

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ
SONUÇ RAPORU

**PROJE ADI: Yüksek Saflıkta Hidrojen Eldesi İçin Nikel Yüklü İnorganik
Aerojel ve Zeolitik İmidazolat Kafes Yapısı Katkılı İnorganik Aerojel
Katalizörlerin Sentezi ve Karakterizasyonu**

PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ : Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ
PROJE NOSU : 2021-01.BŐEÜ.03-01

ARAŞTIRMACILAR:

1- ArŐ. Gör. Gamze ÖZÇAKIR

Proje Sözleşmesi BAŐLAMA TARİHİ : 22.06.2021
Proje Sözleşmesi BİTİŐ TARİHİ : 21.09.2022

BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLECİK, 2023

YÜKSEK SAFLIKTA HİDROJEN ELDESİ İÇİN NİKEL YÜKLÜ İNORGANİK AEROJEL VE ZEOLİTİK İMİDAZOLAT KAFES YAPISI KATKILI İNORGANİK AEROJEL KATALİZÖRLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Proje çalışması sonucunda Aerojel/MOF hibrit nanokatalizörlerin sentezi başarıyla tamamlanmıştır. Bu kapsamda Nikel yüklü ZIF-8 katkılı Alümina ve Silika Aerojeller sentezlenmiş olup detaylı karakterizasyon sonuçları alınmıştır. Aerojel sentezinde kurutma atmosferik olarak etüv içerisinde yapılmıştır. Alümina aerojel için $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ başlangıç maddesi kullanılmıştır. Silika aerojel için ise TEOS başlatıcıdan faydalanılmıştır. Kalsinasyon çalışmaları durgun hava içerisinde kül fırınında yapılmıştır. Aerojel desteklere nikel % 2,5,8 oranında yüklenmiştir. Metal yüklü aerojel/ZIF-8 oranı ise kütlece 5 ve 15 olarak belirlenmiştir. Katalizörlere SEM-EDX, XRD, FTIR analizleri yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Hibrit nanomalzemeler, metal organik kafes yapıları, alümina aerojel, silika aerojel, zeolitik imidazolat kafes yapısı, ZIF-8, nanomalzeme sentezi ve karakterizasyonu

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NICKEL LOADED INORGANIC AEROGEL AND ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORK CONTRIBUTED INORGANIC AEROGEL CATALYSTS TO OBTAIN HYDROGEN WITH HIGH YIELD VIA BIOMASS GASIFICATION

ABSTRACT

As a result of the project work, the synthesis of Aerogel/MOF hybride nanocatalysts was successfully completed. In this context, Nickel loaded ZIF-8 doped Alumina and Silica Aerogels were synthesized and detailed characterization results were obtained. In aerogel synthesis, drying was done atmospherically in an oven. $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ starting material was used for the alumina aerogel. TEOS precursor was used for silica aerogel. Calcination studies were carried out in a muffle furnace in static air. The aerogel supports were loaded with nickel at a rate of 2,5,8%. The metal-loaded aerogel/ZIF-8 ratio was determined as 5 and 15 by mass. SEM-EDX, XRD, FTIR analyzes were performed on the catalysts.

Keywords: Hybride nanomaterials, metal organic frameworks, alumina aerogel, silica aerogel, zeolitic imidazolate framework, ZIF-8, nanomaterial synthesis and characterization

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	2
3. MATERYAL VE METOT	6
3.1 Silika aerojel sentezi	6
3.2 Alümina aerojel sentezi	6
3.3 Silika ve alümina aerojele metal yüklenmesi	6
3.4 In-situ metod ile Metal Yüklü Silika ve Alümina aerojele ZIF-8 yüklenmesi	7
3.5 Karakterizasyon	7
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	8
4.1. FTIR	8
4.2. XRD	12
4.3 SEM-EDX	15
5. SONUÇ	28
6. PROJE DÖNEMİNE AİT YAYINLAR	28
KAYNAKLAR	29

1.GİRİŞ

Metal-organik kafes yapıları (MOFlar), periyodik ağ yapısına sahip metal iyonları ve organik ligandların kendiliğinden bir araya gelmesiyle oluşan klasik üç boyutlu gözenekli malzemelerdir. MOFlar, geniş spesifik yüzey alanı, yüksek gözeneklilik ve ayarlanabilir yapı ve gözenek boyutu gibi üstün özelliklere sahiptir. Bu özellikleri sayesinde MOFlar, gaz depolama ve ayırma, adsorpsiyon, kataliz, kapasitör, sensör ve ilaç salımında uygulama alanı bulur. Zeolitik imidazolat kafes yapılarından biri olan ZIF-8, Zn^{+2} ve 2-metilimidazolün kendiliğinden bir araya gelerek bağlanmasıyla oluşmuş ağ yapısına sahip bir kristal türüdür. ZIF-8, diğer MOFlara kıyasla daha yüksek ısı kararlılığı, hidrofobikliğe ve biyouyumluluğa sahiptir. Atıksu arıtımında, MOFların nanotoz özelliğine sahip olması geri kazanımını güçleştirir. Bu sorunu çözmek araştırmacılar, MOFları biyobozunur malzemelerden selüloz, hidrojel, aerojel, membranlarla desteklemektedirler [2].

Silika arojeller, yüksek gözenekliliğe, düşük yoğunluğa, düşük termal iletkenliğe ve yüksek yüzey alanına sahip hafif katılardır. Bu eşsiz özelliklerinden ötürü Silika arojeller, ilaç salımı, kataliz, gaz depolama, termal yalıtkanlar, sensörler ve ekstraksiyon yöntemlerinde birçok uygulama bulmuştur. Silika Aerojellerin mekanik ve fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi için, sentezlerinin silika sol oluşumu adımı, Au, Ag, SnO_2 , TiO_2 , ZnO , karbon nanotüpler, kuantum noktaları, SiO_2 nanoteller, organikler ve metal-organik çerçeveler (MOF'ler) gibi çeşitli malzemelerin eklenmesiyle modifikasyon yapılabilir [12].

Alümina arojeller, özellikle 1000 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda ısı yalıtım malzemeleri ve katalitik taşıyıcılar olarak kullanılmak üzere geliştirilmiş malzemelerdir. Optimize edilebilir nano-gözenekli yapıya, iyi ısı kararlılık ve katalitik aktiviteye sahiptirler. 1000 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşen faz geçişi ve sinterlenmeden ötürü, alümina arojellerin nanoyapısı çöker. Bundan dolayı, ısı yalıtım performansı düşer ve uygulama alanı sınırlanır.

Alümina arojelinde artan sıcaklıklardaki ısı direncini arttırmak için, araştırmacılar çeşitli metotlara başvururlar. Bu metotlar, Kimyasal biriktirme, heterojen elementlerin eklenmesi ve hidrotermal destekli sentezdir. Bunlar arasında yapıya silisyum ilavesi etkili ve basit bir yol olarak görülmektedir [13].

Proje kapsamında, in situ metod ile sentezlenmiş ZIF-8 silika ve alümina arojelerle Nikel metali yüklenerek kompozit nanokatalizörler sentezlenmiş ve karakterizasyon çalışmaları tamamlanmıştır. Silika ve alümina arojelleri sırasıyla Tetra etil ortosilikat ve alüminyum oksit başlatıcılardan yararlanılarak çok pahalı gereçlere ihtiyaç olmaksızın uygulanabilir bir metod ile sentezlenmiştir. Arojellerin kurutulması süperkritik kurutma yerine günümüzde popüler olan atmosferik basınçta kurutma ile gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon için X-ışını difraksiyonu (XRD), Fourier-dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), Enerji dağılımlı X-ışını analizörlü Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX) analizlerinden yararlanılmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Zhang vd. (2022), polimid arojel/ZIF-8 kompozit sentezini gerçekleştirmişlerdir. Kompoziti, CO₂ yakalamada adsorban olarak test etmişlerdir. ZIF-8 sentezinde çözücü olarak su kullanmışlardır. ZIF-8, polimid arojelerle emdirme metodu ile yüklenmiştir. Arojel ve emdirme sonucu oluşan kompoziti kurutmada süperkritik CO₂ ortamından faydalanılmıştır. Kompozitin yüzey alanı, saf ZIF-8'e göre düşük ancak saf arojelerle göre yüksek olup 300-1400 m²/g aralığındadır. Araştırmacılar mezogözenekli arojel ile mikrogözenekli ZIF-8'i bir araya getirmişlerdir. ZIF-8 ile kompozit haline getirmek, arojelinde CO₂ adsorplama kapasitesini arttırmıştır. Ayrıca sentezlenen kompozitin stabilitesi, ZIF-8'e göre yüksektir [1].

Wang vd. (2022), in situ metod ile ZIF-8 ile kitosan/polivinil alkol arojeli kompozit hale getirmişlerdir. Hazırladıkları kompoziti, congo kırmızısı boyasının arıtımında kullanmışlar ve literatürde bu boya için en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşmışlardır (1216.5 mg g⁻¹). Kompozit haline getirme işlemi, sentezlenen arojelinde ZIF-8'in başlatıcılarının yer aldığı metanol ortamında

gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar, sentezi polivinil alkol (PVA) katılmasının kitosan aerogelin elastik özelliklerini arttırdığını ortaya koymuşlardır. ZIF-8 ile kompozit haline getirmek bu olumlu elastik özelliklerde bir değişime neden olmamıştır. ZIF-8 ile kompozit haline getirmek PVA/kitosan aerogelin adsorpsiyon kapasitesini yaklaşık olarak 2 katına çıkarmıştır [2].

Qu vd. (2023), fenol adsorplanmasına yönelik olarak karbonize edilmiş ZIF-8 ile kitosan temelli karbon aerogeli kompozit hale getirerek sentezlemişlerdir. Sentezlenen ZIF-8, 1000 °C'de azot atmosferinde karbonize edilmiştir. Ardından kitosan ile bir araya getirilip, dondurarak kurutma sonrası tekrar azot ortamında karbonizasyon prosedürü uygulanmıştır. Kompozitteki ZIF-8 oranı %5-40 arasında değiştirilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi %10 ZIF-8 yüklü aerogel ile en yüksek bulunmuştur (250 mg/g). Bu katalizör, diğerleri arasında en yüksek mikrogözenek alanına sahiptir (483 m²/g) [3].

Zhu vd. (2022), tahta temelli aerogel üzerinde ZIF-8'i in situ olarak büyütmişlerdir. Böylece hiyerarşik yapı ve ultrahafif bir katalizör elde etmişlerdir. Sentezledikleri katalizörü, metilen mavisi boyasının adsorpsiyonunda test etmişlerdir. Kütlece % 8 ZIF-8 yüklü katalizör, 25 °C sıcaklıkta % 95 verimle adsorpsiyon yapmıştır. Bu değer katalizörün 5. Kez kullanımı sonrası ciddi bir değişiklik göztermemiştir. Sentezlenen aerogel ve ZIF-8/aerogel kompozite kurutma yöntemi olarak dondurarak kurutma uygulanmıştır [4].

Li vd. (2021), kütlece % 0-3 oranında ZIF-8 içeren PLA aerojeli sentezlemişlerdir. Sentezledikleri kompozit aerojeli dondurarak kurutmuşlardır. Bu aerojeli sudan yağ sikloheksan, karbon tetraklorür, n-heptan, petrol eteri, bitkisel yağ) adsorpsiyonunda test etmişlerdir. Adsorpsiyon prosesi 5 dk süreyle çözeltiye daldırma ve aerogelin emdirme sonrası ağırlığını ölçme ile gerçekleştirilmiştir. Katalizör en iyi adsorpsiyon kapasitesini karbon tetraklorür için göstermiştir [5].

Wang vd. (2021), yumurta sarısı, çaprazbağlı poliakrilik asit ve ZIF-8 içeren kompozit aerojeli sentezlemişlerdir. Sentezledikleri kompozit aerojeli organik boya adsorpsiyonunda test etmişlerdir. Kompozit aerogel ısıl olarak kararlı olup suya dayanıklıdır. Kristal Violet, Metil Oranj ve Rodamin B boyaları için

katalizör ile sırasıyla 489, 447 ve 299 mg/g denge adsorpsiyon kapasitesine ulaşmışlardır. Katalizör etkinliğini bu boyalar için 5 döngü süresince korumuştur. ZIF-8 doğrudan karıştırma ile aerogel matrisine katılmış olup dondurarak kurutma uygulanmıştır [6].

Shang vd. (2021), Polianilin ve selüloz bazlı karbon aerojele in situ metod ile ZIF-8 yüklemiştir. ZIF-8'in çinko kaynağı olarak çoğu araştırmadan farklı olarak çinko asetat kullanmışlardır. Bu malzemeyi süperkapasitör elektrodu olarak kullanmayı hedeflemiştir. Sentezledikleri ZIF-8 içerikli kompozit karbon aerogel, mikrogözenek, mezo ve makro gözenegi bir arada bulundurma, yüksek yüzey alanına ve nitrojen depolama özelliklerine sahiptir. Sentezledikleri elektrot, yüksek kapasitansa, iyi döngüsel kararlılığa sahip olup elektrokimyasal performansı yüksektir [7].

Liu vd. (2022), ZIF-8/grafen hibrit aerojeli dondurarak kurutma sonucu sentezlemiştir. Aerojele kalsinasyon işlemini tüp fırında azot atmosferinde 1000 °C'de yapmışlardır. Kalsinasyon işlemi sonrası aerogeldeki atık çinko safsızlıklarını HCl çözeltisi ile muamele ederek uzaklaştırmışlardır. Sentezledikleri aerojeli, süperkapasitör elektrot materyali olarak kullanılmak üzere sentezlemiştir. Söz konusu elektrot, yüksek kapasitans değerine sahiptir. Ayrıca, sentezledikleri elektrodu, asimetrik süperkapasitör olarak test etmişlerdir. Asimetrik süperkapasitörde, KOH çözeltisi elektrolit, hibrit aerogel pozitif elektrot, grafen aerogel ise negatif elektrot olarak görev yapmaktadır. Asimetrik süperkapasitör, yüksek elektrokimyasal özellikler sergilemiştir (Maksimum enerji yoğunluğu : 22.4 Wh/kg, güç yoğunluğu : 160 W/kg) [8].

Cheng vd. (2022), ZIF-8/selüloz aerogel kompoziti dondurarak kurutma ve in situ metod kullanarak sentezlemiştir. Çapraz bağlayıcı olarak akrilamid türevi kullanmışlardır. Bakır adsorpsiyonunda katalizörü test etmişlerdir. Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi kullanarak adsorpsiyon sonrası çözeltideki bakır miktarına ulaşmışlardır. Katalizör etanol ile geri kazanılarak 5 kez kullanılmış ve 5. Kullanımın sonucunda bakır iyonu için uzaklaştırma verimi hala yüksek olup %83 olarak gözlenmiştir. Katalizör için bakır iyonu uzaklaştırmada optimum koşullar 5 pH, 0.05 g adsorban, 6 saat temas süresi ve 25 °C olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda maksimum adsorpsiyon kapasitesini araştırmacılar,

270 mg/g olarak saptamışlardır [9].

Dong vd. (2022), in situ metot ile ZIF-8'i karbon arojel gözeneklerinde büyütmüşlerdir. Kompozitleri farklı karbon arojel içerikleri ile hazırlamışlardır (%0-90). Sentezledikleri kompozitleri, fiber bazlı katı faz mikroekstraksiyonda kaplama materyali olarak kullanmışlardır. Bu şekilde gaz kromatografi kullanarak su örneklerindeki 5 farklı fitalik asit esterini saptamışlardır. Saf karbon arojel ile kıyaslandığında, sentezledikleri kompozitin özelliklerinden ötürü daha iyi performans sergilediğini belirlemişlerdir. Kompozit Karbon Arojel içeriğinden ötürü yüksek yüzey alanlı, ZIF-8 içeriğinden ötürü ise yüksek hidrofobiklik ve ısıl kararlılığa sahiptir. Ayrıca kompozit, iki malzemenin bir araya gelmesiyle π - π kümeleme etkileşimi, hidrojen bağı ve moleküler penetrasyon sinerjik adsorpsiyon etkilerine sahiptir [10].

Li vd. (2021), ZIF-8/selüloz arojeli sentezleyerek HPLC yardımıyla katı faz ekstraksiyonda kullanmışlardır. Amaçları su numunelerindeki florokinolonları tespit etmektir. Bunun için pipet ucunu kompozit ile kaplamışlardır. Ekstraksiyon geri kazanımları kaplamadaki ZIF-8 oranının artmasıyla artış göstermiştir. %70-80 ZIF-8 içeriğinde, seçilen 4 florokinolon örneği için yaklaşık olarak %80 ekstraksiyon geri kazanım miktarına ulaşılmıştır. pH 7-10 aralığında en iyi ekstraksiyon verimleri alınmıştır. Numune miktarı ekstraksiyon verimi üzerine etkili değildir [11].

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Silika aerojel sentezi

120 mL TEOS ve 156 mL EtOH karıştırılır. Karışıma 29 mL DI ve 20 mL Çözelti A ilave edilir. 40 dk oda sıcaklığında karıştırılır. Karışıma 40 mL Çözelti B eklenir. Yaklaşık 15 dk sonra jelleşme gözlenir. Jel, eşhacimde EtOH ve DI'dan hazırlanan çözelti içinde 50 °C'de teflon linerlı otoklav içerisinde etüvde 24 saat yaşlandırılır. Çözücü değişimi hekzan ile 24 saat oda sıcaklığında yapılır. Vakum pompası ile süzülen jele, atmosferik basınçta kurutma 50 °C'de 24 saat süreyle gerçekleştirilir. Durgun havada kül fırını içinde 550 °C'de 5 °C/dk ısıtma hızıyla 3 saat kalsine edilir.

Çözelti A hazırlanışı: %37 saflıkta HCl çözeltisi etanol (EtOH) ile 200 mL'ye seyreltilir ve 0,048 M stok çözelti hazırlanır.

Çözelti B hazırlanışı: NH₃ çözeltisi (%25 saflıkta) kullanılarak ilk olarak EtOH içinde 2 M 15 mL çözelti hazırlanır. Ardından bu çözelti EtOH ile 300 mL'ye seyreltilir ve 0,1 M stok çözelti hazırlanır.

3.2 Alümina aerojel sentezi

96 g AlCl₃.6H₂O, 224 mL EtOH ve 96 mL DI oda sıcaklığında karıştırılır. Karışıma, 40 mL Çözelti C eklenir. 1 saat süresince 50 °C'de karıştırılır. 25 °C'ye soğutulur. 100 mL Propilen oksit ilave edilir, karıştırılır. 20 dakikada jel oluşumu gözlenir. Ağzı kapatılarak beher içerisinde etüvde 50 °C'de 24 saat yaşlandırılır. 50 °C'de 24 saat atmosferik basınçta etüvde kurutulur. Seramik krozeyle alınarak durgun hava ortamında kül fırınında 550 °C'de 5 °C/dk ısıtma hızıyla 3 saat kalsine edilir.

Çözelti C hazırlanışı: %37 saflıkta HCl çözeltisi saf su (DI) ile 400 mL'ye seyreltilir ve 1 M stok çözelti hazırlanır.

3.3 Silika ve alümina aerojele metal yüklenmesi

Alümina arojeller için metal yükleme sonunda toplam 7 g katalizör; Silika arojeller için ise toplam 10 g katalizör oluşacak şekilde metal yüzdeleri hesaplanmıştır. Buna

göre alümina ve silika desteklere kütlece % 2,5,8 oranında Nikel metali ıslak emdirme yöntemiyle yüklenmiştir. Bunun için uygun miktarda aerojel ile $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu DI ortamında 4 saat karıştırılmış, bunu takiben destek $105\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat süreyle kurutulmuş ve durgun hava ortamında $550\text{ }^\circ\text{C}$ 'de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla 3 saat kalsine edilmiştir.

3.4 In-situ metod ile Metal Yüklü Silika ve Alümina aerojele ZIF-8 yüklenmesi

Sentezlenen metal yüklü katalizörler belli oranda ZIF-8 içerecek şekilde tasarlanmıştır. Bunun için, metal yüklü alümina aerojel/Zn oranı 5 ve 15 olarak değiştirilmiştir. Zn miktarına ZIF-8 bileşeni olan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu miktarından geçilmiştir. Örnek olarak kütlece %5 Ni içeren Alümina Aerojel/Zn kütlece oranı 5 olan katalizör (AA-2Ni-5ZIF) için 6.37 g Zn tuzu DI'da çözülür, 14.2 g 2-metil imidazol (Hmim) ligand DI'da çözülür. Zn içeren çözeltide 7 g AA-2Ni 1 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Bu karışıma, Hmim çözeltisi eklenir ve 1 saat karıştırılır. 24 saat $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ZIF-8 kristalleri büyütülür. 1000 rpm'de 5 dk süreyle santrifüjle kompozit toplanır. Metanol ile yıkanır. $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat kurutma protokolü uygulanır.

3.5 Karakterizasyon

%2,5,8 Nikel ve 5 ya da 15 oranında ZIF-8 içeren aerojeller ile yüklemesiz kalsine edilmiş alümina (AA) ve silika aerojellerin (SA) kodları ve yapılan analizler Çizelge 1'de sunulmuştur. SEM-EDX analizi Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda ZEISS marka Supra 40VP model cihazla yapılmıştır. Numuneler analiz öncesinde Pt ile kaplanmıştır. Her numunenin görüntüsü 15000 ve 50000 büyütme oranında alınmıştır. FTIR analizi ATR tekniği kullanılarak Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda PerkinElmer Spectrum 100 cihazı ile yapılmıştır. Geçirgenlik spektrumu $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ dalgaboyu aralığında alınmıştır. XRD analizi PANalytical Empyrean cihazı kullanılarak $\text{CuK}\alpha$ ışınması altında 40 mA current, 45 kV tension koşullarında yapılmıştır. $0.1\text{ }^\circ/\text{sn}$ tarama hızı ile $5\text{-}70\text{ }^\circ$ aralığı taranmıştır.

Çizelge 1. Numune Kodları ve Yapılan Analizler

#	Nanokatalizör	SEM-EDX	FTIR	XRD
1	Si-2Ni-15ZIF	X	X	X
2	Si-5Ni-15ZIF	X	X	X
3	Si-8Ni-15ZIF	X	X	X
4	Si-2Ni-5ZIF	X	X	X
5	Si-5Ni-5ZIF	X	X	X
6	Si-8Ni-5ZIF	X	X	X
7	Al-2Ni-15ZIF	X	X	X
8	Al-5Ni-15ZIF	X	X	X
9	Al-8Ni-15ZIF	X	X	X
10	Al-2Ni-5ZIF	X	X	X
11	Al-5Ni-5ZIF	X	X	X
12	Al-8Ni-5ZIF	X	X	X
13	AA	X	X	X
14	SA	X	X	X

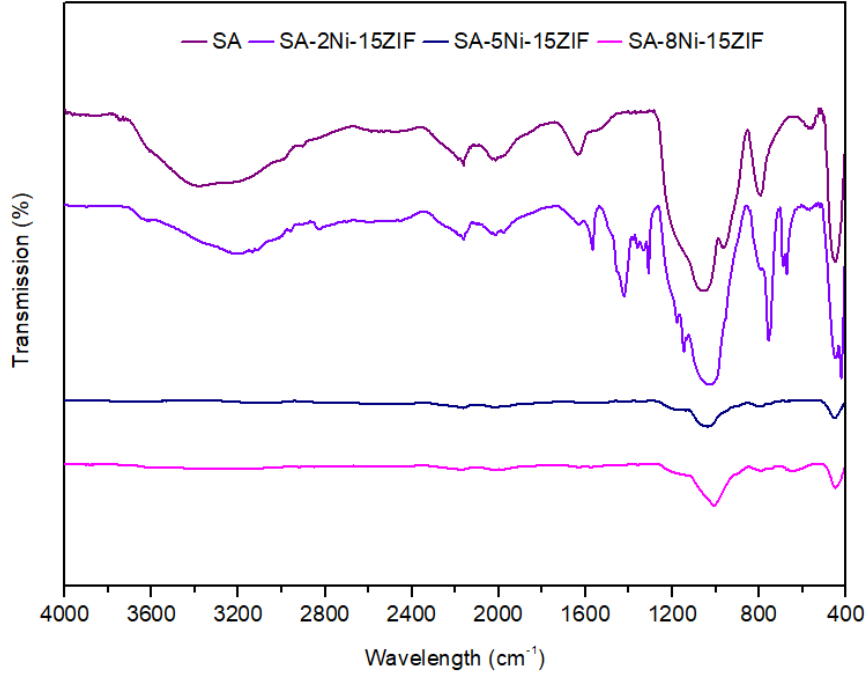
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

4.1. FTIR

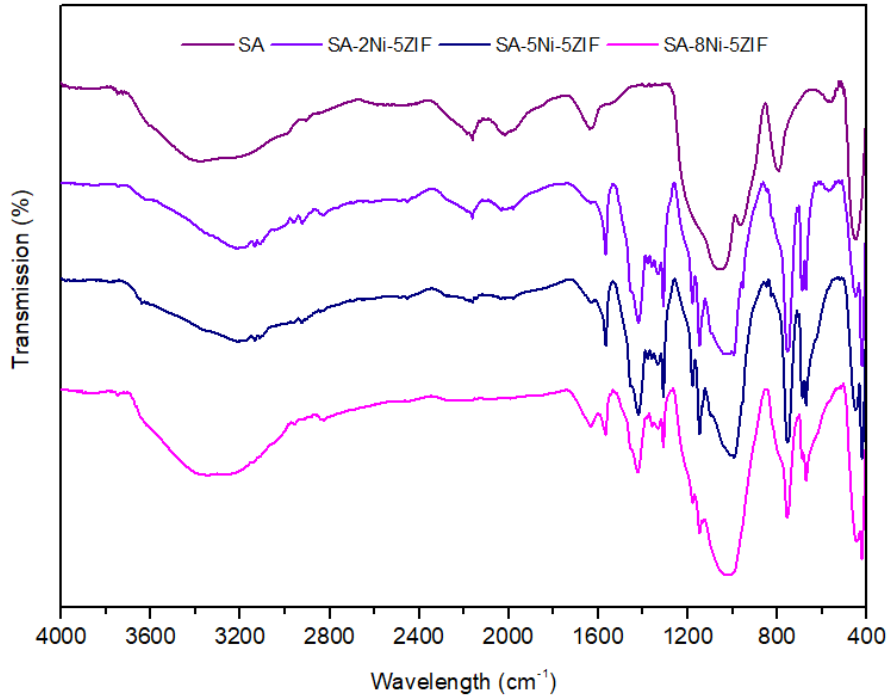
Farklı oranlarda metal yüklemenin (kütlece % 2,5,8) etkisinin katalizörlerin kimyasal bağ ve yapıları üzerine etkisinin gözlenmesi amaçlanmıştır. Buna göre aerojel katalizörler, metal yüklü aerojel/ZIF-8 kütle oranına göre (5 ya da 15) iki gruba ayrılmıştır. Şekil 1’de kütlece 15 Metal yüklü Silika Aerojel/ZIF-8 oranında katalizördeki FTIR piklerine bakıldığında kalsine edilmiş saf silika aerojel ile ZIF-8 ve Nikel metali yüklü SA-2Ni-15ZIF katalizör arasında bariz farklılıklar görülmüştür. Ayrıca, katalizördeki metal miktarının %5 ve üzerinde artırılması sonucunda yapının yüksek oranda değiştiği söylenebilir. Şekil 1 ve 2’de işaretlenmiş olan, hava ortamında kalsine edilmiş, TEOS kaynaklı SA için 2880-3600 cm^{-1} dalgaboyu aralığında merkezlenen geniş bant birbirine hidrojen bağı ile bağlanmış su molekülleri ile yüzeydeki silanol (SiO-H) moleküllerinin su ile oluşturduğu hidrojen bağından kaynaklı O-H gerilme bandına tekabül eder. 1590-1740 cm^{-1} aralığında uzanan geniş bant ise adsorplanan su molekülleri için deformasyon titreşimine karşılık gelir. Bu durum silika aerogelin hidrofilik yapıda olduğunu gösterir, çünkü yüzeydeki silanol grupları suyu adsorplamıştır. 1278-994 cm^{-1} aralığında gözlenen bant ise yoğun olarak silika ağ örgüsünün oluştuğunu ispatlar niteliktedir. Çünkü burada her iki silisyum atomu oksijen köprüsü ile birbirine bağlanmıştır (Si-O-Si antisimetrik gerilme titreşimi). 1020-960 cm^{-1}

dalgaboyu aralığında gözlenen Si-O gerilme bandı titreşimi ise silanol gruplarından (Si-OH) kaynaklıdır. Diğer yandan, 850 cm^{-1} civarında merkezlenen pik ise Si-O-Si simetrik gerilme titreşimini temsil eder. Bu pikin bükülmesi ise $495\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülür (O-Si-O deformasyon titreşimi). $540\text{-}513\text{ cm}^{-1}$ dalgaboyu aralığında merkezlenen düşük enerjili bant ise silika (SiO_2) ağ örgüsündeki bozulmalardan kaynaklı Si-O deformasyon titreşimidir [14]. Yapıya Nikel ve ZIF-8'in katılması SA'nın FTIR spektrumunda değişikliklere yol açmıştır. SA-2Ni-15ZIF deseninde, $714\text{-}672\text{ cm}^{-1}$ dalgaboyu aralığında gözlenen küçük pik, Si-O-Ni titreşimini temsil eder [15]. $448\text{-}416\text{ cm}^{-1}$ dalgaboyu aralığında gözlenen küçük pik ise nikel filosilikat bağının oluşumu (Si-O-Ni) ile ilişkilendirilebilir [16]. $1476\text{-}1386\text{ cm}^{-1}$ dalgaboyu aralığında merkezlenmiş pik ile $1386\text{-}1314\text{ cm}^{-1}$ dalgaboyu aralığında merkezlenmiş şiddetli titreşimler sırasıyla C=N gerilmesi ve tüm imidazol halkasının gerilmesiyle ilişkilendirilebilir. Yaklaşık 420 cm^{-1} dalgaboyunu merkezlemiş bant Zn-N gerilmesini temsil eder. Yani Zn atomları imidazol bağlayıcıdaki N atomları ile biraraya gelmiştir. Bu durum, ZIF-8 oluşumunu doğrular [17]. Ayrıca literatürde tanımlanmamış iki pik Silika aerojele, ZIF-8 ile Nikel yüklemesi sonucu ortaya çıkmıştır. Bu piklerin tepe noktaları $1188\text{-}1133\text{ cm}^{-1}$ dalgaboyu aralığında bulunmaktadır. Aynı oranda ZIF-8 yüklenmiş katalizörler karşılaştırıldığında (SA-2Ni-15ZIF, SA-5Ni-15ZIF, SA-8Ni-15ZIF), silika aerojeldeki yüklenen metal yüzdesinin artışı sonucu katalizörün yapısal özelliklerini kaybettiği görülmektedir. Örneğin, $2880\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ dalgaboyu aralığında merkezlenen ve yapının hidrofilik olduğunu gösteren geniş bant, tamamen ortadan kaybolmuştur [18]. SA-5Ni-15ZIF ve SA-8Ni-15ZIF için geçerli yapısal bağlanmalar yalnızca iki pike indirgenmiştir. Bunlardan birisi olan $1278\text{-}994\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığındaki geniş bant silika yapısının hala muhafaza edildiğini gösterir.

Diğer yandan, Şekil 2'de katalizörün yapısındaki ZIF-8 oranının arttırıldığı durumda FTIR desenleri sergilenmiştir. Bu durumda ise katalizördeki farklı metal yükleme oranlarının arttırılmasının katalitik yapıda çok ciddi bir değişikliğe yol açmadığı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra, yapı hidrofilik özelliğini muhafaza etmektedir.

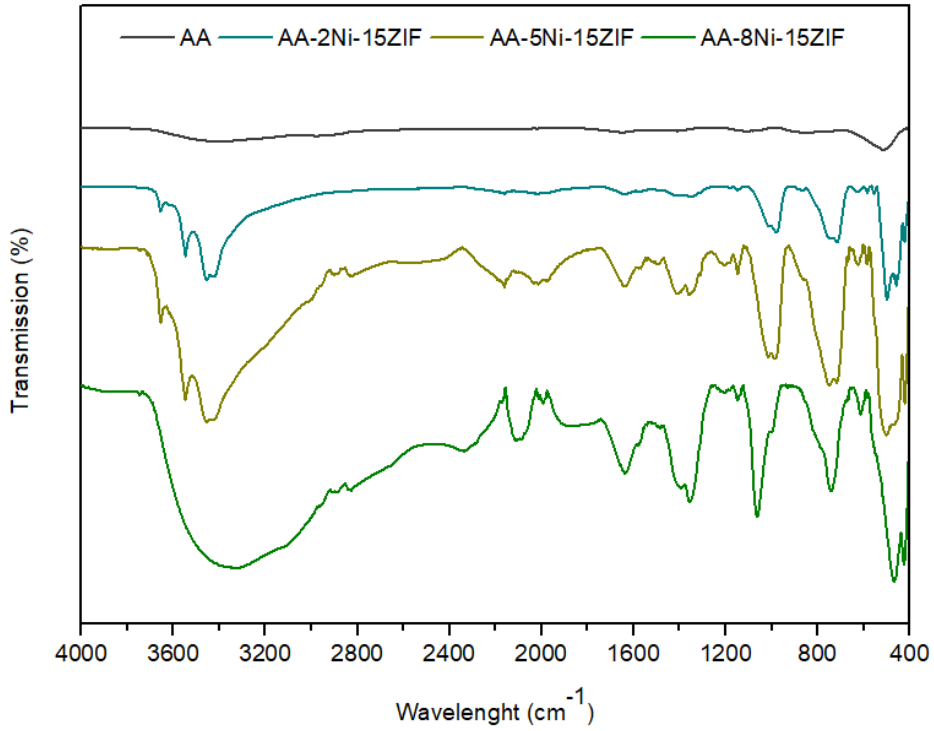


Şekil 1. Kütlece 15 Metal yüklü Silika Aerojel/ZIF-8 oranında katalizördeki metal miktarının etkisinin FTIR spektrumu ile gözlemesi

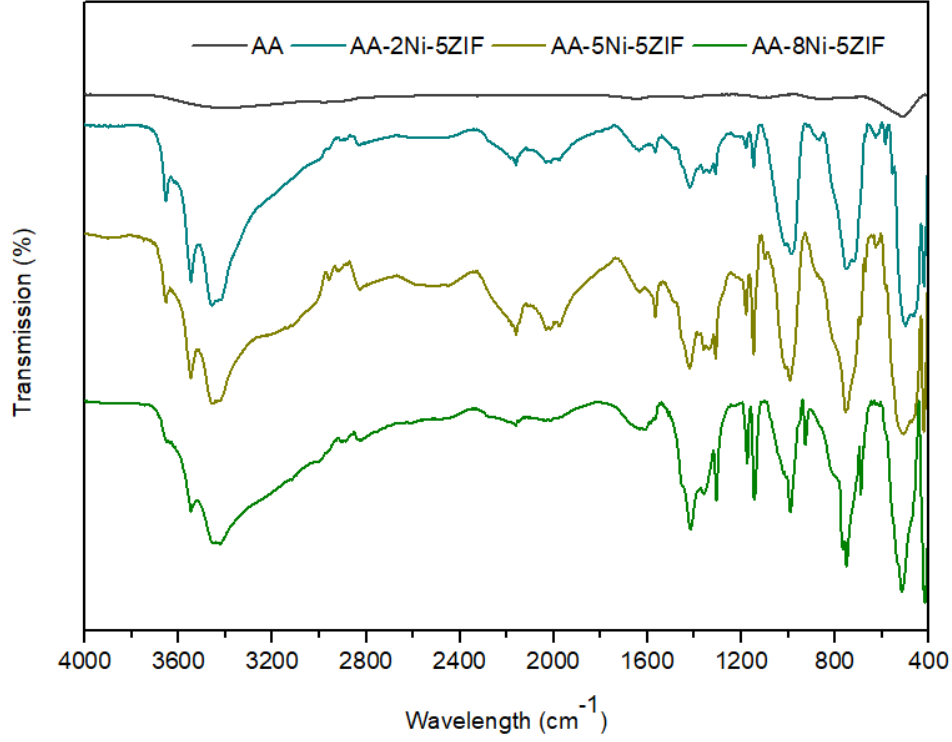


Şekil 2. Kütlece 5 Metal yüklü Silika Aerojel/ZIF-8 oranında katalizördeki metal miktarının etkisinin FTIR spektrumu ile gözlemesi

Şekil 3 ve 4'te işaretlenmiş olan, alüminyum klorür hegzahidrat kaynaklı AA için 550°C'de kalsinasyon sonucu yapıdaki psödo-böhmit bileşenlerinin uzaklaştığı söylenebilir. Bunun sonucu olarak 600-400 cm^{-1} aralığında uzanan geniş bir bant görülmektedir. Bu bant, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yapısına aittir [19]. Şekil 3'te görüldüğü üzere metal ve ZIF-8 yüklenmesi sonucu katalizörün yapısında çeşitli değişiklikler olmuştur. AA-2Ni-15ZIF deseni incelendiğinde, yaklaşık olarak 3400 cm^{-1} noktasında merkezlenmiş O-H gerilme bandı, katalizör yüzeyine fiziksel olarak suyun adsorplandığını gösterir [20]. Yaklaşık 420 cm^{-1} dalgaboyunu merkezlemiş bant Zn-N gerilmesini temsil eder. Bu durum, ZIF-8 oluşumunu doğrular [17]. Ancak ZIF-8'e ait karakteristik piklerin AA-2Ni-15ZIF katalizörü üzerinde net olarak gözlenebildiği söylenemez.



Şekil 3. Kütlece 15 Metal yüklü Alümina Aerojel/ZIF-8 oranında katalizördeki metal miktarının etkisinin FTIR spektrumu ile gözlemesi

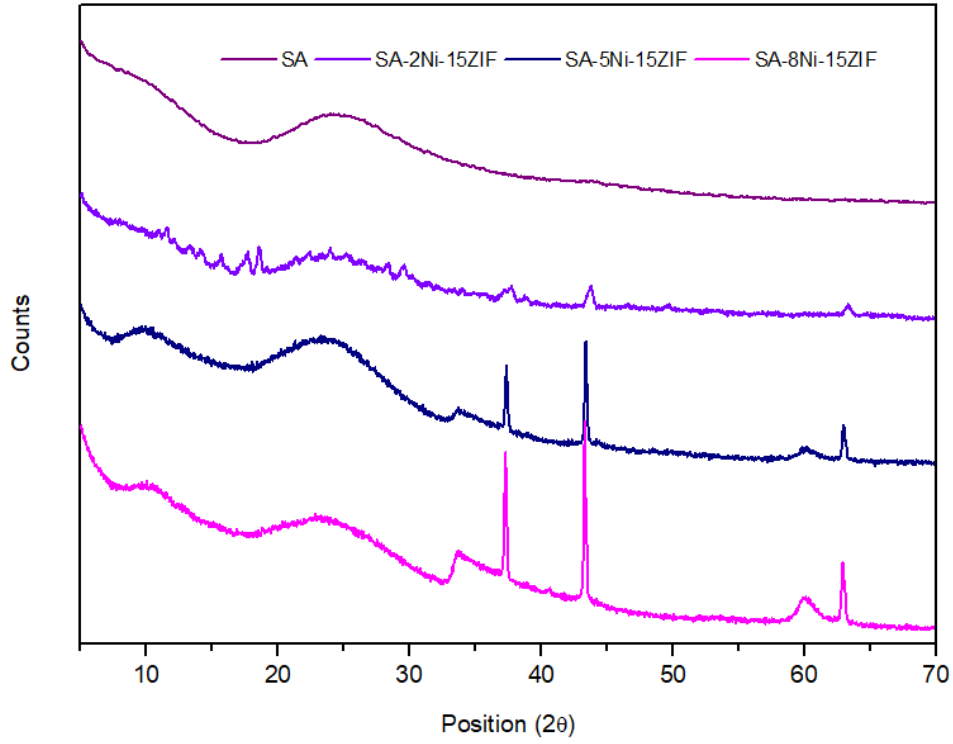


Şekil 4. Kütlece 5 Metal yüklü Alümina Aerojel/ZIF-8 oranında katalizördeki metal miktarının etkisinin FTIR spektrumu ile gözlemesi

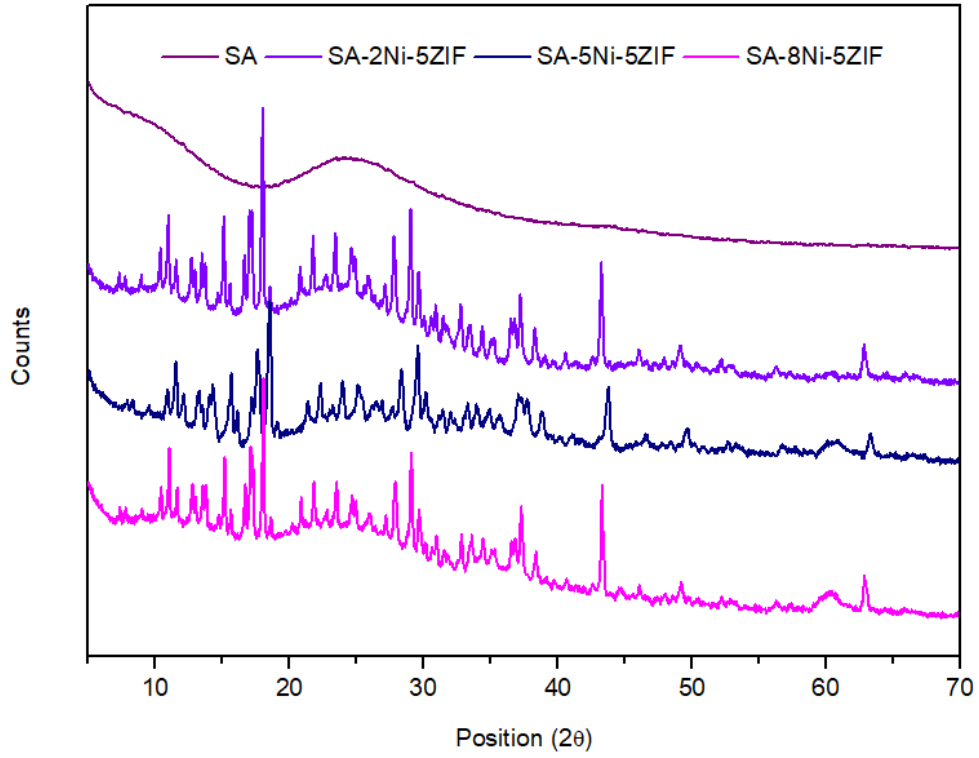
4.2. XRD

Şekil 5 ve 6'da Silika aerojel-ZIF-8-Nikel katalizöre ait XRD desenleri paylaşılmıştır. Buna göre, Silika aerojel yapısında 23 °'de gözlenen pik amorf silika yapısını kanıtlar. Bu amorf yapı SA-5Ni-15ZIF ve SA-8Ni-15ZIF'te de net olarak kendini göstermiştir [21]. Şekil 5 ve 6'da SA harici diğer tüm katalizörlerde net olarak gözlenen 3 keskin pik nikelin oksit kristal halinde malzemelerde oluştuğunu kanıtlar. Bu 3 pik (35-40 °, 40-45 ° ve 60-65 °) kübik nikel oksite aittir [22].

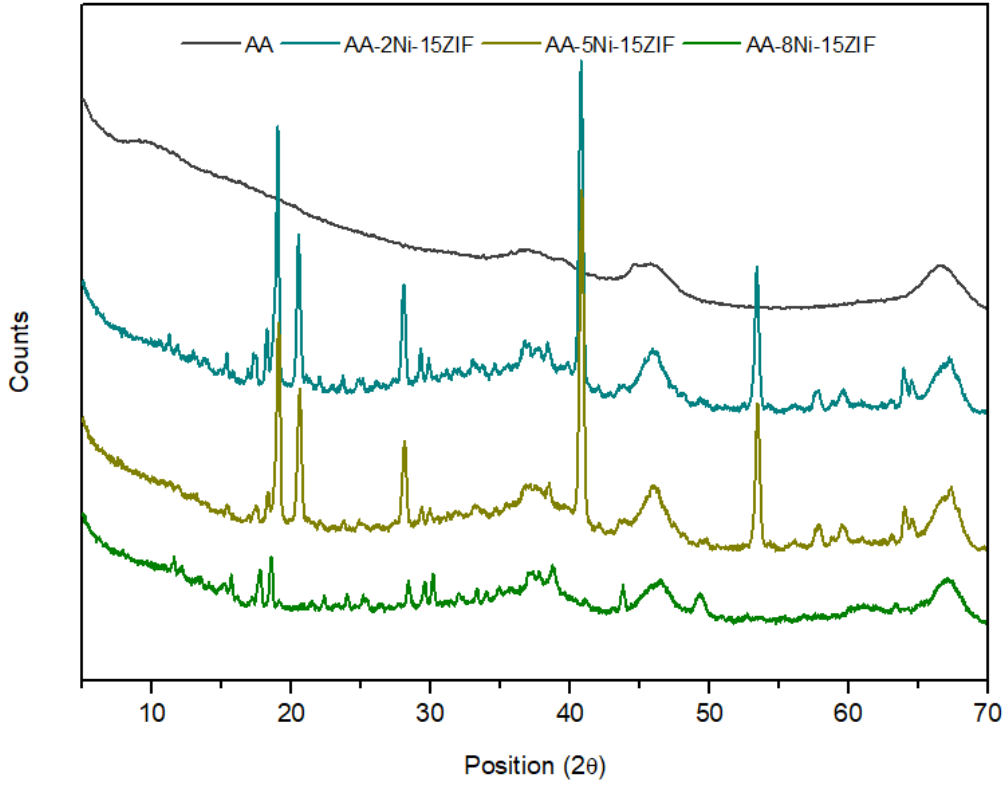
Şekil 7 ve 8'de ise Alümina aerojel-ZIF-8-Nikel katalizöre ait XRD desenleri sunulmuştur. Buna göre, 46 ve 67 °'de gözlenen pikler gamma-alümina varlığına tekabül eder [23].



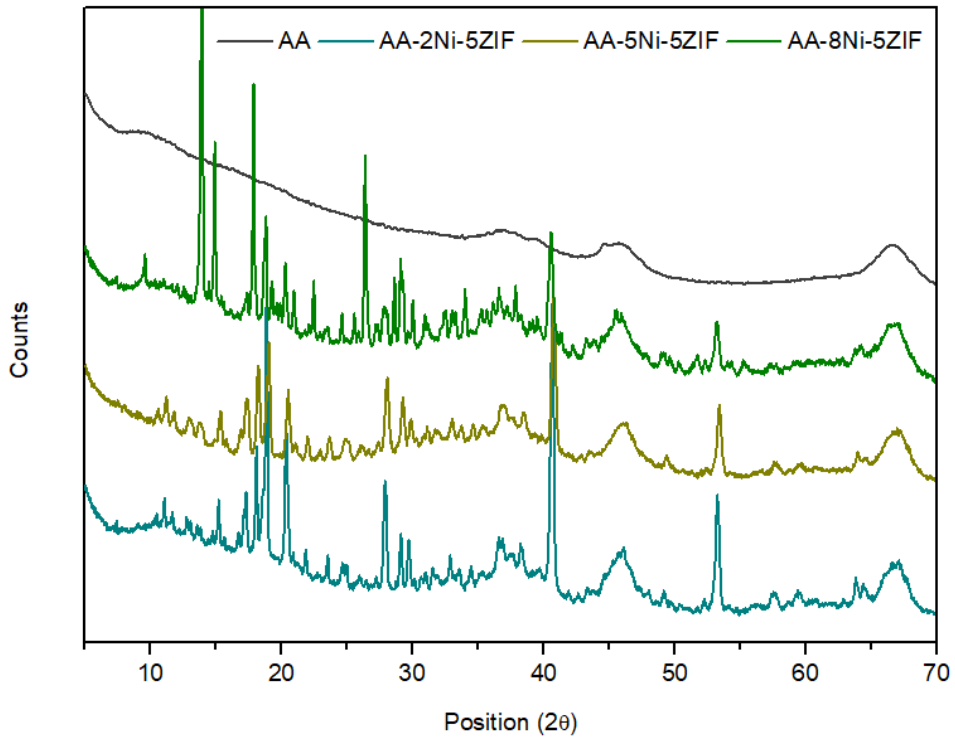
Şekil 5. Kütlece 15 Metal yüklü Silika Aerojel/ZIF-8 oranında katalizördeki metal miktarının etkisinin XRD spektrumu ile gözlemesi



Şekil 6. Kütlece 5 Metal yüklü Silika Aerojel/ZIF-8 oranında katalizördeki metal miktarının etkisinin XRD spektrumu ile gözlemesi



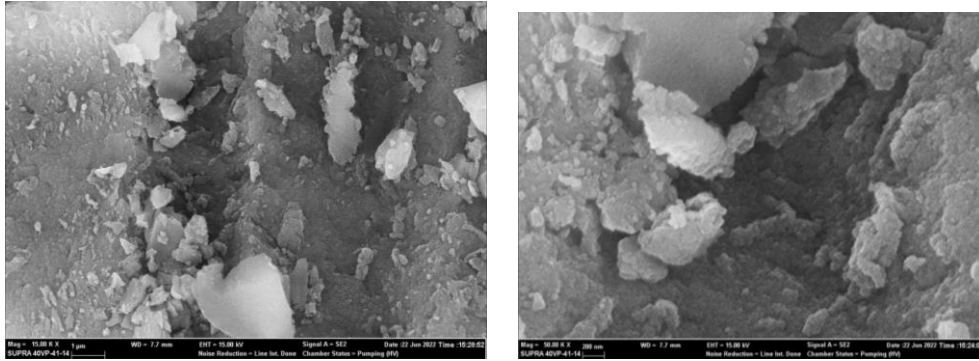
Şekil 7. Kütlece 15 Metal yüklü Alümina Aerojel/ZIF-8 oranında katalizördeki metal miktarının etkisinin XRD spektrumu ile gözlemesi



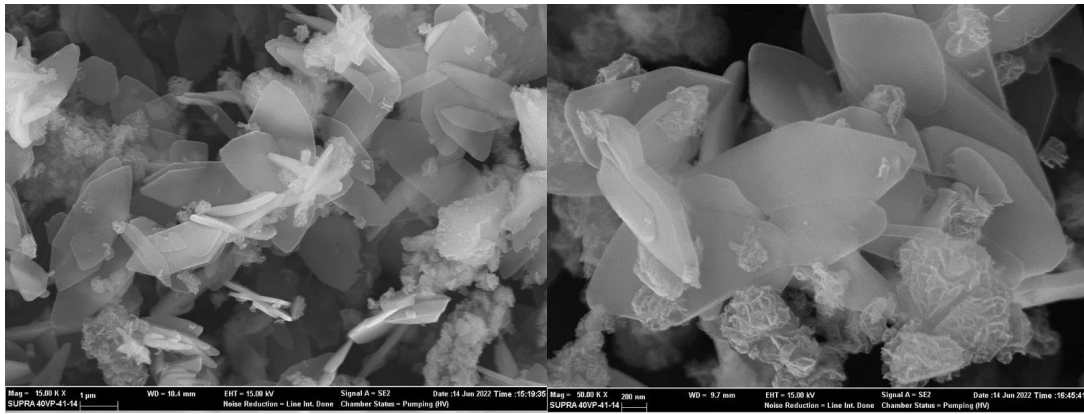
Şekil 8. Kütlece 5 Metal yüklü Alümina Aerojel/ZIF-8 oranında katalizördeki metal miktarının etkisinin XRD spektrumu ile gözlemesi

4.3 SEM-EDX

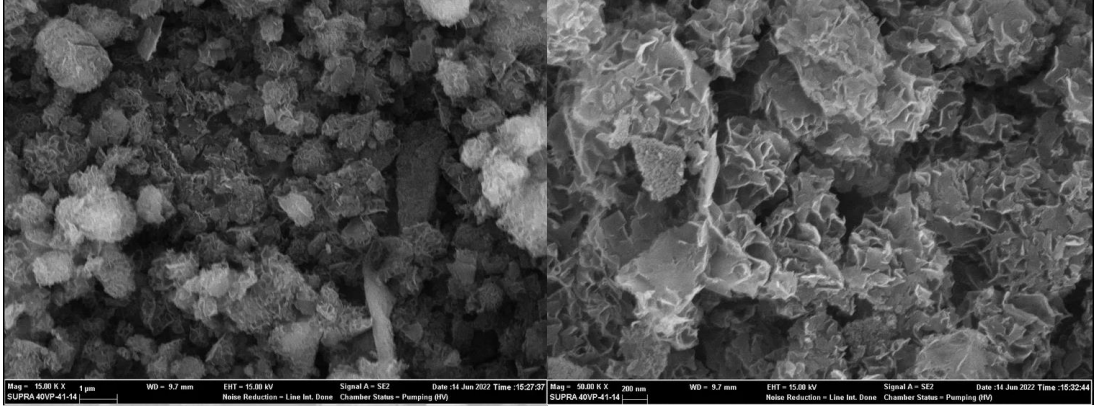
Nanokatalizörler 50 000 ve 15 000 büyütme altında gözlenmiştir. Tüm ZIF-8 ve Nikel yüklü Silika aerojellerin görüntüleme işlemi tamamlanmış olup sonuçlar Şekil 9-15 arasında sunulmuştur. Buna göre, ZIF-8 ile neredeyse aynı özelliklere sahip ZIF-L'nin yaprak şeklinde görüntüsü gözlenmiştir. ZIFler kendi aralarında tersinir faz dönüşümleri geçirebilirler, dolayısıyla ZIF-8 sentezlenirken ZIF-L'nin oluşumu beklenen bir durumdur [24]. Bununla birlikte aynı miktardaki katalizörde Nikel oranının artışı ile birlikte ZIF oranı azaldığından Şekil 10'den 12'ye yaprak görüntüsünün azaldığı gözlenebilir. Nihai durumda aynı miktarda katalizörde ZIF oranının artması ile yani metal yüklü silika aerjel/ZIF oranının 15'ten 5'e düşürülmesi ile katalizörlerdeki yaprak görüntüsünün daha kalıcı hale geldiği gözlenebilir (Şekil 13-15).



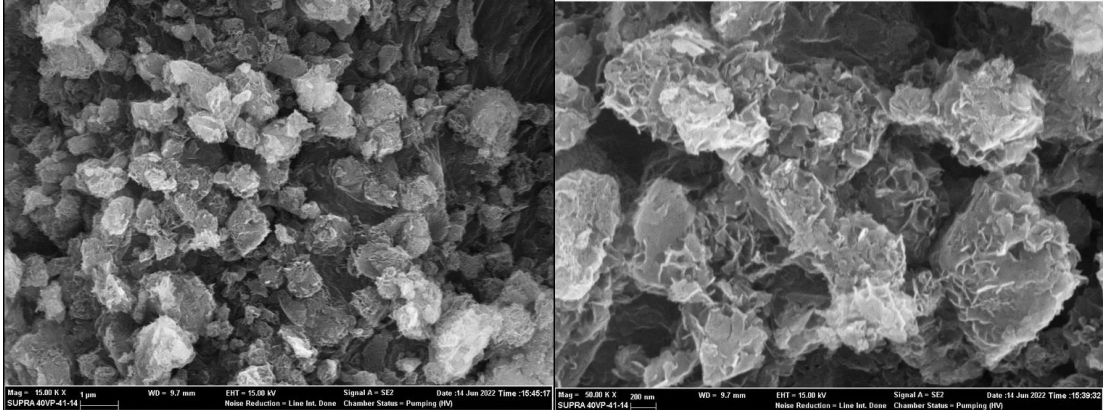
Şekil 9. SA için 15 000 (sol) ve 50 000 (sağ) büyütmede SEM görüntüsü



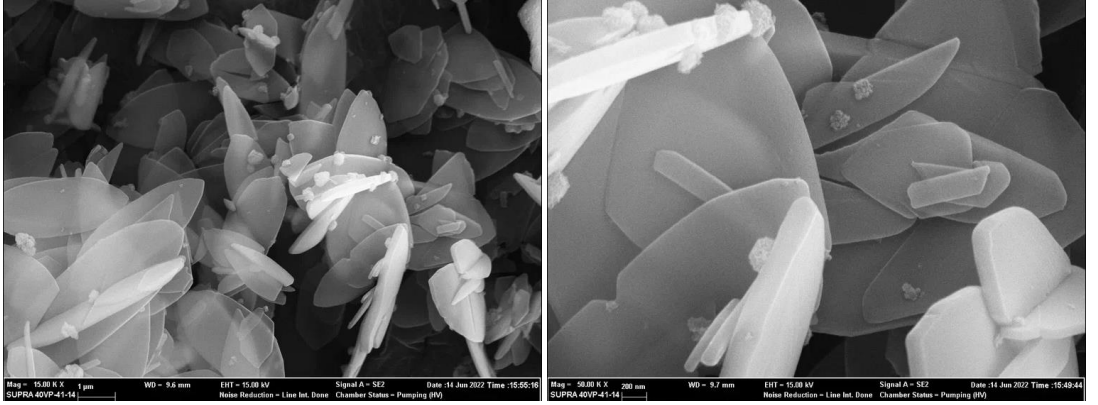
Şekil 10. Si-2Ni-15ZIF için 15 000 (sol) ve 50 000 (sağ) büyütmede SEM görüntüsü



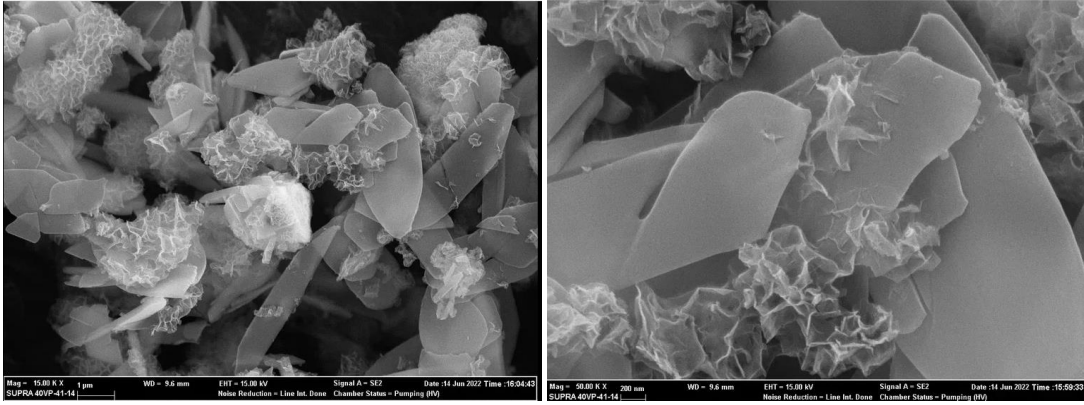
Şekil 11. Si-5Ni-15ZIF için 15 000 (sol) ve 50 000 (sağ) büyütmede SEM görüntüsü



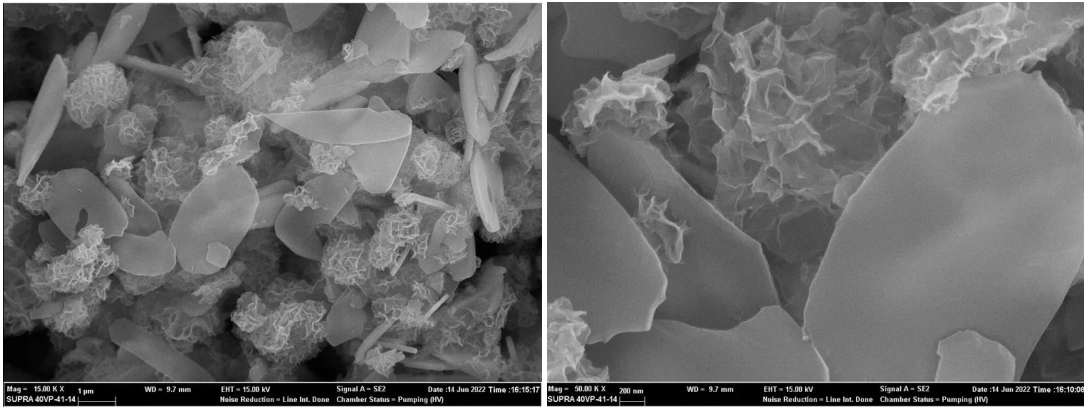
Şekil 12. Si-8Ni-15ZIF için 15 000 (sol) ve 50 000 (sağ) büyütmede SEM görüntüsü



Şekil 13. Si-2Ni-5ZIF için 15 000 (sol) ve 50 000 (sağ) büyütmede SEM görüntüsü

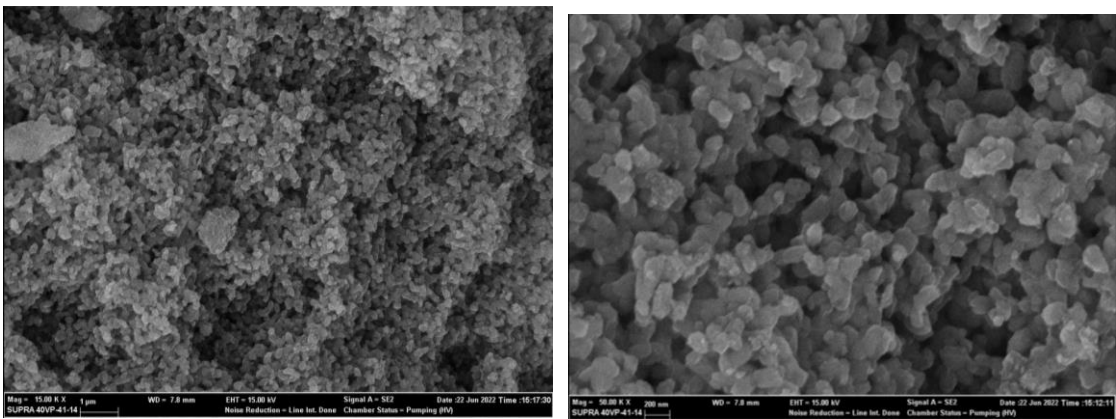


Şekil 14. Si-5Ni-5ZIF için 15 000 (sol) ve 50 000 (sağ) büyütmede SEM görüntüsü

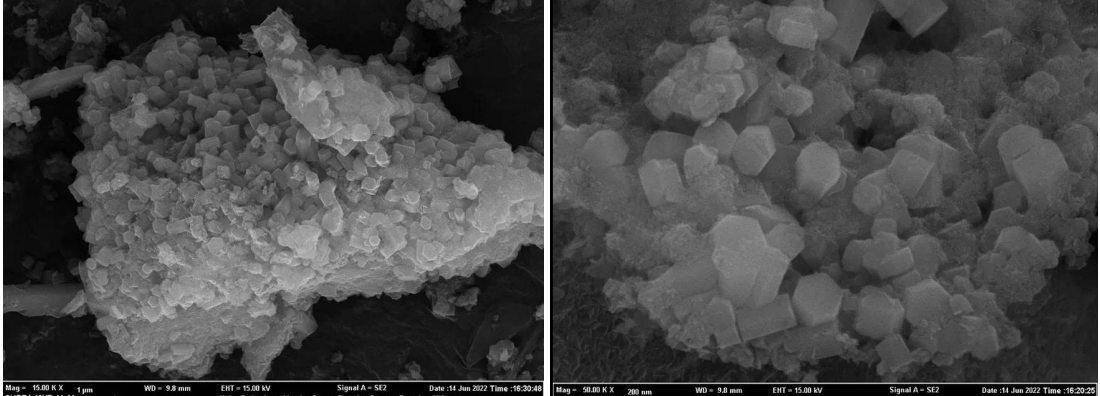


Şekil 15. Si-8Ni-5ZIF için 15 000 (sol) ve 50 000 (sağ) büyütmede SEM görüntüsü

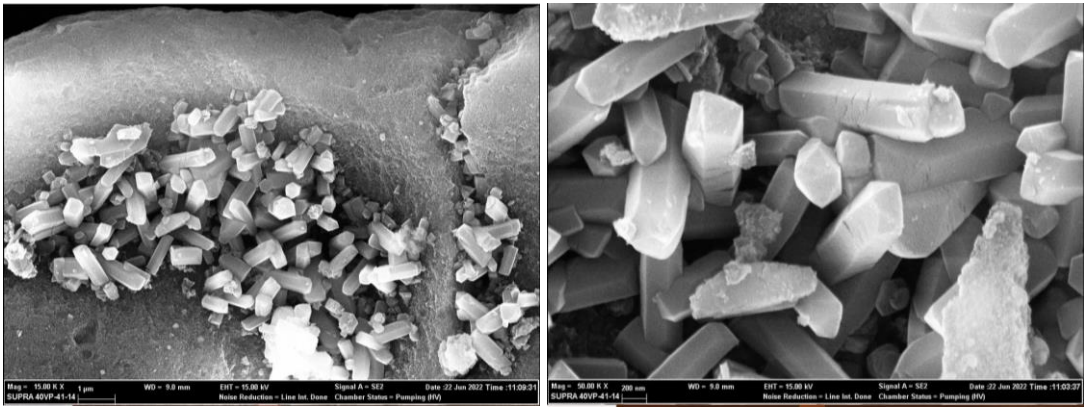
Tüm ZIF-8 ve Nikel yüklü Alümina aerogellerin görüntüleme işlemi tamamlanmış olup sonuçlar Şekil 16-22 arasında sunulmuştur. Şekil 17, 18, 20 ve 21’de Alümina aerogel destek kullanılması durumunda alışılagelmiş küp şeklindeki ZIF-8 görüntüsüne ulaşılmıştır. Şekil 19 ve 22’de ise ZIF-L benzeri yaprak görüntüleri alınmıştır. Bu yaprak görüntüleri katalizördeki Nikel içeriğinin en yüksek olduğu durumlarda bariz şekilde gözlenmiştir.



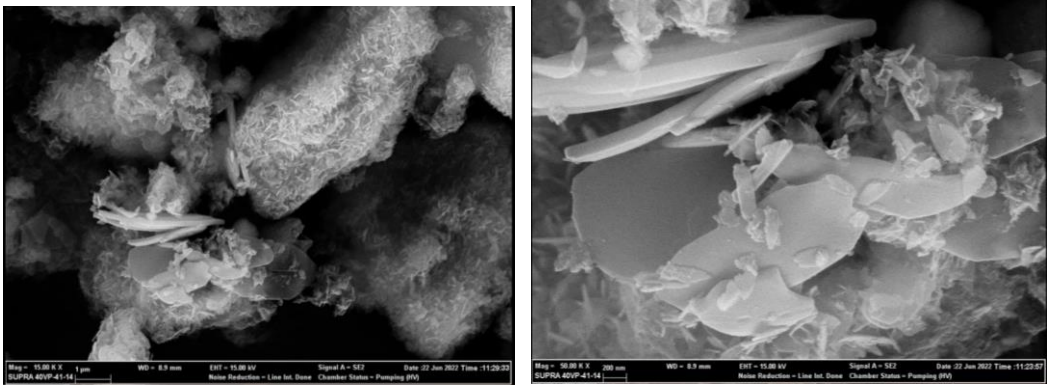
Şekil 16. AA için 15 000 (sol) ve 50 000 (sağ) büyütmede SEM görüntüsü



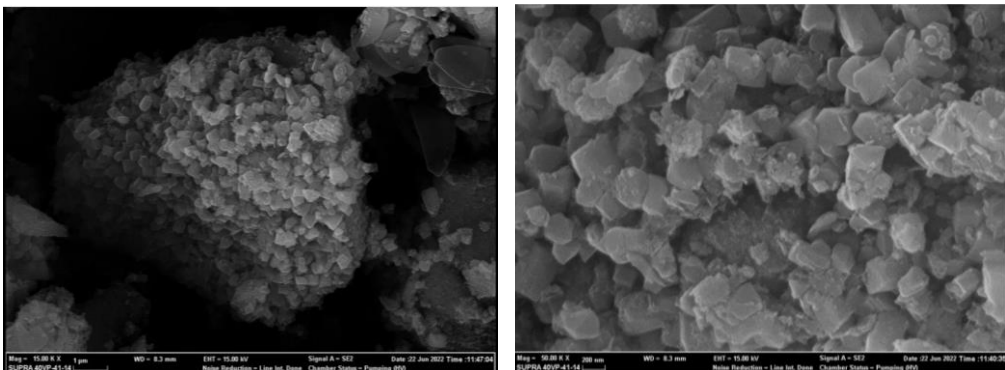
Şekil 17. Al-2Ni-15ZIF için 15 000 (sol) ve 50 000 (sağ) büyütmede SEM görüntüsü



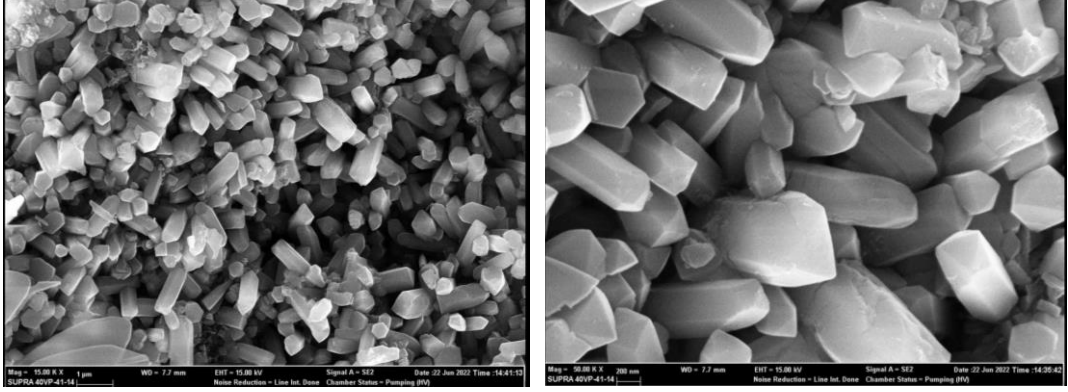
Şekil 18. Al-5Ni-15ZIF için 15 000 (sol) ve 50 000 (sağ) büyütmede SEM görüntüsü



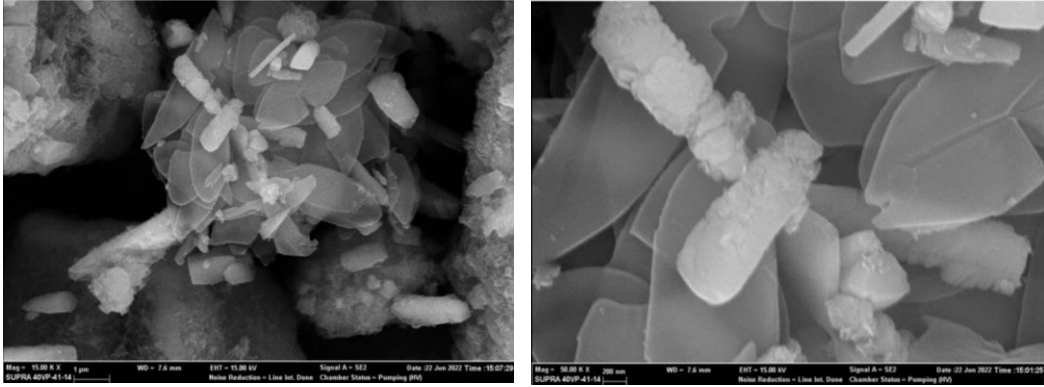
Şekil 19. Al-8Ni-15ZIF için 15 000 (sol) ve 50 000 (sağ) büyütmede SEM görüntüsü



Şekil 20. Al-2Ni-5ZIF için 15 000 (sol) ve 50 000 (sağ) büyütmede SEM görüntüsü

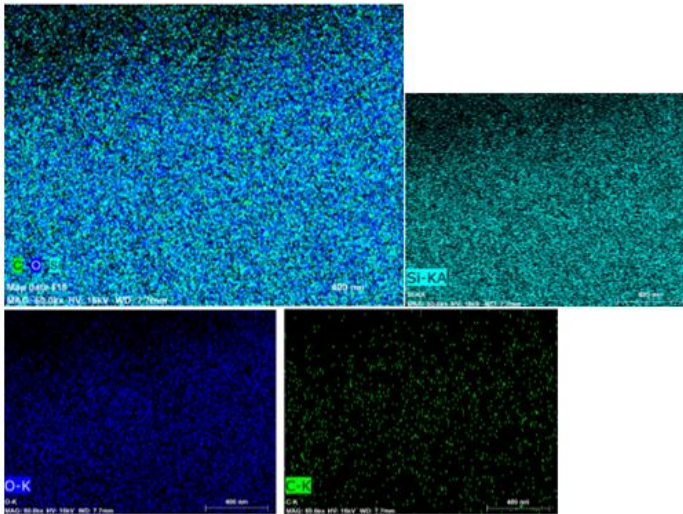


Şekil 21. Al-5Ni-5ZIF için 15 000 (sol) ve 50 000 (sağ) büyütmede SEM görüntüsü

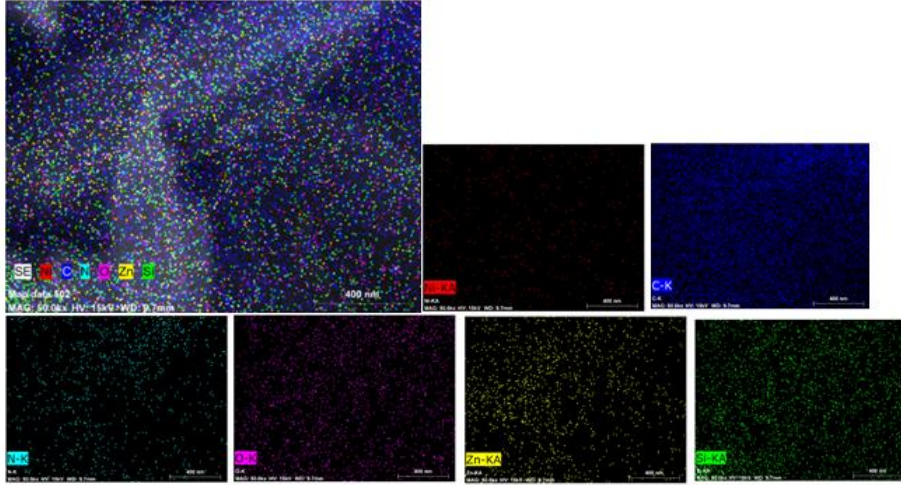


Şekil 22. Al-8Ni-5ZIF için 15 000 (sol) ve 50 000 (sağ) büyütmede SEM görüntüsü

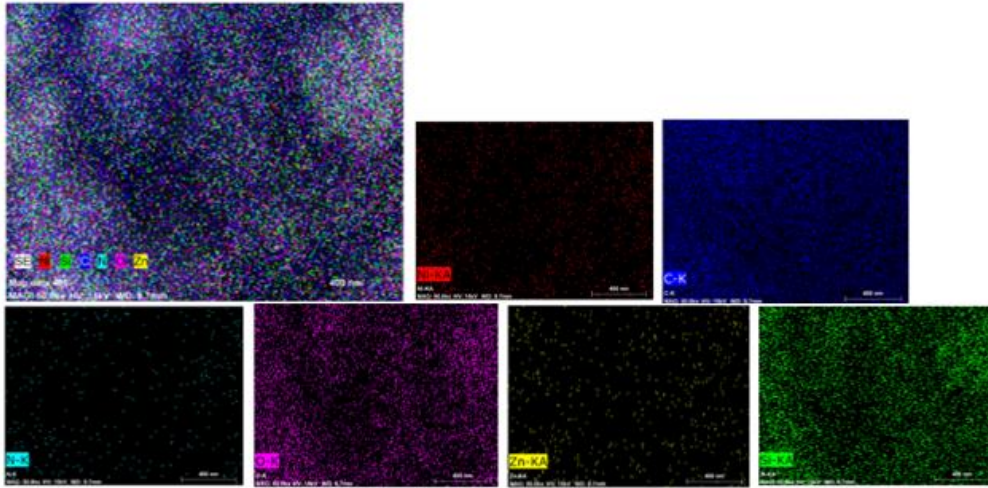
ZIF-8 ve Nikel yüklü Silika aerojellere ait EDX mapping ile nanokatalizörlerdeki elementlerin dağılımları Şekil 23-29’da sunulmuştur. Buna göre katalizörde beklenen elementlerin homojen olarak dağıldığı gözlenmiştir. Nanokatalizörlerin EDX element kütlece bileşimleri Şekil 30-36 arasında görülebilir. Nikel ya da ZIF-8 miktarının artışına paralel olarak Zn ve Nikel miktarları beklenildiği gibi artış göstermiştir.



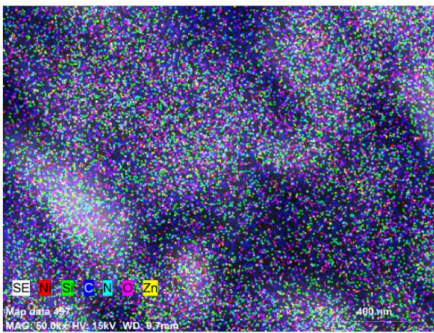
Şekil 23. SA için 50 000 büyütmede EDX mapping görüntüsü



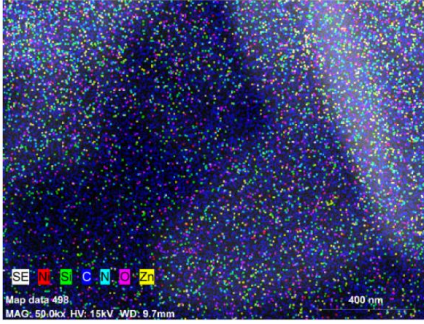
Şekil 24. Si-2Ni-15ZIF için 50 000 büyütmede EDX mapping görüntüsü



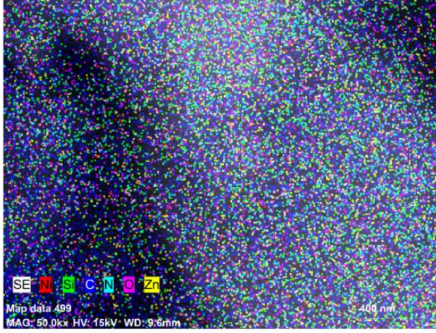
Şekil 25. Si-5Ni-15ZIF için 50 000 büyütmede EDX mapping görüntüsü



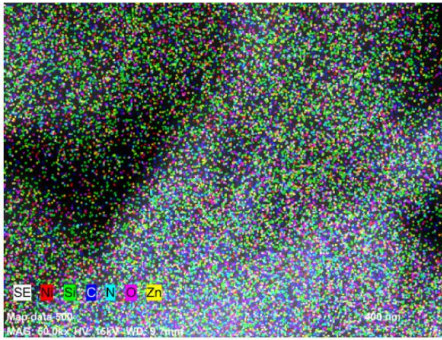
Şekil 26. Si-8Ni-15ZIF için 50 000 büyütmede EDX mapping görüntüsü



Şekil 27. Si-2Ni-5ZIF için 50 000 büyütmede EDX mapping görüntüsü



Şekil 28. Si-5Ni-5ZIF için 50 000 büyütmede EDX mapping görüntüsü



Şekil 29. Si-8Ni-5ZIF için 50 000 büyütmede EDX mapping görüntüsü

Spectrum: 2037

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Silicon	K-series	36.41	55.39	40.35	1.58
Oxygen	K-series	25.31	38.50	49.24	4.29
Carbon	K-series	4.02	6.11	10.41	1.84
Total:		65.75	100.00	100.00	

Şekil 30. SA için EDX elementel bileşim

Spectrum: 1961

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Carbon	K-series	45.51	46.73	60.45	7.19
Oxygen	K-series	20.03	20.57	19.98	3.89
Nitrogen	K-series	11.20	11.50	12.75	3.29
Zinc	K-series	13.62	13.98	3.32	0.88
Silicon	K-series	5.38	5.52	3.05	0.28
Nickel	K-series	1.65	1.70	0.45	0.19
Total:		97.39	100.00	100.00	

Şekil 31. Si-2Ni-15ZIF için EDX elementel bileşim

Spectrum: 1963

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Carbon	K-series	53.99	65.02	76.15	7.96
Oxygen	K-series	17.84	21.48	18.89	3.66
Nickel	K-series	3.90	4.70	1.13	0.32
Silicon	K-series	2.36	2.85	1.43	0.15
Zinc	K-series	3.75	4.52	0.97	0.42
Nitrogen	K-series	1.19	1.44	1.44	0.97
Total:		83.04	100.00	100.00	

Şekil 32. Si-5Ni-15ZIF için EDX elementel bileşim

Spectrum: 1964

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Carbon	K-series	47.03	52.17	66.39	7.27
Oxygen	K-series	23.72	26.31	25.14	4.30
Nickel	K-series	6.80	7.55	1.97	0.43
Silicon	K-series	4.12	4.57	2.49	0.23
Zinc	K-series	6.58	7.30	1.71	0.56
Nitrogen	K-series	1.91	2.12	2.31	1.13
Total:		90.16	100.00	100.00	

Şekil 33. Si-8Ni-15ZIF için EDX elementel bileşim

Spectrum: 1965

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Carbon	K-series	58.87	68.16	78.50	8.51
Nitrogen	K-series	10.64	12.31	12.16	3.65
Zinc	K-series	9.54	11.04	2.34	0.72
Oxygen	K-series	6.72	7.78	6.73	1.99
Silicon	K-series	0.38	0.44	0.22	0.06
Nickel	K-series	0.23	0.26	0.06	0.08
Total:		86.37	100.00	100.00	

Şekil 34. Si-2Ni-5ZIF için EDX elementel bileşim

Spectrum: 1968

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Carbon	K-series	64.78	55.88	68.42	9.26
Oxygen	K-series	16.96	14.63	13.45	3.51
Nitrogen	K-series	15.30	13.20	13.86	4.15
Zinc	K-series	14.20	12.25	2.76	0.89
Silicon	K-series	2.15	1.86	0.97	0.14
Nickel	K-series	2.53	2.18	0.55	0.23
Total:		115.93	100.00	100.00	

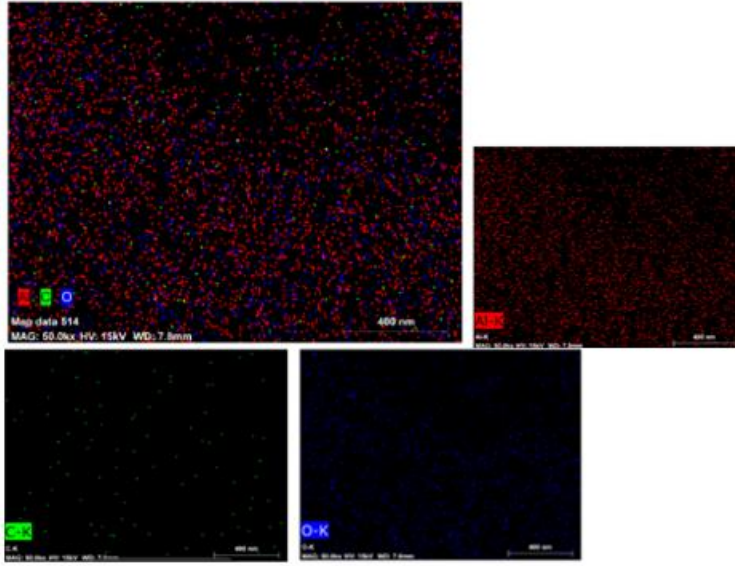
Şekil 35. Si-5Ni-5ZIF için EDX elementel bileşim

Spectrum: 1970

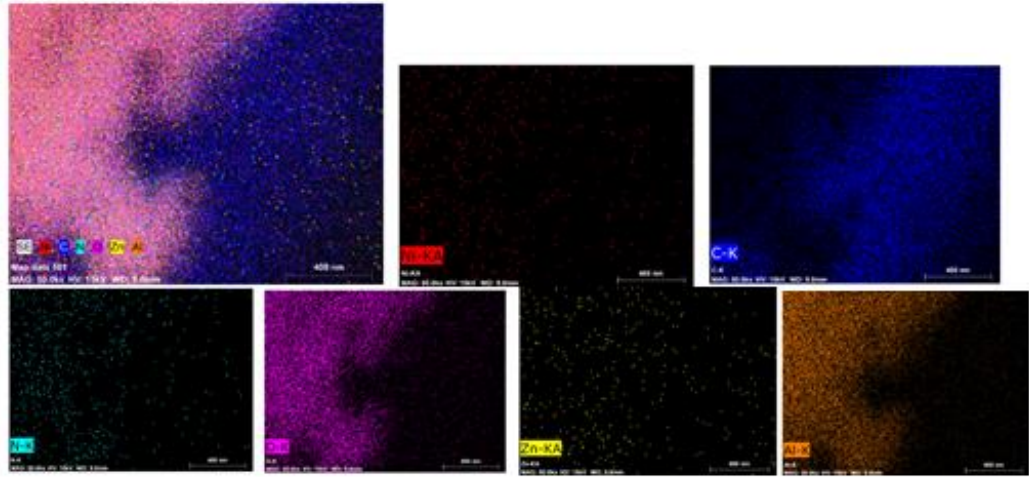
Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Carbon	K-series	40.05	38.90	58.04	6.90
Zinc	K-series	22.75	22.10	6.05	1.27
Oxygen	K-series	16.95	16.47	18.44	3.43
Nitrogen	K-series	9.42	9.15	11.71	2.94
Nickel	K-series	8.60	8.35	2.55	0.50
Silicon	K-series	5.18	5.03	3.21	0.28
Total:		102.95	100.00	100.00	

Şekil 36. Si-8Ni-5ZIF için EDX elementel bileşim

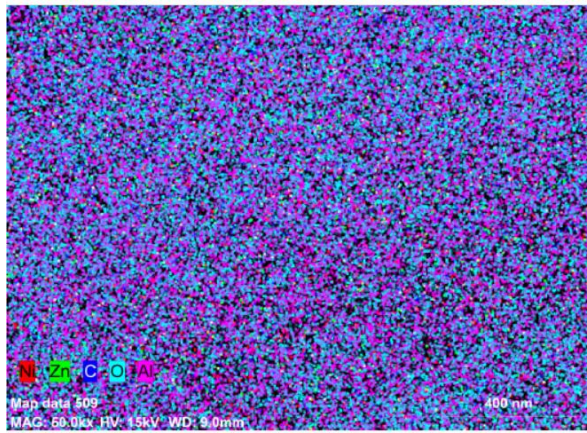
ZIF-8 ve Nikel yüklü Alümina aerojellere ait EDX mapping ile nanokatalizörlerdeki elementlerin dağılımları Şekil 37-43'te sunulmuştur. Buna göre katalizörde beklenen elementlerin homojen olarak dağıldığı gözlenmiştir. Nanokatalizörlerin EDX element kütlece bileşimleri Şekil 44-50 arasında görülebilir. Nikel ya da ZIF-8 miktarının artışına paralel olarak Zn ve Nikel miktarları beklenildiği gibi artış göstermiştir.



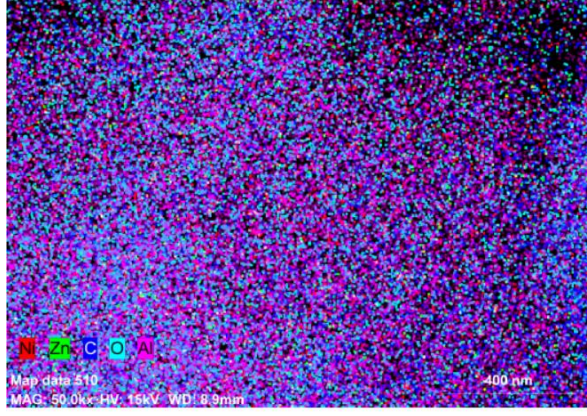
Şekil 37. AA için 50 000 büyütmede EDX mapping görüntüsü



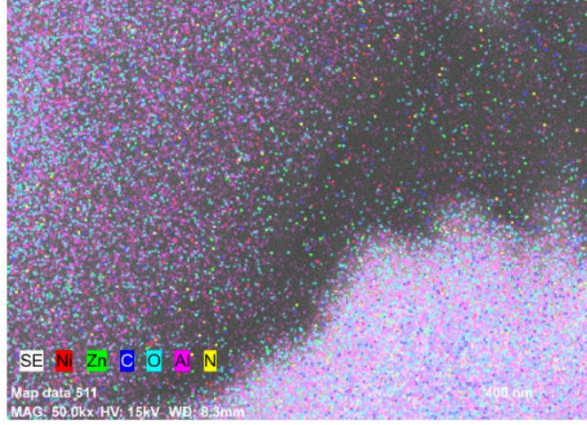
Şekil 38. Al-2Ni-15ZIF için 50 000 büyütmede EDX mapping görüntüsü



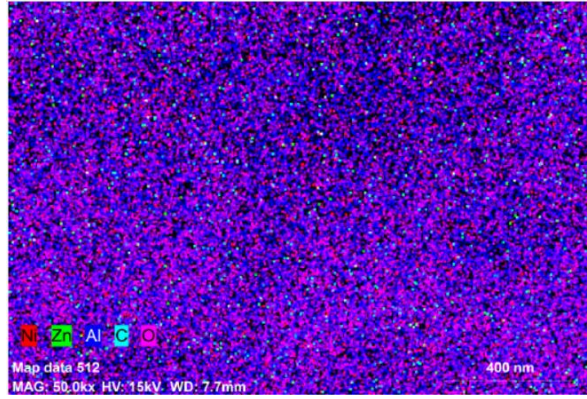
Şekil 39. Al-5Ni-15ZIF için 50 000 büyütmede EDX mapping görüntüsü



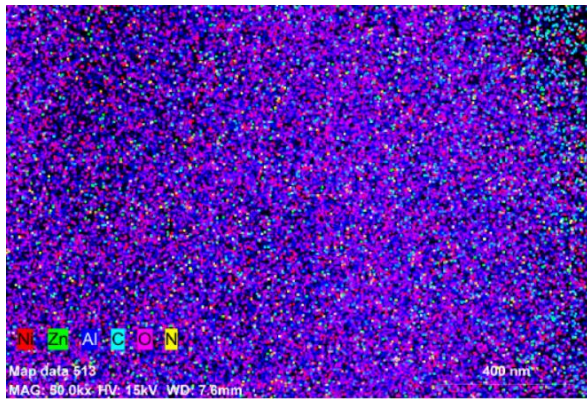
Şekil 40. Al-8Ni-15ZIF için 50 000 büyütmede EDX mapping görüntüsü



Şekil 41. Al-2Ni-5ZIF için 50 000 büyütmede EDX mapping görüntüsü



Şekil 42. Al-5Ni-5ZIF için 50 000 büyütmede EDX mapping görüntüsü



Şekil 43. Al-8Ni-5ZIF için 50 000 büyütmede EDX mapping görüntüsü

Spectrum: 2034

Element	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Oxygen	K-series	3.99	52.51	61.51	1.35
Aluminium	K-series	3.13	41.13	28.57	0.24
Carbon	K-series	0.48	6.36	9.92	0.71
Total:		7.60	100.00	100.00	

Şekil 44. AA için EDX elementel bileşim

Spectrum: 1972

Element	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Carbon	K-series	74.72	74.72	81.31	10.26
Oxygen	K-series	19.84	19.84	16.20	4.10
Aluminium	K-series	4.37	4.37	2.12	0.27
Nitrogen	K-series	0.21	0.21	0.19	0.42
Nickel	K-series	0.23	0.23	0.05	0.09
Zinc	K-series	0.63	0.63	0.13	0.17
Total:		100.00	100.00	100.00	

Şekil 45. Al-2Ni-15ZIF için EDX elementel bileşim

Spectrum: 2025

Element	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Oxygen	K-series	38.69	46.29	58.42	5.48
Aluminium	K-series	36.80	44.02	32.95	1.76
Carbon	K-series	3.37	4.03	6.77	1.31
Nickel	K-series	2.53	3.03	1.04	0.23
Zinc	K-series	2.20	2.63	0.81	0.28
Total:		83.58	100.00	100.00	

Şekil 46. Al-5Ni-15ZIF için EDX elementel bileşimi

Spectrum: 2027

Element	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Carbon	K-series	44.92	42.51	55.90	7.19
Oxygen	K-series	35.08	33.20	32.77	5.59
Aluminium	K-series	16.31	15.43	9.03	0.82
Nickel	K-series	5.86	5.55	1.49	0.39
Zinc	K-series	3.49	3.31	0.80	0.38
Total:		105.66	100.00	100.00	

Şekil 47. Al-8Ni-15ZIF için EDX elementel bileşimi

Spectrum: 2029

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Oxygen	K-series	25.41	44.92	52.86	4.25
Aluminium	K-series	21.16	37.40	26.10	1.05
Carbon	K-series	7.04	12.44	19.50	2.32
Zinc	K-series	2.45	4.33	1.25	0.35
Nickel	K-series	0.51	0.91	0.29	0.13
Total:		56.58	100.00	100.00	

Şekil 48. Al-2Ni-5ZIF için EDX elementel bileşimi

Spectrum: 2031

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Oxygen	K-series	40.15	53.74	64.48	5.73
Aluminium	K-series	29.83	39.92	28.41	1.44
Carbon	K-series	2.97	3.97	6.35	1.24
Nickel	K-series	1.49	1.99	0.65	0.19
Zinc	K-series	0.29	0.38	0.11	0.11
Total:		74.71	100.00	100.00	

Şekil 49. Al-5Ni-5ZIF için EDX elementel bileşimi

Spectrum: 2033

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Oxygen	K-series	32.53	35.00	39.03	5.41
Carbon	K-series	24.75	26.63	39.55	5.07
Aluminium	K-series	19.12	20.57	13.60	0.96
Nickel	K-series	5.37	5.78	1.76	0.40
Zinc	K-series	8.60	9.25	2.52	0.71
Nitrogen	K-series	2.58	2.77	3.53	1.27
Total:		92.95	100.00	100.00	

Şekil 50. Al-8Ni-5ZIF için EDX elementel bileşimi

5. SONUÇ

MOF/Aerojel katalizörler 10 yıllık geçmişe sahip yeni malzemelerdir. Nikel ve ZIF-8 yüklü alümina ve silika aerojellerin sentezi başarıyla tamamlanmıştır. Sentezlenen katalizörler günümüzde öne çıkan çevre ve enerji ile ilgili çeşitli uygulamalarda kullanılabilir. Katalizörler ile atıksu arıtımına yönelik ön denemeler yapılmıştır, ancak kendinden çok ince toz formunda olduklarından santrifüj ile istenen ayırım seviyesine ulaşamamıştır. Dolayısıyla sıvı-katı reaksiyonlarda sıvı ürün karışımından ayrılmak istendiğinde mikron kalınlığında gözenekler içeren filtrelerden faydalanmak GC, HPLC, UV-VIS gibi enstrümental ölçüm cihazlarında doğru okuma yapılabilmesi için önem arz eder. Sentezlenen katalizörlerin yüzey alanı önceki ara raporda belirtildiği üzere oldukça geniştir (yaklaşık 500 m²/g). Biyokütleden gazlaştırma ile hidrojen üretim çalışmaları için katalizörün kullanımı ile olumlu sonuçlar alınamayabilir. Çünkü katalizör önceki ara raporlarda belirtildiği üzere en fazla yaklaşık 550-450 °C sıcaklık aralığına kadar yapısını muhafaza etmekte, sonrasında ZIF-8'e ait kristal yapı bozulmaya başlamaktadır. SEM-EDX görüntüleri beklenen amorf-kristal yapının ve element dağılımının gözlemlendiğini kanıtlamıştır. FTIR ile malzemelerin içerdikleri kimyasal türler aydınlatılmıştır. XRD ile beklenildiği gibi silika ve alümina aerojel için amorf, nikel ve ZIF-8 içerikli katalizörlerde ise kristal yapılara ulaşılmıştır. Sentezlenen katalizörler bir sonraki aşamada literatürde ilk defa, lityum iyon bataryalarda elektrolit, yeşil çözücü ve polimer başlatıcısı olarak kullanılabilen halkalı karbonatların üretiminde kullanılacaktır. Bu ürün, maksimum 200 °C'de yürütülen sıvı faz kesikli bir reaktörde üretilir. Katalizör sentezinin metodu, yüklenen metal değiştirilerek de çalışma ilerletilebilir.

6. PROJE DÖNEMİNE AİT YAYINLAR

Makale yazım hazırlıkları devam etmektedir. Proje döneminde katılım sağlanan uluslararası konferanslar:

- Ozcakir Gamze, Acikgoz Caglayan (2022). Room temperature synthesis and characterization of ZIF-8. 5 th International Conference on Nanomaterials Science and Mechanical Engineering (icnmsme2022) (Aveiro/Portekiz) (Özet Bildiri/Poster)
- Ozcakir Gamze, Acikgoz Caglayan (2022). Synthesis of ambient

- pressure-dried hydrophobic silica aerogel. 5 th International Conference on Nanomaterials Science and Mechanical Engineering (icnmsme2022) (Aveiro/Portekiz) (Özet Bildiri/Sözlü Sunum)
- Ozcakir Gamze, Acikgoz Caglayan (2022). Synthesis and characterization of Nickel loaded ZIF-8/Silica Aerogel hybrid material. 16th Nanoscience & Nanotechnology Conference (NanoTR-16) (Ankara/Türkiye) (Özet Bildiri/Poster)

KAYNAKLAR

- [1] Zhang, Z., Zhang, J., Dou, G., & Zeng, Q. (2022). Synthesis of PI/ZIF-8 aerogel with hierarchical porous structure for enhanced CO₂ capture performance. *Chemical Physics Letters*, 139703.
- [2] Wang, P., Tan, L., Yuan, G., Feng, S., Tang, H., Wang, G., & Wang, C. (2022). ZIF-8 modified polyvinyl alcohol/chitosan composite aerogel for efficient removal of Congo red. *Journal of Solid State Chemistry*, 316, 123628.
- [3] Qu, Y., Qin, L., & Liu, X. (2023). Carbonized ZIF-8/chitosan biomass imprinted hybrid carbon aerogel for phenol selective removal from wastewater. *Carbohydrate Polymers*, 300, 120268.
- [4] Zhu, G., Zhang, C., Li, K., Xi, X., Zhang, X., & Lei, H. (2022). A multifunctional zeolitic imidazolate framework-8@ wood aerogel composite intergrating superior performance of dye adsorption capacity and flame-retardant property. *Journal of Porous Materials*, 1-12.
- [5] Li, Y., Lin, Z., Wang, X., Duan, Z., Lu, P., Li, S., ... & Liu, W. (2021). High-hydrophobic ZIF-8@ PLA composite aerogel and application for oil-water separation. *Separation and Purification Technology*, 270, 118794.
- [6] Wang, Q., Zhang, X., Wang, F., Xie, Y., Wang, C., Zhao, J., ... & Chen, Z. (2021). Egg yolk/ZIF-8/CLPAA composite aerogel: Preparation, characterization and adsorption properties for organic dyes. *Journal of Solid State Chemistry*, 299, 122158.
- [7] Shang, M., Zhang, X., Zhang, J., Sun, J., Zhao, X., Yu, S., ... & Yi, X. (2021). Nitrogen-doped carbon composite derived from ZIF-8/polyaniline@ cellulose-derived carbon aerogel for high-performance symmetric supercapacitors. *Carbohydrate Polymers*, 262, 117966.
- [8] Liu, Y., Li, W., & Chen, Y. (2022). Synthesis of MOF derivatives@ 3D graphene hybrid materials towards high-performance electrode material for supercapacitors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(9), 6514-6523.
- [9] Cheng, T., Zhang, Y., Cui, F., Jiang, G., Liu, P., Guo, J., ... & Li, H. (2022). Preparation of novel ZIF-8 aerogel adsorbent based on cellulose and the application of Cu (II) removal from wastewater. *Chemical Physics Letters*, 808, 140100.
- [10] Dong, Z. M., Zhang, P., Sun, T., Xia, Q., Wu, J. F., & Zhao, G. C. (2022). In Situ Synthetic ZIF-8/Carbon Aerogel Composites as Solid-Phase Microextraction Coating for the Detection of Phthalic Acid Esters in Water Samples. *Gels*, 8(10), 610.

- [11] Li, L., Zhang, H., Zhang, Q., Wang, T., & Hou, X. (2021). Macro-microporous zeolitic imidazole framework-8/cellulose aerogel for semi-automated pipette tip solid phase extraction of fluoroquinolones in water. *Analytica Chimica Acta*, 1184, 338984.
- [12] Serenjuh, F. N., Hashemi, P., Rasolzadeh, F., Farhadi, S., & Hoseini, A. A. (2022). Magnetic fiber headspace solid-phase microextraction of *Ferulago angulata* volatile components using Preyssler-type polyoxometalate/metal-organic framework/silica aerogel sorbent. *Food Chemistry*, 373, 131423.
- [13] Ren, C., & Yu, Y. (2022). Superhydrophobic, heat-resistant alumina-methylsilsesquioxane hybrid aerogels with enhanced thermal insulating performance in high humidity. *Ceramics International*.
- [14] Al-Oweini, R., & El-Rassy, H. (2009). Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si (OR)₄ and R'' Si (OR')₃ precursors. *Journal of Molecular Structure*, 919(1-3), 140-145.
- [15] Ye, R. P., Liao, L., Reina, T. R., Liu, J., Chevella, D., Jin, Y., ... & Liu, J. (2021). Engineering Ni/SiO₂ catalysts for enhanced CO₂ methanation. *Fuel*, 285, 119151.
- [16] Liao, L., Chen, L., Ye, R. P., Tang, X., & Liu, J. (2021). Robust nickel silicate catalysts with high Ni loading for CO₂ methanation. *Chemistry—An Asian Journal*, 16(6), 678-689.
- [17] Kaur, H., Mohanta, G. C., Gupta, V., Kukkar, D., & Tyagi, S. (2017). Synthesis and characterization of ZIF-8 nanoparticles for controlled release of 6-mercaptopurine drug. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 41, 106-112.
- [18] Akti, F., & Balci, S. (2023). Silica xerogel and iron doped silica xerogel synthesis in presence of drying control chemical additives. *Materials Chemistry and Physics*, 127347.
- [19] Wang, X., Tian, Y., Yu, C., Liu, L., Zhang, Z., Wu, Y., & Shen, J. (2022). Organic/inorganic double-precursor cross-linked alumina aerogel with high specific surface area and high-temperature resistance. *Ceramics International*, 48(12), 17261-17269.
- [20] Pal, N., Verma, V., Khan, A., Mishra, A., Anand, M., Pramod, C. V., ... & Sinha, A. K. (2022). Hydrotreating and hydrodemetalation of raw jatropha oil using mesoporous Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Fuel*, 326, 125108.
- [21] Huang, D., Guo, C., Zhang, M., & Shi, L. (2017). Characteristics of nanoporous silica aerogel under high temperature from 950° C to 1200° C. *Materials & Design*, 129, 82-90.
- [22] Takahashi, R., Sato, S., Sodesawa, T., Yoshida, M., & Tomiyama, S. (2004). Addition of zirconia in Ni/SiO₂ catalyst for improvement of steam resistance. *Applied Catalysis A: General*, 273(1-2), 211-215.
- [23] Baumann, T. F., Gash, A. E., Chinn, S. C., Sawvel, A. M., Maxwell, R. S., & Satcher, J. H. (2005). Synthesis of high-surface-area alumina aerogels without the use of alkoxide precursors. *Chemistry of materials*, 17(2), 395-401.
- [24] Deacon, A., Briquet, L., Malankowska, M. (2022). Understanding the ZIF-L to ZIF-8 transformation from fundamentals to fully costed kilogram-scale production. *Commun Chem* 5, 18.