



Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi

dergi web sayfası: <http://dergipark.gov.tr/nevbiltek>

Makale Doi: 10.17100/nevbiltek.434687

Geliş tarihi: 19.06.2018 Kabul tarihi: 04.09.2018



Metal Katkılı MOF-5 İçeren Karışık Matriksli Membranlar İle Hidrojen Geçirgenliğinin İyileştirilmesi¹

Hülya AYKAÇ ÖZEN¹, Bahtiyar ÖZTÜRK²

¹ Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Samsun
ORCID ID: 0000-0003-4990-6682

² Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Samsun
ORCID ID:0000-0002-3385-0701

Öz

Hidrojen, yüksek enerji yoğunluğu ve çevreye zarar vermeyen özellikleri ile geleceğin enerji taşıyıcısı olarak görülmektedir. Doğada saf halde bulunmayan hidrojen, gaz karışımından çeşitli tekniklerle ayrılabilir. Bu ayırma prosesleri içerisinde yer alan membran teknolojisi, enerji verimliliği ve mekanik dayanıklılığı sayesinde son yıllarda dikkati üzerine çekmiştir. Membran teknolojileri içinde yer alan ve membran içerisine dolgu maddesi ilavesiyle oluşturulan karışık matriksli membranlar (MMM) ile gaz ayırma özelliklerinin iyileştirildiği görülmüştür. Karışık matriksli membranlarda dolgu maddesi olarak kullanılan MOF yapıları da yüksek yüzey alanları ve gözenek hacimlerinden dolayı tercih edilmekte ve gaz geçirgenliğine olumlu etki yapmaktadır. Bu çalışmada, iki farklı metal kullanarak NiCoMOF-5 yapısı sentezlenmiştir. Karışık matriksli membran hazırlamak üzere poliimide membrana NiCoMOF-5 ilave edilmiştir. Oluşturulan yapılar çeşitli karakterizasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Sonuçlar, karışık matriksli membranın başarılı bir şekilde sentezlendiğini ve MOF ilave edilen poliimide membranın saf poliimide göre gaz geçirgenlik performansını arttırdığını göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Hidrojen, Metal Organik Kafes, Karışık Matriksli Membran

Improvement of Hydrogen Permeability with Mixed Matrix Membranes Containing Metal Doped MOF-5

Abstract

Hydrogen is seen as the energy carrier of the future with its high energy density and environmental friendly properties. Since hydrogen is not pure in nature, it can be separated from the gas mixture by various techniques. Membrane technology involved in hydrogen separation processes has attracted attention in recent years thanks to its energy efficiency and mechanical strength. It has been found that the mixed matrix membranes formed by the addition of the filler material inside the membrane technology improve the gas separation properties. MOF structures used as a filler material are also preferred due to their high surface area and pore volume and have a positive effect on gas permeability. In this work, NiCoMOF-5 structure was synthesized using two different metals. Then, NiCoMOF-5 was added into polyimide membrane to prepare a mixed matrix membrane. The obtained MOF and MMM structures were evaluated various characterization procedures. The results show that the mixed matrix membrane is successfully synthesized and that the MOF added polyimide membrane improves the gas permeability performance relative to the pure polyimide.

Keywords: Hydrogen, Metal Organic Framework, Mixed Matrix Membrane

^{1 1} Bu makalenin tamamı 10-12 Nisan 2018'de Çeşme'de gerçekleştirilen "The International Conference on Materials Science Mechanical and Automotive Engineering and Technology (IMSMATEC'18)" konferansında sunulmuştur.
Sorumlu yazar e-mail: hulya.aykac@omu.edu.tr

1. Giriş

Hidrojen; doğada bol miktarda bulunması, enerji içeriğinin diğer yakıtlara göre yüksek olması, elektrik enerjisine kolaylıkla dönüşebilmesi, son ürün olarak sadece ortama su vererek çevre dostu olması ile geleceğin enerji stratejileri arasında önemli bir yer almaktadır [1-4]. Üretim aşamasında saf olarak elde edilemeyen hidrojenin bulunduğu gaz karışımından ayrılması gerekmektedir. Hidrojenin basınç salınımlı adsorpsiyon ve kriyojenik distilasyon gibi yöntemlerle gaz karışımından ayrılması mümkün olsa da, son yıllarda membran ile gaz karışımından ayrılması göze çarpan bir yöntem olarak literatürde yer almaktadır. Çünkü, membranların işletimi kolay, yatırım maliyeti düşük ve enerji tüketimi diğer yöntemlere göre daha azdır [5]. Membranlar, gaz ayırımında polimerik, inorganik ve karışık matriksli membranlar olarak sınıflandırılmaktadır. Polimerik membranlarda, geçirgenlik ve seçicilik arasında ters orantı olduğundan hem geçirgenlik hemde seçiciliklerini aynı anda arttırmak mümkün değildir. İnorganik membranların ise üretiminin pahalı olması, sınırlı sayıda yapı oluşturması ve oldukça kırılğan olması kullanımını zorlaştırmaktadır [6]. Karışık matriksli membranlar (MMM) polimerik ve inorganik membranlara alternatif olarak ortaya çıkmış, polimerik membrana dolgu maddesinin ilavesiyle oluşturulmuş membranlardır [7]. Dolgu maddeleri arasında, metal organik kafes sistemleri (MOF) diğer dolgu maddelerine göre üstün özellikleri ile ilgi çekmiştir. MOF'lar, yüksek yüzey alanları, hızlı ve kolay bir şekilde sentezlenebilmeleri, gözenek boyutu ve şekilleri ayarlanarak sonsuz miktarda yapı oluşturabilmeleri ile hidrojen ayırımında potansiyel olarak görülmektedir [8]. Metal organik kafes grubu ailesinden olan MOF-5, benzodikarboksilik asit ve $[Zn_4O]^{6+}$ kümeleriyle oluşmuş [9] ve kontrol edilebilen poroziteleri ile dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Günümüzde MOF-5 ile hazırlanan karışık matriksli membranlar ile birçok çalışma yapılmış ve MMM'ların gaz ayırma performansları arttırılmıştır. Perez ve arkadaşları (2009), Matrimid membrana MOF-5 ilave ederek oluşturdukları karışık matriksli membranda gaz geçirgenliklerini %120 arttırmışlardır [7]. Başka bir çalışmada, MOF-5/PEI karışık matriksli membranda H_2 geçirgenliği %40 oranında artış göstermiştir [6]. Ancak MOF-5'in neme karşı hassas olması deney sonuçlarında farklılık olmasına neden olmuş ve son yıllarda yapılan çalışmalar MOF-5 yapısına metal ilave edilmesi bu sorunun çözüldüğü ayrıca membranların performansını arttırdığını göstermiştir. Li ve arkadaşları (2012), MOF-5 yapısına Ni metali ilave ederek saf MOF-5'e göre daha yüksek yüzey alanı ve daha geniş gözenek elde edilmesini sağlamıştır [9]. Yine başka bir çalışmada, Co katkılı MOF-5'in oldukça kristal partiküllere ve yüksek yüzey alanına sahip olduğu raporlanmış ve gas adsorpsiyon özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür [10].

Bu çalışmada, MOF-5 yapısına ilave edilen metallerin gaz geçirgenliğine etkisini anlamak için Kobalt (Co) ve Nikel (Ni) metalleri ile NiCoMOF-5 yapısı oluşturulmuştur ve bu yapı, karışık matriksli membran oluşturmak üzere poliimit membrana ilave edilmiştir. Hazırlanan MOF yapısı, taramalı elektron mikroskobu (SEM), fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile karakterize edilmiştir. Üretilen karışık matriksli membranlara gaz geçirgenlik testi uygulanarak, bu yapıların gaz geçirgenlikleri irdelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada, MOF sentezi ve karışık matriksli membran üretimi, MOF ve membranın karakterizasyonu ile geçirgenlik testleri gerçekleştirildi. Poliimid, Alfa Aesar firmasından satın alındı. Benzen-1,4-dikarboksilik asit(BDC, $>99\%$), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, N,N-dimetilformamit (DMF, 99.8%, $H_2O < 0.15\%$) ve N-metil-2-Pirolidon(NMP) Sigma-Aldrich firmasından temin edildi. Tüm kimyasallar ve çözücüler hiçbir ön işleme tutulmadı. Geçirgenlik testleri, %99.99 saflıktan daha yüksek H_2 gazı kullanılarak gerçekleştirildi.

2.1. NiCoMOF-5 Sentezi

NiCoMOF-5 yapısı daha önce yayınlanan prosedüre uygun olarak solvotermal yöntem ile hazırlandı [11]. 0,5 mmol çinko(II) nitrat heksahidrat, 0,5 mmol kobalt(II) nitrat, 0,5 mmol nikel(II) nitrat heksahidrat ve 0,5 mmol tereftalik asit bir cam şişeye konuldu ve üzerine 16 mL DMF ve 4 mL etanol ilave edilerek ultrasonik banyo yardımıyla çözüldü. Numune şişesinin ağzı kapatılarak etüvde $110^\circ C$ 'de 4 saat bekletildi. Etüvden çıkarılan şişe oda sıcaklığına

getirilerek kristal yüzeyinde kalmış olabilecek DMF'in uzaklaştırılması için etanol ile yıkandıktan sonra vakum altında 60°C'de 4 saat kurutuldu. Elde edilen partiküller ağzı kapalı bir şişede muhafaza edildi.

2.2. Saf Poliimit Membran Üretimi

Poliimit membran (PI) önceki çalışmalardan yararlanarak hazırlandı [12]. Yapılan ön çalışmalar neticesinde en uygun çözücü/polimer oranının 10/90 olarak belirlendi. Çözücünün (NMP) polimeri tamamen çözmesi için çözelti yaklaşık 12 saat boyunca 70°C'de karıştırıcıda karıştırılarak homojen bir çözelti elde edildi. Döküm işlemi yapılmadan önce cam levhaların yüzeyi alkol ile temizlendi ve daha sonra belli dökme kalınlığında hazırlanmış baget kullanılarak (500 µm membran dökme kalınlığına sahip) polimerik çözelti cam levha üzerine döküldü. Cam levha 70°C ve 500 mmHg azot gazı atmosferinde vakum etüvüne yerleştirilerek membran yapısındaki çözücünün uçurulması için 12 saat bekletildi. Etüvden çıkarılan cam levha oda sıcaklığına getirildikten sonra su içine daldırılarak cam üzerinden membranın ayrılması sağlandı. Cam plakadan ayrılan membran tavlama üzere daha yüksek sıcaklıkta (220°C) etüve yerleştirildi ve yaklaşık 24 saat kadar vakum altında etüvde tavlama membran uygun çapta kesilerek gaz geçirgenlik performansı belirlenmek üzere gaz ayırma hücresine yerleştirildi. Membranın kalınlığı en az 5 noktadan mikrometre ile ölçülerek (± 1 mikron hata ile) ortalama membran kalınlığı belirlendi.

2.3. Karışık Matrisli Membran Üretimi

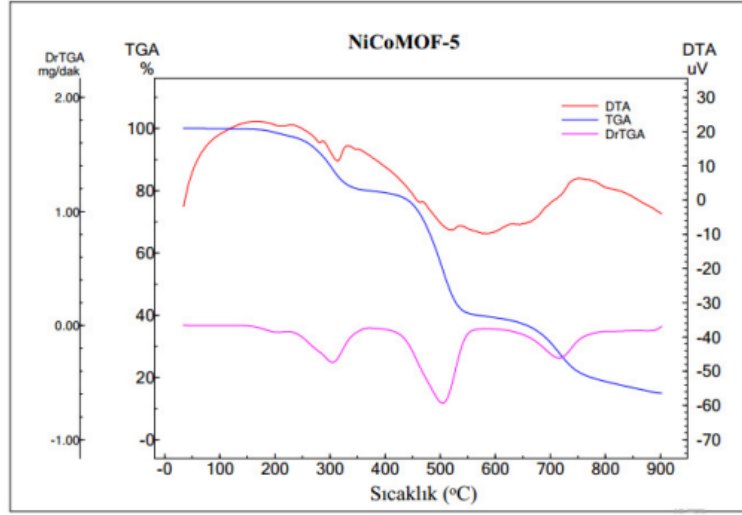
NiCoMOF-5 içeren MMM hazırlamak için bir cam tüp içine 0,5 g poliimit, 4,5 g NMP ve diğer bir cam tüp içine 0,025g NiCoMOF-5 ve 4,5g NMP koyuldu. Her iki cam tüp sıcaklığı 70°C olan ultrasonik su banyosuna yerleştirildi ve 2,5 saat boyunca poliimidin çözünmesi ve MOF-5'in tamamen karışması sağlandı. Bu süre sonunda iki karışım birleştirilerek 5 saat boyunca sıcaklığı 70°C olan manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Yüzeyi temizlenmiş olan cam üzerine karışım dökülerek bagetle yayılması sağlandı. Daha sonra cam levha, çözücünün uçurulması amacı ile vakum etüvüne 70°C de 500 mmHg Azot atmosferinde yerleştirildi. Yaklaşık 12 saat sonra cam plaka etüvden çıkarıldı ve membran cam yüzeyinden ayrıştırıldı. Cam plakadan ayrılan membran tavlama üzere vakumlu etüve yerleştirildi ve etüvün sıcaklığı kademeli olarak 220°C'a çıkarıldı; membran bu sıcaklıkta 24 saat boyunca tavlama. Tavlama membrandan ayırma hücresine yerleştirilecek boyutta kesilerek önce 5 farklı noktadan kalınlığı ölçüldü ve daha sonra ayırma hücresine yerleştirilerek gaz geçirgenlik deneyleri gerçekleştirildi

3. Bulgular

3.1. PI, NiCoMOF-5 ve MMM'ın Karakterizasyonu

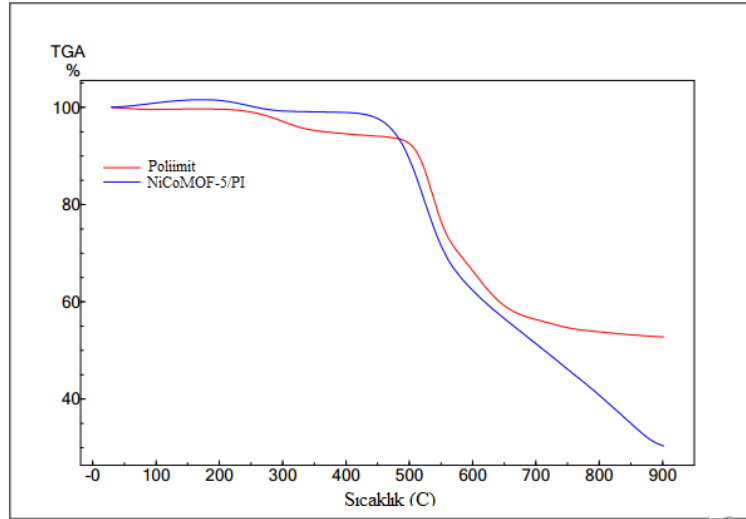
Bu çalışmada, MOF-5 ve farklı metallerle modifiye edilen kafes yapılarının termal kararlılıklarını ve sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen ağırlık kayıplarını belirleyebilmek için eş zamanlı TGA/DTA/DTG termik analiz teknikleri uygulanmıştır. Termik analiz eğrileri, 30°C ile 900°C arasında 40 mL/dk inert N₂ atmosferinde, 20°C/dk ısıtma hızında kaydedilmiştir.

Yapısında Zn'ye ilave olarak iki farklı metal içeren NiCoMOF-5 kristallerinin termik analiz eğrileri Şekil 3.1'de verilmiştir. Üç aşamalı ağırlık kaybı sergileyen bu eğrinin, birinci aşamasındaki ağırlık kaybı 182-360°C arasında gerçekleşmiştir ve ağırlık kaybı %19'dur. Bu aşama, çözücü (DMF) ve adsorbe olmuş suyun uzaklaşmasına karşılık gelmektedir. 408-557°C arasında meydana gelen ikinci ağırlık kaybı ise organik ligandların dekompozisyonuna karşılık gelmektedir. 789°C'den sonra inorganik oksitlerin (Ni/Co/Zn oksitler) oluştuğu düşünülmektedir.



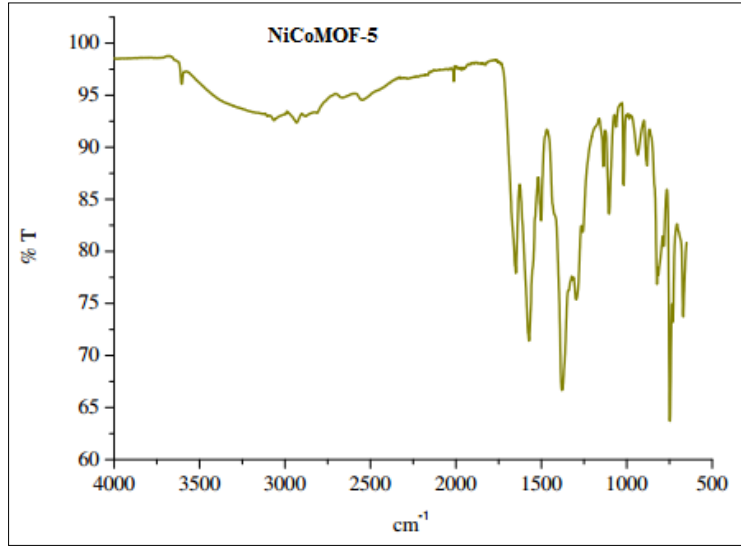
Şekil 3.1. NiCoMOF-5 yapısının TGA/DTA/DTG eğrileri

Saf poliimide metal katkılı MOF-5 yapısının ilave edilmesiyle oluşturulan karışık matrisli membranların termal kararlılığı Şekil 3.2’de görülmektedir. Saf poliimit ve NiCoMOF-5/PI membran birbirine oldukça benzer eğriler sergilemektedir. Bu sonuç poliimit yapısına metal katkılı MOF-5 eklendiğinde yapının termal kararlılığının dikkate değer bir şekilde değişmediğini göstermektedir.



Şekil 3.2. NiCoMOF-5/PI membranın TGA eğrisi

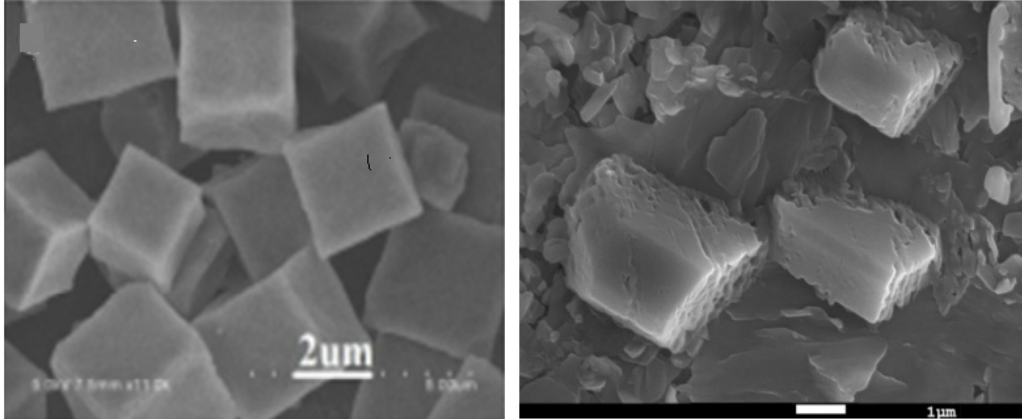
Hazırlanan örneklerinin karakteristik yapılarını anlayabilmek için MOF-5 yapısı $650-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında toplanarak IR spektrasi elde edilmiştir ve Şekil 3.3’te NiCoMOF-5’in karakteristik pikleri gösterilmiştir.



Şekil 3.3. NiCoMOF-5 yapısının IR eğrisi

Bu yapı 1400-1700 cm^{-1} bölgesinde karboksil fonksiyonel grubu (COO) ifade eder. 1580-1500 cm^{-1} aralığında karboksilik simetrik gerilme titreşimi ve 1400-1300 cm^{-1} aralığında ise karboksilik asimetrik gerilme titreşimi gösterir [13 ve14]. 700-1200 cm^{-1} aralığındaki titreşim bandı ise tereftalat bileşiklerinin izi olarak ifade edilir [14]. Bu yapıda yer alan ve 1250 ile 1000 cm^{-1} dalga boyunda meydana gelen küçük pikler BDC bağlayıcısının benzen halkasında yer alan C-H grubuna karşılık gelir [6]. 2800- 3600 cm^{-1} aralığındaki geniş bant ise metal koordinasyon alanındaki suyun varlığını gösterir [13 ve 14].

MOF-5 yapılarının morfolojilerini incelemek için taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. MOF-5 yapısı literatürde de belirtildiği gibi iyi tanımlanmış kübik yapılar olarak bilinmektedir [11]. Bu çalışmada amaç, MOF-5 yapısına metal bağlanmasıyla yapının değişip değişmediğini görmektir. MOF-5 ve metal katkılı MOF-5 yapılarının farklı noktalardan farklı büyütmeyle elde edilen SEM görüntüleri Şekil 3.4'te verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı gibi metal katkılı MOF-5 yapılarının yalın haldeki MOF-5 yapısı ile oldukça benzer bir morfoloji gösterdiğini ve metal ilavesinin MOF-5 yapısının morfolojisini değiştirmeyeceğini ispatlamaktadır.



Şekil 3.4. MOF-5 ve NiCoMOF-5'in SEM görüntüsü

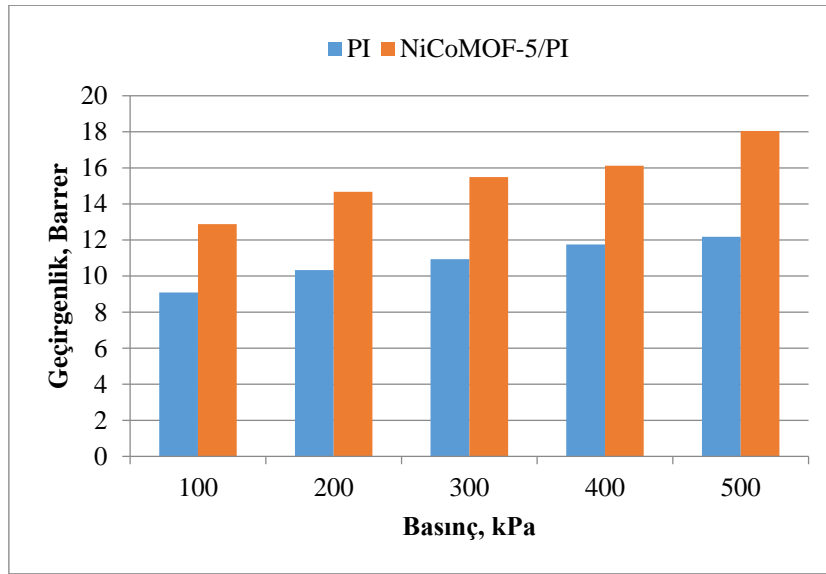
3.2. Membran Gaz Geçirgenlik Deneyleri

Saf polimer ve NiCoMOF-5 içeren membranlarla, gaz geçirgenlik deneyleri sabit hacim ve değişken basınç yöntemi uygulanarak gerçekleştirildi. Tüm ölçümler oda sıcaklığında ve 100-500 kPa basınç aralığında gerçekleştirildi. Membran düzeneğinin üst kısmından besleme yapılarak basınç dönüştürücü yardımıyla alta geçen gazın zamana karşılık basınç değişimi ölçüldü ve toplanan veriler dijital olarak kaydedildi. Geçirgenlik değerleri aşağıdaki eşitlik [15] kullanılarak hesaplandı.

$$P = \left(\frac{dp}{dt} \right) \frac{V T_0}{A \Delta P} \times \frac{L}{T P_0} \quad (1)$$

- P = Permeabilite, barrer (1 barrer = 1×10^{-10} cm³ cm/cm² s cmHg)
 dp/dt = Geçirgenlik deneyinde elde edilen doğrunun eğimi
 V = Althacim, cm³
 ΔP = Membran yüzeyleri arasındaki basınç farkı, cmHg
 A = Membran alanı, cm²
 L = Membran kalınlığı, cm
 T = Oda sıcaklığı, K
 T₀ = Standart sıcaklık, K
 P₀ = Standart basınç, cmHg

Saf polimerik membranın ve polimer yapısına %5 yükleme oranında NiCoMOF-5 katılmasıyla oluşturulan karışık matriksli membranların gaz geçirgenlik ölçümleri oda sıcaklığında ve 5 farklı besleme basıncında gerçekleştirilmiş ve elde edilen geçirgenlik sonuçları Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5 Ağırlıkça %5 NiCoMOF-5 içeren PI membranın farklı basınçlarda H₂ geçirgenliği

Basınç artışı ile birlikte hem PI hem de NiCoMOF-5/PI karışık matriksli membranında H₂ geçirgenliğinde artış görülmüştür. Saf poliimit membranında H₂ geçirgenliği 100 kPa'da 9,087 barrer, 200 kPa'da 10,332, 300 kPa'da 10,935, 400 kPa'da 11,754 ve 500 kPa'da 12,177 barrer olarak bulunmuştur. Saf poliimitin H₂ geçirgenliği 100 kPa'dan 500 kPa'a çıkılmasıyla %34 artmıştır.

NiCoMOF-5/PI karışık matriksli membranında H₂ geçirgenliği 100 kPa'da 12,877 barrer, 200 kPa'da 14,673, 300 kPa'da 15,495, 400 kPa'da 16,117 ve 500 kPa'da 18,047 barrer olarak hesaplanmıştır. NiCoMOF-/PI membranın H₂ geçirgenliği 100 kPa'dan 500 kPa'a çıkılmasıyla %40 artmıştır. Sonuçlar göstermektedir ki, basınç artışıyla birlikte H₂ geçirgenliği NiCoMOF-5/PI membranda saf poliimit membrana göre daha yükselmiştir.

Saf polimimit ve karışık matriksli membran karşılaştırıldığında, 100 kPa basıncında NiCoMOF-5/PI membranın H₂ geçirgenliği PI membrana göre %41,7, 200 kPa basıncında, %61,47, 300 kPa basıncında %70,52, 400 kPa basıncında %77,36, 500 kPa basıncında %98,60 artmıştır. H₂ geçirgenlik değerinin karışık matriksli membranda yüksek olmasının nedeni, metal ilave edilmiş MOF-5'in gözenekli yapısı sayesinde gaz taşınımını kolaylaştırmasıdır.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, solvotermal yöntemi kullanılarak NiCoMOF-5 yapısı sentezlenmiş ve saf poliimit membrana ilave edilerek karışık matriksli membran üretilmiştir. Elde edilen yapıları karakterize etmek için taramalı elektron mikroskobu, fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi ve termogravimetrik analizler yapılmıştır. İyi tanımlanmış kübik yapılar elde edilen NiCoMOF-5'in başarılı bir şekilde sentezlendiği ve literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Ayrıca poliimite MOF ilavesinin poliimidin termal kararlılığını bozmadığı da anlaşılmıştır. Karışık matrisli membranın gaz geçirgenlik deneylerinde, PI'e MOF ilave edilmesi H₂ geçirgenliğini saf poliimide göre arttırmıştır. %5 yükleme oranında ve 500 kPa basıncında NiCoMOF-5/PI membranının H₂ geçirgenliği saf poliimidin H₂ geçirgenliğinden 2.8 kat fazla olmuştur. Bu sonuç MOF yapılarının membranların H₂ geçirgenliğinde büyük bir rol oynadığı ve taşınım mekanizmasına pozitif etki yarattığı söylenebilir.

5. Kaynaklar

- [1] Dincer I., "Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems" *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 265-285, 2002
- [2] Jain I. P., "Hydrogen the fuel for 21st century" *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 7368-7378, 2009
- [3] Züttel A., "Materials for hydrogen storage" *Materials Today*, 6, 24-33, 2003
- [4] Berg A. W. C., Arean C. O., "Materials for hydrogen storage: current research trends and perspectives" *Chemical Communications*, 6, 668-681, 2008
- [5] Adhikari S., Fernando S., "Hydrogen Membrane Separation Techniques" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 875-881, 2006
- [6] Arjmandi M., Pakizeh M., "Mixed matrix membranes incorporated with cubic-MOF-5 for improved polyetherimide gas separation membranes: Theory and experiment" *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 3857-3868, 2014
- [7] Perez E. V., Balkus J., Ferraris J. P., Musselman I. H., "Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations" *Journal of Membrane Science*, 328, 165-173, 2009
- [8] Li J., Cheng S., Zhao Q., Long P., Dong J., "Synthesis and hydrogen-storage behavior of metal-organic framework MOF-5" *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 1377-1382, 2009
- [9] Li H., Shi W., Zhao K., Li H., Bing Y., Cheng P., "Enhanced Hydrostability in Ni-Doped MOF-5" *Inorganic Chemistry*, 51, 9200-9207, 2012
- [10] Yang J.M., Liu Q., Sun W. Y., "Co(II)-doped MOF-5 nano/microcrystals: Solvatochromic behaviour, sensing solvent molecules and gas sorption property" *Journal of Solid State Chemistry*, 218, 50-55, 2014
- [11] Yang J.M., Liu Q., Sun W. Y., "Shape and size control and gas adsorption of Ni(II)-doped MOF-5 nano/microcrystal" *Microporous and Mesoporous Materials*, 190, 26-31, 2014
- [12] Ozturk B., Demirciyeva F., "Comparison of biogas upgrading performances of different mixed matrix membranes" *Chemical Engineering Journal*, 222, 209-217, 2013
- [13] Huang, L., Wang H., Chen J., Wang Z., Sun J., Zhao D., Yan Y., "Synthesis, morphology control, and properties of porous metal-organic coordination polymers" *Microporous and Mesoporous Materials*, 58, 105-114, 2003
- [14] Sabouni R., Kazemian H., Rohani S., "A novel combined manufacturing technique for rapid production of IRMOF-1 using ultrasound and microwave energies" *Chemical Engineering Journal*, 165, 966-973, 2010
- [15] Weng T. H., Tseng H. H., Wey M. Y., "Fabrication and characterization of poly(phenylene oxide)/SBA-15/carbon molecule sieve multilayer mixed matrix membrane for gas separation" *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 6971-6983, 2010

Extended Abstract

Introduction

Hydrogen is one of the most important energy carrier of the future because of abundance in nature and its high energy density also environmental friendly properties. Since hydrogen is not pure in nature, it can be separated from the gas mixture by various techniques. Membrane technology involved in hydrogen separation processes has attracted attention in recent years thanks to its energy efficiency and mechanical strength. Membranes are classified as polymeric, inorganic and mixed matrix membranes in gas separation. However, polymeric membrane have inverse relationship between permeability and selectivity. Inorganic membranes, on the other hand, are difficult to produce because of their expensive manufacturing, limited number of structures and they are very fragile. To solve this problem, mixed matrix membranes (MMM) emerged as an alternative to polymeric and inorganic membranes, are formed by the addition of filler into polymeric membrane. Among the fillers, metal organic framework (MOF-5) have attracted attention with their high-surface areas, numerous pore size and structure compared to other fillers. However MOF-5 is very sensitive to moisture and lead to differences in experimental results, and recent studies have shown that the addition of metal to the MOF-5 structure solves this problem and also improves the performance of the membranes. NiCoMOF-5 structure was formed with Cobalt (Co) and Nickel (Ni) metals to understand the gas permeability effect of the metals added to MOF-5 structure and this structure was added into polyimide membrane to form mixed matrix membrane. The prepared MOF structure was characterized by scanning electron microscopy (SEM), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA).

Method

NiCoMOF-5 synthesis, mixed matrix membrane production, MOF and membrane characterization and permeability tests were performed. NiCoMOF-5 was synthesized by solvothermal method. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ and H_2BDC were dissolved in DMF under strong agitation. After that, sample placed in an oven at 105 °C for 24 h. NiCoMOF-5 obtained by filtering the solution. The sample was dried for 1d at 60°C in a vacuum oven. To fabricate pure PI membrane, PI was dissolved in NMP and stirred (12h in 70°C). Then films were casted on a clean glass plate using a casting rod. The glass plate was placed in a vacuum oven at 70°C and low pressure for 12 h to allow the solvent to evaporate completely. Then, the membrane was annealed in a vacuum oven at 220°C for 1d. The fabrication method for the MMMs was similar to the pure polymer membrane preparation with the additional step of compositing NiCoMOF-5. PI was dissolved in NMP to obtain a 10 wt.% polymer solution. MOF-5 (loading rate is 5%) was added to NMP. The two solutions were bath sonicated and stirred for 3 h then were mixed by pouring the polymer solution into the NiCoMOF-5 solution. The combined solution was stirred and bath sonicated for 5 h. Other steps for the fabrication of MMMs were identical to that of the pure polymer membrane preparation.

Results and Discussion

In this study, thermal analysis techniques were applied to determine the thermal stability of MOF-5. The thermal stability of the mixed matrix membrane exhibits very similar curves to pure polyimide. This result shows that the thermal stability of the structure does not change when NiCoMOF-5 is added to the polyimide structure. In order to understand the characteristics structure of the prepared sample, IR spectra were obtained. Scanning electron microscopy was used to study the morphology of NiCoMOF-5 structure. Metal addition into MOF-5 structure did not alter morphology and similar morphology was observed. Gas permeability measurements of pure polymeric membrane and mixed matrix membrane were performed at room temperature and at 5 different feed pressures. H_2 permeabilities in both PI and NiCoMOF-5/PI mixed matrix membrane have increased with increasing pressure. In gas permeability experiments of mixed matrix membrane, the addition of MOF into PI increased H_2 permeability compared to pure polyimide. At a loading rate of 5% and a pressure of 500 kPa, the H_2 permeability of the NiCoMOF-5/PI membrane was 2,8 times greater than the permeability of the pure polyimide. This result suggests that MOF structures play a major role in the H_2 permeability of the membranes and have a positive effect on the transport mechanism.