanol karışımında 80 °C’de 24 saat, sonrasında NH<sub>4</sub>F ile 70 °C’de 24 saat muamele edilmiştir [1-4]. Ancak literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde bu yöntemin tereftalik asidi uzaklaştırmadaki başarısının düşük olduğu görülmüştür. Bu amaçla yapılan araştırmalarda bulunan çözücüler tereftalik asit çözünürlüğü bakımından; metanol, (0,1g/100g çözücü), sülfürik asit (2 g/100g çözücü), dimetil formamit (6,4 g/100g), dimetil sülfoksit (19 g/100g) şeklinde sıralanmaktadır [9, 10]. tereftalik asitin sudaki çözünürlüğü ise oldukça (0,0017g/100g) düşük, kloroform, eter ve asetonda çözünürlüğü yoktur [9, 10]. MIL-101 sentezi üzerine yapılan bu çalışmada sentez sonrası kalan tereftalik asidi uzaklaştırmada farklı çözücüler denenmiş ve karakterizasyonu yapılmıştır.

## 2. YÖNTEM (METHOD)

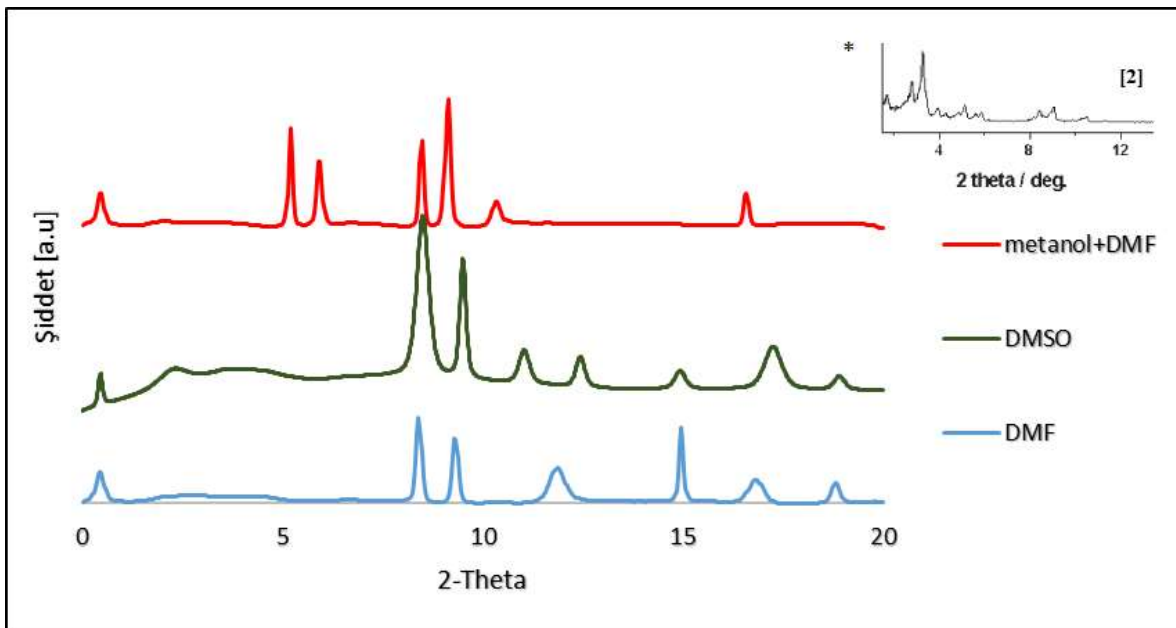
MIL-101 sentezi 4 mmol tereftalik asit ve 4 mmol (CrNO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O ve 20 ml deiyonize su oda sıcaklığında yaklaşık 1 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış, ardından otoklav reaktörde 210 °C’de 10 saat

hidrotermal sentezi gerçekleştirilmiştir [1,2]. Reaksiyona girmemiş fazla tereftalik asidi uzaklaştırma amacıyla yapılan yıkama işleminde farklı çözücülerin (dimetil formamit (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO) ve metanol ile DMF'in ardı ardına kullanıldığı çözücü sistemi) etkisi araştırılmıştır. DMF ile yıkama işleminde; otoklav reaktörden çıkan numune filtrelenip 60 ml DMF ile otoklav reaktör içerisinde karıştırılıp 150 °C'de 24 saat etüvde muamele edilmiştir. Muamele sonrası filtre edilen malzeme, kalan DMF'nin uzaklaştırılması amacıyla 150 °C'de 24 saat etüvde kurutulmuştur. DMSO ile yıkama işleminde; sentez sonrası numune filtrelenip 60 ml DMSO ile oda sıcaklığında 24 saat muamele edilmiştir. İşlem sonrası filtre edilen malzeme, kalan DMSO'nun uzaklaştırılması amacıyla 150 °C'de 24 saat etüvde kurutulmuştur. Metanol ve DMF ile yıkama işleminde ise sentez sonrası reaktörden çıkan numune filtrelenip 60 ml metanol ile yıkayıp sonrasında tekrar filtre edilip 60 ml DMF ile otoklav reaktör içerisinde karıştırılıp 150 °C'de 24 saat etüvde muamele edilmiştir. İşlem sonrası malzeme, kalan DMF'nin uzaklaştırılması amacıyla 150 °C'de 24 saat etüvde kurutulmuştur.

Malzemelerin öncelikli karakterizasyonu X-ışını kırınım desenleri (XRD) ile yapılmış olup, MIL-101 kristal yapısı başarıyla elde edilen malzemenin yüzey alanını ve gözenekliliğini belirleme amacıyla azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri yapılmış ve yüzey karakterizasyonu da taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA (FINDINGS AND DISCUSSION)

Yapılan çalışmada kimyasal proseslerde adsorbent ve katalizör olarak doğrudan ya da destek malzemesi olarak kullanılabilecek MIL-101 malzemesi sentezlenmiştir. MIL-101 yüzey alanı 4000 m<sup>2</sup>/g'dan daha yüksek olabilmekteyken, sentez kimyasallarından ileri gelen safsızlıklardan ötürü bu kadar yüksek yüzey alanları elde etmek oldukça zordur. Yapılan çalışmada farklı yıkama prosedürleri kullanılarak sentez sonrasında reaksiyona girmeden kalan tereftalik asidin fazlasının uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Yıkama prosedürü sonrası elde edilen malzemelerin MIL-101 karakteristik yapısının tayini için XRD analizi yapılmıştır. MIL-101 yapısal tayinini için X-ışını kırınım desenleri 2 $\theta$ ; 2-20 aralığında incelenmiştir. Farklı çözücüler kullanılarak sentezleri tamamlanan MIL-101 malzemelerine ait XRD desenleri Şekil 2'de verilmiştir. MIL-101 karakteristik olarak 2 $\theta$ ; 0-12 arasında pikler vermektedir [1,2]. Sentezi yapılan MIL-101'e ait XRD desenleri incelendiğinde MIL-101 kristal yapısını desteklediği görülmüştür. MIL-101'in karakteristik yapısı dışındaki 2 $\theta$ ;15-20 arasındaki piklerin tereftalik aside ait olduğu düşünülmektedir.



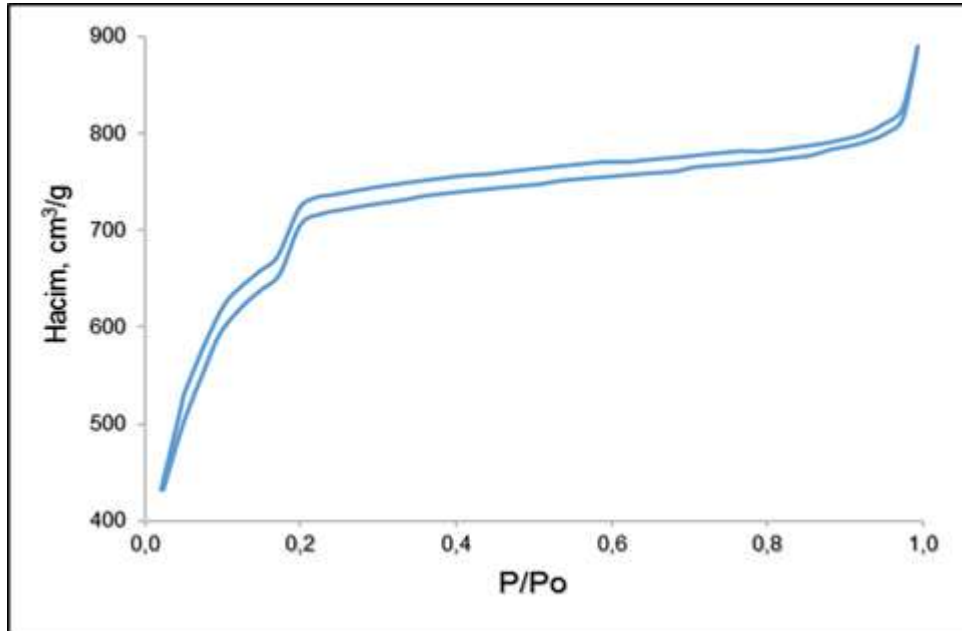
Şekil 2. Sentezlenen MIL-101 malzemelerine ait XRD desenleri -\* literatürden alınan xrd örneği (XRD patterns of synthesized MIL-101 materials -\* xrd example from literature)

Tereftalik asidi uzaklaştırmak üzere sentez sonrası DMF ile 150 °C'de 24 saat yapılan muamele işlemi yapılan malzemeye ait XRD desenleri incelendiğinde  $2\theta$ ;15-20 arasındaki piklerin varlığı ortamda hala tereftalik asit bulunduğunu göstermektedir. Ortamda kalan tereftalik asit gözenekler arasında bloklaşarak önemli yansımaların oluşmasını engellemektedir. Özellikle MIL-101'e ait  $2\theta$ ;4-5° arasındaki karakteristik yansımalar görülmemiştir.

DMSO ile yapılan yıkama işlemi sonrasında da DMSO'nun oda sıcaklığında yeteri kadar başarılı olmadığı görülmektedir. Ancak bu malzemenin korozif olması ve kokusu gibi bazı fiziksel olumsuzlukları nedeniyle daha yüksek sıcaklıklarda laboratuvar şartlarında kullanımı mümkün olamamaktadır. Yine de DMF ile kıyaslandığında benzer yansımalar verdiği görülmüştür.

Metanolla ön yıkama yapıp DMF ile muamele edilen malzemenin ise tereftalik asitten ileri gelen safsızlıklarının giderildiği görülmüştür. Bu malzemenin kristal yapısı karakteristik MIL-101 kristal yapısına ait pikleri içermektedir. Özellikle  $2\theta$ ;4-5° arasında MIL-101'e ait karakteristik yansımalar görülmektedir.

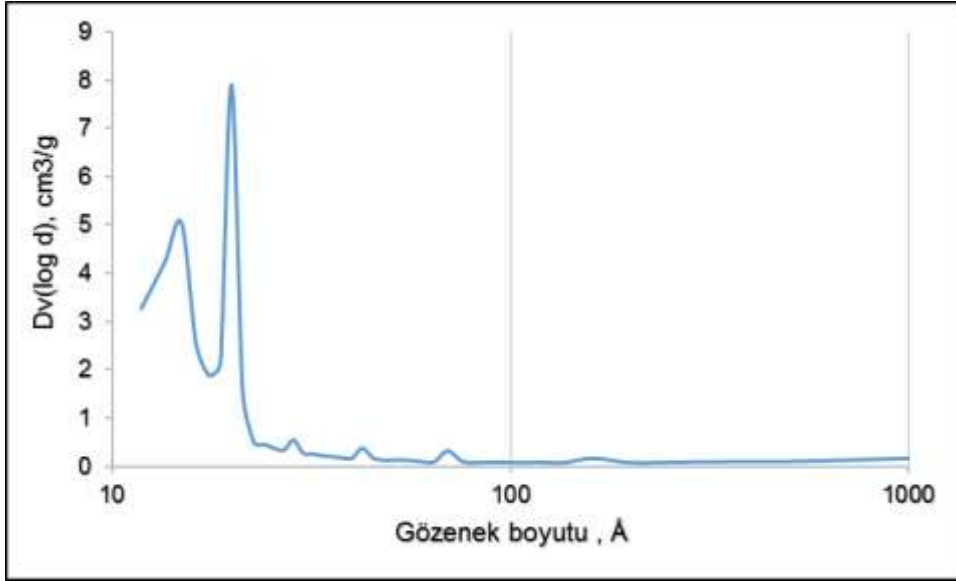
Bilindiği üzere sentezde kullanılan tereftalik asidin fazlası MIL-101 gözeneklerini tıkayarak yüksek yüzey alanlı malzeme elde edilmesini engellemektedir. Tereftalik asidi uzaklaştırmak üzere sentez sonrası sadece DMF ile yıkama yeterli gelmemekte metanol ile ön yıkama işlemi daha başarılı sonuç vermektedir. Yapılan azot adsorpsiyon- desorpsiyon analizleri de bu sonucu doğrulamaktadır. Şekil 3'de bu malzemeye ait azot adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi verilmiştir. Hazırlanan adsorbentler BDDT (Brunauer-Deming-Deming-Teller) sınıflandırması içerisinde IV. tip izoterme benzemektedir. Bilindiği üzere mezogözenekli malzemeler IV. tip adsorpsiyon davranışı göstermektedirler. Buna dayanarak da sentezlenen MIL-101 malzemesinin mezogözenek yapısına sahip olduğunu ve ideal adsorpsiyon davranışı gösterdiğini söylemek mümkündür. Bununla birlikte malzemenin BET yüzey alanı 2400 m<sup>2</sup>/g olarak tayin edilmiştir. Elde edilen yüksek yüzey alanı çeşitli reaksiyonlarda kullanılmak üzere aktif bir bileşen emdirilerek uygun katalizör sentezine olanak kılmaktadır. Ayrıca adsorpsiyon uygulamalarında doğrudan kullanımında da umut vericidir.



Şekil 3. MIL-101' ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (Nitrogen adsorption-desorption isotherms of MIL-101)

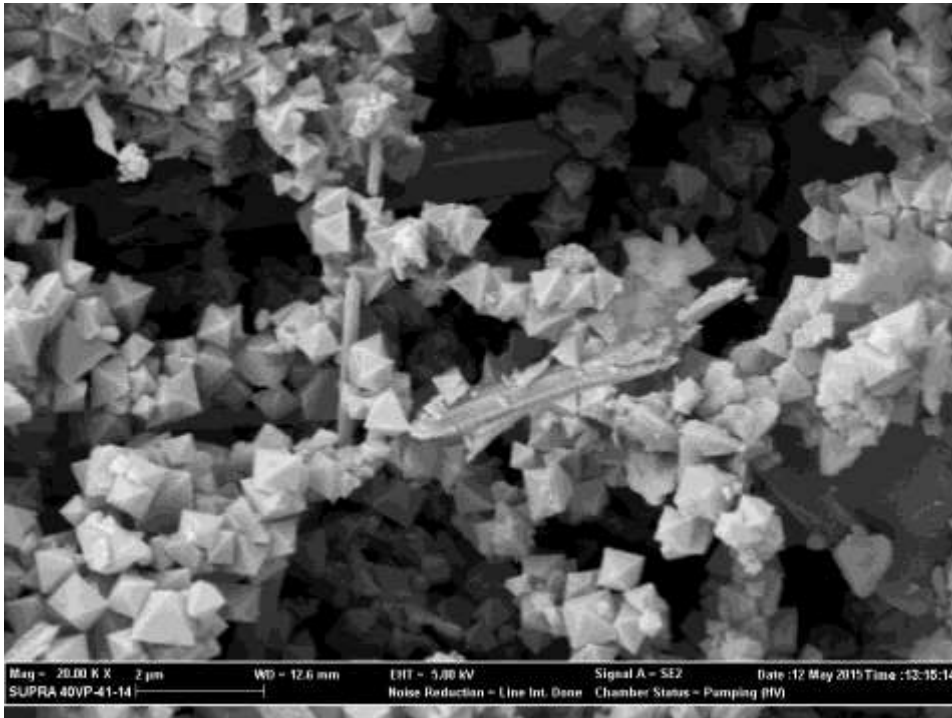
Malzemenin gözenek boyut dağılımını incelemek üzere Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) metodu kullanılmıştır. Şekil 4'de verilen BJH izotermi azot adsorpsiyon davranışlarına göre çizilmiştir. Malzeme iki dağılımlı davranış göstermektedir. Mezogözenek çapı ortalama 2 nm olarak belirlenirken mikro gözenek

çapı ortama 1,5 nm'dir. İzoterm davranışı izlendiğinde homojen bir dağılım vermesi oldukça önemlidir. Malzeme mikro ve mezo gözenek bölgelerinde homojen bir dağılım göstermiştir.



Şekil 4. MIL-101'e ait gözenek boyut dağılımı (Pore size distribution of MIL-101)

Yapılan karakterizasyon tetkikleri neticesinde sentez sonrası fazla tereftalik asidin uzaklaştırılması amacıyla metanol ve DMF ile yıkama işleminin oldukça başarılı olduğu görülmektedir. Şekil 5'de bu malzemeye ait SEM görüntüsü verilmiştir. SEM fotoğrafından görüldüğü üzere MIL-101 oktahedral yapısı başarı ile elde edilmiştir. Fotoğrafta görülen iki ince çubuk sentez sonrası uzaklaştırılamayan tereftalik asit kristalleridir. Yüzey alanının oldukça yüksek elde edilmesi saflaştırma işleminin başarılı olduğunu göstermektedir.



Şekil 5. MIL-101'e ait SEM görüntüsü (SEM image of MIL-101)

MIL-101 son yıllarda gündeme gelmiş ve geniş kullanıma açık potansiyel bir adsorbent/katalizör malzemesidir. Yapılan çalışma kapsamında elde edilen ve karakterizasyonu yapılan üstün özellikli MIL-101 malzemesi çeşitli reaksiyonlarda ya da adsorpsiyon işlemlerinde, katalizör ya da adsorbent olarak kullanımı açısından umut vericidir.

#### 4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Yapılan çalışma ile krom-tereftalat bazlı bir malzeme olan MIL-101 için sentez aşaması sonrası saflaştırma işlemlerinde kullanacak çözücüler araştırılmıştır. Tereftalik asit açısından enyüksek çözünürlüğe sahip dimetil formamit ve dimetil sülfoksit denenmiştir. Dimetil formamidin tereftalik asit uzaklaştırmada hem daha iyi olduğu hem de işlem uygulanabilirliği açısından elverişli olduğu görülmüştür. XRD desenleri incelendiğinde metanolla ön yıkama yapıp DMF ile muamele edilen malzemenin karakteristik MIL-101 yansımalarını verdiği görülmüştür. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi yapılan malzemenin (metanol ve DMF ile yıkanan) mezogözenek davranışı sergilediği aynı zamanda gözenek boyut dağılımında mikro ve mezogözenek bölgesinde homojen bir dağılım verdiği görülmüştür. Bu malzemenin SEM yüzey fotoğrafları çekilerek MIL-101'e ait oktohedral yapıdaki partiküller gözlenmiştir. MIL-101 son yıllarda gündeme gelmiş ve geniş kullanıma açık potansiyel bir adsorbent/katalizör malzemesidir. Yapılan çalışma ile MIL-101 sentezine dair ayrıntılı bilgi verilmiş ve yıkama prosedürü için alternatif çözücüler denenmiştir. Sentez ve karakterizasyon çalışması sunulan malzeme yüksek yüzey alanı ve eşsiz kristal yapı kombini ile gaz depolama, ayırma süreçleri ve kataliz uygulamaları için oldukça umut vericidir.

#### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENTS)

Bu çalışma, 06/2015-09 nolu Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Henchel, A., Gedrich, K., Kraehnert, R., Kaskel, S., “ Catalytic properties of MIL-101”, Chemical Communications, Cilt 35, 4192-4194, 2008.
- [2] Hong, D-Y., Hwang Y.K., Serre, C., Fe'rey, G., Chang J-S., “Porous Chromium Terephthalate MIL-101 with Coordinatively Unsaturated Sites: Surface Functionalization, Encapsulation, Sorption and Catalysis”, Advanced Functional Materials, Cilt 19, 1537-1552, 2009.
- [3] Lee, Y-R., Kim, J., Ahn W-S., “Synthesis of metal-organic frameworks, Department of Chemistry and Chemical Engineering”, Korean Journal of Chemical Engineering, Cilt 309: 1667-1630, 2013.
- [4] Park, E.Y., Hasan, Z, Ahmed, I., Jhung, S.H., “Preparation of aComposite of Sulfated Zirconia/Metal Organic Framework and its Application in Esterification Reaction”, Bull.Korean Chemical Society, Cilt 35, 1659-1664, 2014.
- [5] Behvandi, A, Safekordi, A.A., Khorasheh, F, “Removal of benzoic acid from industrial wastewater using metal organic frameworks: equilibrium, kinetic and thermodynamic study” Journal of Porous Materials, Cilt 24, No 1, 165-178, 2017.
- [6] Darunte, L.A., Oetomo, A.D., Walton, K.S., Sholl, D.S., Jones, C.W., “Direct Air Capture of CO2 Using Amine Functionalized MIL-101(Cr)” ACS Sustainable Chemistry & Engineering, Cilt 4, No 10, 5761-5768, 2016.
- [7] Blanita, G., Streza, M., Lazar, M.D., Lupu, D., “Kinetics of hydrogen adsorption in MIL-101 single pellets”, International Journal Of Hydrogen Energy, Cilt 42, No 5, 3064-3077, 2017.

- [8] Preiss, T., Zimpel, A., Wuttke, S., Radler, J.O., “Kinetic Analysis of the Uptake and Release of Fluorescein by Metal-Organic Framework Nanoparticles”, *Materials*, Cilt 10, No 2, 216, 2017.
- [9] Lewis, R. J. Sr. “Hawley's Condensed Chemical Dictionary (15. Basım)”, John Wiley & Sons., New York, 2007.
- [10] Park, C. M., Sheehan R.J., “Phthalic Acids and Other Benzenepolycarboxylic Acids”, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons. New York, 2000.