

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ KOORDİNATÖRLÜĞÜNE

Proje Türü : Hızlandırılmış Destek Projesi (HDP)
Proje No : 17H0443002
Proje Yürütücüsü : Yrd.Doç.Dr. Berna TOPUZ
Proje Başlığı : 2-D Nanotabaka bazlı MFI İnce Filmlerinin Hazırlanması

Yukarıda bilgileri yazılı olan projemin sonuç raporunun e-kütüphanede yayınlanmasını;

İSTİYORUM

İSTEMİYORUM

GEREKÇESİ:

.../.../20..

Proje Yürütücüsü
İmza

1946

ANKARA ÜNİVERSİTESİ

**BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ
SONUÇ RAPORU**

2-D Nanotabaka bazlı MFI İnce Filmlerinin Hazırlanması

Yrd. Doç. Dr. Berna TOPUZ

17H0443002

23.03.2017 – 23.11.2017

23.02.2018

1946

Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Ankara - " 2018 "

1. Projenin Türkçe ve İngilizce Adı ve Özetleri

ÖZET

2-D Nanotabaka bazlı MFI İnce Filmlerinin Hazırlanması

2D gözenekli malzemeler (zeolit ya da MOF) son yıllarda ince membran üretimi için oldukça dikkat çekmektedir. Bu çalışma 3 nm kalınlığında ve ortalama 400 nm uzunluğunda esnek yapıya sahip MFI nanotabakalarının gözenekli destekler üzerinde kolay ve yönelimli olarak 50 nm kalınlığında sürekli olarak paketlenildiğini göstermiştir.

Bu proje kapsamında gözenekli destekler üzerinde hazırlanması hedeflenen çok ince (<50 nm) az hatalı/hatasız MFI film üretimi için, uygun katmanlı MFI sentez koşulları araştırılmıştır. Katmanlı yapıda sentezlenecek MFI nanotabakalarının boy-kalınlık oranının artırılması hedeflenmiştir. MFI nanotabakaları C22 alkil polimer zincirine sahip organik şablon molekülü kullanılarak sentezlenmiştir. Organik şablon molekülünün yapısında bulunan amin grupları geleneksel MFI kristal yapısının oluşumuna neden olan Tetrapropil amonyum görevinde MFI kristalinin yanal düzlemde kristalizasyonuna (kristalografik ac-düzlemi) neden olurken uzun polimer zincirleri kristalin dik düzlemde (kristalografik-b yönü) büyümesine engel olmaktadır. Bu nedenle, MFI nanotabakalarının tek aşamalı hidrotermal yöntemle üretimi kullanılan organik şablon molekülüne bağlı olmakla birlikte sentez kompozisyonu ve sentez koşulları (sentez sıcaklığı/süresi, durgun ya da dönerek) nanotabakaların boyutu ve kristallik oranını etkilemektedir. Çalışma kapsamında 1 mikron üzerinde uzunluğa sahip nanotabaka üretimi için, uygun şablon molekülü hazırlanması ve kristalizasyon koşulları araştırılmıştır. Hazırlanan katmanlı MFI katmanlarına ayrılarak uygun çözücü içerisinde dağıtılacak ve gözenekli alümina destekler üzerine vakum filtrasyonu ile kaplanmıştır. Katmanlı MFI, XRD ve SEM ile karakterize edilmiş, nanotabakaların karakterizasyonunda TEM kullanılmıştır. Ayrıca kaplama sonrasında destek üzerinde kaplama kalınlığı FIB-SEM ile belirlenmiştir.

Abstract

Preparation of 2-D Nanosheet Based MFI Thin Films

In recent years, 2D porous materials (zeolite or MOF) have attracted considerable attention for the production of thin membranes. This study has shown that MFI nanosheets with a 3 nm thick and length of 400 nm can be packed easily and continuously on porous supports with 50 nm thickness.

In this project, suitable layer MFI synthesis conditions have been investigated for the production of very thin (<50 nm) slightly defective / faultless MFI films intended to be prepared on the porous alumina supports. It is aimed to increase the aspect ratio of the MFI nanosheets to be synthesized in the layered structure. MFI nanosheets were synthesized using an organic template molecule with C22 alkyl polymer chain. The amine groups present in the structure of the organic template molecule cause crystallization in the lateral plane (crystallographic ac-plane) of the MFI crystals in the task of Tetrapropylammonium which causes the formation of the conventional MFI crystal structure, while the long polymer chains prevent the crystal from growing in the perpendicular plane (crystallographic-b direction). Therefore, the synthesis composition and synthesis conditions (synthesis temperature / time, stagnation or rotation) affect the size and crystallinity ratio of nanosheets, as well as to the organic template molecule used for MFI nanotubes production by a single step hydrothermal process. For the production of nanosheets with a length of over 1 micron, preparation of suitable template molecules and crystallization conditions were investigated. The prepared MFI layers were dispersed in the appropriate solvent and coated with vacuum filtration over porous alumina supports. Layered MFI was characterized by XRD and SEM, on the other hand TEM was used for the characterization of MFI nanosheets . In addition, thickness of the coated layer on the support was determined by FIB-SEM.

2. Amaç ve Kapsam

Yüksek sıcaklıkta ve su buharı ortamında kararlı, yüksek seçicilik ve geçirgenlik değerlerine sahip, yeni membran malzemeleri tasarlamak ve membran süreçlerinin enerji uygulamalarına yönelik verimini arttırmak uluslararası bir çok çalışmada hedeflenen konulardan biridir [1]. Kararlı, yüksek performansa sahip ve ince membranların geliştirilmesi kimyasal süreçlerde ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan enerji tüketiminde büyük oranda azalma sağlayacaktır. Önerilen projede kusursuz ve yönelimli çok ince membran üretimi (50-100 nm kalınlığında zeolit ince membran üretimi) için MFI nanotabaka çekirdek katmanının hazırlanması amaçlanmıştır. Zeolit membranların endüstriyel boyutta kullanımının yaygınlaştırılması membran kalınlığının en aza indirilerek (50-100 nm), basit ve tekrarlanabilir yöntemlerle üretilebilmesine bağlıdır [2]. 2D Nanotabakalar ince membranların üretimine izin veren uygun malzemelerdir [3]. Daha önceki çalışmalarımızda geliştirilen nanotabaka bazlı zeolit membranların hazırlanma aşamaları Şekil 1'de verilmiştir [4, 5]. Önerilen çalışma ile inorganik membranların ayırma uygulamalarına ait bazı dezavantajların giderilmesine yönelik bilgilere ulaşılması hedeflenmiştir .

Bu bağlamda önerilen projenin amacı yüksek boy/en oranına ve 1.5 birim hücre kalınlığına sahip (3 nm) MFI-nanotabakalarının gözenekli seramik destekler üzerinde paketlenmesi ile ince ve yönelimli MFI ince filmler hazırlamasıdır. Bu amaca yönelik kolloidal kararlığa sahip MFI nanotabaka süspansiyonları su içerisinde hazırlanmıştır. Projede MFI-nanotabaka filmlerin kalınlığının 100 nm'den az olması amaçlanmıştır.



Şekil 1. Zeolit membranların hazırlanma aşamaları.

3. Materyal ve Yöntem

Çalışma kapsamında uygulanan deneysel çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

1. MFI ince filmler alfa-alümina destekler üzerine kaplanarak hazırlanmıştır.
2. Çok tabakalı yapıların sentezi için yapı yönlendirici ajan (SDA) sentezlenmiştir. Yapı yönlendirici ajan uzun karbon zincirleri içeren ve Si moleküllerini sentez sırasında etrafında organize edebilecek bir organik yapıdır [6].
3. Nanotabaka MFI sentezi için öncelikle çok tabakalı MFI yapıları hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenmiştir.
4. Sentezlenen çok tabakalı MFI yapılarına tabakalarına ayırmak için sülfürik asit ve hidrojen peroksit karışımı olan pirana çözeltisi ile muamele edilmiştir [7].
5. Elde edilen nanotabaka MFI yapıları suda bir süspansiyon haline getirilip gözenekli destekler üzerine kaplanıp oluşturulan ince film karakterize edilmiştir.

3.1. Gözenekli Destek Hazırlama

2 mm kalınlığında 21 mm çapa sahip disk şeklinde makro gözenekli destekler hazırlamak için iki ayrı Al_2O_3 toz kullanılmıştır. Kullanılan CR-6 (Baikowski – S400) ve AKP-50 (Sumitomo Chemical Company – S200) tozlarının ortalama parçacık boyutu ve yüzey alanları sırasıyla 400, 200 nm ve 6, 10,3 m^2/g dır.

Vakum filtrasyon tekniği ile üretilen makro gözenekli seramik desteklerin hazırlanma şeması Şekil 2’de verilmiştir. Hazırlanan destekler $80^{\circ}C$ sıcaklıkta kurutulmuş ardından $5^{\circ}C/dk$ ısıtma – soğutma hızı ile $1000^{\circ}C$ sıcaklıkta 3 saat süre ile ısıtma işlemi görmüştür. Gözenekli destek hazırlama işleminin şematik gösterimi Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2. Destek hazırlama yöntemi

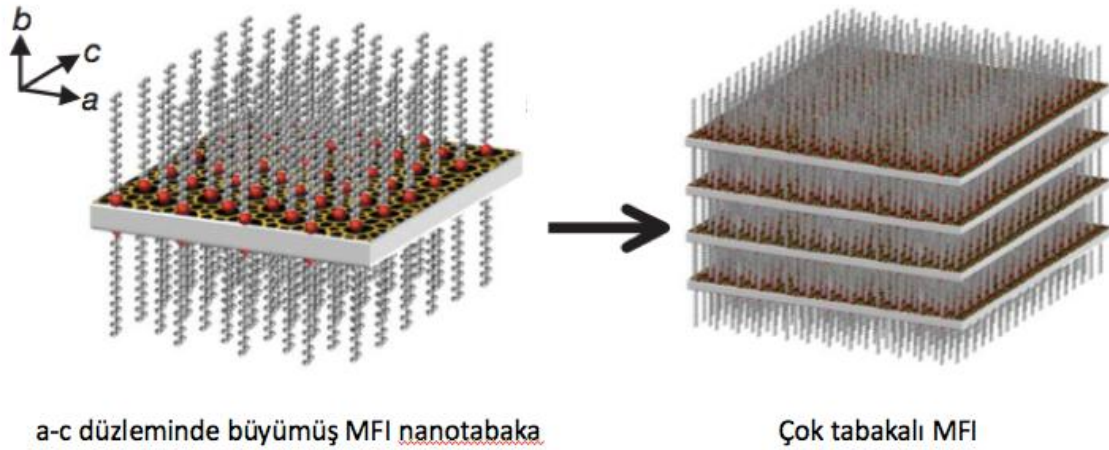
3.2 Böhmit Solun Hazırlanması ve Daldırma-Çıkarma Yöntemi ile γ - Alümina Ara Tabakanın Hazırlanması

Böhmit solun hazırlanması için alüminyum izopropoksit, DI su ve nitrik asit kullanılmıştır. Böhmit solu 90 °C'de 3 saat boyunca karıştırılarak hazırlanmıştır. Sol mol oranları $\text{HNO}_3 / \text{Al}^{3+} / \text{H}_2\text{O} = 0,25 / 1 / 100$ olarak uygulanmıştır. 0,08 M böhmit solu 10 saniye süre ile daldırma çıkarma metodu ile kaplanmıştır.

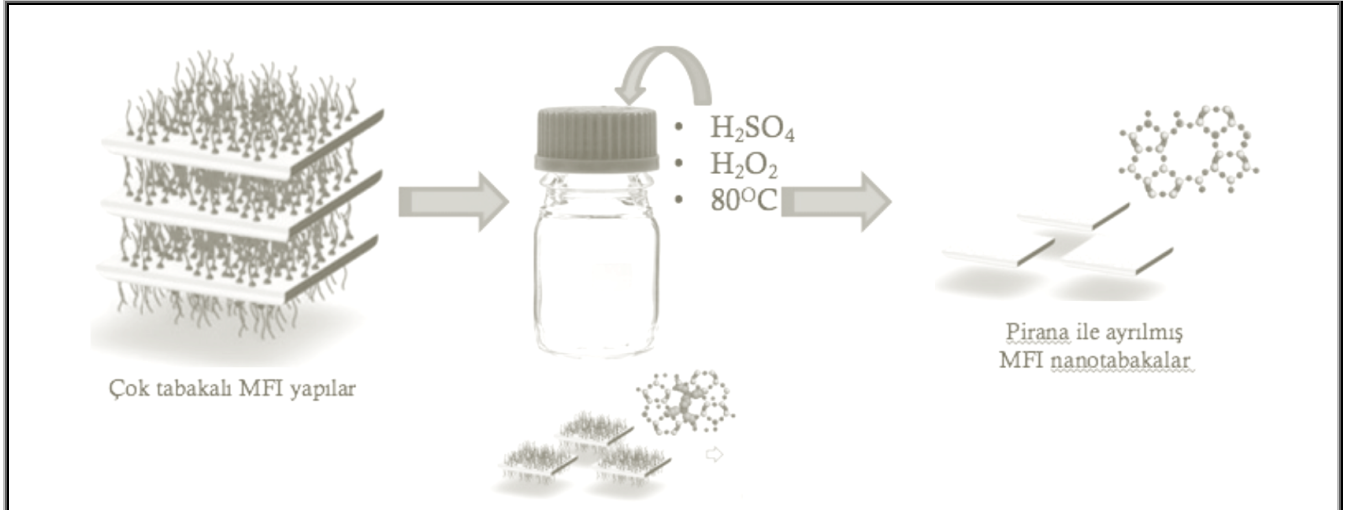
Oda sıcaklığında kuruyan destekler 500 °C sıcaklıkta 3 saat süresince 1,5 °C ısıtma/soğutma hızı ile ısıtma işlemine tabi tutulmuştur.

3.3. Nanotabaka Hazırlanması

Çok katmanlı MFI kristalizasyonu Şekil 3'te şematik olarak verilmiştir [6, 8]. Organik yapı yönlendirici molekül ile sentezlenen çok tabakalı MFI kristalleri daha sonra tabakalar arasındaki uzun alkil zincirlerin kırılması ile nanotabaka haline çevrilmiştir [7]. Çok tabakalı MFI yapısından, nanotabaka yapıya geçiş için Pirana işlemi kullanılmıştır. Pirana çözeltisi, uzun alkil zincirlerin kırılması ile nanotabakalar elde edilmesini sağlamıştır (Şekil 4).



Şekil 3. Çok tabakalı MFI kristalizasyonunun şematik gösterimi [6]



Şekil 4. Çok tabakalı MFI yapılarının pirana solüsyonu ile nanotabakalara dönüştürülmesi [6].

3.3.1 OSDA (Organik Yapı Yönlendirici Molekül) Sentezi

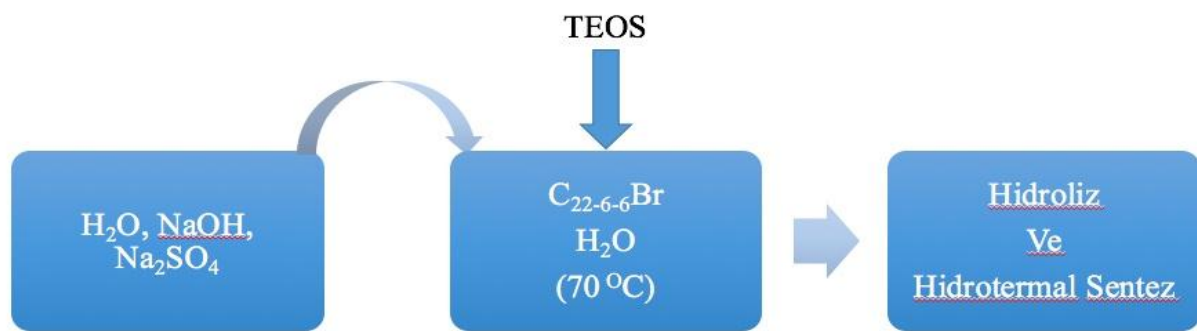
Katmanlı MFI sentezinde kullanılacak olan kimyasal formülü (C₂₂₋₆₋₆)Br₂ olan organik şablon molekülünün sentezinde uygulanan adımlar aşağıda olduğu gibidir (gerekli laboratuvar güvenlik önlemlerinin alınmasına sentez sürecinde dikkat edilmiştir);

- 1) 150 ml asetonitril ve 150 ml tolüen 500 ml lik 3 boyunlu yuvarlak dipli balona konur.
- 2) Balonun orta boynuna geri soğutucu takılır ve soğutucu sıvı 1°C de geri soğutucuya beslenir. Balonun bir boynuna Ar gazı bağlanır ve balon içindeki atmosferin Ar olması sağlanır. Sentez için gerekli kurulum Şekil 5’te verilmiştir.
- 3) Işık alkil halojenürleri indirgeyeceği için balon ışık almayacak şekilde alüminyum folyo ile sarılır.
- 4) Polipropilen bir beherde 52,12 gr (0,3 mol) N, N, N', N' tetrametil, 1-6 diaminohekzan tartılır ve huni kullanılarak hızlı bir şekilde balona açık boyundan aktarılır ve açık boyun kapatılır.
- 5) Balon manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilerek karıştırma başlatılır ve ısıtıcı ceket yardımı ile balon sıcaklığı 70°C ye ayarlanır ardından Ar gazı dakikada 50 ml akacak şekilde rotametre yardımı ile balona verilmeye başlanır.
- 6) 12,5 g (0,03 mol) 1-bromodokosan (1-bromodocosane) eklenir.
- 7) 10 saatlik reaksiyon sonunda balon soğuması için dışarı alınır ardından 25 mikronluk selüloz filtre kağıdı ile çökelti süzülür. Elde edilen kek safsızlıklardan kurtulmak için behere alınır ve 4 °C sıcaklıktaki dietil eter içerisinde dağıtılır yıkanır ve tekrar filtre kağıdı ile süzülür, bu dietil eter ile yıkama işlemi 2 kez daha tekrarlanır.

- 8) Yıkamadan sonra elde edilen kek döner buharlaştırıcıya alınır ve 40 °C de kurutulur. Katı miktarı tartılarak madde miktarı belirlenir.
- 9) 250 ml asetonitril 500 ml lik 3 boyunlu yuvarlak dipli balona konur.
- 10) İlk aşamada elde edilen katı madde balona eklenir ve çözülür. Sentez sistemi ilk aşamadaki ile aynı şekilde kurulur.
- 11) Ceket sıcaklığı 85°C ye ayarlanır ve argon akışına başlanır. İlk aşamada elde edilen madde miktarının molce iki katı bromohekzan eklenir.
- 12) 10 saatlik reaksiyon sonunda balon soğuması için dışarı alınır ardından 25 mikronluk selüloz filtre kağıdı ile çökelti süzülür. Elde edilen kek safsızlıklardan kurtulmak için behere alınır ve 4 °C sıcaklıktaki dietil eter içerisinde dağıtılır yıkanır ve tekrar filtre kağıdı ile süzülür, bu dietil eter ile yıkama işlemi 2 kez daha tekrarlanır.
- 13) Yıkamadan sonra elde edilen kek döner buharlaştırıcıya alınır ve 40 °C de kurutulur. Katı miktarı tartılarak madde miktarı belirlenir.

3.3.2 Çok Tabakalı MFI Sentezi

Çok tabakalı MFI sentezi için yapı yönlendirici olarak sentezlenen OSDA kullanılmıştır. Şekil 5’de çok tabakalı MFI sentezinin şematik gösterimi verilmiştir. Farklı kompozisyonlarda ve sentez koşullarında sentezlenen çok tabakalı MFI yapıları Tablo 1’de verilmiştir. Çok tabakalı MFI sentezi 150°C’de 8 gün boyunca döndürmeli etüvde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5. Çok tabakalı MFI sentezinin şematik gösterimi

Tablo 1. Sentezlenen çok tabakalı MFI kristallerinin molar kompozisyonu ve kristallenme koşulları

	TEOS	OSDA	NaOH	Na ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ O	Hidroliz Koşulları	Sentez Koşulları
CT1*	100	7,5	24	-	18	4000	24 saat 25°C	7 gün 150°C
CT-4 ⁺	100	7,5	10	36	-	4000	6 saat 60°C	8 gün 150°C
CT5-6	100	7,5	10	36	-	4000	6 saat 60°C	8 gün 150°C
CT7	100	7,5	24	18	-	4000	6 saat 60°C	8 gün 150°C
CT8*	100	10	60	-	22	4000	6 saat 60°C	6 gün 150°C

* Sentez boyu döndürme işlemi uygulanmamış, durgun koşulda sentez gerçekleşmiştir.

+ Sentez boyu döndürme işlemi uygulanmamış, sadece karıştırılarak sentez gerçekleşmiştir.

3.3.3 Pirana Çözeltisi İle Çok Tabakalı MFI Yapısını Nano Tabakalara Ayırma.

Çok tabakalı MFI yapısında tabakalar birbirlerine organik zincirler ile bağlı olduğundan pirana çözeltisi kullanılarak bu organik zincirleri kırarak yapıyı nano tabakalara ayrılmıştır (Pirana¹ çözeltisi 1 hacim hidrojen peroksit ile 3 hacim sülfürik asit karıştırılarak elde edilir). Pirana işlemi aşamaları aşağıda verildiği gibidir:

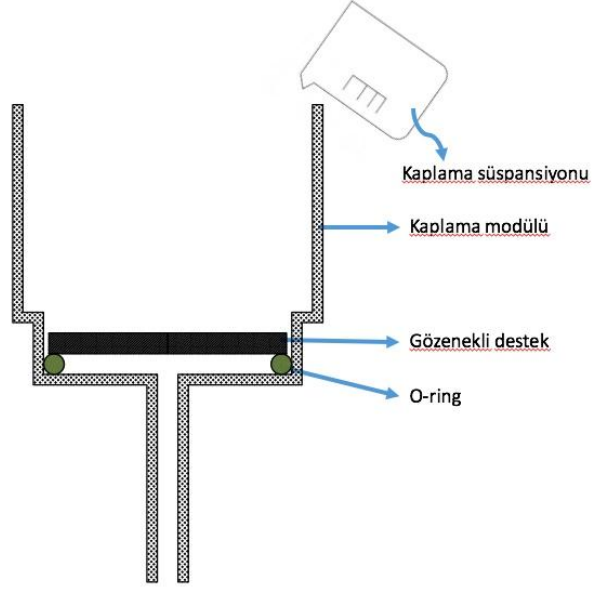
- 1) 6 ml derişik sülfürik asit (%98) borosilikat kapaklı şişeye alınmalı ve 0,05 g çok tabakalı MFI tozu ile karıştırılmalıdır. 10 dakika ultrasonik banyoda tutularak tozun dağılması sağlanmalıdır.
- 2) 2 ml hidrojen peroksit solüsyonu (%30) damla damla eklenmelidir.
- 3) Manyetik karıştırıcı üzerinde cam şişenin kapağı tam kapatılmadan 10 dakika karıştırılmalıdır.
- 4) Şişenin kapağı tam açılarak gaz çıkışı sağlanmalı ardından kapak tamamen kapatılarak cam şişe ikinci bir cam şişe içine yerleştirilmeli, 80°C ye ayarlanmış bir etüve konulmalıdır.

¹ NOT: Pirana çözeltisi ile çalışacak bütün araştırmacılar bu çözelteye dayanıklı laboratuvar ekipmanları giymeli, yüzlerini koruyacak laboratuvar ekipmanı kullanmalıdırlar ve bütün işlemler çeker ocak altında gerçekleştirilmelidir. Laboratuvarda gerekli ikaz önlemleri alınmalıdır.

- 5) 12 saat sonunda fırın sıcaklığı 25°C ye ayarlanmalı ve fırının soğuması beklenir.
- 6) Şişelerin kapağı dikkatli şekilde açılarak pirana çözeltisi polipropilen kopolimer (PPCO) santrifüj tüpüne alınır ve dikkatli bir şekilde deiyonize su ilave edilerek santrifüj tüpündeki çözelti seyreltilir.
- 7) Çözelti 40.000 g kuvveti altında 5 saat santrifüj uygulanarak MFI katmanlı tanakaların çökmesi sağlanır.
- 8) Çöken MFI nanotabakalarına 1-7 basamakları 2 defa daha uygulanır.
- 9) Elde edilen kek 40.000 g kuvveti altında 5 saat santrifüj uygulanarak yıkanır.
- 10) Yıkadıktan sonra tüpten aldığımız suyun pH değeri yaklaşık 6 olana kadar yıkama işlemine devam edilir.
- 11) Elde edilen nano tabakalar su içerisinde dağıtılır. Ultrasonik banyoda tabakaların ayrılması sağlanır.
- 12) Ultrasonik banyodan alınan süspansiyona 10 dakika süre ile ultrasonik tip ile muamele edilerek tabakaların tamamen ayrılması sağlanır.

3.4. Destek Üzerine İnce MFI Film Hazırlama

Su içerisinde kararlı nanotabaka MFI kristalleri pirana işlemi sonrasında tüm organiklerin yapıdan ayrılması ile kolaylıkla hazırlanmıştır. Nanotabakaların üst üste gelmesini engellemek amacı ve solüsyon içerisinde oluşan nanotabaka topaklarının kırılması için yaklaşık 90 dakika ultrasonik işlem uygulanmış ve kararlı süspansiyon hazırlanmıştır. Hazırlanan süspansiyon gözenekli destekler üzerine vakum yardımcı kaplama sisteminde (Şekil 6) kaplanmıştır. Kaplanan bütün destekler 550°C sıcaklıkta $1^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma – soğutma hızı ile 6 saat ısıtma işlemi görmüştür. Yapılan kaplamalar tablo halinde Tablo 2’de de verilmiştir. MFI nanotabakaları ayrıca etanolde de dağıtılarak kaplama kalınlıkları ve özellikleri incelenmiştir.



Şekil 6. Nanotabaka kaplama sistemi

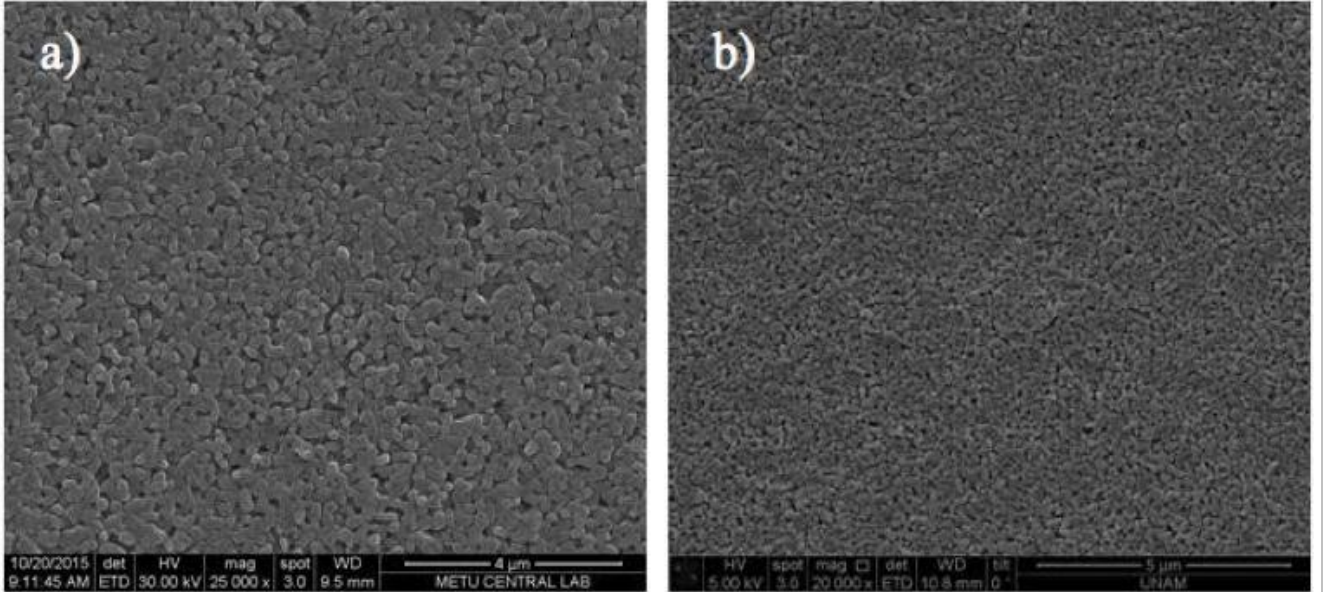
Tablo 2. MFI nanotabaka kaplamalar

Kaplama kodu	Kullanılan destek	Kaplama miktarı (μL)
K34	S400	600
K35	S400	900
K110	S400	3000 (EtOH)
K119	S400	550

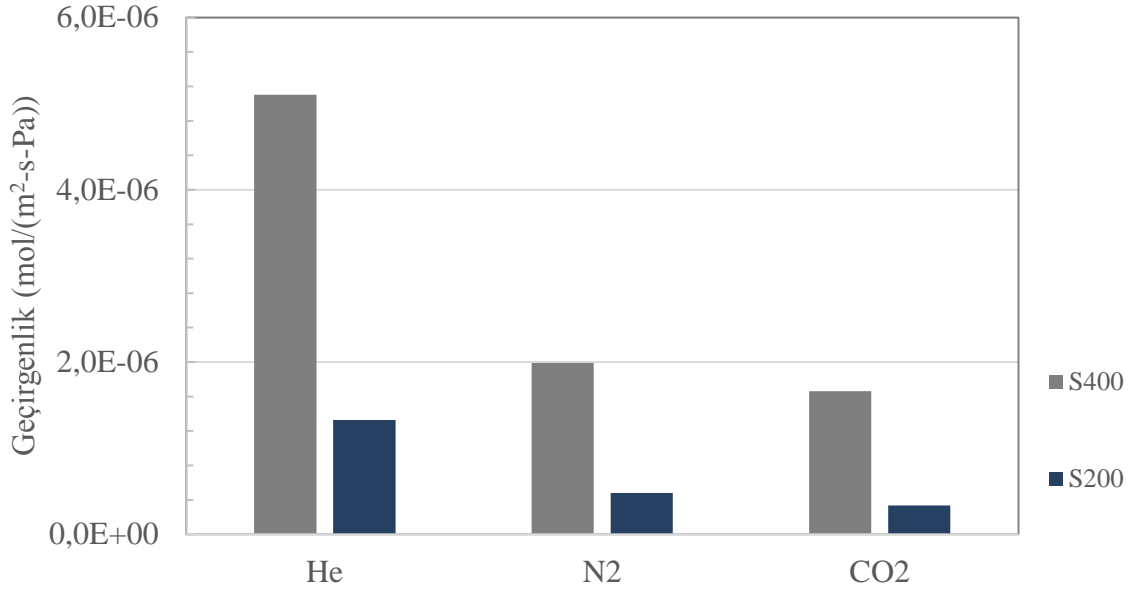
4. Analiz ve Bulgular

4.1 Gözenekli Destek Karakterizasyonu

Şekil 7’de üretilen S200 ve S400 desteklerinin yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. Destek yüzeyi ne kadar pürüzsüz ise destek üzerine oluşturulacak film membranda o kadar hatasız olacaktır. Parçacık büyüklüğüne bağlı olarak, paketlenmenin S200 desteği için daha sıkı olduğu gözlemlenmektedir. Bu sebeple gaz (He) geçirgenlik değerleri S200 desteği için S400’e kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir (Şekil 8). Her iki destek tipinin He, N₂, CO₂ geçirgenlik sonuçları Şekil 8’de verilmiştir. S400 desteği için He geçirgenlik değeri 5×10^{-6} mol/(m²sPa) iken S200 desteği için $1,3 \times 10^{-6}$ mol/(m²sPa) ölçülmüştür.



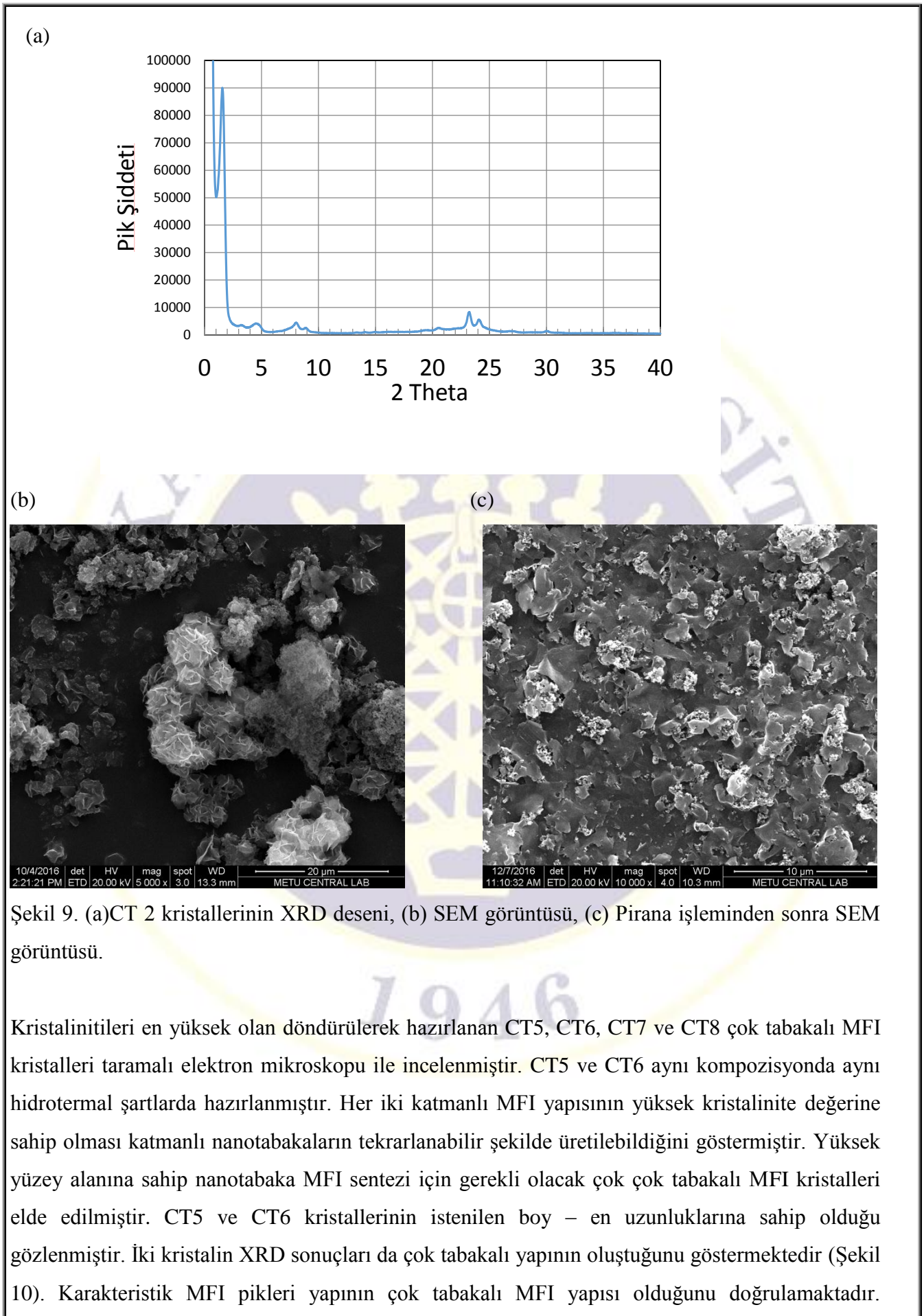
Şekil 7. S400 desteğine ait yüzey (a), S200 desteğine ait yüzey (b) SEM görüntüleri



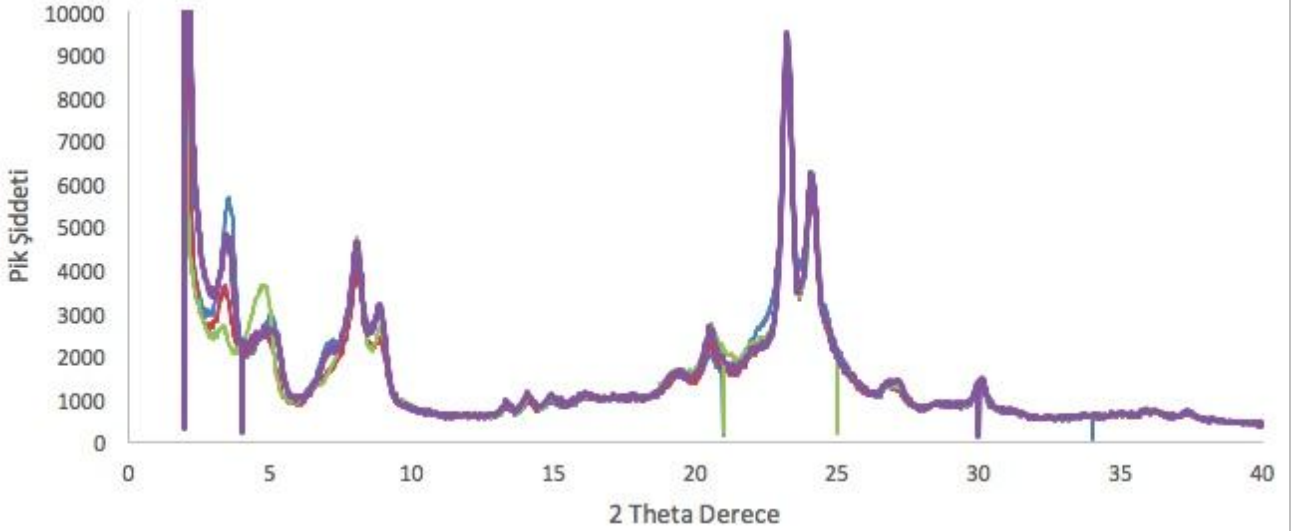
Şekil 8. S200 ve S400 destekleri için He, N₂, CO₂ geçirgenlikleri

4.2. Çok Tabakalı MFI Karakterizasyonu

Farklı molar kompozisyonlar ve farklı sentez süreleri kullanılarak sentezlenen çok tabakalı MFI kristallerinin XRD sonuçları verilmiştir. CT1 ve CT7 aynı kompozisyonda sentezlenmiş olmakla birlikte sülfat kaynağı olarak sırası ile sülfürik asit, sodyum sülfat kullanılmıştır ve CT1 durgun koşullarda sentezlenmiştir. CT1 sentez koşullarında kristallenmenin olmadığı ve yapının amorf olarak kaldığı XRD deseninde gözlenmektedir (amorf XRD deseni verilmemiştir). Karıştırılarak sentezlenen çok tabakalı MFI kristallerinin (CT2) XRD deseni ve SEM görüntüleri Şekil 9'da verilmiştir. 3 defa uygulanan pirana işleminden sonra yapının fazla derecede amorf yapı içerdiği gözlemlenmiştir (Şekil 9c).

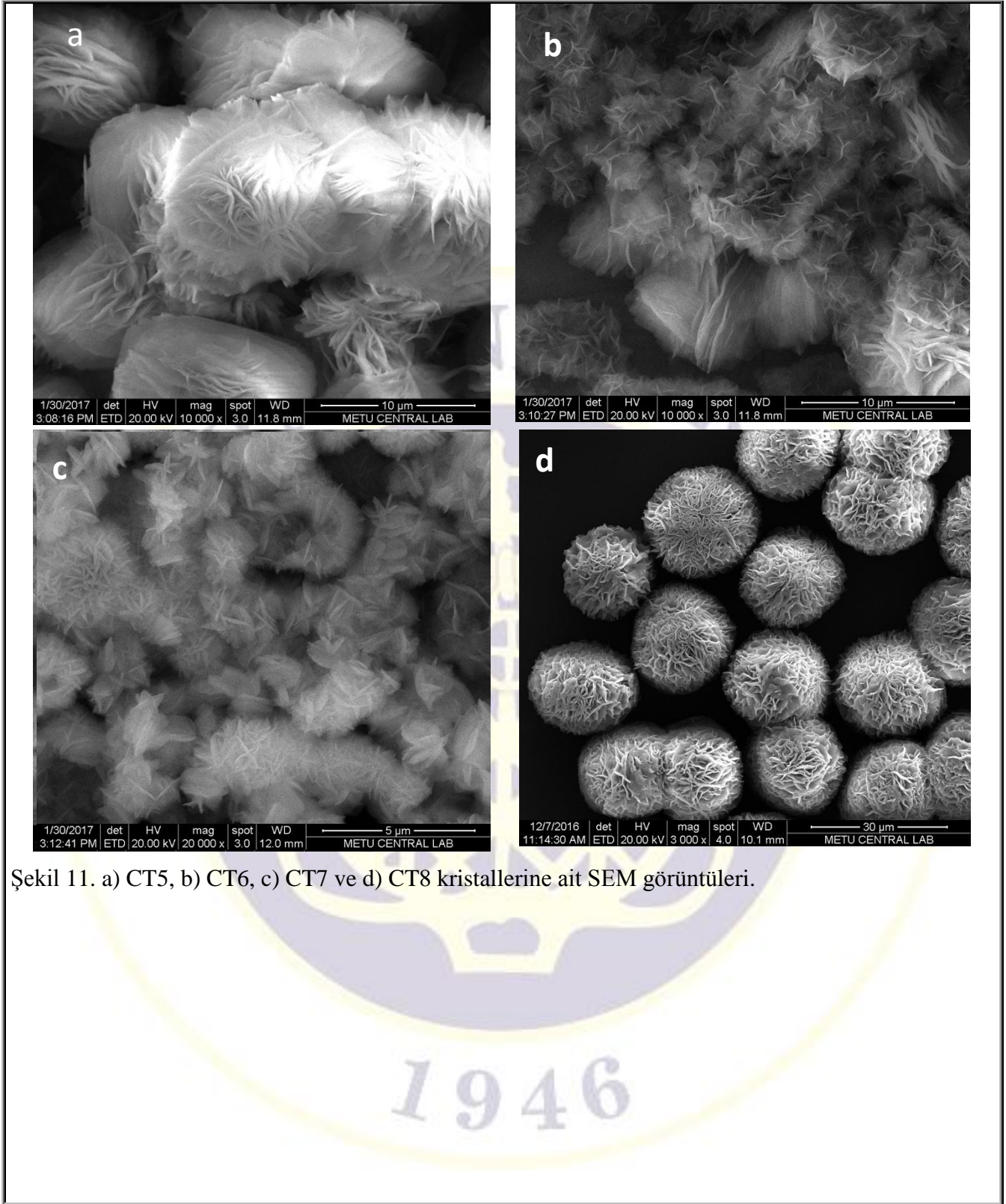


Karıştırma yapılmadan sentezlenen CT8 kristallerinin düzgün şekillere sahip yuvarlak çok tabakalı yapılar olduğu görülmüştür. Küresel morfolojiye sahip bu kristallerin tabakaların bükülebilir şekilde öbeklenmesi nedeniyle kristalinitenin pirana işleminde azalacağı, pirana işlemi sonunda tek tabaka yüksek kristaliniteye kararlı MFI kristalleri elde etmenin çok mümkün olmayacağı sonucuna varılmıştır.



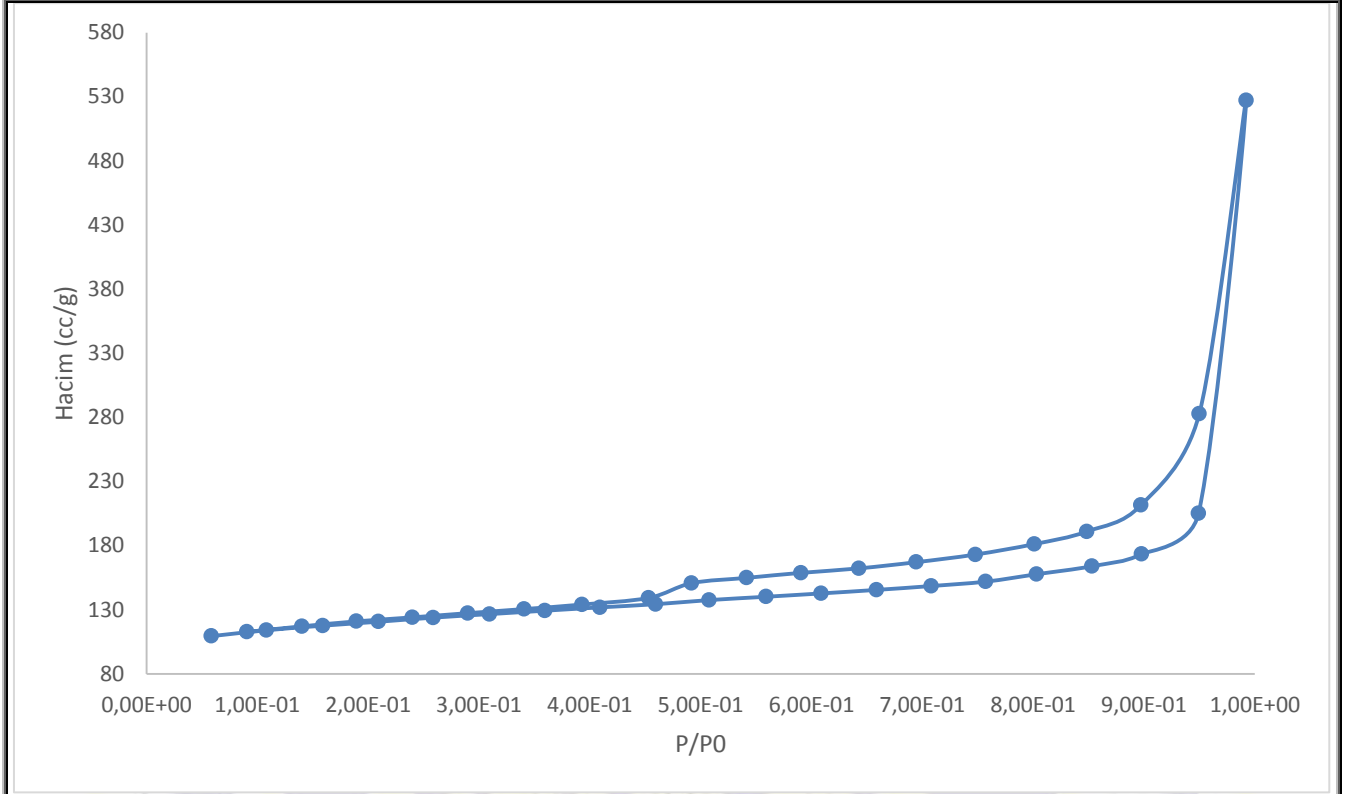
Şekil 10. CT5, CT6, CT7 ve CT8 kristallerine ait XRD desenleri

CT6 ve CT7 çok tabakalı kristallerin morfolojileri incelendiğinde (Şekil 11a ve Şekil 11c) sentez kompozisyonunda NaOH oranının artarak Na₂SO₄ oranının azalması kristallerin yanal düzlem boyutlarında artışa neden olmuştur. Çok tabakalı CT6 kristallerinin öbek boyutu yaklaşık 10 mikron olduğu SEM görüntüsünden görülmüş olup CT7 kristallerin öbek boyutu yaklaşık 2 mikrondur. CT8 kristallerinin öbek boyutu ise yaklaşık 25 mikron olarak ölçülmüştür (Şekil 11d). CT8 çok tabakalı MFI kristallerinin azot adsorpsiyonu incelenmiş (BET) ve elde edilen izotermin tip 1 izoterme uyduğu gözlemlenmiştir (Şekil 12). CT8 kristalinin yüzey alanı 307 m²/g bulunmuştur.



Şekil 11. a) CT5, b) CT6, c) CT7 ve d) CT8 kristallerine ait SEM görüntüleri.

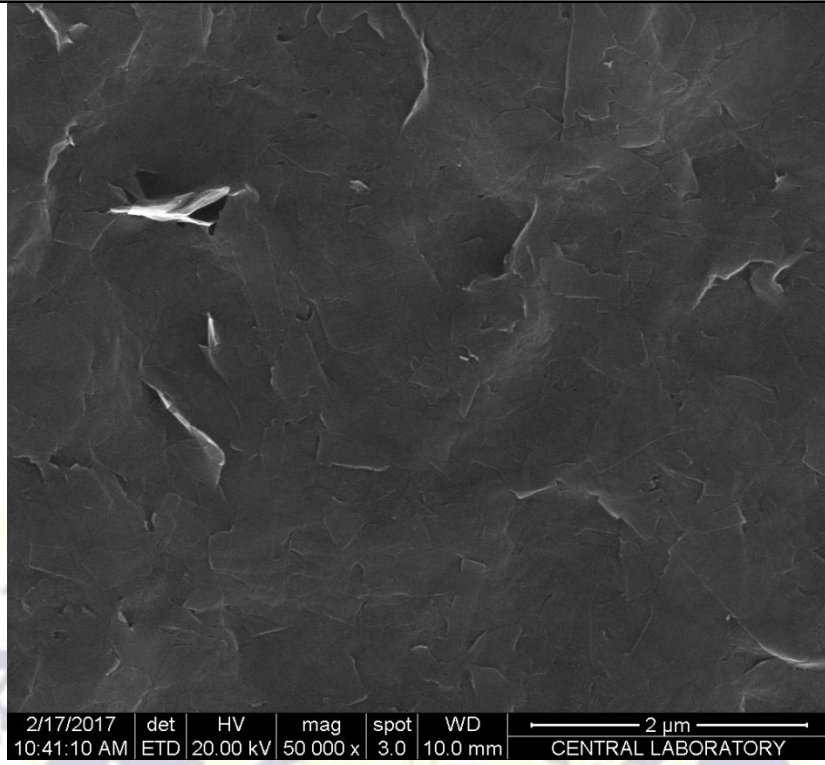
1946



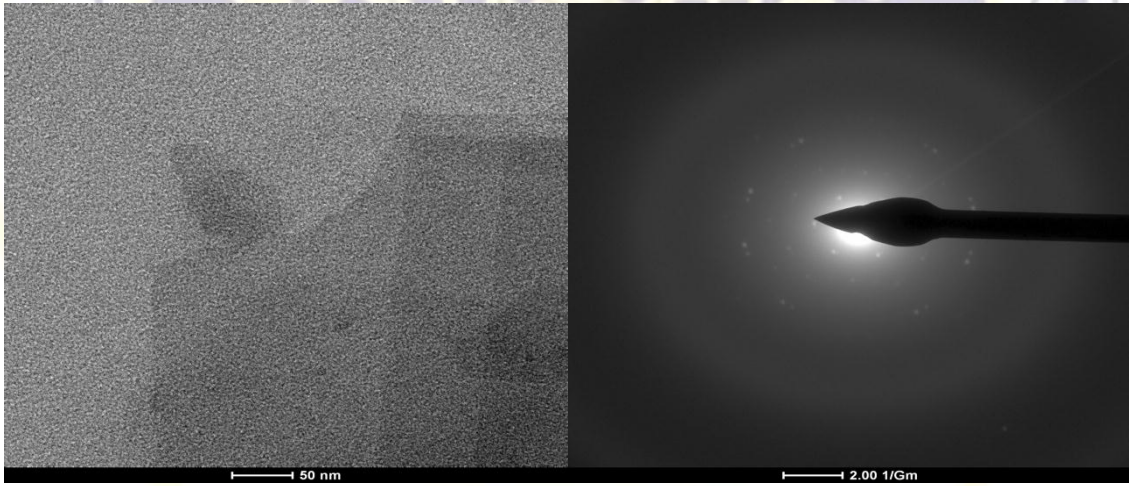
Şekil 12. CT8 kristaline ait BET sonucu.

4.3. Nanotabakaların Karakterizasyonu

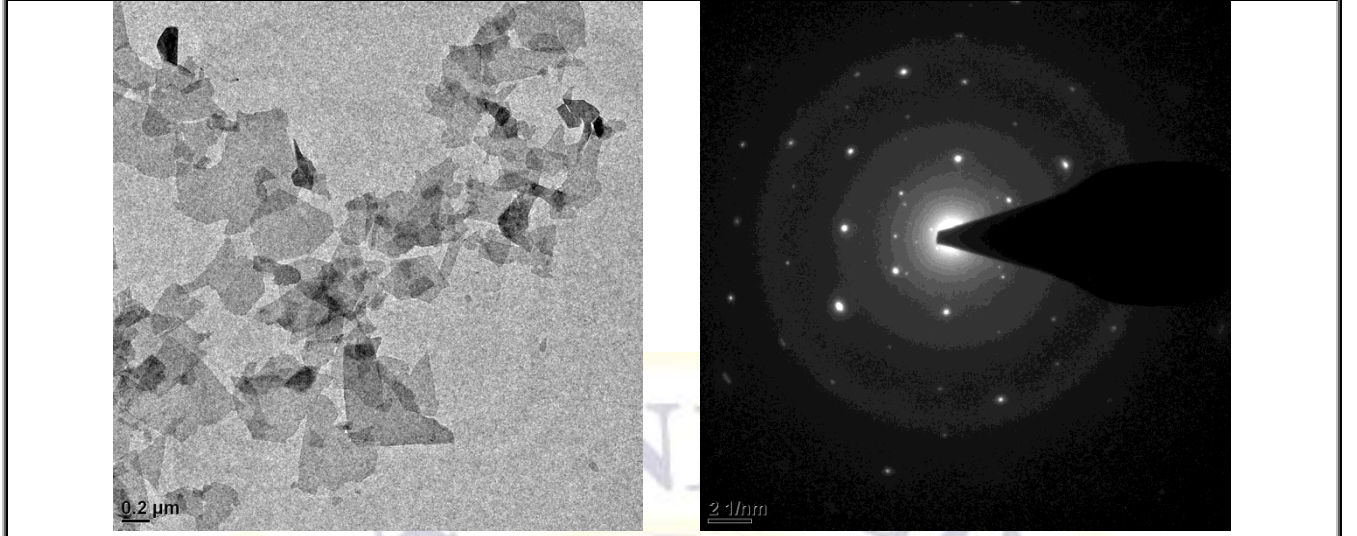
Nanotabaka MFI elde etmek için CT6 çok tabakalı MFI kristalleri kullanılmıştır. Pirana çözeltisi ile organik bağları koparılan ve tabakalara ayrılan MFI nanotabakaların SEM görüntüsü Şekil 13’de verilmiştir. İncelenen görüntülerde tabakaların tam olarak katmanlarına ayrıldığı gözlemlenmiştir. Altı defa uygulanan pirana işlemi sonucunda nanotabakaların tamamen ayrıldığı görülmüştür. Nanotabakaların geçirimli elektron mikroskopu (TEM) sonuçları Şekil 14 ve 15’de verilmiştir. TEM sonuçlarında da nanotabakaların tamamen ayrıldığı ve kristal yapılarının korunduğu gözlenmiştir.



Şekil 13. MFI nano tabakalarının SEM görüntüsü



Şekil 14. MFI nanotabakaların TEM görüntüleri

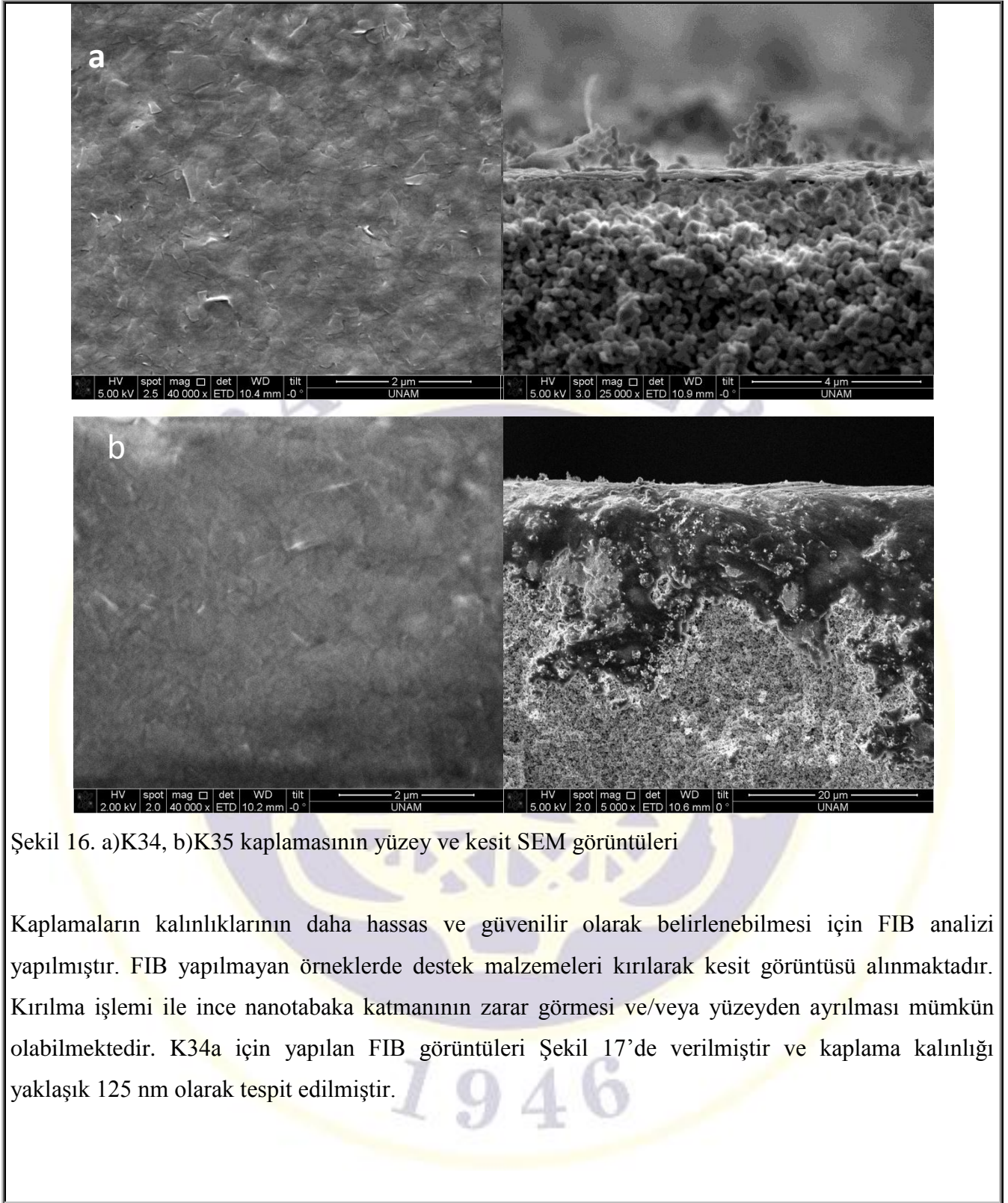


Şekil 15. MFI nanotabakaların TEM görüntüsü

4.4. Nanotabaka Kaplamaların Karakterizasyonu

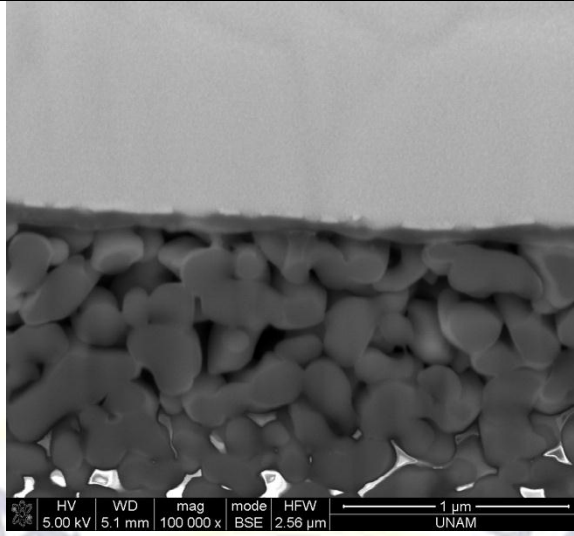
Gözenekli destekler üzerine kaplanan nanotabakaların yüzey karakterizasyonu taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile yapılmıştır. Kaplama kalınlıkları ise yoğunlaştırılmış iyon demeti (FIB) tekniği ile belirlenmiştir.

Kaplama solüsyon miktarının film kalınlığına olan etkisi Şekil 16'de verilmiştir. Destek olarak S400 gözenekli destekleri kullanılmıştır. Yaklaşık 400 nm yüzey pürüzlülüğüne sahip destek yüzeyi hatasız olarak tamamen kaplanmıştır. 600 mikrolitre kaplama solüsyonu ile hazırlanan filmin (K34), K35 (900 mikrolitre) kaplamasına göre daha homojen ve daha ince olduğu gözlenmiştir.



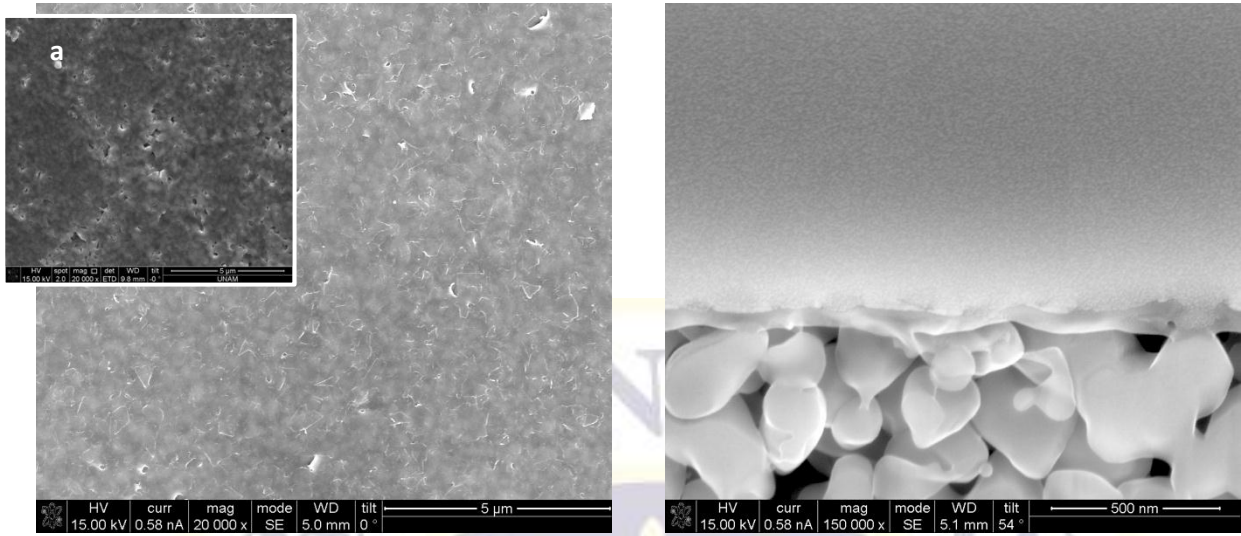
Şekil 16. a)K34, b)K35 kaplamasının yüzey ve kesit SEM görüntüleri

Kaplamaların kalınlıklarının daha hassas ve güvenilir olarak belirlenebilmesi için FIB analizi yapılmıştır. FIB yapılmayan örneklerde destek malzemeleri kırılarak kesit görüntüsü alınmaktadır. Kırılma işlemi ile ince nanotabaka katmanının zarar görmesi ve/veya yüzeyden ayrılması mümkün olabilmektedir. K34a için yapılan FIB görüntüleri Şekil 17’de verilmiştir ve kaplama kalınlığı yaklaşık 125 nm olarak tespit edilmiştir.

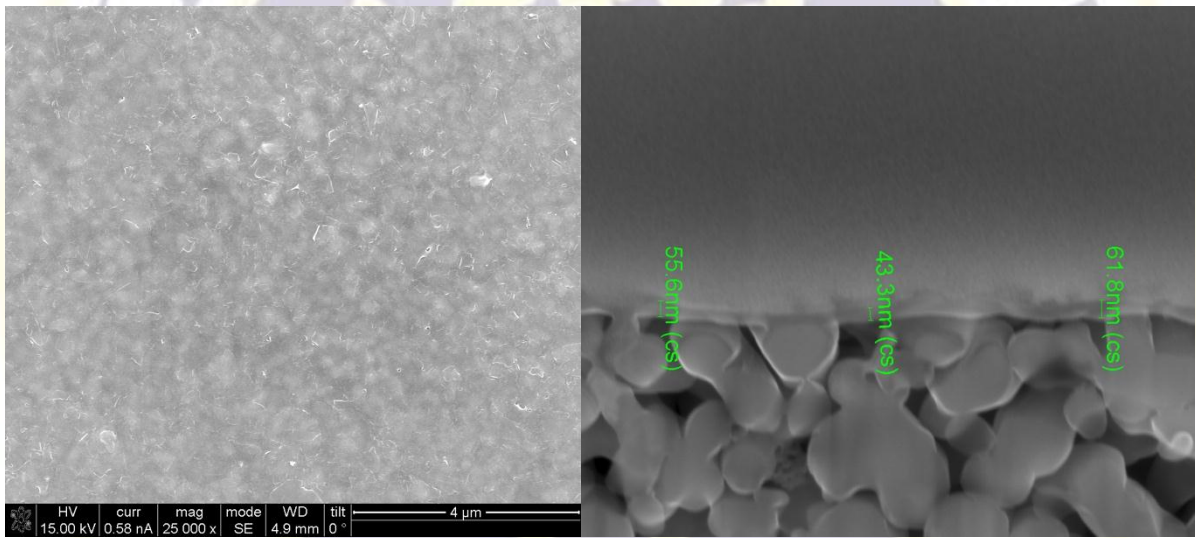


Şekil 17. K34 kaplamasına ait FIB görüntüsü

Etil alkolde dağıtılan MFI nanotabaka süspansiyonundan S400 desteği üzerine kaplama yapmak için kullanılmıştır (3 ml MFI süspansiyonu + 13 ml etanol). Yapılan kaplamanın (K110) yüzey SEM görüntüleri ve kesit FIB görüntüleri Şekil 18’de verilmiştir. MFI nanotabakalarının etil alkol içinde de kararlı olduğu ve daha az yüzey pürüzlülüğüne sahip bir yaklaşık 100 nm kalınlığında kaplamanın yapılabildiği görülmüştür. MFI süspansiyonun daha az kullanımı ile hazırlanan kaplamada yüzeyin tama olarak kaplanmadığı görülmüştür (Figure 18a). Suda dağıtılan ve S400 desteği üzerine kaplanan (K119 kaplaması ile yaklaşık olarak aynı katı (MFI nanotabaka) miktarına sahip) K119 kaplamasının yüzey SEM görüntüleri ve kesit FIB görüntüleri Şekil 19’da verilmiştir. Bu kaplamanın oldukça ince ve homojen olduğu gözlenmiştir. FIB analizi ile yapılan ölçümlerde kaplama kalınlığı yaklaşık olarak 60 nm ölçülmüştür. Kalınlık farkının EtOH ve suda dağıtılmış MFI stok çözeltilerinin konsantrasyon farkından olabileceği düşünülebilir.



Şekil 18. K110 kaplamasına ait yüzey SEM ve kesit FIB görüntüleri



Şekil 19. K119 kaplamasına ait yüzey SEM ve kesit FIB görüntüleri

5. Sonuç ve Öneriler

Proje kapsamında yapılan çalışmalar sonucu elde edilen sonuçlar şunlardır:

1. Gözenekli destekler üzerinde çalışma kapsamında, hazırlanması hedeflenen çok ince (<50 nm) az hatalı/hatasız MFI film üretimi için, uygun katmanlı MFI sentez koşulları araştırılmıştır. Çok katmanlı nanotabakaların sentezlenebilmesi için farklı sentez solüsyon kompozisyonları kullanılmış ve nanotabakaların yanal düzlemde uzunluğunun artırılması hedeflenmiştir.
2. Çok katmanlı MFI yapılarını hazırlamak amacıyla C22 alkil polimer zincirine sahip organik şablon molekülü sentezlenmiştir.
3. Ortalama uzunluğu 400 nm olan MFI nanotabakaları çok katmanlı MFI yapılarına pirana işlemi uygulanarak hazırlanmıştır ve uygulanan pirana işlem sayısı artırılarak nanotabakaların tamamen birbirinden ayrılması sağlanmıştır. Pirana işlemi ayrıca nanotabakaların su içerisinde kararlılığını arttırmıştır.
4. Çok tabakalı MFI yapılarının öbek boyutu 10 mikron ve 2 mikron aralığında kontrol edilmesine rağmen uygulanan pirana işlemi sonrasında nanotabakaların boyutlarının çok farklı olmadığı gözlemlenmiştir. Pirana işlemi ve uygulanan güçlü sonikasyon işlemi nanotabakaların kırılmasına neden olmuş olabilir.
5. MFI nanotabakalar sürekli olarak gözenekli alümina destek üzerinde projenin hedefi olan 50 nm kalınlığında hazırlanabilmiş ve film kalınlığı nanotabaka miktarı ile kontrol edilmiştir.
6. Yüzey pürüzlüğü 400 nm olan destek üzerinde nanotabaka film kalınlığı 125 nm olarak bulunmuştur.
7. 50-150 nm kalınlığında MFI filmlerin gözenekli destekler üzerinde hazırlanabilmesi, MFI nanotabakalarının ince zeolit membran üretimi için çok uygun malzemeler olduğunu göstermiştir.

6. Geleceğe İlişkin Öngörülen Katkılar

2D gözenekli malzemeler (zeolit ya da MOF) son yıllarda ince membran üretimi için oldukça dikkat çekmektedir. Bu çalışma 3 nm kalınlığında ve ortalama 400 nm uzunluğunda esnek yapıya sahip MFI nanotabakalarının gözenekli destekler üzerinde kolay ve yönelimli olarak 50 nm kalınlığında sürekli olarak paketlenbildiğini göstermiştir. Çok yeni malzemeler olan 2D MFI nanotabakaların kullanımı ile üretilen ince filmler yüksek akıya sahip membranların hazırlanması adına yeni proje önerilerini desteklemektedir.

7. Sağlanan Altyapı Olanakları ile Varsa Gerçekleştirilen Projeler

17L0443001 numaralı devam eden Bilimsel Araştırma Projesi, tamamlanmış bir adet TÜBİTAK ve devam etmekte olan TÜBİTAK projeleri bu proje tarafından sağlanan altyapı olanakları ile desteklenmiştir.

8. Sağlanan Altyapı Olanaklarının Varsa Bilim/Hizmet ve Eğitim Alanlarındaki Katkıları

Lisans öğrencileri bitirme projelerinde ve yüksek lisans öğrencileri tez çalışmalarında bu proje tarafından sağlanan altyapı olanakları ile çalışmalarına devam etmektedirler.

9. Kaynaklar

1. Freedonia, M.S.T.t.-D.a.S.F., Market Share, Market Size, Market Leaders Study #: 2872 2012
2. Tsapatsis, M., *Toward High-Throughput Zeolite Membranes*. Science, 2011. **334**(6057): p. 767-768.
3. Tsapatsis, M., *2-dimensional zeolites*. AIChE Journal, 2014. **60**(7): p. 2374-2381.
4. Agrawal, K.V., et al., *Solution-processable exfoliated zeolite nanosheets purified by density gradient centrifugation*. AIChE Journal, 2013. **59**(9): p. 3458-3467.
5. Agrawal, K.V., et al., *Oriented MFI Membranes by Gel-Less Secondary Growth of Sub-100 nm MFI-Nanosheet Seed Layers*. Advanced Materials, 2015. **27**(21): p. 3243-3249.
6. Choi, M., et al., *Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts*. Nature, 2009. **461**(7261): p. 246-249.
7. Zhang, H., et al., *Open-Pore Two-Dimensional MFI Zeolite Nanosheets for the Fabrication of Hydrocarbon-Isomer-Selective Membranes on Porous Polymer Supports*. Angewandte Chemie International Edition, 2016. **55**(25): p. 7184-7187.
8. Machoke, A.G., et al., *Synthesis of multilamellar MFI-type zeolites under static conditions: The role of gel composition on their properties*. Microporous and Mesoporous Materials, 2014. **190**: p. 324-333.

10. Ekler

a) Mali Bilanço ve Açıklamaları:

Proje kapsamında açılan bütçe kalemlerinden toplamda 301,72 TL bütçe artmıştır. Tablo EK1 de verilmiştir.

Tablo EK1. Proje kapsamında kullanılan bütçe kalemleri.

Bütçe Yılı	Detaylar											
Bütçe Kodu	Açıklama	Önceki Yılandan Devir	Başlangıç Ödeneği	Eklene Aktarma	Düşülen Aktarma	Eklene Ödenek	Düşülen Ödenek	Net Ödenek	Harcanan	Bloke Edilen (Avans)	Bloke Edilen (Diğer)	Kalan
2017	03.2	TÜKETİME YÖNELİK MAL VE MALZEME ALIMLARI	0,00	845,35	0,00	0,00	0,00	845,35	644,28	0,00	0,00	201,07
	03.7	MENKUL MAL,GAYRİMADDİ HAK ALIM,BAKIM VE ONARIM GİD.	0,00	18.154,65	0,00	0,00	0,00	18.154,65	18.054,00	0,00	0,00	100,65
	Toplam		0,00	19.000,00	0,00	0,00	0,00	19.000,00	18.698,28	0,00	0,00	301,72

b) Makine ve Teçhizatın Konumu ve İlerideki Kullanımına Dair Açıklamalar:

Proje kapsamında alınan makine ve teçhizat üniversitemizin Tandoğan yerleşkesinde D blokta Kimya mühendisliği laboratuvarları 143 numaralı laboratuvarda kullanılmaktadır. Cihaz yüksek lisans ve lisans öğrencilerinin çalışmalarında hali hazırda kullanılıyor ve ilerideki çalışmalarda da kullanılacaktır.

c) Teknik ve Bilimsel Ayrıntılar

Teknik ve bilimsel ayrıntılar rapor içeriğinde detaylı olarak sunulmuştur.

d) Sunumlar (Bildiriler ve Teknik Raporlar)

Yok

e) Yayınlar (Hakemli Bilimsel Dergiler) ve Tezler

Yok