

POM Temelli Katalitik Membran Kontaktörün Hazırlanması ve Karakterize Edilmesi

Yılmaz YILDIRIM¹, Ali Kemal TOPALOĞLU¹

¹Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Zonguldak, Türkiye
✉: alikemal.topaloglu@beun.edu.tr

Geliş (Received): 12.09.2018

Düzenleme (Revision):02.11.2018

Kabul (Accepted): 11.11.2018

ÖZ

Bu çalışmada ilk olarak katalizör özelliği olan POM olarak adlandırılan 10-molibdo-2-vanadofosforik (decamolybdodivanadophosphoric) asit sentezlenmiştir. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılım spektroskopisi (EDS) ve X-ışınımı kırınımı (XRD) kullanılarak üretilen malzemenin analizleri gerçekleştirilmiştir. Devamında yeni bir katalitik membran kontaktör (CMC) oluşturmak için ticari polivinildin florid (PVDF) yüzeyine, üretilen POM modifiye edilmiştir. POM'un membran yüzeyine modifiye edildiğini göstermek için bu katalitik membranın FT-IR, SEM ve EDS karakterizasyonu yapılmıştır. Daha sonra CMC ve modifiye edilmemiş PVDF membranların, temas açısı, saf su akıları ve membran gözenek (por) analizleri yapılarak karşılaştırılmıştır. Sonuçlar irdelendiğinde FT-IR ve EDS analizlerine göre, CMC membran başarılı bir şekilde üretilmiştir ve temas açısı sonuçlarına göre CMC membran, PVDF membrana göre daha hidrofilik olduğu bulunmuştur. Ayrıca, her iki membranın saf su akı değerleri karşılaştırıldığında, CMC membranın saf su akısı PVDF membrana göre azaldığı bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Katalitik membran kontaktör, Çok oksitli metaller, FT-IR, SEM, EDS analizleri

POM Based Catalytic Membrane Contactor Preparing and Characterizing

ABSTRACT

In this study, 10-molybdo-2-vanadophosphoric (decamolybdodivanadophosphoric) acid called POM having catalytic property, was initially synthesized and Fourier transform infrared (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD) analyses were carried out. Afterwards, POM was modified to the commercial Polyvinylidene Fluoride (PVDF) membrane surface to produce a new catalytic membrane contactor (CMC). FT-IR, SEM, and EDS characterization of the CMC were performed to clarify that the POM was modified to the membrane. Then, contact angle, pure water fluxes and pore size of the CMC and unmodified PVDF membranes were analysed and compared. Consequently, according to FT-IR and EDS analyses, the CMC was produced successfully and according to contact angle results, this membrane has more hydrophilic than PVDF membrane. Moreover, when the pure water flux values were compared, the CMC fluxes were less than that of PVDF membrane.

Keywords: Catalytic membrane contactor, Polyoxometalates, FT-IR, SEM, EDS analysis

GİRİŞ

Polioksmetalatlar (POM) en yüksek oksidasyon durumundaki (M=V, Nb, Ta, Mo, W) erken geçiş metalleri ve oksijen arasındaki kombinasyonlardır. POM'lar metal oksitlerin büyüklüğünden ayırt edilebilen metal oksitlerdir [1]. POM'lar tek kümeli molekül oluşturan nanopartiküllerden yüzlerce metal atomları içeren kompleks yapılara kadar uzanabilen çeşitli türlere sahiptirler. Ayrıca POM'lar kataliz, tıp ve malzeme bilimlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [1-3]. POM'lar eşsiz karakteristikleri arasında katalizör olarak işlevi en önemli araştırma alanlarıdır [4-6]. Düşük maliyeti, yüksek verimi, yüksek kararlılığı ve çevre dostu olması sayesinde POM'lar atıksu arıtımında öneme sahiptirler [4, 7, 8]. POM'lar genellikle

mezoporoz, aktif karbon veya SiO₂, Al₂O₃ ve ZrO₂ gibi metal oksit yapılara immobilize edilirler [4, 9]. Fakat membranlar ile kullanımı sınırlıdır. Mevcut çalışmalar arasında, Fontananova ve ark. PVDF membran yüzeyine fosfotungustik asit bağlamışlardır ve bu polimerik membranın iyi fotokatalitik verim gösterdiğini ispatlamışlardır [10]. Diğer bir çalışmada Yao ve ark. POM içerikli hollow fiber PVDF membran kontaktör hazırlamışlardır ve POM'un atıksudaki fenolü parçaladığını yapmış oldukları çalışmada ispatlamışlardır [4]. Yao ve ark. diğer bir çalışmada boya giderim aktivitesi sağlayan katalizör olarak POM içerikli katalitik PVDF membran kontaktör hazırlamışlardır ve bu membran ile boya gideriminde yaklaşık %80 verim sağlamışlardır [11].

CMC membran ile çoğu çalışmalarda pahalı olmayan tübüler seramik membranlar kullanılmıştır. Polimerik membranlar daha düşük maliyetlerine rağmen zayıf kimyasal drençlerinden dolayı daha az kullanılmaktadırlar. Fakat PVDF gibi polimerik membranlar kimyasal drence ve yüksek kimyasal inertliğe sahiptirler [12, 13]. Aynı zamanda PVDF membranlar büyük ölçekli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır [14- 16].

Bu çalışmada; katalitik bir polimerik membran üretmek için, doğal katalizör özellikli keggin türü bir polioksometalat olan 10-molibdo-2-vanadofosforik asit ($H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$, POM) katalizörü laboratuvarında sentezlenmiştir ve üretilen malzemenin POM olduğunu doğrulamak için FT-IR, SEM, EDS ve XRD ile karakterize edilmiştir. Daha sonra destek malzemesi olan ticari PVDF düz tabaka membran yüzeyine POM modifiye edilerek CMC membran üretilmiştir. Devamında üretilen CMC membran yüzeyine POM'un modifiye edildiğini göstermek için FT-IR, SEM ve EDS analizleri ile karakterize edilmiştir. Membranların por boyutlarının karşılaştırılması için CMC membranın SEM analizleri Image j programı kullanılarak membranın ortalama gözenek boyutu hesaplanmıştır. Ayrıca her iki membranın hidrofilik özelliği ve saf su akı değerleri de ölçülerek membranın filtrasyon özelliği araştırılmıştır.

MATERYAL ve YÖNTEM

Malzemeler

Ticari mikro gözenekli (mikroporoz) düz tabaka PVDF membran (ortalama gözenek boyutu 0,2 μm) MICRODYN-NADIR, Almanya, firmasından satın alınmıştır. $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ POM'unu sentezlemek için, sodyum molibdat dihidrat, disodyum hidrojen fosfat, sodyum metavanadat, konsantre sülfürik asit (%95-98) ve dietil eter Merck firmasından ve %20 m/m polly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) ise Sigma-Aldrich firmasından satın alınmıştır

$H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ Sentezlenmesi

$H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ POM'u üretmek için; 12,2 g sodyum metavanadat 50 ml kaynayan saf su içerisinde çözülmüştür. Daha sonra 50 ml saf su içerisinde disodyum hidrojen fosfat çözülmüştür ve sodyum metavanadat çözeltisine karıştırılmıştır. Bu çözelti oda sıcaklığında soğuduktan sonra konsantre sülfürik asitten (5 ml, 17 M, 85 mmol) ilave edilmiştir ve çözeltinin renginin kırmızıya döndüğü gözlenmiştir. Daha sonra 100 ml saf su içerisinde çözülen sodyum molibdat (60,5 g, 250 mmol) bu çözeltiye ilave edilmiş ve hızlı karıştırma altında çözeltiye konsantre sülfürik asit (42 ml, 17 M, 714 mmol) yavaş bir şekilde eklenerek oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Devamında 10-molibdo-2-vanadofosforik asit 500 ml etil eter ile ekstraksiyon yapılmıştır. Etil eter uzaklaştırıldıktan sonra geriye kalan katıyı saflaştırmak için saf su içerisinde çözülmüştür ve konsantre sülfürik asit ilave edilip etil eter ile ekstraksiyon yapılmıştır. Ekstraksiyon

sonunda oluşan kristaller saf su ile yıkayıp oda sıcaklığında kurutulmuştur [17]. Elde edilen POM malzemesinin fiziksel görüntüsü Şekil 1'de verilmektedir.



Şekil 1. Sentezlenmiş POM

Membran Yüzeyinin POM ile Modifiye Edilmesi

PVDF düz tabaka (flat sheet) gözenekli membran yüzeyine POM bağlanmaya çalışılmıştır. Kullanılan destek membran 6x8 cm ebatlarında ticari PVDF membran olup mikroporoz bir yapıya sahiptir. İlk önce destek membran ağırlıkça %1'lik hazırlanan PDDA katyonik polimeri çözeltisine batırılarak bu çözeltide içerisinde 10 dakika bekletilmiş ve sonrasında 40 °C'de 1 saat vakumlu etüvde tutulmuştur. Ticari PVDF membrana PDDA yüklemesini takiben hazırlanan bu modifiye membran 10 dakika ağırlıkça %1'lik POM çözeltisine batırılarak 40 °C'de 1 saat vakumlu etüvde kurutulmuştur. Bu aşamaların sonunda PVDF destekli POM katkılı katalitik membran kontaktör (CMC) üretilmiştir.

POM, Modifiye Edilmemiş PVDF ve CMC Membranların Analizleri

Sentezlenen POM kristalleri, modifiye edilmemiş PVDF membran ve modifiye edilerek üretilen CMC membranlar için Perkin Elmer Pyris markalı FT-IR spektroskopisi ile oda sıcaklığında 4000-500 cm^{-1} dalga sayıları aralığında tarama yapılmıştır. Sentezlenen POM kristalleri, modifiye edilmemiş PVDF membran ve modifiye edilerek üretilen CMC membranların Zeiss EVO LS10 marka SEM ile morfolojik karakterizasyonları yapılmıştır. POM kristallerinin analizi 10 KV'da ve membranların analizleri ise 5 KV'da yapılmıştır. Modifiye edilmemiş PVDF ve CMC membranlar SEM ile karakterizasyonu yapılmadan önce Quorum Q150T cihazını kullanarak altın-paladyum (Au-Pd) ile kaplanmıştır. EDS spektrometresi ile POM, modifiye edilmemiş PVDF ve CMC membranların yapılarındaki elementlerin neler olduğunu belirlemek için Zeiss EVO LS10 markalı SEM cihazına bağlı olan EDAX element dedektörü ile 10 KV'da analizleri yapılmıştır. POM kristallerinin XRD analizi Panalytical markalı Empyrean model (Ni filtreli $CuK\alpha$ ışın kaynaklı) kullanılarak 10^0-90^0 tarama açısında yapılmıştır. Membranların su ile temas açılarının ölçülmesinde Attension marka Theta Lite optik tansiyometre cihazı kullanılarak hazırlanan membranların ıslanabilirliğinin bir göstergesi olan hidrofilik veya hidrofobik özelliği araştırılmıştır. Ayrıca modifiye edilmemiş PVDF ve üretilmiş CMC membranların saf su akıları da ölçülerek akım

karakteristikleri belirlenmiştir. Membranların saf su akılarının ölçülmesi işlemi $3 \times 5 \text{ cm}^2$ etkin yüzey alanına sahip olan çapraz akışlı membran sistemi kullanılarak yapılmıştır. Deneysel çalışmada bu membranlar, saf su ile 1 bar trans membran basıncı (TMP) altında çalıştırılarak membran süzüntüleri elde edilmiştir. Süzüntü akıları belirli zaman aralıklarında AND marka EJ-6100 model hassas terazi ile ölçülerek hassas terazinin veri aktarımı ile bilgisayar MS-Excel dosyasına aktarılmıştır. Akı değerleri aşağıdaki Denklem (1)'e göre hesaplanmıştır.

$$J_v = V / (S \times t) \quad (1)$$

Eşitlikteki J_v , V , S ve t sırasıyla süzüntü akısı, süzüntünün hacmi (litre), etkin membran alanı (m^2) ve zaman (saat) olarak tanımlanmaktadır. Üretilen CMC membranın por ebatı belirlemede Image j programı kullanılarak membranın SEM görüntüsü işlenmiştir ve işlenen görüntüden yararlanılarak membranın por boyutu dağılım grafiği oluşturulmuştur ve ortalama por boyutu hesaplanmıştır. Bu yöntem membranların por boyut dağılımlarının belirlenmesinde ve ortalama por boyutlarının hesaplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır [18 -20].

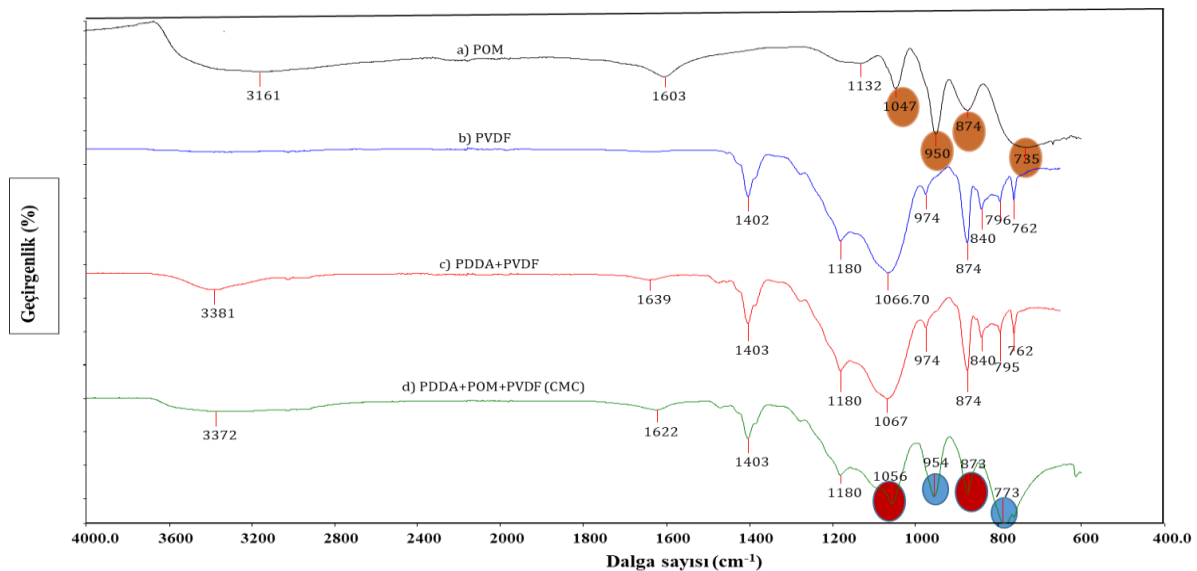
TARTIŞMA

FT-IR Analizleri

Şekil 2a'da POM olarak gösterilen $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ malzemesinin FT-IR ölçümü görülmektedir. POM'un temel yapısı $700\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ FT-IR aralığındaki dört karakteristik IR bantlarıyla tanımlanır. POM'un bu dört

karakteristik IR bantları 1047 cm^{-1} (P-O stretching), 950 cm^{-1} (M=O stretching), 874 cm^{-1} (inter-octahedral M-O-M stretching) ve 735 cm^{-1} (intra-octahedral M-O-M stretching), s=strong, m=medium, br=broad) olarak tanımlanmıştır. Sentezlenmiş POM'a ait FT-IR analizi literatürdekiler ile karşılaştırıldığında benzer sonuçlar görülmüştür [17, 21-23].

Şekil 2b'de PVDF membranın bağlarını ve Şekil 2c'de ise PDDA+PVDF olarak gösterilen PVDF membranın PDDA ile modifikasyonu sonucundaki bağlar verilmiştir. PVDF membran ile PVDF membranın PDDA ile modifikasyonu karşılaştırıldığında, modifikasyonu sonunda 1639 cm^{-1} ($\delta\text{C}=\text{C}$) de PDDA'ya ait karakteristik bir bağa sahip olduğu görülmüştür ve bu bağ çok zayıf bir absorpsiyon bağıdır [4, 24]. Zayıf absorpsiyon bağı olmasının sebebi PDDA'nın sadece membranın porlarına yerleşmesindedir [4, 24]. Şekil 2d'de PVDF membran PDDA ile modifiye işleminden sonra POM ile modifiye edilerek (CMC) membranı üretilmiştir ve bu CMC membran yapısında POM'a ait dört karakteristik pik görülmektedir. 954 cm^{-1} (M-O) ve 773 cm^{-1} (M-Oe-M) (M=Mo veya V), (Oe; edge-sharing oxygen)'de oldukça keskin ve yoğun olan pikler gözlenmiştir (ilgili bağlar Şekil 2d üzerinde mavi daireler içerisinde gösterilmiştir). Benzer sonuçlar daha önce yapılmış olan çalışmalarda da görülmüştür [4, 25]. Ayrıca Şekil 2d'de keffin türü polioksometalatın iki genel bağları PVDF membranın bağları ile çakışmaktadır. Bu bağlar 1056 cm^{-1} de (P-O) ve 873 cm^{-1} de M-Oc-M (Oc; corner sharing oxygen) dir (ilgili bağlar Şekil 2d üzerinde kırmızı daireler içerisinde gösterilmiştir).



Şekil 2. FT-IR analizleri (a) sentezlenen POM (b) ticari PVDF membran (c) PDDA ile modifiye edilmiş ticari PVDF membran (d) POM ve PDDA ile modifiye edilmiş ticari PVDF membran (CMC membran)

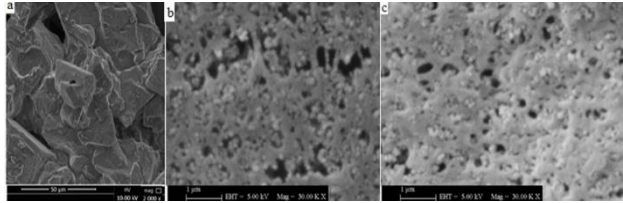
SEM Analizleri

Şekil 3'de POM katalizörünün, modifikasyondan önce (PVDF) ve sonra (CMC) membranların yüzey görüntülerinin SEM analizleri görülmektedir. Şekil

3a'da POM'un SEM görüntüsünden POM'un kübik kristaller tarafından oluştuğu görülmektedir. Benzer kübik kristalli yapılar literatürde yapılan çalışmalarda da görülmüştür. Arichi ve ark. yapmış oldukları

çalışmalarında; yaklaşık 100 nm den daha küçük kristallerin birleşmesi ile kübik kristallerin oluştuğunu ifade etmişlerdir [26].

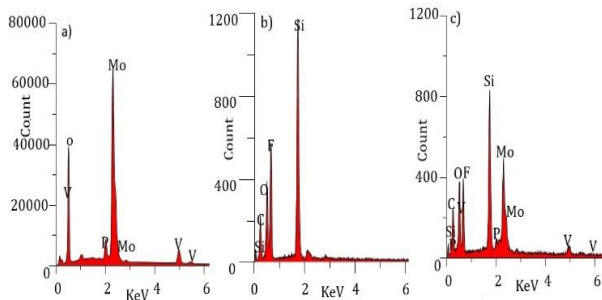
Şekil 3b ve 3c'de de görüldüğü gibi PVDF ve CMC membranlar mikroporoz yapıya sahiptirler. PDPA ve POM ile membranın modifikasyonundan sonra membranın por boyutları daralmıştır. Fakat POM ile modifikasyonundan sonra bile mikroporoz yapısına sahip olduğu tespit edilmiştir (bkz. Şekil 3c).



Şekil 3. (a) H₅PV₂Mo₁₀O₄₀ kristalleri (b) ticari PVDF membran yüzeyi (c) PDPA ve POM ile modifiye edilmiş ticari PVDF membran yüzeyi.

EDS Analizleri

Üretilen POM kristallerinin EDS analizi Şekil 4a'da verilmiş olup, yapısal bileşenleri analitik olarak hesaplanmıştır. Üretilen POM'un yapısal bileşenlerinin analitik hesabı sonucu P, 1.7 (1.63); V, 5.8 (9.64); Mo, 55 (53.07); O, 37 (36) olarak belirlenmiştir. POM için analitik hesaplama ve bulunan değerler literatür ile yaklaşık olarak benzer sonuçlar vermiştir [17]. Şekil 4b'de PVDF membran yapısında bulunan C ve F elementlerinin varlığı görülmektedir. Burada görünen "Si" ve "O" elementlerinin varlığı üretici firmanın membranın üretiminde SiO₂ nanoparçacıklarının membrana eklenmesinden kaynaklı olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 4c'de PVDF membranın POM ile modifikasyonu sonrası üretilen CMC membranında POM'a ait olan P, Mo, V elementleri görülmüştür. Bu sonuçlara göre POM'un PVDF membrana başarılı bir şekilde modifiye edildiği ve PVDF destekli CMC membranın üretildiği tespit edilmiştir.

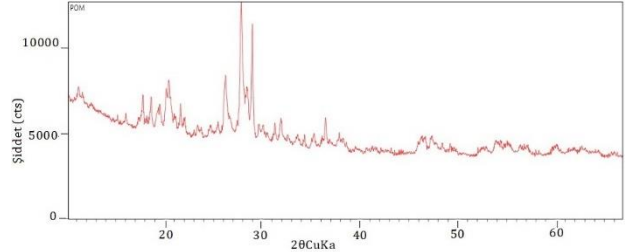


Şekil 4. EDS analizleri: (a) Sentezlenen H₅PV₂Mo₁₀O₄₀ kristali (b) modifiye edilmemiş ticari PVDF membran (c) POM ile modifiye edilmiş ticari PVDF membran (CMC membran)

XRD Analizi

Üretilen POM'un XRD analizi Şekil 5'de görülmektedir. POM'un XRD analizinde 20.4° ve 27.8° açılarında iki yoğun pik olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca şekilde POM'un doğal yapısındaki kristal-çizgi

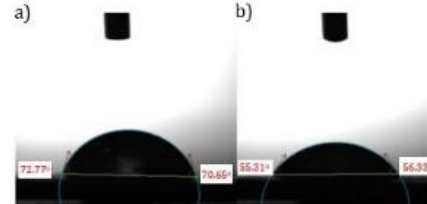
olduğunu gösteren POM'un kırınım görüntüsü de elde edilmiştir. Mevcut çalışmada sentezlenen POM ile literatürde yer alan çalışmalarda, sentezlenen POM malzemesinin XRD analiz sonucu karşılaştırıldığında benzer yapıya sahip oldukları görülmüştür [21, 22].



Şekil 5. POM'un XRD analizi

Ticari PVDF ve üretilen CMC membranların Temas Açılarının ve Saf Su Akılarının Analizleri

Modifikasyondan önce (ticari PVDF) ve sonra (PVDF destekli CMC) membranların temas açıları ölçülmüştür. Modifikasyondan önce ticari membranın temas açısı 71.71° iken POM ile modifikasyondan sonra 55.82° değerine düştüğü belirlenmiştir. Bu ölçüm sonuçlarına göre PVDF destekli CMC membranın hidrofilik özelliğinin arttığı tespit edilmiştir. Bunun sebebinin PVDF membran yüzeyine modifiye edilen POM'un hidrofilik bir malzeme olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [4]. Şekil 6'da ve Tablo 1'de PVDF ve CMC membranlara ait temas açılarının sayısal değerleri görülmektedir.



Şekil 6. Temas Açıları (a) Modifikasyondan önce ticari PVDF membran (b) Üretilen PVDF destekli CMC membran

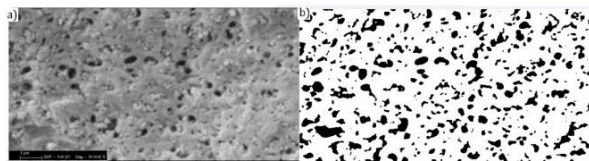
Tablo 1'de görüldüğü gibi modifikasyondan önce membranın saf su akısı yaklaşık 1350 L/m²*saat modifikasyondan sonra ise saf su akı değeri yaklaşık olarak 140 L/m²*saat değerine düşmektedir. Ticari MF membranı modifikasyondan sonra bile bu saf su akı değeriyle yine MF membran olarak kullanılmaktadır. Modifikasyondan sonra membranın akı değerinin azalmasının nedeni olarak POM'un gözenek boyutlarını daraltmasından kaynaklandığı belirlenmiştir. POM'un membran yüzeyine modifikasyonu sonucu gözenek boyutunu azalttığı daha önce yapılan çalışmalarda da görülmüştür [4, 11].

Tablo 1. Membranların temas açıları ve akı değerleri.

Kullanılan membranlar	Temas Açısı (°)	Akı (L/m ² *saat)
Ticari PVDF membran	71,71	1350±19
PVDF destekli CMC membran	55,82	140±6

Membran Gözenek Ebadının Analizi

Modifiye edilen membranın por ebadının dağılımını belirlemek için SEM görüntüleri kullanılarak Image j yazılımı yardımıyla gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Çalışma ile ilgili SEM orijinal görüntüsü Şekil 7a'da ve Image j programı kullanılarak işlenmiş SEM görüntüsü ise Şekil 7b'de verilmektedir. Bu program çıktısında membran porları siyah ve membran yüzeyi ise beyaz olarak görülmektedir. Her bir por yapısının dairesel olduğu varsayılarak por çapı dağılımı ve ortalama por çapı hesaplanmıştır. Sonuçlara ait por çapı dağılım grafiği Şekil 8'de görülmektedir. Por boyut dağılımının en fazla 40-50 nm arasında olduğu görülmektedir. Ortalama por boyutu membranın tüm por boyutlarının ortalaması alınarak hesaplanmıştır ve 100 nm (0,1 µm) olarak belirlenmiştir.

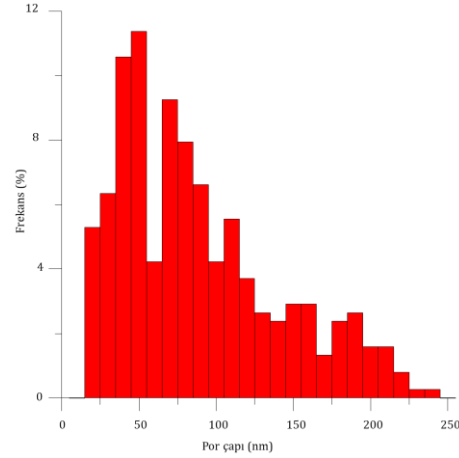


Şekil 7. (a) CMC membranın işlenmemiş SEM görüntüsü (b) CMC membranın Image-j programı ile işlenmiş SEM görüntüsü

SONUÇ

FT-IR, SEM, EDS, XRD analiz sonuçlarına göre katalizör özelliğe sahip olan kebbing türü POM malzemesi laboratuvarında başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Daha sonra sentezlenen katalitik POM ticari düz tabaka PVDF membran yüzeyine modifiye edilerek CMC membran üretilmiştir ve bu CMC membranın FT-IR, SEM, EDS analizleri yapılarak karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. FT-IR sonuçlarına göre POM malzemesinin dört karakteristik bağı görülmüştür. EDS analiz sonuçlarına göre de POM'un elementleri olan P, Mo ve V elementleri, üretilen CMC membranın yapısında tespit edilmiştir. Ayrıca modifiye edilmeden önceki ticari PVDF membran ile modifikasyondan sonra üretilen CMC membranlara ait saf su akıları ölçülerek karşılaştırılmıştır. CMC membranın saf su akısının, ticari PVDF membranın akısından on kat daha düşük olduğu tespit edilmiştir. CMC membranın akısının azalmasının nedeni ticari PVDF membranın PDDA ve POM ile modifikasyonu sonrasında membranın por boyutunun daralması olarak belirlenmiştir. Benzer bir sonuç SEM analizleri karşılaştırıldığında, üretilen CMC membranın gözenek boyutunun PVDF membrana göre azaldığı görülmektedir. Ticari PVDF membranın por boyutu 0,2 µm iken modifikasyondan sonra CMC membranın por boyutu 0,1µm değerine düştüğü tespit edilmiştir. Fakat üretilen CMC membranı saf su akısı ve Image j programıyla hesaplanan por boyutu dağılımı dikkate alındığında mikrofiltrasyon membran aralığında olduğu görülmektedir. Ticari PVDF ile CMC membranların hidrofilik özelliğini incelediğimizde ise POM'un doğal hidrofilik özelliği dolayısıyla CMC membranın ticari

PVDF membrana göre daha hidrofilik olduğu sonucu bulunmuştur.




Şekil 8. CMC membranın por boyutu dağılımı.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (BAP) birimi tarafından desteklenmektedir. BAP proje No: 2015-77047330-01.

ORCID

Ali Kemal TOPALOĞLU  <http://orcid.org/0000-0002-6221-8836>

Yılmaz YILDIRIM  <http://orcid.org/0000-0002-8908-1518>

KAYNAKÇA

- [1]. Ammam M. Polyoxometalates: formation, structures, principal properties. main deposition methods and application in sensing, Journal of Materials Chemistry. 1,6291-6312, 2013.
- [2]. Muller A., Krickemeyer E., Meyer J., Ogge H. B., Peters F., Plass W., Diemann E., Dillinger S., Nonnenbruch F., Randerath M., Menke C. [Mo₁₅₄(No)₁₄O₄₂O(OH)₂₈(H₂O)₇₀]₍₂₅₅₎ a water-soluble big wheel with more than 700 atoms and a relative molecular mass of about 24 000, Angew. Chem., Int. Ed, 34. 2122-2124, 1995.
- [3]. Müller A., Beckmann E., Bogge H., Schmidtman M., Dress A. Inorganic Chemistry Goes Protein Size: A Mo₃₆₈Nano-Hedgehog Initiating Nanochemistry by Symmetry Breaking, Angew. Chem. Int. Ed. 41, 1162-1167, 2002.
- [4]. Yao L., Zhang L. Z., Wang R., Loh C. H., Dong Z. L. Fabrication of catalytic membrane contactors based on polyoxometalates and polyvinylidene fluoride intended for degrading phenol in wastewater under mild conditions, Separation and Purification Technology. 118, 162-169, 2013.
- [5]. Gkika E., Troupis A., Hiskia A., Papaconstantinou E. Photocatalytic reduction of chromium and oxidation of organics by polyoxometalates, Appl. Catal. 62, 28-34, 2006.
- [6]. Yang C., Tian L., Ye L., Peng T., Deng K., Zan L. Enhancement of photocatalytic degradation activity of poly(vinyl chloride)-TiO₂ nanocomposite film with polyoxometalate, J. Appl. Polym. Sci. 120, 2048-2053, 2011.

- [7]. Zhao S., Wang X., Huo M. Catalytic wet air oxidation of phenol with air and micellar molybdovanadophosphoric polyoxometalates under room condition, *Appl. Catal.* 97, 127–134, 2010.
- [8]. Sun C., Zhang C., Li A., Jiang C., Wang X., Huo M. A micellar polyoxoperoxometalate $[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]_7[PW_{10}Ti_2O_{38}(O_2)_2]$: a highly efficient and stable catalyst for air oxidation of thiocyanate under room conditions, *Catal. Commun.* 12, 384–387, 2011.
- [9]. Inumaru K., Ishihara T., Kamiya Y., Okuhara T., Yamanaka S. Water-tolerant, highly active solid acid catalysts composed of the keggin-type polyoxometalate $H_3PW_{12}O_{40}$ immobilized in hydrophobic nanopores of organomodified mesoporous silica, *Angew. Chem.* 119, 7769–7772, 2007.
- [10]. Fontananova E., Donato L., Drioli E., Lopez J. L., Favia P., d'Agostino R. Heterogenization of polyoxometalates on the surface of plasma-modified polymeric membranes, *Chem. Mater.* 18, 1561–1568, 2006.
- [11]. Yao L., Lua S. K., Zhang L., Wang R., Dong Z., Dye removal by surfactant encapsulated polyoxometalates, *Journal of Hazardous Materials.* 280, 428–435, 2014.
- [12]. Zhang S. F., Wu L.L., Deng F.R., Zhao D.P., Zhang C., Zhang C.Z. Hydrophilic modification of PVDF porous membrane via a simple dip-coating method in plant tannin solution, *RSC Adv.* 6, 71287–72194, 2016.
- [13]. Liu C., Wu L., Zhang C., Chen W., Luo S. Surface hydrophilic modification of PVDF membranes by trace amounts of tannin and polyethyleneimine, *Applied Surface Science.* 457, 695–704, 2018.
- [14]. Zhu Y., Wang F., Liu L., Xiao S., Chang Z., Wu Y., Composite of a nonwoven fabric with poly(vinylidene fluoride) as a gel membrane of high safety for lithium ion battery, *Energy Environ. Sci.* 6, 618–624, 2013.
- [15]. Cao Z., Hao T., Wang P., Zhang Y., Cheng B., Yuan T., Meng J. Surface modified glass fiber membranes with superior chemical and thermal resistance for O/W separation, *Chem. Eng. J.* 309 30–40, 2017.
- [16]. Zeng G., Ye Z., He Y., Yang X., Ma J., Shi H., Feng Z. Application of dopamine-modified halloysite nanotubes/PVDF blend membranes for direct dyes removal from wastewater, *Chemical Engineering Journal* 323 572–583 2017.
- [17]. George B., Tsigrinos A., Hallada C. J., Molybdovanadophosphoric Acids and Their Salts. I. Investigation of Methods of Preparation and Characterization, *Inorganic Chemistry*, 7, 437–441, 1968.
- [18]. Sun W., Chen T., Chen C., Li J., A study on membrane morphology by digital image processing, *Journal of Membrane Science.* 305, 93–102, 2007.
- [19]. Wang L., Wang X., Study of membrane morphology by microscopic image analysis and membrane structure parameter model, *Journal of Membrane Science* 283, 109–115, 2006.
- [20]. Zhao Y-H., Qian Y-L., Zhu B-K., Xu Y-Y., Modification of porous poly(vinylidene fluoride) membrane using amphiphilic polymers with different structures in phase inversion process, *Journal of Membrane Science* 310, 567–576, 2008.
- [21]. Rezvani M. A., Asli M. A. N., Abdollahi L., Oveisi M. Nano composite mixed-addenda vanadium substituted polyoxometalate-TiO₂ as a green, reusable and efficient catalyst for rapid and efficient synthesis of symmetric disulfides under ultrasound irradiation, *Chemistry of Solid Materials.* 2, 41-51, 2014.
- [22]. Chavan L. D., Shankarwar S. G., KSF supported 10-molybdo-2-vanadophosphoric acid as an efficient and reusable catalyst for one-pot synthesis of 2,4,5-trisubstituted imidazole derivatives under solvent-free condition, *Chinese Journal of Catalysis.* 36, 1054–1059, 2015.
- [23]. Kumar D., Landry C. C., Immobilization of a Mo, V-polyoxometalate on cationically modified mesoporous silica: synthesis and characterization studies, *Microporous Mesoporous Mater.* 98, 309–316, 2007.
- [24]. Yang D-Q., Rochette J. F., Sacher E. Spectroscopic evidence for p-p interaction between poly(diallyl dimethylammonium) chloride and multiwalled carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. B* 109, 4481–4484, 2005.
- [25]. Tangestaninejad S., Moghadam M., Mirkhani V., Mohammadpoor-Baltork I., Salavati H. Vanadium-containing polyphosphomolybdate immobilized on TiO₂ nanoparticles: a recoverable and efficient catalyst for photochemical, sonochemical and photosonochemical degradation of dyes under irradiation of UV light, *J. Iran. Chem. Soc.* 7, 14, 2010.
- [26]. Arichi J., Pereira M. M., Esteves P. M., Louis B. Synthesis of Keggin-type polyoxometalate crystals, *Solid State Sciences.* 12, 1866–1869, 2010.