

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI



**KARBON İÇERİKLİ MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE GAZ
DEPOLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

ZEYNEP BİCİL

DOKTORA TEZİ

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Mehmet DOĞAN (Tez Danışmanı)**
Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA
Prof. Dr. Ali SINAĞ
Prof. Dr. Yasemin TURHAN
Doç. Dr. Ruhan BENLİKAYA

BALIKESİR, MAYIS - 2021

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımca hazırlanan “**Karbon İçerikli Malzemelerin Hazırlanması ve Gaz Depolama Özelliklerinin İncelenmesi**” başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Zeynep BİCİL



Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından (2017/078) nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

KARBON İÇERİKLİ MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE GAZ DEPOLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

ZEYNEP BİCİL

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF.DR. MEHMET DOĞAN)

BALIKESİR, MAYIS - 2021

Bu çalışmada yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip karbonlu malzemeler elde etmek için lignoselülozik tarımsal atıklardan, mikrodalga prosesiyle tek adımda aktif karbonlar hazırlanmıştır. Bu amaçla badem kabuğu ve mısır koçanından mikro ve nano olmak üzere iki farklı tane boyutunda örnekler elde edilmiştir. Nano ölçekte materyal eldesi için tungsten karbür havanlı bilyeli öğütme cihazı kullanılmış ve partikül boyutları Nano Zetasizer cihazıyla ölçülmüştür. Hazırlanan farklı boyutlardaki öncü materyaller, çinko klorür ve potasyum hidroksitle farklı deney şartlarında (mikrodalga ışın süresi ve gücü, ajan oranı) mikrodalga ışınına tabi tutulmuştur. Elde edilen örneklerin Brunauer, Emmet ve Teller (BET) cihazıyla dokusal, ATR fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre (FTIR-ATR) cihazıyla yapısal ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazıyla morfolojik özellikleri karakterize edilmiştir. Aktif karbonların hidrojen adsorpsiyon analizleri Hidrojen Depolama Cihazı ile 77 K ve 298 K sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonların BET yüzey alanı ve gözenek ölçüm sonuçlarıyla hidrojen depolama kapasiteleri karşılaştırılmış ve bu değerlerin arasında doğrusal bir orantı olduğu tespit edilmiştir. 77 K sıcaklığında en yüksek hidrojen depolama kapasiteleri, 20 bar basınçta badem kabuğundan potasyum hidroksit ile hazırlanan aktif karbonda ağırlıkça %2,99 olarak, 80,5 bar basınçta ise mısır koçanından çinko klorür ile hazırlanan aktif karbonda ağırlıkça %3,02 olarak elde edilmiştir. 298 K’de gerçekleştirilen hidrojen adsorpsiyon analiz sonuçlarına göre en yüksek hidrojen depolama kapasitesi %1,60’dır. Bu değer hazırlanan mısır koçanından potasyum hidroksit ile hazırlanan ve çalışmadaki en yüksek BET yüzey alanına sahip aktif karbona aittir. Hidrojen adsorpsiyon izotermi 4 farklı adsorpsiyon denklemine uyarlanmış ve verilerin 77 K sıcaklığında Langmuir izoterm eşitliğine, 298 K sıcaklığında ise Freundlich izoterm eşitliğine uyduğu görülmüştür.

ANAHTAR KELİMELER: Hidrojen depolama, aktif karbon, mikrodalga ışınlama, badem kabuğu, mısır koçanı, adsorpsiyon izotermi.

ABSTRACT

PREPARATION OF CARBON-CONTAINING MATERIALS AND INVESTIGATION OF GAS STORAGE PROPERTIES

PH.D THESIS

ZEYNEP BİCİL

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF.DR. MEHMET DOĞAN)

BALIKESİR, MAY - 2021

In this study, activated carbons were prepared from lignocellulosic agricultural wastes by microwave process in one step to obtain carbonaceous materials with high hydrogen storage capacity. For this purpose, samples in two different particle sizes as micro and nano were obtained from almond shell and corn cob. Tungsten carbide pestle ball milling machine was used to obtain materials to nanoscale and particle sizes were measured with the Nano Zetasizer device. Prepared different sizes of precursor materials were subjected to microwave irradiation with zinc chloride and potassium hydroxide under different experimental conditions (microwave irradiation duration and power, agent ratio). The textural properties of the obtained activated carbons with Brunauer, Emmet and Teller (BET) device, structural properties with ATR fourier conversion infrared spectrophotometer (FTIR-ATR) device and morphological properties with scanning electron microscope (SEM) device were characterized. Hydrogen adsorption analyzes of activated carbons were performed at 77 K and 298 K temperatures with Hydrogen Storage Device. The BET surface area and pore measurement results of activated carbons were compared with the hydrogen storage capacities and it was found that there was a linear proportion between these values. The highest hydrogen storage capacities at 77 K temperature were obtained as 2.99% (wt) in activated carbon prepared with potassium hydroxide from almond shell at 20 bar pressure, and as 3.02% (wt) in activated carbon prepared with zinc chloride from corn cob at 80.5 bar pressure. According to the results of hydrogen adsorption analysis performed at room temperature, the highest hydrogen storage capacity is 1.60% (wt). This value belongs to activated carbon prepared from corn cob with potassium hydroxide and has the highest BET surface area in the study. Hydrogen adsorption isotherms were adapted to 4 different isotherm equations and it was seen that the data fit the Langmuir isotherm equation at 77 K and Freundlich isotherm equation at 298 K.

KEYWORDS: Hydrogen storage, activated carbon, microwave irradiation, almond shell, corn cob, adsorption isotherm.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ.....	xi
KISALTMALAR LİSTESİ	xiii
ÖNSÖZ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1 Hidrojen	3
1.1.1 Hidrojen Üretimi	3
1.1.2 Hidrojenin Depolanması	6
1.1.2.1 Gaz Depolama	6
1.1.2.2 Sıvı Depolama	6
1.1.2.3 Hibrit Depolama	7
1.1.2.4 Metal Hidrürlerde Depolama.....	8
1.1.2.5 Kompleks Hidrürlerde Depolama	9
1.1.2.6 Metal – Organik Kafeslerde (MOF) Depolama	10
1.1.2.7 Organik Polimerlerde Depolama.....	10
1.1.2.8 Zeolitlerde Depolama	11
1.1.2.9 Karbon Temelli Malzemelerde Depolama	12
1.2 Aktif Karbon	16
1.2.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	17
1.2.2 Üretim Yöntemleri	19
1.2.2.1 Fiziksel Aktivasyon.....	20
1.2.2.2 Kimyasal Aktivasyon	21
1.2.2.3 Mikrodalga Yöntemi ile Aktif Karbon Eldesi	22
1.2.3 Karakterizasyon Yöntemleri	25
1.2.3.1 Yüzey Alanı.....	26
1.2.3.2 Gözeneklilik	27
1.2.3.3 Gözenek Boyutu Dağılımı.....	28
1.3 Aktif Karbon Üzerine Hidrojen Adsorpsiyonu	28
1.3.1 Langmuir İzoterm Eşitliği	30
1.3.2 Freundlich İzoterm Eşitliği	31
1.3.3 Temkin İzoterm Eşitliği	32
1.3.4 Adsorpsiyon Isısı.....	32
1.3.5 Hidrojen Adsorpsiyon Ölçüm Teknikleri	33
1.4 Literatür Özeti	34
1.5 Çalışmanın Amacı.....	37
2. MATERYAL VE METOT	40
2.1 Materyal	40
2.2 Metot	40
2.2.1 Tarımsal Atık Materyallerin Hazırlanması	40
2.2.2 Aktif Karbon Eldesi	40

2.3 Karakterizasyon	44
2.3.1 Nano Zetasizer Cihazı	44
2.3.2 BET Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Tayin Cihazı	44
2.3.3 FTIR-ATR Cihazı	45
2.3.4 SEM Cihazı	45
2.3.5 Hidrojen Depolama Analiz Cihazı	45
3. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	46
3.1 Nano Zetasizer Tane Boyutu Ölçümleri	46
3.2 Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Ölçümleri	47
3.2.1 Badem Kabuğu.....	47
3.2.2 Mikro Tane Boyutuna Sahip Badem Kabuğu Temelli Aktif Karbonlar	48
3.2.2.1 $ZnCl_2$ ile Hazırlanan Aktif Karbonlar	48
3.2.2.2 KOH ile Hazırlanan Aktif Karbonlar	51
3.2.3 Nano Tane Boyutuna Sahip Badem Kabuğu Temelli Aktif Karbonlar	54
3.2.3.1 $ZnCl_2$ ile Hazırlanan Aktif Karbonlar	54
3.2.3.2 KOH ile Hazırlanan Aktif Karbonlar	58
3.2.4 Mısır Koçanı	61
3.2.5 Mikro Tane Boyutuna Sahip Mısır Koçanı Temelli Aktif Karbonlar.....	62
3.2.5.1 $ZnCl_2$ ile Hazırlanan Aktif Karbonlar	62
3.2.5.2 KOH ile Hazırlanan Aktif Karbonlar	65
3.2.6 Nano Tane Boyutuna Sahip Mısır Koçanı Temelli Aktif Karbonlar	68
3.2.6.1 $ZnCl_2$ ile Hazırlanan Aktif Karbonlar	68
3.2.6.2 KOH ile Hazırlanan Aktif Karbonlar	71
3.3 Gözenek Boyutu Dağılım Analizleri	75
3.3.1 $ZnCl_2$ ile Hazırlanan Aktif Karbonlar	75
3.3.2 KOH ile Hazırlanan Aktif Karbonlar	79
3.4 FTIR Analizleri.....	83
3.4.1 Badem Kabuğu.....	83
3.4.2 Mikro Tane Boyutlu Badem Kabuğundan $ZnCl_2$ ile Hazırlanan Aktif Karbonlar	84
3.4.3 Mikro Tane Boyutlu Badem Kabuğundan KOH ile Hazırlanan Aktif Karbonlar	86
3.4.4 Nano Tane Boyutlu Badem Kabuğundan $ZnCl_2$ ile Hazırlanan Aktif Karbonlar.....	88
3.4.5 Nano Tane Boyutlu Badem Kabuğundan KOH ile Hazırlanan Aktif Karbonlar.....	90
3.4.6 Mısır Koçanı	92
3.4.7 Mikro Tane Boyutlu Mısır Koçanından $ZnCl_2$ ile Hazırlanan Aktif Karbonlar	92
3.4.8 Mikro Tane Boyutlu Mısır Koçanından KOH ile Hazırlanan Aktif Karbonlar	93
3.4.9 Nano Tane Boyutlu Mısır Koçanından $ZnCl_2$ ile Hazırlanan Aktif Karbonlar	96
3.4.10 Nano Tane Boyutlu Mısır Koçanından KOH ile Hazırlanan Aktif Karbonlar.....	98
3.5 Taramalı Elektrom Mikroskobu (SEM) Görüntüleri	100
3.5.1 Badem Kabuğunun SEM Görüntüleri.....	100
3.5.2 Mikro Tane Boyutlu Badem Kabuğundan $ZnCl_2$ ile Hazırlanan Aktif Karbonlar ..	101
3.5.3 Mikro Tane Boyutlu Badem Kabuğundan KOH ile Hazırlanan Aktif Karbonlar ...	104
3.5.4 Nano Tane Boyutlu Badem Kabuğundan $ZnCl_2$ ile Hazırlanan Aktif Karbonlar....	107
3.5.5 Nano Tane Boyutlu Badem Kabuğundan KOH ile Hazırlanan Aktif Karbonlar.....	111
3.5.6 Mısır Koçanının SEM Görüntüleri.....	113
3.5.7 Mikro Tane Boyutlu Mısır Koçanından $ZnCl_2$ ile Hazırlanan Aktif Karbonlar	114
3.5.8 Mikro Tane Boyutlu Mısır Koçanından KOH ile Hazırlanan Aktif Karbonlar	116
3.5.9 Nano Tane Boyutlu Mısır Koçanından $ZnCl_2$ ile Hazırlanan Aktif Karbonlar	119

3.5.10 Nano Tane Boyutlu Mısır Koçanından KOH ile Hazırlanan Aktif Karbonlar	122
3.6 Hidrojen Gazı Depolama Kapasitesi Analizleri	125
3.6.1 Mikro Tane Boyutlu Badem Kabuğundan $ZnCl_2$ ile Hazırlanan Aktif Karbonların Hidrojen Adsorpsiyon Analizleri	125
3.6.2 Mikro Tane Boyutlu Badem Kabuğundan KOH ile Hazırlanan Aktif Karbonların Hidrojen Depolama Kapasiteleri	129
3.6.3 Nano Tane Boyutlu Badem Kabuğundan $ZnCl_2$ ile Hazırlanan Aktif Karbonların Hidrojen Depolama Kapasiteleri	132
3.6.4 Nano Tane Boyutlu Badem Kabuğundan KOH ile Hazırlanan Aktif Karbonların Hidrojen Depolama Kapasiteleri	135
3.6.5 Mikro Tane Boyutlu Mısır Koçanından $ZnCl_2$ ile Hazırlanan Aktif Karbonların Hidrojen Depolama Kapasiteleri	139
3.6.6 Mikro Tane Boyutlu Mısır Koçanından KOH ile Hazırlanan Aktif Karbonların Hidrojen Depolama Kapasiteleri	142
3.6.7 Nano Tane Boyutlu Mısır Koçanından $ZnCl_2$ ile Hazırlanan Aktif Karbonların Hidrojen Depolama Kapasiteleri	145
3.6.8 Nano Tane Boyutlu Mısır Koçanından KOH ile Hazırlanan Aktif Karbonların Hidrojen Depolama Kapasiteleri	149
3.7 Hidrojen Adsorpsiyonu İzoterm Eğrileri ve Analizleri	153
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	159
5. KAYNAKLAR	161
ÖZGEÇMİŞ	175

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Hidrojen üretim kaynakları ve yöntemleri	5
Şekil 1.2: Hidrojenin faz diyagramı	7
Şekil 1.3: Karbonun allotropik formları	13
Şekil 1.4: Hidrojen depolama yöntemleri	16
Şekil 1.5: IUPAC gözenek boyut sınıflandırılması	19
Şekil 1.6: Konvansiyonel ve mikrodalga ısıtma yöntemlerinin görsel ifadeleri	24
Şekil 1.7: Gaz fizisorpsiyon izotermilerinin IUPAC tarafından sınıflandırılması	26
Şekil 1.8: Mikro gözenekli aktif karbonlara ait farklı tipte adsorpsiyon izotermi	26
Şekil 1.9: Sieverts tekniği ile hidrojen adsorpsiyon ölçümü yapan cihazın şematik gösterimi	34
Şekil 2.1: Aktif karbon hazırlama aşamaları özet şeması	42
Şekil 3.1: Öğütülen badem kabuğu ve mısır koçanının tane boyutu dağılım grafikleri.....	46
Şekil 3.2: Farklı mikrodalga sürelerinde hazırlanan $ZnCl_2$ – badem kabuğu aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri	49
Şekil 3.3: Farklı ajan oranlarında hazırlanan $ZnCl_2$ – badem kabuğu aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri	50
Şekil 3.4: Farklı mikrodalga ışın gücü ile hazırlanan $ZnCl_2$ – badem kabuğu aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri	51
Şekil 3.5: Farklı mikrodalga sürelerinde hazırlanan KOH – badem kabuğu aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri	52
Şekil 3.6: Farklı ajan oranlarında hazırlanan KOH – badem kabuğu aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri	53
Şekil 3.7: Farklı mikrodalga ışın gücü ile hazırlanan KOH – badem kabuğu aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri	54
Şekil 3.8: Farklı mikrodalga sürelerinde hazırlanan $ZnCl_2$ – nano badem kabuğu aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri	55
Şekil 3.9: Farklı ajan oranlarında hazırlanan $ZnCl_2$ – nano badem kabuğu aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri	56
Şekil 3.10: Farklı mikrodalga ışın gücü ile hazırlanan $ZnCl_2$ – nano badem kabuğu aktif karbonlarının yüzey alanı ve hacim değerleri	57
Şekil 3.11: Farklı mikrodalga sürelerinde hazırlanan KOH – nano badem kabuğu aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri	59
Şekil 3.12: Farklı ajan oranlarında hazırlanan KOH – nano badem kabuğu aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri	60
Şekil 3.13: Farklı mikrodalga ışın gücü ile hazırlanan KOH – nano badem kabuğu aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri	61
Şekil 3.14: Farklı mikrodalga sürelerinde hazırlanan $ZnCl_2$ – mısır koçanı aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri	63
Şekil 3.15: Farklı ajan oranlarında hazırlanan $ZnCl_2$ – mısır koçanı aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri	64
Şekil 3.16: Farklı mikrodalga ışın gücü ile hazırlanan $ZnCl_2$ – mısır koçanı aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri	65
Şekil 3.17: Farklı mikrodalga sürelerinde hazırlanan KOH – mısır koçanı aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri	66

Şekil 3.18: Farklı ajan oranlarında hazırlanan KOH – mısır koçanı aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri	67
Şekil 3.19: Farklı mikrodalga ışın gücü ile hazırlanan KOH – mısır koçanı aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri	68
Şekil 3.20: Farklı mikrodalga sürelerinde hazırlanan $ZnCl_2$ – nano mısır koçanı aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri	69
Şekil 3.21: Farklı ajan oranlarında hazırlanan $ZnCl_2$ – nano mısır koçanı aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri	70
Şekil 3.22: Farklı mikrodalga ışın gücü ile hazırlanan $ZnCl_2$ – nano mısır koçanı aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri	71
Şekil 3.23: Farklı mikrodalga sürelerinde hazırlanan KOH – nano mısır koçanı aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri	73
Şekil 3.24: Farklı ajan oranlarında hazırlanan KOH – nano mısır koçanı aktif karbonlarının yüzey özellikleri.....	74
Şekil 3.25: Farklı mikrodalga ışın gücü ile hazırlanan KOH – nano mısır koçanı aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri	74
Şekil 3.26: Badem kabuğundan $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonların DFT grafikleri	76
Şekil 3.27: Mısır koçanından $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonların DFT grafikleri	77
Şekil 3.28: Farklı tane boyutuna sahip öncü materyallerden aynı şartlarda hazırlanan aktif karbonların DFT gözenek boyutu dağılım grafiklerinin karşılaştırılması	78
Şekil 3.29: Farklı tane boyutuna sahip öncü materyallerden aynı ajan oranlarında hazırlanan aktif karbonların DFT gözenek boyutu dağılım grafiklerinin karşılaştırılması.....	78
Şekil 3.30: Badem kabuğundan KOH ile hazırlanan aktif karbonların DFT grafikleri	80
Şekil 3.31: Mısır koçanından KOH ile hazırlanan aktif karbonların DFT grafikleri	81
Şekil 3.32: Farklı tane boyutuna sahip iki biyokütleden aynı şartlarda hazırlanan aktif karbonların DFT gözenek boyutu dağılım grafiklerinin karşılaştırılması	82
Şekil 3.33: Farklı tane boyutuna sahip iki biyokütleden aynı mikrodalga ışın gücünde hazırlanan aktif karbonların DFT gözenek boyutu dağılım grafiklerinin karşılaştırılması.....	82
Şekil 3.34: Badem kabuğunun FTIR spektrumu	83
Şekil 3.35: Farklı sürelerde mikrodalga enerjisine tabi tutularak hazırlanan $ZnCl_2$ – mikro boyut badem kabuğu aktif karbonlarının FTIR spektrumları	84
Şekil 3.36: Farklı oranlarda ajan ile muamele edilerek hazırlanan $ZnCl_2$ – mikro boyut badem kabuğu aktif karbonlarının FTIR spektrumları	85
Şekil 3.37: Farklı güçlerde mikrodalga enerjisi ile elde edilen $ZnCl_2$ – mikro boyut badem kabuğu aktif karbonlarının FTIR spektrumları	85
Şekil 3.38: KOH ile muamele edilerek farklı sürelerde mikrodalga enerjisine tabi tutulan mikro boyut badem kabuğu aktif karbonlarının FTIR spektrumları	86
Şekil 3.39: Farklı oranlarda ajan kullanılarak hazırlanan KOH – mikro boyut badem kabuğu aktif karbonlarının FTIR spektrumları	87
Şekil 3.40: Farklı güçlerde mikrodalga ışını kullanılarak hazırlanan KOH – mikro boyut badem kabuğu aktif karbonlarının FTIR spektrumları	87
Şekil 3.41: Farklı sürelerde mikrodalga enerjisine tabi tutularak hazırlanan $ZnCl_2$ – nano boyut badem kabuğu aktif karbonlarının FTIR spektrumları	88
Şekil 3.42: Farklı oranlarda ajan ile elde edilen $ZnCl_2$ – nano boyut badem kabuğu aktif karbonlarının FTIR spektrumları	89
Şekil 3.43: Mikrodalga ışın gücü değiştirilerek elde edilen $ZnCl_2$ – nano boyut badem kabuğu aktif karbonlarının FTIR spektrumları	89

Şekil 3.44:	Farklı sürelerde mikrodalga enerjisi ile hazırlanan KOH – nano boyut badem kabuğu aktif karbonlarının FTIR spektrumları	90
Şekil 3.45:	Farklı oranlarda ajan kullanılarak hazırlanan KOH – nano boyut badem kabuğu aktif karbonlarının FTIR spektrumları.....	91
Şekil 3.46:	Farklı mikrodalga ışın gücü kullanılarak elde edilen KOH – nano boyut badem kabuğu aktif karbonlarının FTIR spektrumları.....	91
Şekil 3.47:	Mısır koçanının FTIR spektrumu.....	92
Şekil 3.48:	Farklı sürelerde mikrodalga enerjisine tabi tutularak hazırlanan ZnCl ₂ – mikro boyut mısır koçanı aktif karbonlarının FTIR spektrumları.....	93
Şekil 3.49:	Farklı oranlarda ajan ile muamele edilerek hazırlanan ZnCl ₂ – mikro boyut mısır koçanı aktif karbonlarının FTIR spektrumları.....	94
Şekil 3.50:	Farklı güçlerde mikrodalga enerjisi ile elde edilen ZnCl ₂ – mikro boyut mısır koçanı aktif karbonlarının FTIR spektrumları.....	94
Şekil 3.51:	KOH ile muamele edilerek farklı sürelerde mikrodalga enerjisine tabi tutulan mikro boyut mısır koçanı aktif karbonlarının FTIR spektrumları.....	95
Şekil 3.52:	Farklı oranlarda ajan kullanılarak hazırlanan KOH – mikro boyut mısır koçanı aktif karbonlarının FTIR spektrumları.....	95
Şekil 3.53:	Farklı güçler mikrodalga ışını kullanılarak hazırlanan KOH – mikro boyut mısır koçanı aktif karbonlarının FTIR spektrumları.....	96
Şekil 3.54:	Farklı sürelerde mikrodalga enerjisine tabi tutularak hazırlanan ZnCl ₂ – nano boyut mısır koçanı aktif karbonlarının FTIR spektrumları.....	97
Şekil 3.55:	Farklı oranlarda ajan ile elde edilen ZnCl ₂ – nano boyut mısır koçanı aktif karbonlarının FTIR spektrumları.....	97
Şekil 3.56:	Mikrodalga ışın gücü değiştirilerek elde edilen ZnCl ₂ – nano boyut mısır koçanı aktif karbonlarının FTIR spektrumları.....	98
Şekil 3.57:	Farklı sürelerde mikrodalga enerjisi ile hazırlanan KOH – nano boyut mısır koçanı aktif karbonlarının FTIR spektrumları.....	99
Şekil 3.58:	Farklı oranlarda ajan kullanılarak hazırlanan KOH – nano boyut mısır koçanı aktif karbonlarının FTIR spektrumları.....	99
Şekil 3.59:	Farklı mikrodalga ışın gücü kullanılarak elde edilen KOH – nano boyut mısır koçanı aktif karbonlarının FTIR spektrumları.....	100
Şekil 3.60:	Badem kabuğu bitkisinin SEM görüntüleri	101
Şekil 3.61:	Farklı sürelerde mikrodalga ışın ile elde edilen ZnCl ₂ – mikro boyut badem kabuğu aktif karbonlarının SEM görüntüleri.....	102
Şekil 3.62:	Farklı ajan oranları kullanılarak hazırlanan ZnCl ₂ – mikro boyut badem kabuğu aktif karbonlarının SEM görüntüleri	103
Şekil 3.63:	Farklı mikrodalga ışın gücü ile elde edilen ZnCl ₂ – mikro boyut badem kabuğu aktif karbonlarının SEM görüntüleri	104
Şekil 3.64:	Farklı sürelerde mikrodalga enerjisiyle hazırlanan KOH – mikro boyut badem kabuğu aktif karbonlarının SEM görüntüleri.....	105
Şekil 3.65:	Farklı ajan oranları ile elde edilen KOH – mikro boyut badem kabuğu aktif karbonlarının SEM görüntüleri.....	106
Şekil 3.66:	Farklı güçlerde mikrodalga ışını ile hazırlanan KOH – mikro boyut badem kabuğu aktif karbonlarının SEM görüntüleri.....	107
Şekil 3.67:	Farklı sürelerde mikrodalga ışını ile hazırlanan ZnCl ₂ – nano boyut badem kabuğu aktif karbonlarının SEM görüntüleri.....	108
Şekil 3.68:	Farklı oranlarda ajan kullanılarak elde edilen ZnCl ₂ – nano boyut badem kabuğu aktif karbonlarının SEM görüntüleri.....	109
Şekil 3.69:	Farklı mikrodalga ışın güçleri ile hazırlanan ZnCl ₂ – nano boyut badem kabuğu aktif karbonlarının SEM görüntüleri	110

Şekil 3.70: N-ZnB2135030 kodlu örneğin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.....	110
Şekil 3.71: Farklı sürelerde mikrodalga ışını ile hazırlanan KOH – nano boyut badem kabuğu aktif karbonlarının SEM görüntüleri.....	111
Şekil 3.72: Farklı oranlarda ajan kullanılarak hazırlanan KOH – nano boyut badem kabuğu aktif karbonlarının SEM görüntüleri	112
Şekil 3.73: Farklı mikrodalga ışın gücü ile hazırlanan KOH – nano boyut badem kabuğu aktif karbonlarının SEM görüntüleri	113
Şekil 3.74: Mısır koçanı bitkisinin SEM görüntüleri	114
Şekil 3.75: Farklı sürelerde mikrodalga ışın ile elde edilen $ZnCl_2$ – mikro boyut mısır koçanı aktif karbonlarının SEM görüntüleri.....	114
Şekil 3.76: Farklı ajan oranları kullanılarak hazırlanan $ZnCl_2$ – mikro boyut mısır koçanı aktif karbonlarının SEM görüntüleri	115
Şekil 3.77: Farklı mikrodalga ışın gücü ile elde edilen $ZnCl_2$ – mikro boyut mısır koçanı aktif karbonlarının SEM görüntüleri	116
Şekil 3.78: Farklı sürelerde mikrodalga enerjisiyle hazırlanan KOH – mikro boyut mısır koçanı aktif karbonlarının SEM görüntüleri.....	117
Şekil 3.79: Farklı ajan oranları ile elde edilen KOH – mikro boyut mısır koçanı aktif karbonlarının SEM görüntüleri.....	118
Şekil 3.80: Farklı güçlerde mikrodalga ışını ile hazırlanan KOH – mikro boyut mısır koçanı aktif karbonlarının SEM görüntüleri.....	119
Şekil 3.81: KM4135060 kodlu örneğin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri..	119
Şekil 3.82: Farklı sürelerde mikrodalga ışını ile hazırlanan $ZnCl_2$ – nano boyut mısır koçanı aktif karbonlarının SEM görüntüleri	120
Şekil 3.83: Farklı oranlarda ajan kullanılarak elde edilen $ZnCl_2$ – nano boyut mısır koçanı aktif karbonlarının SEM görüntüleri.	121
Şekil 3.84: Farklı mikrodalga ışın güçleri ile hazırlanan $ZnCl_2$ – nano boyut mısır koçanı aktif karbonlarının SEM görüntüleri.	122
Şekil 3.85: Farklı sürelerde mikrodalga ışını ile hazırlanan KOH – nano boyut mısır koçanı aktif karbonlarının SEM görüntüleri.	123
Şekil 3.86: Farklı oranlarda ajan kullanılarak hazırlanan KOH – nano boyut mısır koçanı aktif karbonlarının SEM görüntüleri.	124
Şekil 3.87: Farklı mikrodalga ışın gücü ile hazırlanan KOH – nano boyut mısır koçanı aktif karbonlarının SEM görüntüleri.....	125
Şekil 3.88: Mikro boyut badem kabuğu – $ZnCl_2$ aktif karbonlarının 77 K'deki hidrojen adsorpsiyon grafikleri.	127
Şekil 3.89: Mikro boyut badem kabuğu ve $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonların hidrojen depolama kapasitesi-yüzey alanı-mikro gözenek hacmi ilişkisi.....	128
Şekil 3.90: ZnB4160060 kodlu aktif karbonun oda sıcaklığındaki hidrojen adsorpsiyon grafiği.....	129
Şekil 3.91: Mikro boyut badem kabuğu – KOH aktif karbonlarının 77 K'deki hidrojen adsorpsiyon grafikleri.	131
Şekil 3.92: Mikro boyut badem kabuğu ve KOH ile elde edilen aktif karbonların hidrojen depolama kapasitesi-yüzey alanı-mikro gözenek hacmi ilişkisi.....	132
Şekil 3.93: KB4135045 kodlu aktif karbonun oda sıcaklığındaki hidrojen adsorpsiyon grafiği.....	132
Şekil 3.94: Nano boyut badem kabuğu – $ZnCl_2$ aktif karbonlarının 77 K'deki hidrojen adsorpsiyon grafikleri.	134
Şekil 3.95: Nano boyut badem kabuğu ve $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonların hidrojen depolama kapasitesi-yüzey alanı-mikro gözenek hacmi ilişkisi.....	135

Şekil 3.96: N-ZnB2135030 kodlu aktif karbonun oda sıcaklığındaki hidrojen adsorpsiyon grafiği.....	135
Şekil 3.97: Nano boyut badem kabuğu – KOH aktif karbonlarının 77 K'deki hidrojen adsorpsiyon grafikleri.	138
Şekil 3.98: Nano boyut badem kabuğu ve KOH ile elde edilen aktif karbonların hidrojen depolama kapasitesi-yüzey alanı-mikro gözenek hacim ilişkisi.....	139
Şekil 3.99: N-KB4135045 kodlu aktif karbonun oda sıcaklığındaki hidrojen adsorpsiyon grafiği.....	139
Şekil 3.100: Mikro boyut mısır koçanı – ZnCl ₂ aktif karbonlarının 77 K'deki hidrojen adsorpsiyon grafikleri.	141
Şekil 3.101: Mikro boyut mısır koçanı ve ZnCl ₂ ile elde edilen aktif karbonların hidrojen depolama kapasitesi-yüzey alanı-mikro gözenek hacim ilişkisi.....	142
Şekil 3.102: ZnM4135015 kodlu aktif karbonun oda sıcaklığındaki hidrojen adsorpsiyon grafiği.....	142
Şekil 3.103: Mikro boyut mısır koçanı – KOH aktif karbonlarının 77 K'deki hidrojen adsorpsiyon grafikleri.	144
Şekil 3.104: Mikro boyut mısır koçanı ve KOH ile elde edilen aktif karbonların hidrojen depolama kapasitesi-yüzey alanı-mikro gözenek hacim ilişkisi.....	145
Şekil 3.105: KM4135060 kodlu aktif karbonun oda sıcaklığındaki hidrojen adsorpsiyon grafiği.....	146
Şekil 3.106: Nano boyut mısır koçanı – ZnCl ₂ aktif karbonlarının 77 K'deki hidrojen adsorpsiyon grafikleri.	147
Şekil 3.107: Nano boyut mısır koçanı ve ZnCl ₂ ile elde edilen aktif karbonların hidrojen depolama kapasitesi-yüzey alanı-mikro gözenek hacim ilişkisi.....	148
Şekil 3.108: N-ZnM4146030 kodlu aktif karbonun oda sıcaklığındaki hidrojen adsorpsiyon grafiği.....	149
Şekil 3.109: Nano boyut mısır koçanı – KOH aktif karbonlarının 77 K'deki hidrojen adsorpsiyon grafikleri.	151
Şekil 3.110: Nano boyut mısır koçanı ve KOH ile elde edilen aktif karbonların hidrojen depolama kapasitesi-yüzey alanı-mikro gözenek hacim ilişkisi.....	152
Şekil 3.111: N-KM4135045 kodlu aktif karbonun oda sıcaklığındaki hidrojen adsorpsiyon grafiği.....	152
Şekil 3.112: Bazı ZnCl ₂ ve KOH ile hazırlanan aktif karbonların 77 K'de hidrojen adsorpsiyon izotermi 154	154

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Konvansiyonel ısıtma ve mikrodalga ile ısıtma yöntemlerinin karşılaştırılması.....	24
Tablo 1.2: Literatürdeki biyokütle kaynaklı aktif karbonların hidrojen depolama kapasiteleri.....	38
Tablo 2.1: Elde edilen tüm aktif karbonların deney şartları ve adlandırılmaları.....	42
Tablo 3.1: Farklı tane boyutlarına sahip badem kabuklarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri.....	48
Tablo 3.2: Mikro boyutta badem kabuğundan $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimleri.....	48
Tablo 3.3: Mikro boyutta badem kabuğundan KOH ile hazırlanan aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimleri.....	52
Tablo 3.4: Nano boyutta badem kabuğundan $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimleri.....	55
Tablo 3.5: Badem kabuğu partikül boyutunun $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonlarının özelliklerine etkisi.....	58
Tablo 3.6: Nano boyutta badem kabuğundan KOH ile hazırlanan aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimleri.....	58
Tablo 3.7: Badem kabuğu partikül boyutunun KOH ile hazırlanan aktif karbonlarının özelliklerine etkisi.....	61
Tablo 3.8: Farklı tane boyutlarına sahip mısır koçanlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri.....	62
Tablo 3.9: Mikro boyutta mısır koçanından $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimleri.....	63
Tablo 3.10: Mikro boyutta mısır koçanından KOH ile hazırlanan aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimleri.....	66
Tablo 3.11: Nano boyutta mısır koçanından $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimleri.....	69
Tablo 3.12: Mısır koçanı partikül boyutunun $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonlarının özelliklerine etkisi.....	71
Tablo 3.13: Nano boyutta mısır koçanından KOH ile hazırlanan aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimleri.....	72
Tablo 3.14: Mısır koçanı partikül boyutunun KOH ile hazırlanan aktif karbonlarının özelliklerine etkisi.....	75
Tablo 3.15: Mikro badem kabuğundan $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonların hidrojen adsorpsiyon verileri.....	128
Tablo 3.16: Mikro badem kabuğundan KOH ile elde edilen aktif karbonların hidrojen adsorpsiyon verileri.....	130
Tablo 3.17: Nano badem kabuğundan $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonların hidrojen adsorpsiyon verileri.....	133
Tablo 3.18: Nano badem kabuğundan KOH ile elde edilen aktif karbonların hidrojen adsorpsiyon verileri.....	137
Tablo 3.19: Badem kabuğundan elde edilen ve maksimum hidrojen depolama kapasitesine sahip aktif karbonların karşılaştırılması.....	137
Tablo 3.20: Mikro mısır koçanından $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonların hidrojen adsorpsiyon verileri.....	140

Tablo 3.21: Mikro mısır koçanından KOH ile elde edilen aktif karbonların hidrojen adsorpsiyon verileri.	145
Tablo 3.22: Nano mısır koçanından $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonların hidrojen adsorpsiyon verileri.	148
Tablo 3.23: Nano mısır koçanından KOH ile elde edilen aktif karbonların hidrojen adsorpsiyon verileri.	150
Tablo 3.24: Mısır Koçanından elde edilen ve maksimum hidrojen depolama kapasitesine sahip aktif karbonların karşılaştırılması.....	153
Tablo 3.25: Çalışılan tüm aktif karbonlarının 77 K'deki hidrojen adsorpsiyon verilerinin farklı izoterm denklemlerine uyumluluk analizleri.	156
Tablo 3.26: Çalışılan tüm aktif karbonlarının 298 K'deki hidrojen adsorpsiyon verilerinin farklı izoterm denklemlerine uyumluluk analizleri.	158



KISALTMALAR LİSTESİ

ATR	: Zayıflatılmış toplam yansıma
BdB	: Broekhoff ve de Boer
BET	: Brunauer – Emmett - Teller
BJH	: Barrett, Joyner ve Halenda
CI	: Cranston ve Inkley
KNF	: Karbon nano fiber
CNT	: Karbon nanotüp
DA	: Dubinin-Astakhov
DFT	: Yoğunluk fonksiyonel teorisi
DH	: Dollimore ve Heal
DR	: Dubinin-Radushkevich
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
IEA	: Uluslararası Enerji Ajansı
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
LPG	: Sıvılaştırılmış petrol gazı
MOF	: Metal organik kafesler
ÇDKNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TDKNT	: Tek duvarlı karbon nanotüp

ÖNSÖZ

Doktora öğrenimim boyunca bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendiren, her konuda yardım ve desteğini esirgemeyen, önüme çıkan tüm aksiliklerin bir şekilde altından kalkmamı sağlayan çok değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Mehmet DOĞAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez çalışmam süresince görüş ve önerileriyle her zaman katkı ve desteklerini hissettiğim değerli hocalarım sayın Prof. Dr. Yasemin TURHAN ve Doç. Dr. Ruhan BENLİKAYA'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamdaki katkılarından dolayı Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında her türlü problemde, sevincimde, üzüntümde, en zorda kaldığım zamanlarda, yanımda olup desteğini esirgemeyen sevgili laboratuvar ve iş arkadaşım Öğretim Görevlisi Dr. Berna KOÇER KIZILDUMAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tüm eğitim-öğretim hayatımda, zor şartlarda da olsa beni ve öğrenimimi ön plana koyan, maddi ve manevi her zaman yanımda olan, bana sonsuz güvenen çok sevgili annem Gülser GÖZKAMAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Doktora öğrenimim süresince bu zürecin zorluklarını bildiği için sabrını, anlayışını, hoşgörüsünü benden esirgemeyen, gerek kahve ile gerek atıştırmalık ile geç saatlere kadar süren çalışmalarımı destekleyen sevgili eşim Dr. Öğr. Üyesi İbrahim Murat BİCİL'e ve bu süreçte dünyaya gelerek hayatımı inanılmaz kılan biricik oğlum Deniz Tufan BİCİL'e sonsuz kez teşekkür ederim.

Balıkesir, 2021

Zeynep BİCİL

1. GİRİŞ

Dünya üzerinde giderek artan insan nüfusu aynı oranda bir enerji ihtiyacı doğurmaktadır. Uluslararası Enerji Ajansı (IEA)'nın 2019 yılındaki raporuna göre enerji talebinin 2040 yılına kadar her sene %1,3 oranında artması beklenmektedir. Bu rakam, veriler incelendiğinde ortalama bir değer olarak hesaplanmakla birlikte 2018 yılındaki %2,3'lük artış aslında enerji ihtiyacının çok daha fazla olduğunu göstermektedir (IEA, 2019).

Enerji elde etmek için kullanılan kaynaklar birincil ve ikincil kaynaklar olarak sınıflandırılırlar. Birincil enerji kaynakları başka bir forma dönüştürülmeden doğrudan kullanılabilen kaynaklardır ve yenilenebilir ve yenilenemez şeklinde ikiye ayrılırlar. Nükleer enerji, fosil yakıtlar (kömür, petrol, doğal gaz) yenilenemez birincil enerji kaynaklarını oluştururken; güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, jeotermal enerji ve hidroelektrik yenilenebilir birincil enerji kaynakları grubuna dâhildirler. İkincil enerji kaynakları doğrudan doğadan temin edilemeyen, birincil enerji kaynaklarının işlenmesi sonucu elde edilen enerji kaynaklarıdır ve elektrik, akaryakıt çeşitleri, işlenmiş kömür çeşitleri, sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) bunlardan bazılarıdır (Ghosh ve Prelas, 2009). Küresel olarak üretilen enerji, büyük ölçüde endüstri, konut ve ulaşım alanlarında kullanılmaktadır (IEA 2018).

Ulaşımda kullanılan taşıtlarda dizel, benzin, LPG gibi fosil kaynaklardan elde edilen yenilenemez ikincil enerji kaynaklarının yanı sıra elektrik gibi daha temiz enerji kaynakları da kullanılmaktadır. Uluslararası Enerji Ajansı'nın 2018 yılı verilerine göre dünya genelinde üretilen enerjinin %29'u ulaşım sektöründe kullanılmıştır. Ulaşımda kullanılan bu enerjinin %67'sini petrol türevleri %1,74'ünü elektrik oluşturmaktadır. Elektrikteki bu oranın gelişen teknoloji ile önümüzdeki yıllarda artması beklenmektedir fakat ulaşımında düşük oranda kullanılan elektriğin esas üretim kaynağı yine fosil yakıtlardır (IEA 2018).

Fosil yakıtlar, ölü organizmaların toprağın altında yüz milyonlarca yıl boyunca ısı ve basınca maruz kalmasıyla fosilleşmiş kalıntılardır (Casper, 2010). Temel bileşenleri karbon ve hidrojenle oluşur fakat yakıtın orijinalinde bulunan veya rafine işlemlerinde ilave edilen kükürt, kurşun, alkoller vb. gibi bazı bileşenler de ihtiva edebilir. Enerji elde edilmesi için yakılması şart olan bu yakıtların yanması sonucu, tüm atmosfere salınan ve hava kirliliği, sera etkisi gibi büyük çevresel sorunlara sebebiyet veren çeşitli gazlar (CO_x , SO_x , NO_x , CH), kurum, kül, katran ve diğer organik bileşikler açığa çıkar. Yakıtın çıkarılması, işlenmesi ve kullanılmasında çevreye en büyük olumsuz etkisi bulunan bileşik karbondioksittir. Su ile

denge halinde bulunan karbondioksit, zayıf karbonik asit üretir ve ıslak ya da kuru olan bu asit birikimi toprağın ve suyun asitleşmesine sebep olur. Normalden daha asidik su ve toprak bitkilere, hayvanlara ve insanlara özetle tüm ekosisteme zarar verir. Dünyanın yaydığı kızılötesi ışınları atmosferde absorbe ederek ve hatta bir kısmını dünyaya geri yayarak küresel sıcaklıkların artmasına neden olan gazlara sera gazları denmektedir. Yerkürede sıcaklık artışı buzulların erimesine, deniz seviyelerinin yükselmesine, kuraklıklara, sellere, güçlü fırtınalara ve daha fazla orman yangınlarına yol açmaktadır (Veziroğlu, 2007). Çevre Koruma Ajansı (EPA) verilerine göre 2018 yılında sera gazları içerisindeki CO₂ oranı %81'dir ve bu oranın fazla olmasının tek sebebi insan kaynaklı emisyon miktarıdır (EPA, 2018). Uluslararası Enerji Ajansı 2018 verileri incelendiğinde dünya genelindeki CO₂ emisyonunun %41,7'si fosil kaynakların elektrik ve ısı üretim prosesinden ve %24,6'sı ise ulaşımda kullanılan fosil yakıtlar sebebiyle oluşmaktadır (IEA, 2018).

Günümüzde tüketilen enerjinin çok büyük bir kısmı fosil kaynaklardan elde edilmektedir fakat bu yakıtların dünya rezervleri kısıtlıdır. Her gün yeni keşifler yapılsa da artan nüfus ve sanayileşme sebebiyle enerji talebinin artması rezervlerin daha da azalmasına sebep olmaktadır. Petrol, doğal gaz ve kömür olarak sınıflandırılan fosil yakıtların tükenme tarihleri farklı varsayımlar ve metotlar kullanılarak hesaplanmıştır. Bu çalışmalara göre petrol ve doğal gaz 40 yıl, kömür ise 100 yıl sonra enerji sektöründe olmayacaklardır (Abas, Kalair ve Khan, 2015; Shafiee ve Topla, 2009). Bu tahminler bize yaklaşık bir zaman dilimi sunmakla birlikte öngörüler enerji kıtlığı sebebiyle toplumsal sıkıntıların daha erken başlayacağı yönündedir.

Yukarıda bahsi geçen tüm bu olumsuzluklar düşünüldüğünde bilim insanları, enerji ihtiyacının giderilmesi için sürdürülebilir olan alternatif bir kaynak üzerinde çalışmaktadırlar. Fosil yakıtların yerine geçebilir olan, hâlihazırda kullanılan birincil ve temiz enerji kaynakları bulunmaktadır. Termonükleer enerji, güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, hidroelektrik, jeotermal enerji gibi alternatif olarak düşünülen birincil enerji kaynakları doğrudan yakıt olarak kullanılamazlar. Bu sebeple tüketicinin kullanımına uygun hale gelebilmeleri için elektrik gibi bir enerji taşıyıcısına ihtiyaç duyulmaktadır (Veziroğlu ve Barbir 1992). Geleceğin yakıtı olarak adlandırılan bu enerji türünde olması gereken özellikler araştırmaların en başında belirlenmiş ve çalışmalar bunlara göre şekillenmiştir. Yakıt olarak ulaşımda da kullanılacağından taşıma için uygun ve güvenli olmalıdır. Diğer enerji türlerine dönüştürülebilmeli ve hem bu aşamada hem de üretim aşamasında ekonomik

olmalıdır. Ayrıca en az fosil yakıtlar kadar yüksek özgül enerjiye sahip ve çevreye, doğaya, insan sağlığına zararsız olmalıdır. Tüm bu şartlar göz önüne alındığında hidrojen, geleceğin yakıtı olmak için çok güçlü bir alternatiftir.

Hidrojen, ideal bir enerji taşıyıcısı olmak için aşağıdaki özelliklere sahiptir (Sherif, Barbir ve Veziroğlu, 2005).

- Nispeten yüksek bir verimle elektrikten üretilbilir ve dönüştürülebilir.
- Üretimi için gereken hammadde sudur ve kullanımı sonucunda oluşan ürün saf su veya su buharı olduğu için hidrojen tamamen yenilenebilir bir yakıttır.
- Farklı formlarda depolanabilir.
- Boru hatları, tankerler, demiryolu gibi çok çeşitli şekilde büyük mesafelerde taşınabilir.
- Diğer enerji formlarına dönüştürülmesinin birden fazla yolu vardır.
- Çevre ile uyumludur. Yüksek sıcaklıklarda hava ile yakılırsa az miktarda NO_x üretir.

Yenilenebilir, çevre ile uyumlu birincil enerji kaynaklarından üretilen elektrik ve hidrojen enerjisi ile gelecekte insanlık temiz bir enerji sistemi oluşturabilir.

1.1 Hidrojen

Evrendeki en basit ve en bol bulunan element olan hidrojen, toksik olmayan, tatsız, kokusuz, renksiz bir gazdır. Diatomik bir gaz olan hidrojen, metalik olmayan elementlerin çoğuyla kolayca kovalent bileşikler oluşturabildiğinden dünyada genellikle su veya organik bileşikler gibi moleküler formda bulunur. Hidrojen ilk olarak İngiliz bilim adamı Henry Cavendish tarafından çinko metali ile hidroklorik asidin reaksiyona tabi tutulması sonucu gaz olarak üretilmesi ile ayrı bir element olarak tanımlandı (Zohuri, 2018).

1.1.1 Hidrojen Üretimi

Hidrojen, yeryüzünde en bol bulunan üçüncü kimyasal elementtir fakat diğer elementlerle bileşikler halinde bulunur. Bu sebeple hidrojenin, fosil yakıtlar, su ve biyokütle gibi kaynaklardan farklı metotlarla enerji kullanılarak üretilmesi gerekmektedir (Edwards, Kuznetsov ve David, 2007).

Şekil 1.1’de özet şeklinde sunulan hidrojen üretim kaynak ve yöntemleri içerisinde, günümüzde en sık kullanılan metot özellikle doğal gaz gibi yüksek hidrojen içeriğine sahip

fosil yakıtların buhar reformasyonudur. Bu sistemde moleküler yapılarında karbon – hidrojen bağına sahip, doğal gaz, benzin, metanol ve propan gibi yaygın hidrokarbon yakıtları kullanılır. Doğal gazın kütlece hidrojen oranı yaklaşık olarak %25'tir ve bu rakam diğer hidrokarbonlara nazaran yüksek olduğundan genellikle bu metotta doğal gaz tercih edilir (Sigfusson, 2007).

Hidrokarbonlardan hidrojen elde etmenin bir diğer yolu da kısmi oksidasyondur. Hidrokarbonların kısmi oksidasyonu ticari önemi yüksek bir hidrojen üretim metodudur. Bu işlemde hidrokarbon temelli yakıt ve oksijen (veya hava) karbon monoksit ve hidrojen gazı karışımına dönüştürülür (Gupta, 2008).

Kömürün gazlaştırılması, kömürün gazlı ürünlere dönüştürülmesi işlemidir ve bu şekilde de hidrojen gazı üretimi yapılabilmektedir. Bu proste toz haline getirilen kömür, saf oksijen ile yüksek sıcaklık ve basınçlarda muamele edilir ve sonucunda hidrojen gazı veya hidrojen açısından zengin gaz ürünleri açığa çıkar (Yürüm, 1995).

Nükleer enerji, fisyon reaktörlerinde uranyum bazlı yakıt kullanılarak üretilir. Nükleer reaktörlerden yüksek sıcaklıktaki ısının bir kısmını su bölmesine alıp hidrojen üreten kimyasal işlemleri sağlamak mümkündür. Suyun ayrışması yoluyla nükleer enerjiden hidrojen eldesi beş farklı metot ile gerçekleştirilebilir. Bunlar radyoliz, su elektrolizi, buhar elektrolizi, hibrit termokimyasal su ayırma ve termokimyasal su ayırma metotlarıdır. (Naterer, Dincer ve Zamfirescu, 2013).

Yeryüzünde güneş ışınlarından gelen enerji ile bitki ve canlı organizmalardan sürekli biyokütle üretilmektedir. Enerjiye dönüştürmek için kullanılan biyoküteller otsu ve odunsu bitkiler, endüstriyel ve tarımsal mahsuller, su mahsulleri, tarımsal kalıntılar ve atıklar, ormancılık atık ve kalıntıları, endüstriyel ve kentsel atıklar olarak kategorize edilebilir. Biyokütleden enerji elde etmek için pek çok üretim süreci bulunmakta ve bunlar termokimyasal ve biyolojik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Termokimyasal süreçler piroliz, yanma, sıvılaştırma ve gazlaştırma iken biyolojik süreçler foto-fermantasyon, karanlık fermentasyon, direkt biyofotoliz, dolaylı biyofotoliz ve biyolojik su-gaz değişim reaksiyonudur. Biyokütle yenilenebilir ve bol miktarda bulunması sebebiyle hidrojen için güvenilir ve gelecek vadede bir enerji kaynağıdır fakat üretim verimleri endüstrileştirmek için henüz uygun değildir (Ni, Leung, Leung ve Sumathy, 2006).



Şekil 1.1: Hidrojen üretim kaynakları ve yöntemleri.

Su elektrolizi ile hidrojen üretimi, bir elektrik akımını sudan geçirerek hidrojen ve oksijen eldesini ifade eder. Hidrojen gazı katotta oksijen gazı ise anotta toplanır. Bu zıt yüklü iki elektrot bir diyafram yardımı ile ayrıldığı için toplanan gazlar birbiriyle karışmazlar (Viswanathan, 2016). Elektroliz yoluyla sudan yüksek saflıkta hidrojen üretilmesine rağmen, yüksek elektrik tüketimi bu metodun diğer teknolojilerle rekabet etmesini engeller. Bununla birlikte elektrik enerjisi rüzgâr, güneş ve hidroelektrik gibi yenilenebilir enerji kaynakları tarafından sağlanırsa, üretilen hidrojen en temiz enerji taşıyıcısıdır (Nikolaidis ve Poullikkas, 2017).

Sudan hidrojen üretiminde kullanılan bir diğer yöntem termoliz veya termokimyasal su ayırmasıdır. Bu işlemde su, hidrojen ve oksijen ayrışana kadar yüksek bir sıcaklığa ısıtılır. Hidrojenin ayrılması için gereken bu sıcaklık 2500 °C'dir. Sürdürülebilir ısı kaynakları ile bu sıcaklık sağlanamadığından süreci iyileştirmek için fazladan yöntemler geliştirilmektedir (Kothari, Budhi ve Sawhney, 2008).

Güneş enerjisi temiz, yenilenebilir bir enerji kaynağı olup gelecekte fosil yakıtlara güçlü bir alternatiftir. Fotoliz ve fotovoltaiik elektroliz yöntemleri ile güneş ışınlarından hidrojen üretimi yapılır. Fotoliz metodunda fotokatalizörler sayesinde su güneş ışığını absorbe eder ve hidrojen gazı oluşur. Fotovoltaiik elektroliz sisteminde ise güneş ışığı önce fotovoltaiik hücre tarafından elektrik enerjisine dönüştürülür. Daha sonra bu elektrik enerjisi, elektroliz yöntemi ile hidrojen eldesinde kullanılır (Hirose, 2010).

1.1.2 Hidrojenin Depolanması

Düşük yoğunluğu sebebiyle hidrojenin yüksek enerji yoğunluklarında depolanması teknik ve ekonomik zorluk oluşturmaktadır. Geleneksel olarak hidrojen, sıkıştırılmış gaz veya kriyojenik bir sıvı olarak depolansa da bu işlemler için gereken enerji oldukça yüksektir ve hidrojenden elde edilecek toplam enerji verimini düşürmektedir. Çünkü helyumdan sonra hidrojen en düşük erime ve kaynama noktasına sahip elementtir. Fakat hidrojen fosil yakıtlarla kıyaslandığında yüksek bir özgül ısıya sahiptir ve bu sebeple kullanımını uygun hale getirmek önem arz etmektedir. Hidrojen, düşük tutuşma enerjisi sebebiyle oldukça yanıcıdır. Bu nedenle kullanım alanlarında dikkat edilmesi gereken en önemli husus güvenlidir. (Hirose, 2010).

Hidrojen depolayabilmek için sıkıştırılmış gaz ve sıvı hidrojene göre daha güvenli ve uygulanabilir diğer yöntem ise katı malzeme temelli hidrojen depolanmasıdır. Katı malzemelerde hidrojenin depolanması fizisorpsiyon ya da kemisorpsiyon ile mümkün olmaktadır. Bu tür malzemeler metal hidrürler, kompleks metal hidrürler ve adsorbanlardır.

1.1.2.1 Gaz Depolama

Hidrojeni depolamanın en geleneksel yolu, basınçlı kaplarda sıkıştırılmış gaz halinde depolamaktır. Sıkıştırılmış gaz fazında depolanması için 200 ila 350 bar basınca ihtiyaç duyulur. Günümüzde bu ihtiyacı karşılamak için sert, darbeye dayanıklı, karbon fiber kompozit malzemelerden yapılmış modern tanklar kullanılmaktadır. Hidrojen, malzeme yüzeylerinde adsorbe olma ve ayrışma eğilimindedir. Adsorbe hidrojen daha sonra malzemeye yayılır ve malzeme gevreklemeye ve kırılmaya başlar. Bu nedenle tankların uzun ömürlü olması için malzeme seçimine ve tank iç tasarımına dikkat etmek gerekir. Tankların basınca ve adsorpsiyona karşı dayanıklı olması istenirken uygulamalarda kullanılamayacak kadar ağır olmaması da dikkat edilmesi gereken bir diğer konudur. Hidrojenin sıkıştırılması sırasında harcanan enerjinin fazla olması, tankların ağır olması sebebiyle uygulamalarda yaşanan zorluklar, tanklar arası transfer işlemlerinde yüksek basınç sebebiyle alınan ekstra tedbirler, hidrojenin gaz olarak depolamasının dezavantajlarıdır. (Hirose, 2010).

1.1.2.2 Sıvı Depolama

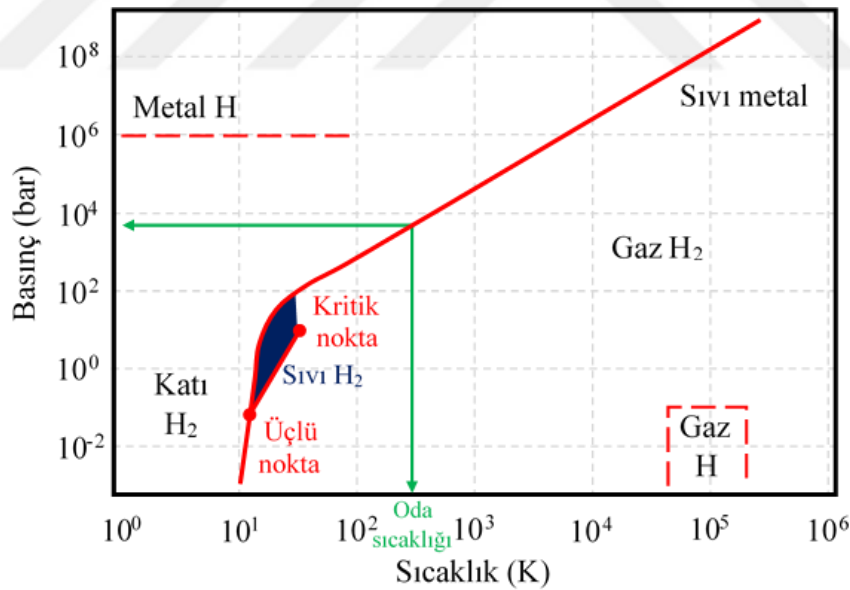
Hidrojen ilk olarak 1898’de J. Dewar tarafından sıvılaştırılmıştır. Sıkıştırılmış hidrojen gazı ile karşılaştırıldığında sıvı hidrojenin yoğunluğu önemli derecede yüksektir. Fakat

kriyojenik sıcaklıklarda kaynama noktasına sahip sıvıların sıvılaştırılması, depolanması ve işlenmesi, yüksek miktarda enerji girdisinin yanı sıra karmaşık tank sistemleri ve altyapısı gerektirir.

Hidrojen, ortam basıncında izobarik olarak soğutularak sıvılaştırılabilir ancak bu sadece teorik bir işlemdir çünkü soğutma işlemi için sıvı helyum kullanılması gereklidir ve böyle bir işlem teknik ve ekonomik olarak uygun değildir. Hidrojen gerçek hayatta hem basıncın hem de sıcaklığın düşürüldüğü döngüsel işlemler ile sıvılaştırılır. Bunun için hidrojen önce 30 bar basınca sıkıştırılır. Sıkışan gaz sıvı azot ile yaklaşık 80 K'e soğutulur. 80 K ile 30 K arasında hidrojen genleşme türbinlerinde, sıkıştırılıp genleştirilerek soğutulur (Hirose, 2010).

1.1.2.3 Hibrit Depolama

Sıkıştırılmış gaz ve sıvılaştırma prosedürlerinin birleşimi ile oluşan hibrit sistemi uygulandığında, sulu kar adı verilen bir katı – sıvı hidrojen karışımı üretilebilir. Bu sayede daha yüksek enerji yoğunlukları vaat edilir fakat üretim için daha fazla enerji harcanır.



Şekil 1.2: Hidrojenin faz diyagramı

Kritik değerlerin üzerindeki sıcaklık ve basınçlarda bir maddenin durumuna süper kritik akışkan denir ve bu maddenin özellikleri sıvı ve gaz halindeki maddelerin arasındadır. Şekil 1.2'deki faz diyagramına göre hidrojen, 33,2 K'nin üzerindeki sıcaklıklarda ve 31,1 bar'ın üzerindeki basınçlarda süper kritik bir akışkandır. 350 bar ve 35 K ortam şartlarında

hidrojenin yoğunluğu 80 kg/m^3 'tür ve bu değer sıvı hidrojenin yoğunluğundan (71 kg/m^3) büyüktür (Hirose, 2010). Teorik olarak bu yöntem değerler açısından çok uygun görünse de tank sistemi tasarımı ve yakıt ikmal altyapısı için zorlukları oldukça maliyetlidir.

1.1.2.4 Metal Hidrürlerde Depolama

Hidrojen, bazı metaller ve alaşımlar ile metal hidrürler oluşturur ve bu durum gaz ve sıvı depolamaya göre önemli derecede güvenlik avantajı sağlar. Metal hidrürler, hidrojen gazı veya sıvısından daha yüksek yoğunlukta hidrojen içerir, bu nedenle metal hidrür depolama yöntemi, araç uygulamaları için güvenli ve hacim açısından oldukça verimlidir (Sakintuna, Lamari-Darkrim ve Hirscher, 2007).

Lityum, berilyum, sodyum, magnezyum, bor ve alüminyum gibi hafif metaller çok çeşitli metal-hidrojen bileşiklerini oluştururlar. Hafif olmaları ve genellikle hidrojen/metal oranlarının 2 olması sebebiyle araştırmalar bu metaller üzerinde yoğunlaşmıştır. Fakat ağırlığa göre yüksek hidrojen kapasiteleri ve düşük maliyetleri nedeniyle magnezyum ve alaşımları araştırmacıların odak noktası olmuştur.

Mg bazlı hidrürler, ısı direnci, titreşim absorpsiyonu, tersinirlik ve geri dönüştürülebilirlik gibi önemli ve işlevsel özelliklere sahiptir. Magnezyum hidrür, hidrojen depolama için geçerli tüm tersinir hidrürler arasında en yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Ağırlıkça %7,7'lik yüksek bir hidrojen kapasitesi ve bol miktarda bulunan magnezyumun iyi geri dönüşümlü düşük maliyeti önemli iki avantajıdır (Sakintuna vd., 2007). Buna nazaran magnezyum hidrürün yüksek oluşum entalpisi ve yüksek hidrojen desorpsiyon sıcaklığı (300°C) gerçek yerleşik uygulamalardan uzak tutan iki temel dezavantajıdır (Zhang, Li, Li ve Zhao, 2014).

Diğer önemli ikili hidrürler arasında AlH_3 , LiH ve PdH_x bulunur. Alüminyum hidrür, çok yüksek bir gravimetrik hidrojen yoğunluğuna sahip olsa da hidrojen desorpsiyon sıcaklığı oldukça yüksektir. Paladyum hidrürler ise nispeten düşük sıcaklıkta hidrojen adsorpsiyonu ve desorpsiyonu gerçekleştirirler fakat düşük gravimetrik hidrojen yoğunluğuna sahiptirler ve paladyum oldukça pahalıdır (Zhang vd., 2014).

İki veya daha fazla metalik element birleştirildiğinde ve hidrojenle reaksiyona girdiğinde metal alaşımlı hidrürleri diğer bir ifade ile AB_xH_y üçlü sistemini oluştururlar. A elementi

genellikle nadir bir toprak elementi veya alkali metaldir ve stabil bir hidrür oluştururken, B elementi bir geçiş metalidir ve stabil olmayan hidrür oluşturur. Bu şekilde elde edilen alaşım veya metaller arası bileşik orta kararlılığa sahip bir hidrür oluşturma eğilimindedir. Çoğu metal alaşımlı hidrürlerin gravimetrik hidrojen yoğunlukları düşüktür ve bazılarının sorpsiyon sıcaklıkları yüksektir. Bu grup içinde sentez ve çalışma koşulları nispeten uygun olan ve öne çıkan bileşik LaNi_5H_7 'dir. Tersinir gravimetrik hidrojen yoğunluğu ağırlıkça %1,25'tir fakat bu rakam bile hedeflenenden önemli derecede düşüktür (Zhang vd., 2014).

1.1.2.5 Kompleks Hidrürlerde Depolama

Hafif elementler ile yapılan kovalent hidrürler (BH_3 , AlH_3 ve NH_3) güvenli şekilde çalışılması zor olan ve çok kararlı elementlere (B, Al ve N_2) ayrıştıkları için yenilenebilirlik açısından uygulamaya uygun olmayan bileşiklerdir. Bu bileşikler iyonik hidrürlerle alanatları, amin hidrürleri ve bor hidrürleri oluştururlar. Bu kompleks hidrürler, $[\text{AlH}_4]^-$, $[\text{NH}_2]^-$ ve $[\text{BH}_4]^-$ gibi kararlı bileşikler içerir bu sebeple kullanımları daha uygun hale gelmektedir (Ley vd., 2014). Fakat yine de kompleks hidrürlerin hidrojen depolama malzemesi olarak kullanılmasının önünde yüksek hidrojen desorpsiyon sıcaklığı, yüksek basınç gerekliliği ve zayıf tersinirlik gibi engeller bulunmaktadır. 1997 yılında Bogdanovic ve Schwickardi, NaAlH_4 'e katılan az miktardaki titanyum katkısının hem adsorpsiyon hem de desorpsiyonun kinetik oranlarını arttırdığını, hidrojen desorpsiyon sıcaklığını ve hidrojen adsorpsiyon basıncını düşürdüğünü ve iyi bir geri dönüşüm elde edildiğini kanıtlamışlardır.

Alüminohidrürler olarak da bilinen alanat terimi, hidrojen ve alüminyumdan oluşan bileşikler ailesini tanımlar. Alanatlar kolay erişilebilir oldukları için araştırmacılar tarafından ilgi odağıdır. İçlerinde en yüksek hidrojen kapasitesine sahip olan (ağırlıkça %9,3) $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 'dir. Fakat içlerinde hazırlaması ve erişimi kolay olması sebebiyle en gözde olan bileşik NaAlH_4 'dür ve bu bileşiğin hidrojen kapasitesi ağırlıkça %5,6'dır (Jain, Jain ve Jain, 2010).

Bor hidrürler, kompleks hidrürler içerisinde en yüksek gravimetrik hidrojen depolama kapasitelerine sahip bileşiklerdir. Örneğin LiBH_4 ağırlıkça %18,5 hidrojen içerir ancak ayrışma sıcaklığı kullanım amacı için çok yüksektir. NaBH_4 , KBH_4 ve $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ sırasıyla %10,6 , %7,4 ve %14,8 oranında ağırlıkça hidrojen içerirler. Fakat bunların tümü teorik değerlerdir ve hidrojen kullanım alanlarında istenen sıcaklıklarda tersinir şekilde elde

edilemez. Bununla birlikte yüksek hidrojen içerikleri sebebiyle araştırmacılar, engelleri azaltacak uygun prosedürler bulmak için çalışmaya devam etmektedir (Broom, 2011).

Amid ve imid hidrürler de diğer kompleks hidrürler gibi ağırlıkça yüksek hidrojen oranlarına sahip olsalar da çalışma koşullarında diğerlerine benzer zorluklar mevcuttur. Katalizör katkısı, öğütme gibi teknikler bu hidrür grubunda da denenmiş sonuç olarak şartlar iyileştirilse de kullanım için uygun hale gelmemiştir. En çok çalışılan ve bu konuda gelecek vaat eden hidrür LiNH_2 'dir. Ağırlıkça hidrojen kapasitesi % 6,5 olsa da 280 °C olan ayrışma sıcaklığı kullanıma engel teşkil etmektedir. Diğer hidrürlerden farklı olarak bu grupta dehidrojenasyon sırasında amonyak oluşumu gerçekleşmektedir. Bu oluşum hem uzun süreli döngülerde numunelerin bozulmasına hem de kullanım alanı olarak düşünülen yakıt hücrelerinin olumsuz etkilenmesine yol açacağı düşünülmektedir (Jain vd., 2010; Broom, 2011).

1.1.2.6 Metal – Organik Kafeslerde (MOF) Depolama

İlk olarak 2003 yılında Rosi ve arkadaşları tarafından hidrojen depolama malzemesi olarak çalışılan metal-organik kafesler (MOF), bir gözenek ve kanal ağı oluşturan, organik ligandlarla bağlanmış metal iyonlarından oluşturulmuş kristal bir malzemedir (Rosi vd., 2003).

Organik ve inorganik birimlerinin bir arada bulunması sayesinde ayarlanabilitesi yüksektir. Yüzey alanları, gözeneklilikleri oldukça fazladır ve ayarlanabilir gözenek boyutuna ve değiştirilebilir iç yüzeye sahiptirler. Bu özellikler onları, gaz depolama, ayırma, optik ve elektronik uygulamalar, biyomedikal görüntüleme ve ilaç salınımı gibi çeşitli uygulamalarda rakiplerinden bir adım öne taşır. Ancak metal – organik kafesler kriyojenik sıcaklıkta yüksek hidrojen kapasiteleri göstermelerine rağmen oda sıcaklığında bu oran, hidrojen ile malzemenin arasındaki etkileşimin zayıflaması sebebiyle ağırlıkça %1'in altına düşer (Langmi, Ren, North, Mathe ve Bessarabov, 2014).

1.1.2.7 Organik Polimerlerde Depolama

Son araştırmalarda adsorpsiyon ile hidrojen depolayabilen üç ana mikro gözenekli organik polimer sınıfının öne çıktığı görülmüştür. Bunlardan ilki kendiliğinden mikro gözenekli polimerlerdir. Yapısı aktif karbona benzer ve düzensizdir. Çoklu halkalı bileşenlerden oluşan sert ve bükülmüş makro moleküllerdir. Verimli bir şekilde istiflenemedikleri için

gözenekli bir ağ oluşturlar ve BET yüzey alanları 500 – 1100 m²/g aralığında değişir. 77 K sıcaklığında ve 10 bar basınçta ağırlıkça %2,7'ye varan hidrojen depolama kapasiteleri bu tip polimerler için rapor edilmiştir (Ghanem vd., 2007). Hidrojen depolayabilen organik polimerlerden ikincisi ise hiper çapraz bağlı polimerlerdir ve yapısı kendiliğinden mikro gözenekli polimerler gibi düzensizdir. Bu tip polimerlerde makro moleküller arasında meydana gelen yüksek yoğunluklu çapraz bağlar sebebiyle mikro gözeneklilik ve dolayısıyla BET yüzey alanı yüksektir. Literatürde 1904 m²/g BET yüzey alanına sahip bu tip polimerlerden olan fenil bazlı bir polimerin 77 K sıcaklığında ve 15 bar basınçta ağırlıkça %3,68 hidrojen depoladığı rapor edilmiştir (Wood vd., 2007). Üçüncü ve son polimer sınıfı ise metal organik kafesler gibi kristalli bir yapıya sahip olan kovalent organik kafeslerdir. Güçlü kovalent bağlar içeren kristal ağda sadece hidrojen, bor, karbon, oksijen ve silisyum elementleri bulunur. Bu tür polimerler bahsi geçen diğer polimer türleri ile kıyaslandığında yüksek derecede hidrojen adsorplama kapasitelerine sahiptirler. Furukawa ve Yaghi yaptıkları bir çalışmada 3620 m²/g yüzey alanına sahip COF-102 isimli bileşiğin 77 K sıcaklıkta ve 35 bar basınçta ağırlıkça %7,24 oranında hidrojen depoladığını belirtmişlerdir (Furukawa ve Yaghi, 2009).

Hidrojen depolayabilen organik polimerler, düşük termal stabiliteleri ve yüksek sentez maliyetleri sebebiyle şu anda pratik bir depolama malzemesi olarak kullanılabilirliği kanıtlanmamış olsa da gelecek vaat etmektedir.

1.1.2.8 Zeolitlerde Depolama

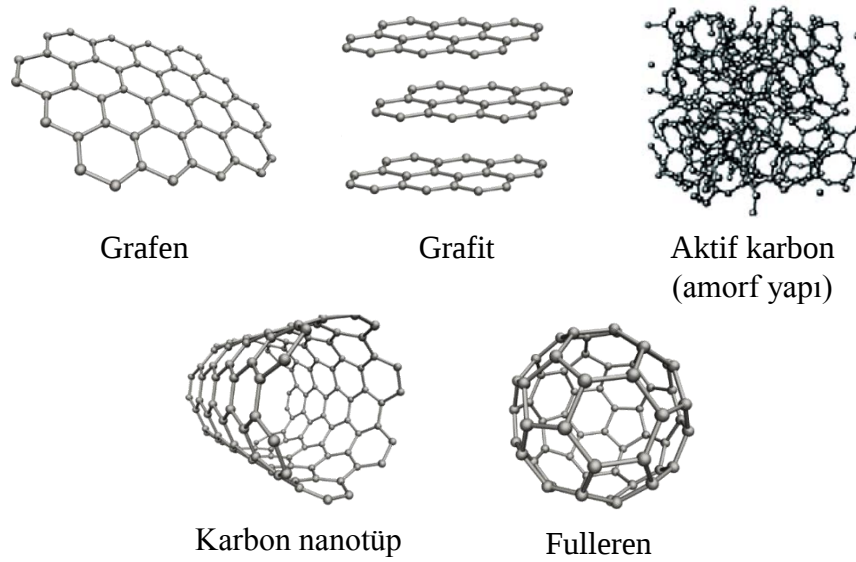
Zeolitler, AlO₄ ve SiO₄ bileşenlerinden oluşan mikro gözenekli alüminyum silikatlardır. İyon değişimi, moleküler eleme ve katalitik özellikleri sebebiyle birçok uygulamada yer alırlar. Bu malzemelerin düzenli kristal yapıları, mikro düzeyde onlara tek tip boşluklar ve boyutlara sahip kanallar sağlar. Tüm mikro gözenekli katılarda olduğu gibi yüksek spesifik yüzey alanlarına ve gözenek hacimlerine sahiptirler. Bu yüzey özelliklerine rağmen literatürde bildirilen hidrojen depolama kapasiteleri oldukça düşük olmuştur. Langmi ve arkadaşları 2003 yılında yaptıkları çalışmada NaY zeoliti ile en yüksek hidrojen depolamasını gerçekleştirmiştir. Fakat 77 K sıcaklığında ve 15 bar basınçta elde edilen ağırlıkça %1,8 hidrojen depolama kapasitesi hedeflenen değerlerden oldukça uzaktır (Langmi vd., 2003). Yine de düzgün gözenekli kristal yapısı zeolitleri, karbon türevli adsorbanlar gibi düzensiz mikro gözenekli yapılarda hidrojen adsorpsiyonunun mekanizmasını anlamak için model sistemler olarak değerli kılar.

1.1.2.9 Karbon Temelli Malzemelerde Depolama

Karbon farklı allotropik formlarda bulunur. En iyi bilinenler her ikisi de gözeneksiz olan elmas ve grafitir. Esas olarak sp^2 hibritlenmiş karbon atomlarına sahip, karbon altıgenlerden oluşan çok çeşitli gözenekli yapılar mevcuttur. Bu gözenekli karbon yapılar prensip olarak iki ana sınıfa ayrılırlar. İlki karbon nanotüpler veya nanolifler gibi uzunlamasına karbon altıgen yapısına sahip düzenli malzemeler iken, ikincisi ise aktif karbon gibi düzensiz yapılardır (Hirose, 2010). Karbonun allotropik formları Şekil 1.3’de sunulmuştur.

Çeşitli malzemeler arasında karbon bazlı materyaller, yüksek yüzey alanları, yüksek kimyasal stabiliteleri, ucuz yenilenebilir kaynaklardan üretilme olasılıkları ve orta derecede maliyetleri gibi özellikleri sebebiyle yakıt hücresi ile çalışan araçlar için hidrojen depolama sistemi olarak geçerli ve makul bir çözümdür. Karbon malzeme ile hidrojen depolama, diğer iyi bilinen sıkıştırma, sıvılaştırma, metal hidrür ve alaşımlarda depolama, iyonik bileşiklerde kimyasal depolama gibi hidrojen depolama yöntemlerine kıyasla kuvvetli bir alternatiftir (Godula-Jopek, Jehle ve Wellnitz, 2012). Aktif karbon, tek duvarlı karbon nanotüp (TDKNT), çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT), fulleren, karbon nano fiber (KNF) ve grafen/grafit gibi karbon temelli nano gözenekli malzemeler, birçok bilim insanı tarafından hidrojen depolama uygulamaları için umut verici adsorbanlar olarak araştırılmaktadır.

Karbon malzeme üzerine hidrojenin adsorbe edilmesinin 3 farklı yolu vardır. Birinci yol fizisorpsiyondur ve bu bağlanma şeklinde hidrojen moleküler formda kalır. Hidrojen molekülü ile karbon arasında zayıf van der Waals kuvvetleri hâkimdir. Dolayısıyla adsorpsiyon miktarının artması için sıcaklığın oldukça düşürülmesi gerekmektedir. Düşük sıcaklıkta artan adsorpsiyon miktarı bir dezavantaj iken desorpsiyon basamağının kolay olması ve işlemin tersinir olması da bu yöntemin avantajlarından. Kemisorpsiyon, hidrojen ile karbon arasındaki tutunmanın bir diğer metodudur. Hidrojen molekülü atomlarına ayrışır ve malzemeye kimyasal olarak bağlanır. Bağlanma güçlü olduğundan desorpsiyon işlemi yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Üçüncü yöntem ise bir hidrojen molekülündeki hidrojen atomları arasındaki bağın zayıfladığı fakat kırılmadığı bir işlemdir. Bu yöntemde bağlanma enerjisi fizisorpsiyon ile kemisorpsiyon arasında orta düzeydedir (Jena, 2011).



Şekil 1.3: Karbonun allotropik formları.

Grafen, altıgen halkalar halinde düzenlenmiş bir trigonal stereokimyaya sahip, karbon temelli tek bir aromatik düzlemden oluşmaktadır. Zayıf van der Waals etkileşimleri ile birbirine bağlanan birçok grafen tabakası, grafit adı verilen grafen türevini oluşturur. Son yıllarda grafen ve grafit potansiyel bir hidrojen depolama sistemi olarak literatürde çokça yer almaktadır. Yüzey alanları aktif karbona nazaran düşük olsa da grafen ve türevleri nispeten yüksek oranda hidrojen depolama kapasitelerine sahiptirler (Szczeniak, Choma ve Jaroniec, 2017). Temel grafen yapısının hesaplamalar sonucu 77 K ve 10 bar şartlarında ağırlıkça %7, 293 K ve 300 bar şartlarında ise ağırlıkça %1,5 oranında hidrojen adsorplayabileceği öne sürülmüştür (Lamari ve Levesque, 2011). Tabiki bu hesapsal değerler deneysel çalışmalar sonucu elde edilen değerlere göre çok yüksektir. Bu sebeple hidrojen adsorpsiyonunu arttırmak için araştırmacılar nanoyapıya azot gibi heteroatomlar katmak, alkali veya geçiş metalleri ile modifiye etmek ve grafit/grafen oksitlerin indirgenmesiyle grafen nano yapıları elde etmek şeklinde 3 teknik uygulamıştır. Son yöntemde, KOH ile kimyasal olarak aktive edilmiş indirgenmiş grafen oksit ile 77 K ve 40 bar şartlarında ağırlıkça %7,04'lük bir hidrojen adsorpsiyonu elde edilmiştir (Klechikov vd., 2015). Ayrıca eksfoliye grafit oksitlerin glikoz ile indirgenmesi sonucu elde edilen grafen, 293 K ve 25 bar şartlarında ağırlıkça %2,7'lik hidrojen adsorplamıştır (Yuan, Li ve Li, 2011). Grafenin geçiş metalleri ile modifikasyonu ise palladyum elementi kullanarak yapılan bir çalışmada uygulanmıştır. Bu uygulama sonucu elde edilen malzeme, oda sıcaklığında ve 40 bar basınçta ağırlıkça %4,83 oranında hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştirmiştir (Zhou ve Szpunar, 2016). Özellikle oda sıcaklığında elde edilen bu sonuç ne kadar umut verici olsa

da metal nano partiküllerin yapısal stabilite ile ilgili yol açtığı sorunlar, güçlü metal kohezyon kuvvetleri sebebiyle kolayca kümelenmeleri, metal nanopartiküllerin yüksek maliyeti gibi dezavantajlar sebebiyle bu uygulama tekniği oldukça zordur.

Fullerenler sıra dışı yapısal, kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip bir karbon aromatik bileşik sınıfıdır. En stabil formu olan C_{60} , yirmi adet altıgen ve on iki adet beşgen halka içeren bir çok yüzlüden oluşur. Fullerenler genellikle bir futbol topu şeklinde sentezlenmiş karbon molekülleridir ve reaksiyon yoluyla hidrojenlenebilirler. Hidrojenlenmiş fullerenlerin bilinen en kararlı bileşikleri $C_{60}H_{24}$, $C_{60}H_{36}$ ve $C_{60}H_{48}$ 'dir. Son bileşik ağırlıkça %6,3 oranında hidrojen içerir (David, 2005). Wang ve arkadaşları, fullerenlerin 180 °C sıcaklık ve 25 bar basınçta sıvı faz hidrojenasyonu sonucu ağırlıkça %6'dan fazla kapasite elde edebileceğini göstermiştir. Fakat elde edilen fulleren hidrürün dehidrojenasyonu için yaklaşık 400 °C sıcaklığa ihtiyaç duyulmaktadır ki bu da istenen uygulamalar için büyük engel oluşturmaktadır (Wang vd., 1998). Karbon nanotüplerden örnek alınarak fulleren moleküllerinin de geçiş metalleri ile modifiye edilmiş çalışmaları bulunmaktadır. Bu modifiye sayesinde hem hidrojenin bağlanma enerjisi düşürülerek dehidrojenasyon için gereken sıcaklık düşürülmüştür hem de metal başına 4 adet hidrojen molekülü bağlanabildiği için hidrojen depolama kapasitesi arttırılmıştır. Titanyum metali ile modifiye edilmiş fulleren molekülü ağırlıkça %7,5'e karşılık gelen 56 hidrojen molekülünü adsorbe edebilmektedir (Yıldırım, Iniguez ve Ciraci, 2005). Bu yöntemdeki en büyük zorluk metal atomlarının kümelenmesinin önlenmesidir.

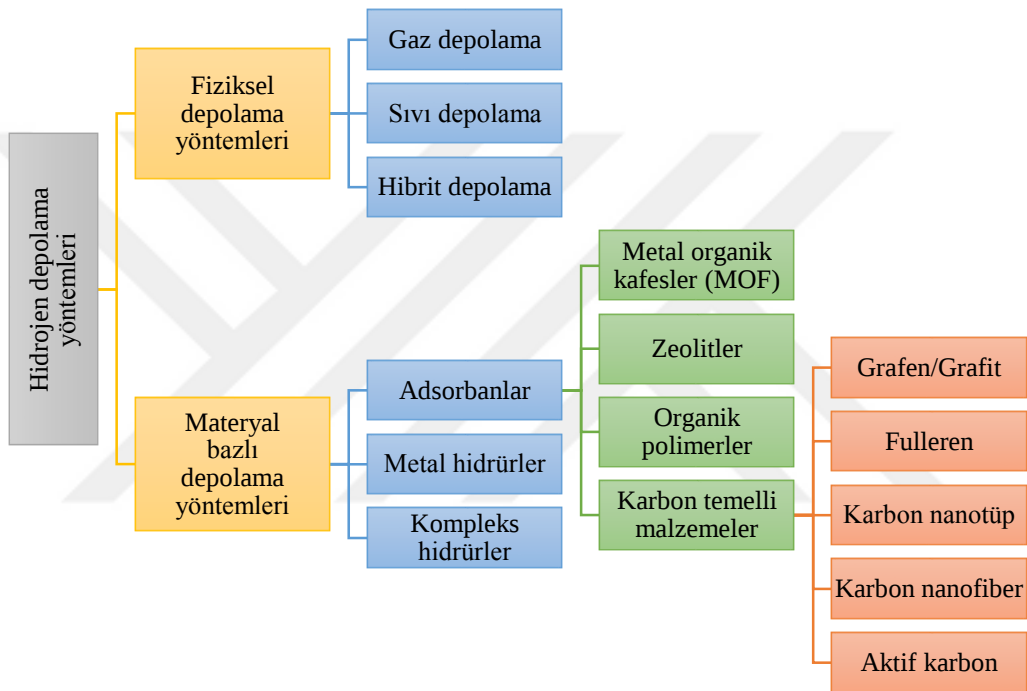
1991 yılında Iijima tarafından keşfedilen karbon nanotüp, iç çapı yaklaşık 1 nm ve uzunluğu 10 -100 nm olan, yuvarlanarak silindir haline getirilmiş grafen levhalardır. Bu grafen levhalar farklı şekillerde yuvarlanabildiğinden 3 farklı tek duvarlı karbon nanotüp (TDKNT) türü mevcuttur. Bunlar koltuk, zikzak ve kiral formlarıdır. Ayrıca grafenin yuvarlanma biçimi nanotüplerin metalik mi yoksa yarı iletken mi olduğunu da belirlemektedir. Çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT), grafitte yakın ara katmanları olan 50 adede kadar eş merkezli karbon tüpten oluşur. Karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasiteleri temel olarak yapısına, ön işlemlerine, geometrisine, yapısal kusurlarına, çalışma basıncına ve sıcaklığına bağlıdır. Olası hidrojen depolama yeri boru içi, boru dışı, borular arası ve ÇDKNT'de duvarlar arasındadır. Bu malzemelerin bir başka avantajı da bilinen bir karbon yapıya sahip olmalıdır. Böylece deneysel veriler teorik tahminlerle ilişkilendirilebilir (Mohan, Sharma, Kumar ve Gayathri, 2019). Dillon ve arkadaşlarının 1997 yılında yaptıkları

bir çalışma TDKNT'ler için umut verici olmuş ve TDKNT büyük ilgi odağı haline gelmiştir. Bu çalışmada oda sıcaklığında TDKNT'lerin çok yüksek oranda hidrojen depolama kapasitesi sergiledikleri görülmüştür. Daha sonra asla yeniden elde edilemeyen bu yüksek kapasite değerleri deneysel veya ölçüm hatalarına atfedilmiştir. Tekrarlanabilir araştırmalar karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasitelerinin oda sıcaklığında ağırlıkça %0,6'yı geçmediğini göstermiştir (Hirose, 2010). Bu rakam karbon nanotüpler (KNT) üzerine uygulanan ısıt işlemler ve asit muameleleri ile artmış, oda sıcaklığında ve yüksek basınçlarda ağırlıkça %2 civarlarında hidrojen depolama kapasiteleri elde edilmiştir. Katkı maddeleri ile KNT'lerin hidrojen depolama kapasitesini iyileştirmek için birçok çalışma yapılmıştır. Potasyum katkılı ÇDKNT'ler için oda sıcaklığında ağırlıkça %14 hidrojen adsorpsiyonu elde edilirken bu rakam lityum katkılı ÇDKNT'lerde %20'lere çıkmıştır (Chen, Wu, Lin ve Tan, 1999). Fakat lityum katkılı ÇDKNT'lerin kimyasal olarak stabil olmasından dolayı 673 K gibi yüksek sıcaklıklarda hidrojen adsorpsiyonu ve desorpsiyonu gerçekleşmektedir. Lityum katkılı TDKNT'ler de ise oda sıcaklığı ve 50 bar basınçta ağırlıkça % 6 gibi hidrojen depolama kapasite oranlarına ulaşmak mümkün görünmektedir (Deng, Xu ve Goddard, 2004). KNT türevleri diğer hidrojen depolama malzemeleriyle birlikte hibrit malzemeler olarak da kullanılırlar.

Karbon nano fiberler, karbon nanotüpler ile benzer özelliklere sahip olmaları sebebiyle hidrojen depolama çalışmalarında kullanılmak üzere büyük ilgi görmektedir. Çapları on ile birkaç yüz nano metre arasında değişen karbon nano fiberler, çeşitli şekillerde düzenlenebilen grafit katmanlara sahiptir. Tamamen veya kısmen grafitleştirilmiş karbondan oluşan lifli yapılardır. Yapılan çalışmalar sonucu oda sıcaklığında ve 140 bar basınçta elde edilen maksimum hidrojen depolama kapasitesi ağırlıkça % 0,4'dür (Sankir ve Sankir, 2018). Farklı başlangıç maddeleri ile hazırlanan karbon nano fiberlerin farklı oranlarda hidrojen depoladığı literatürde yer almaktadır. Örneğin 650 °C'de Ni-MgO katalizörü kullanarak metanın katalitik ayrışması ile karbon nano fiber hazırlanmış ve oda sıcaklığında 120 bar basınçta hidrojen depolama kapasiteleri ölçülmüştür. Karbon nano fiberin ağırlıkça %1,1 oranında hidrojen depoladığı rapor edilmiştir (Hwang, Lee, Sim ve Kim, 2002). Daha sonra yapılan çalışmalar hidrojen kapasitesini arttırmak amacıyla karbon nano fiberlerin metal nano partiküller ile katkılanması şeklinde olmuştur. Kim, Lee ve Park, 1300 K sıcaklığında ısıt işleme tabi tuttıkları ve nikel nano partikülleri ile katkılanmış karbon nano fiberler sentezlemişlerdir. Sentezledikleri malzemenin artan yüzey alanı sayesinde oda sıcaklığında ve 100 bar basınçta ağırlıkça hidrojen depolama kapasitesi %2,2 olarak

ölçülmüştür (Kim, Lee ve, Park, 2008). Bu çalışma metal nano partiküllerle katkılama yönteminin malzemenin hidrojen depolama kapasitesini arttırdığını göstermiştir.

Aktif karbon ayarlanabilir dokusal özellikleri ve düşük ekonomik maliyeti sayesinde günümüzde pek çok alanda kullanılmaktadır. Elbette hidrojen depolama malzemesi olarak geliştirilebilir ideal bir materyal olarak görülmekte ve bunun üzerine literatürde pek çok çalışma bulunmaktadır. Hidrojen depolama yöntemleri özet halinde Şekil 1.4’de sunulmuştur.



Şekil 1.4: Hidrojen depolama yöntemleri.

1.2 Aktif Karbon

Atomik yapısı nedeniyle karbon elementi hem kendisiyle hem de diğer elementlerle farklı ve benzersiz bağlanma olasılıklarına sahiptir. Karbon atomlarının farklı hibritleşme türlerine bağlı olarak farklı karbon formları ortaya çıkar (Rand, Appleyard ve Yardim, 2012). Bunlardan biri olan elmas, her bir karbon atomunun sp^3 hibritleşmesi sonucu kübik bir yapı oluşturan diğer dört komşu karbon atomu ile dört σ -bağını paylaştığı, sert bir yapıdır. Karbonun diğer formları ise grafit, fulleren gibi yapılardır (Ebbesen ve Takada, 1995). Atomik düzeyde karbonların çoğu sp^2 hibrit temelli bir yapı sergilerler. Bu türdeki karbonlar grafitik karbonlar ve grafitik olmayan karbonlar olarak sınıflandırılabilir. Grafitik

olmayan karbonlara yüksek derecede ısıl işlem uygulandığında grafitleştirilebilir ve grafitleştirilemez karbonlara bölünebilir.

Aktif karbonlar, toz veya granül şeklinde üretilen, oldukça düzensiz bir mikro yapıya sahip, grafitik olmayan ve grafitleştirilemeyen karbon adsorbanlardır. Adsorban olarak karbon kullanımı çok eski çağlara uzanmaktadır. Günümüzde bilinen aktif karbon malzemesinin kullanılmasından önce adsorban olarak odun kömürü veya kömür kullanılmaktaydı. Kayıtlara geçen ilk kullanım, hem Mısırlıların hem de Sümerlerin M.Ö. 3750 yılında bronz üretiminde bakır, çinko ve kalay cevherlerinin azaltılması için odun kömürü kullanması ile karşımıza çıkmaktadır (Patrick, 1995). Endüstriyel alanda karbon ilk olarak 1794 yılında şeker üretim endüstrisinde renk giderici ajan olarak kullanılmıştır. Gaz fazındaki uygulaması ise ilk olarak 1854 yılında Londra’da karşımıza çıkmaktadır. Kötü kokuları gidermek için kanalizasyon havalandırma sistemlerine odun kömürü filtreleri takılmış daha sonra ise zehirli cıva buharından korunmak için karbon filtreli gaz maskeleri üretilmiştir.

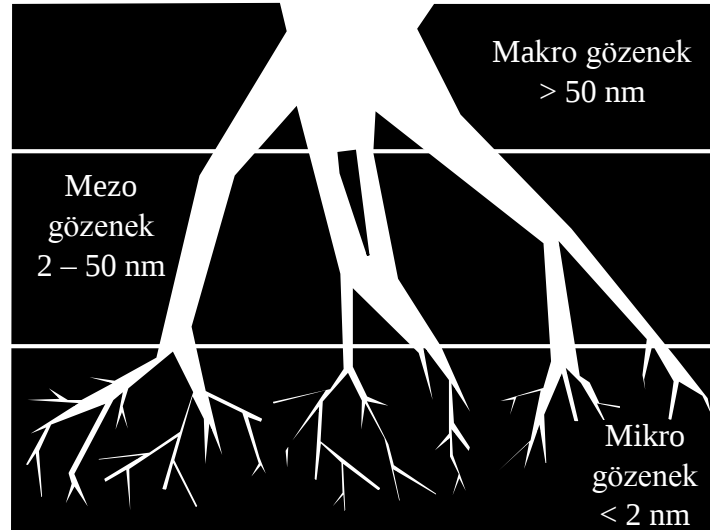
Adsorpsiyon terimi ilk kez 1881 yılında Kayser tarafından gazların kömürler tarafından tutulmasını tanımlamak için kullanılmıştır. Hemen ardından aktif karbonun mucidi olarak bilinen R. Von Ostrejko, günümüzde bilindiği haliyle aktif karbonu keşfetmiş ve 1901 yılında aktif karbon üretimi ile ilgili iki farklı yöntemin patentini almıştır. Bu patentin haklarını satın alarak 1910 yılında Wijnberg ve Sauer, aktif karbonları şeker endüstrisinde uygulamışlardır. İlk ticari kimyasal aktif karbon ise 1914 yılında, hammadde olarak talaşın aktive edici ajan olarak ise $ZnCl_2$ kimyasalının kullanılması ile üretilip satışa sunulmuştur (Heintz, Marsh ve Rodraiguez-Reinoso, 1997).

1.2.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Aktif karbonlar, oksijen ve hidrojen gibi küçük miktarlarda farklı heteroatomlar içeren gözenekli bir karbon yapısına sahiptir. Ayrıca hazırlandığı ham maddenin yapısına bağlı olarak değişen tür ve miktarlarda mineraller içerir. Gözenekli yapısı aktif karbonları karakterize eden en temel özelliktir. Farklı boyutlardaki gözenek türleri IUPAC’a göre üç temel sınıfa ayrılır (Sing, 1985). 2 nm’den az genişliğe sahip gözenekler mikro gözenekler, 2 ile 50 nm arasında genişliğe sahip gözenekler mezo gözenekler, 50 nm’den büyük genişliğe sahip gözenekler ise makro gözenekler olarak adlandırılırlar (Şekil 1.5). Aktif karbonların yüzey alanı değerleri temel olarak mikro gözeneklerin varlığına ve çokluğuna

bağlıdır ve adsorpsiyonun büyük kısmı bu gözeneklerde gerçekleşir. Hatta bir aktif karbonun yüzey alanının en az %90-95'i mikro gözeneklere karşılık gelebilir. Bunun yanı sıra mezo ve makro gözenekler, mikro gözeneklere geçişe hizmet ettiği için herhangi bir adsorpsiyon işleminde önemli rol oynar. Fakat adsorbat moleküllerinin boyutuna bağlı olarak, özellikle büyük boyutlu bazı organik moleküller varlığında, gözenek genişliğinin adsorbat moleküllerinden daha küçük olması veya gözeneklerin şeklinin adsorbat moleküllerinin mikro gözeneklere girmesine izin vermemesi sebebiyle moleküler elek etkileri meydana gelebilir. Bu durum bir malzemenin spesifik yüzey alanının her zaman adsorpsiyon kapasitesiyle orantılı olmadığı anlamına gelmektedir. Dolayısıyla gözenek boyut dağılımı göz ardı edilemeyecek derecede önemli bir faktördür. Genellikle gazların veya buharların adsorpsiyonu için uygun bir dar boyutlu gözenek dağılımına ihtiyaç varken çözeltilerden çözünen maddenin adsorpsiyonu için gelişmiş bir mezo ve makro gözenekliliğe ihtiyaç duyulur.

Aktif karbonun belirli bir uygulamada iyi derecede performans göstermesi için yüksek yüzey alanı ve uygun gözenek dağılımı gerekli koşullardır fakat yeterli değildir. Karbon yüzeylerde bulunabilecek yüzey grupları ve bunların miktarı da hesaba katılmalıdır. Düzlem kenarlarında bulunan karbon atomları, eşleşmemiş elektronlara sahiptir ve doymamıştır. Bu atomlar genellikle heteroatomlara bağlanarak yüzey gruplarının varlığına yol açarlar. Oksijen, yüzey bileşikleri oluşturmak için karbon atomları ile kimyasal olarak reaksiyona giren heteroatomların başında gelmektedir. Karboksil, hidroksil, eter, karbonil fonksiyonel grupları, oksijen içeren ve karbon yüzeylerinde en yaygın bulunan yüzey gruplarına örnektir. Bunların dışında hidrojen de kenar karbon atomlarında bulunabilmektedir. Ayrıca amonyak, melamin veya üre gibi azot içeren bileşikler ile muamelayı sonucu, özel karakteristik özellikler barındıran aktif karbonlar da elde edilebilmektedir. Oluşan bütün yüzey grupları toplam yüzey alanının sadece küçük bir kısmını oluşturur fakat bu durum aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinde önemli değişiklikler meydana getirebilmektedir.



Şekil 1.5: IUPAC gözenek boyut sınıflandırılması.

Yüzey gruplarına bağlı olarak aktif karbon ile adsorpsiyonda iki temel etki ön plana çıkmaktadır. Bunlardan ilki karbon yüzeyinin hidrofilik/hidrofobik karakteridir. Aktif karbonlar genel olarak hidrofobik bir yüzeye sahip olsalar da polar oksijen içeren yüzey gruplarının varlığı hidrofiliklikte bir artışa sebep olur. Bunun sebebi su moleküllerinin karbon yüzeyinde oksijen atomları ile hidrojen bağı oluşturabilmesidir. Aktif karbonun hidrofilikliğinin artması bazı durumlarda istenen bir özellik olsa da genellikle gaz adsorpsiyonlarında, nemin mikro gözeneklere erişimi engelleyebileceğinden dolayı istenmeyen bir durumdur. Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini etkileyen bir diğer etki ise yüzeyin asidik veya bazik karakteristiğidir. Aktif karbonlar temelde amfoteriktir. Yani yüzeylerinde hem asidik hem de bazik gruplar barındırırlar. Dolayısıyla ortam pH'ına göre yüzey karakteristikleri değişir. Bu sebeple çözelti fazından gerçekleştirilen adsorpsiyonlarda dikkate alınması gereken bir diğer faktör aktif karbonun sıfır yük noktasıdır. Ortamın pH değeri aktif karbonun sıfır yük noktasından büyük ise yüzey grupları ortama proton salar ve karbon yüzeyi negatif yüklenir. Tersisi durumda ise karbon yüzeyi pozitif yüklenir ve bu parametre adsorbatın özelliklerine göre seçilip değiştirilebilir (Bandosz, 2006).

1.2.2 Üretim Yöntemleri

Aktif karbon, yapısal olarak düzensiz ve grafitik olmayan bir materyal olduğundan neredeyse her karbonlu malzemeden üretilirler. Günümüzde ticari olarak tonlarca üretilen aktif karbon için genellikle odun, lignoselülozik biyokütle, turba, linyit, ve kömür gibi öncü malzemeler kullanılır. Bu öncü malzemelerin, nihai aktif karbon ürününün özelliklerinde rol oynadıkları için uygulama alanına göre seçilmesi gerekmektedir. Ayrıca

düşük inorganik madde içeriği, kullanılabilirlik ve maliyet parametreleri de öncü malzemenin kriterlerini oluşturur.

Üretime geçmeden önce bazı durumlarda ham madde için ön işlemler gerekli olabilmektedir. En temeli, homojenizasyon için gerekli olduğundan ham maddenin öğütülüp elenerek gerekli partikül boyutuna getirilmesidir. Ayrıca ham madde ile gelen safsızlıklardan kurtulmak için yıkanması hatta bazı durumlarda spesifik minerallerden arındırmak için malzemelerin asit veya başka kimyasallarla muamele edilmesi gerekebilmektedir.

Aktif karbonun üretim prosesi için dünya çapında binlerce patent tescil edilse de bütün yöntemler iki gruba ayrılmaktadır. Fiziksel aktivasyon veya kimyasal aktivasyon ile üretilen aktif karbonlar dışında bu iki yöntem birleştirilerek de aktif karbon elde edilmektedir.

1.2.2.1 Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon ile aktif karbon üretimi iki ana basamaktan oluşur. İlk basamak inert atmosferde ve yüksek sıcaklıklarda karbonlu öncü malzemenin pirolizi olarak tanımlanan karbonizasyon işlemidir. Bu işlem oksijen ve hidrojen içeren bileşenleri uzaklaştırmak ve malzemenin karbon içeriğini arttırmak için uygulanır. Bu adımda dikkat edilmesi gereken parametreler sıcaklık ve ısıtma hızıdır. Ham maddeye göre seçilen sıcaklık düşük olursa malzeme yeterince karbonize olamazken sıcaklığın fazla yüksek olması ise kurum oluşumu sonucu gözenekliliğe zarar verebilmektedir. Isıtma hızı ise gözenek boyut dağılımını etkileyen bir diğer önemli parametredir. Yüksek ısıtma hızı, çok hızlı bir buharlaşma meydana getirerek geniş bir mezo ve makro boyut dağılımına sebebiyet verir. Düşük ısıtma hızında ise uçucu maddelerin uzaklaşması yavaş olacağından mikro boyutta gözeneklerin oluşması daha olası hale gelir (Bouchelta, Medjram, Bertrand ve Bellat, 2008).

Fiziksel aktivasyonun ikinci basamağı, karbonize malzemenin buhar veya karbon dioksit (CO_2) ile kısmen oksitlenmesinden oluşan aktivasyon yöntemidir. Sadece karbonizasyon işleminden geçmiş bir malzeme gözenekli ve karbonca zengin bir yapıya sahip olsa da adsorban olarak kullanım için yetersizdir. Bu sebeple aktivasyon aşamasında kullanılan gazlar yüzeydeki karbon atomları ile reaksiyona girerler ve reaksiyon sonucu oluşan ürünler uzaklaşırken gözenekliliğin artmasına sebep olurlar. Buhar aktivasyonu dünya genelinde aktif karbon üretmek için en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Buharla aktifleştirilen karbonlar aktivasyon derecesi ile artan mikro gözenekli bir yapıya sahiptir ancak mezo

gözenek gelişimi bulunmamaktadır (Bandosz, 2006). CO₂ ile aktivasyon, nispeten düşük oranlı endotermik bir reaksiyon olup aynı sıcaklık ve basınçta buharla aktivasyona kıyasla daha yavaştır. Fakat gözenekliliği ayarlayabilmek için aktivasyonu kimyasal olarak kontrol altında tutmak gerekir (Encinar, Beltran, Ramiro ve Gonzalez, 1998).

Temel olarak fiziksel aktivasyon, aktif karbon üretimi için ekonomik bir yöntemdir ve hatta kimyasal içermediğinden yeşil bir yaklaşım olarak görülmektedir. Fakat bu prosesin uzun aktivasyon süresi ve nihai ürünün nispeten düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip oluşu yöntemin dezavantajlarından biridir.

1.2.2.2 Kimyasal Aktivasyon

Yaş oksidasyon olarak da bilinen kimyasal aktivasyon işlemi aktivasyon ajanının öncü materyal ile muamele edilmesini ve daha sonra ürünün yıkanmasını gerektirir (Al-Qodah ve Shawabkha, 2009). Kimyasal aktivasyon için öncü madde olarak genellikle selüloz içeren odun, talaş, meyve ve sebze atıkları kullanılır. Bu aktivasyon, ham maddeye bağlı olarak 300 ile 800°C arasında değişen sıcaklıklarda, aktive edici ajanın selülozik materyalleri bozma ve dehidrate etme özelliklerine bağlıdır. Bu aktive edici kimyasallar, katran ve kül oluşumunu önleyerek karbon verimini iyileştiren dehidrasyon ajanları ve oksidanlardır. Potasyum hidroksit (KOH), sodyum hidroksit (NaOH), kalsiyum klorür (CaCl₂) ve potasyum karbonat (K₂CO₃) gibi alkali gruplar, fosforik asit (H₃PO₄) ve sülfürik asit (H₂SO₄) gibi asidik gruplar ve çinko klorür (ZnCl₂) gibi geçiş metali tuzları aktivasyon ajanı olarak kullanılan temel kimyasallardır. Aktivasyon sonrası ajan ile öncü madde reaksiyonu sonucu oluşan yan ürünler veya reaksiyona girmeyen ajan fazlası yıkanarak aktif karbondan uzaklaştırılmalıdır. Yıkama işlemi kullanılan ajana göre asit veya alkali çözeltiler ile yapılır (Yahya, Al-Qodah ve Ngah, 2015).

Kimyasal aktivasyon ile aktif karbon hazırlama yöntemi sonucu elde edilen nihai ürünün yüzey alanı ve gözenek yapısına etki eden parametreler seçilen ajanın türü, ajan/biyokütle oranı, aktivasyon sıcaklığı, ısıtma hızı ve doğru yıkama işlemidir. Fiziksel aktivasyon ile kıyaslandığında tek ısıtma basamağında, daha düşük sıcaklıklarda ve daha az zamanda gerçekleşmesi bu yöntemi daha avantajlı kılmaktadır. Ayrıca kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilen aktif karbonların yüzey alanları ve gözenek yapısı daha gelişmiş olduğundan adsorpsiyon kapasiteleri daha yüksektir.

Ajan olarak kullanılan her bir kimyasalın aktivasyon sırasında oluşturduğu reaksiyon mekanizması farklıdır. Asidik ajanlardan H_3PO_4 , lignoselülozik malzemeler ile kimyasal olarak reaksiyona girer. Öncelikle yüzeydeki fonksiyonel grupların ayrılma reaksiyonlarını teşvik etmede asit katalizörü olarak davranır. Daha sonra fosfat ve polifosfat esterler gibi gruplar oluşturarak çapraz bağ yapısının oluşmasını sağlar. Oluşan bu bağların 450 – 500 °C gibi sıcaklıklarda termal kararsız olmasından dolayı bu ajan ile yüksek sıcaklıklarda çalışıldığında verimsiz ürünler elde edilmektedir (Jagtoyen ve Derbyshire, 1998). H_3PO_4 ile hazırlanan aktif karbonlar nispeten düşük yüzey alanlı olsalar da yüksek gözenek hacmine ve mezo gözenekli bir yapıya sahip oldukları bilinmektedir (Donald, Ohtsuka ve Xu, 2011). Geçiş metali tuzlarından $ZnCl_2$, selülozik malzeme ile reaksiyona girmez. Selülozun moleküler yapısında şişme adı verilen elektrolitik bir etkiye sebep olmaktadır. Şişme, selüloz moleküllerinin parçalanmasına ve iç kısım ve ara kısımlarda çatlakların oluşmasına neden olmaktadır. Bu çatlaklar sayesinde mikro gözeneklilik geliştirmekte ve yüzey alanı artmaktadır (Subha ve Namasivayam, 2009; Saka, 2012). $ZnCl_2$ miktarının artırılması ile mikro gözenek hacmi artsa da bir değerden sonra çatlak oluşumunun fazlası mikro gözenek yapısını bozarak mezo gözenekliliği geliştirmektedir (Gundogdu vd., 2013). Kimyasal aktivasyon için iyi bir ajan olsa da $ZnCl_2$ sağlığa zararlı etkileri sebebiyle gıda ve ilaç endüstrilerinde kullanılamaz. Alkali gruplardan KOH karbon ile reaksiyona girmesi sonucu, malzemenin içine nüfuz ederek yeni gözeneklerin oluşmasına ve var olan gözeneklerin genişlemesine yol açan potasyum metalini oluşturur (Ahmed ve Theydan, 2014). KOH ile hazırlanan aktif karbonlar yüksek yüzey alanına ve dar bir gözenek boyut dağılımına sahiptirler. Ayrıca ajan miktarı arttırıldıkça mikro gözeneklilik artarken mezo gözeneklilik azalmaktadır (Wu, Wu, Tseng ve Juang, 2010).

1.2.2.3 Mikrodalga Yöntemi ile Aktif Karbon Eldesi

Mikrodalga ışıması 0,3 – 300 GHz frekans aralığında elektromanyetik dalgalardır. Endüstriyel, tıbbi, bilimsel ve evsel alanlarda kullanımı onaylanan mikrodalga ışını 2,4 GHz frekansına sahiptir. Bunun birinci sebebi telekomünikasyon ve cep telefonu frekanslarıyla etkileşimini önlemektir. İkinci sebep ise sıvı suyun mikrodalga absorpsiyonunun bu frekans civarlarında maksimum seviyede olmasıdır. Bu frekansa sahip ışın yaklaşık olarak $9,92 \times 10^{-6}$ eV enerjiye sahiptir ki bu enerji miktarı biyolojik bileşiklerin iyonizasyon enerjisinden (13,6 eV), hidrojen bağından (yaklaşık 2 eV) ve van der Waals etkileşimlerinden (2 eV’ dan daha az) çok daha düşüktür. Enerji kaynağı olarak mikrodalgalar, moleküler yapıyı değiştirmeden malzemelerle etkileşime girerek ısı üretirler. Malzemeler ise bu mikrodalga

enerjisine 3 şekilde tepki verirler. Metaller ve alaşımlar gibi mikrodalga ışınını yansıtabilirler; borcam, seramik veya teflon gibi ışını geçirebilirler; sulu çözeltiler, polar çözücüler, karbonlu malzemeler gibi ışını absorbe edebilirler (Gude, Patil, Martinez-Guerra, Deng, Nirmalakhandan, 2013).

Mikrodalga ışını enerjiyi malzemeye temel olarak 2 şekilde transfer eder. Bunlardan ilki dipolar polarizasyondur. Dipol momente sahip bir molekül, mikrodalga ışınına maruz kaldığında var olan dipol uygulanan elektrik alanı ile hizalanmaya çalışır. Elektrik alanı salınım şeklinde olup sabit olmadığı için çift kutuplar bu değişimi takip etmek için sürekli yeniden hizalanırlar. Bu sırada sürtünme meydana gelir ve ısı açığa çıkar. Bir diğer ısı transfer şekli ise iyonik iletimdir. Karbon malzemeler, sınırlandırılmış bir bölgede serbestçe hareket edebilen π -elektronlarına yani yüklü parçacıklara sahiptir. Bu durumdaki dielektrik katı malzemelerde elektromanyetik alan, bu yüklü parçacıkları sürekli hareket ettirir ve aynı zamanda çarpıştırır. Meydana gelen bu hareket ve çarpışma sayesinde ısı üretilir (Menendez vd., 2010).

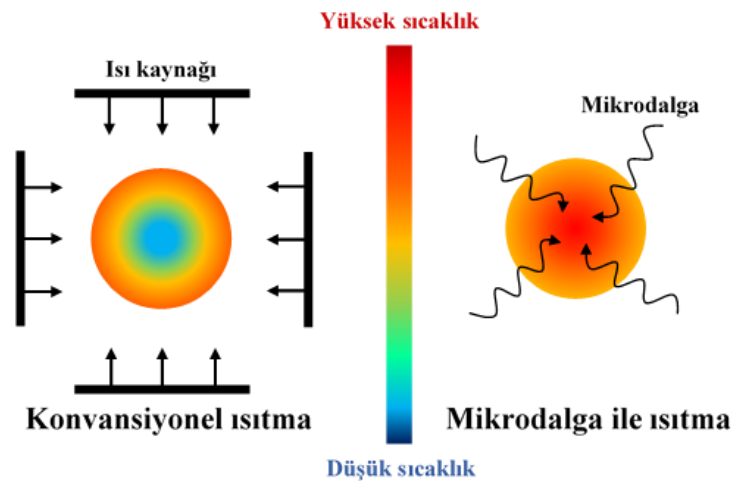
İster fiziksel ister kimyasal aktivasyonla olsun tüm aktif karbon hazırlama metotlarında ısı uygulaması elzem bir işlemdir. Ham malzemenin karbon içeriğinin arttırıldığı karbonizasyon basamağında ve gözenek yapısının geliştirildiği aktivasyon basamağında malzemeye yüksek sıcaklık uygulanır. Bu ısı işlem genellikle konvansiyonel ısıtma sağlayan fırınlarda gerçekleştirilir. Bu fırınlarda ısı kaynağı, malzemenin dışında yer alan dirençli bir ısıtıcıdır. Üretilen ısı malzemeye konveksiyon, iletim ve radyasyon mekanizmaları ile aktarılır. Termal kararlılık sağlanana kadar numunede bulunan partiküllerin yüzeyi iç kısımlardan önce ısınır ve bu nedenle malzemede bir sıcaklık gradyanı meydana gelir (Hesas, Daud, Sahu ve Arami-Niya, 2013b). Partiküldeki iç ve dış sıcaklık farkını en az seviyede tutmak için yavaş ısıtma hızı kullanılabilir ki bu da çok daha fazla enerji ve zaman tüketimi ile sonuçlanır. Ayrıca oluşan termal gradyan, gaz fazında oluşan yan ürünlerin etkili bir şekilde ortamdan uzaklaşmasını engeller. Numunede biriken bu yan ürünler, mikro gözenek oluşumunu engelleyerek yüzey özellikleri nispeten kötü nihai ürünlerin elde edilmesine yol açar (Hesas vd., 2013b).

Mikrodalga ile ısıtma işleminin bahsedilen bu klasik ısıtma yöntemine karşı pek çok avantajı bulunmaktadır ve bu durum Tablo 1.1’de detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Şekil 1.6’da iki yöntemin ısıtma şekilleri görsel olarak ifade edilmiştir.

Tablo 1.1: Konvansiyonel ısıtma ve mikrodalga ile ısıtma yöntemlerinin karşılaştırılması.

Konvansiyonel ısıtma	Mikrodalga ile ısıtma
Isının malzemeye ulaşması için önce ısı kaynağının, fırın duvarlarının ve numune kabının ısınması gereklidir.	Bu yöntemde ısıtma temassızdır. İşlem başladığında ilk olarak malzemenin kendi ısınır.
Isıtma ısı transferi ile gerçekleşir.	Isı transferi yerine enerji transferi kullanılır.
Isının malzemeye ulaşmadan önce pek çok engelden geçmesi gerektiğinden işlem yavaştır.	Isı, enerji transferi ile direk olarak malzemede üretildiği için zaman kaybı yaşanmaz, işlem hızlıdır.
Isı konvansiyonel yolla iletildiğinden ortamdaki herşey ısınır.	İşlem sırasında sadece mikrodalga enerjisini absorbe eden malzemeler ısınır yani seçici ısınma sağlanır.
Farklı şekil ve boyutlardaki partiküllerin sıcak yüzeyinden iç kısımlarına bir termal gradyan oluşur.	Partiküller hacimsel olarak bir bütün şeklinde ısınırlar.

Kömürün iyi bir mikrodalga enerji alıcısı olduğu bulunduğu beri aktif karbon üretiminde mikrodalga kullanımı araştırılmış ve uygulanmıştır. Alsaiibi, Abustan, Ahmad ve Foul 2013 yılında yaptıkları bir çalışmada aynı öncü madde ile hem konvansiyonel hem de mikrodalga ısıtma yöntemlerini kullanarak aktif karbon hazırlamışlardır. Sonuç olarak mikrodalga enerjisini kullanarak hazırladıkları aktif karbonların nispeten daha yüksek yüzey alanına sahip olduklarını bulmuşlardır.

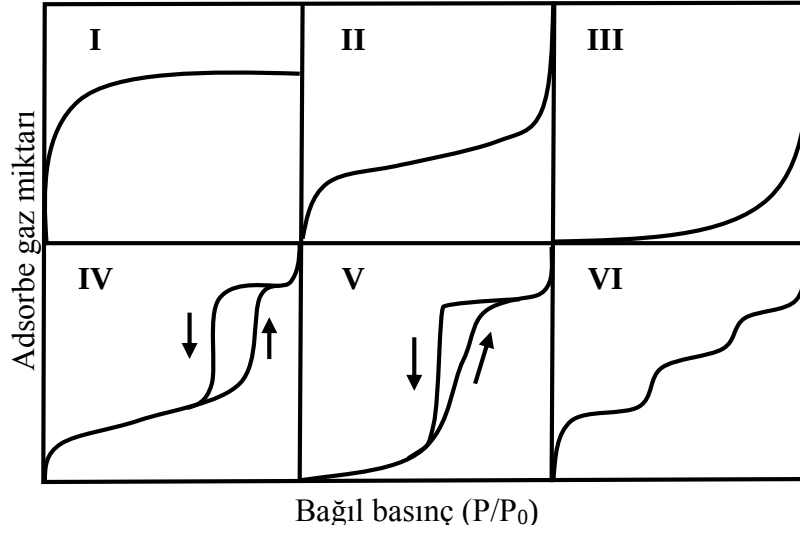


Şekil 1.6: Konvansiyonel ve mikrodalga ısıtma yöntemlerinin görsel ifadeleri.

1.2.3 Karakterizasyon Yöntemleri

Aktif karbon karakterizasyonu genellikle 77 K sıcaklığında N₂ adsorpsiyon – desorpsiyon izoterm analizleri ile gerçekleştirilir. Çok çeşitli katılar üzerindeki buharlar için bir dizi adsorpsiyon izotermi kaydedilmiştir. Elde edilen izotermier Şekil 1.7’de gösterildiği gibi IUPAC tarafından altı ana sınıfa ayrılmaktadır. Mikro gözenekli katılar için çoğunlukla Tip I izotermier karakteristiktir. Tip II izotermier gözeneksiz veya sadece makro gözenekli malzemelerdeki düşük basınçlarda tek tabakalı, yüksek basınçlarda ise doygunluğa yakın çok tabakalı adsorpsiyonu göstermektedirler. Tip III izotermier gözeneksiz veya makro gözenekli adsorbanlarda, adsorbat ile adsorban arasındaki etkileşimin adsorbatların kendi aralarındaki etkileşimden küçük olduğu durumlarda meydana gelmektedir (Keller ve Staudt, 2005). Tip IV izotermier, mezo gözenek içeren katılar için elde edilmektedir. Tip V izotermi zayıf adsorban-adsorbat etkileşimlerinin olduğu mezo veya mikro gözenekli adsorbanlarda görülmektedir. Tip VI izotermier ise çok tabakalı adsorpsiyonu aşamalı bir şekilde göstermektedir (Bansal ve Goyal, 2005; Keller ve Staudt 2005).

Tip I izotermier, neredeyse yatay olan ve doyma basıncına yaklaşıldığında ‘kuyruk’ şeklinde bir yükseliş gösterebilen türde grafiklerdir. Bu izoterm tipi mikro gözenekli karbonların karakteristiği olsa da kendi içlerinde 3 farklı şekilde bulunabilirler. Şekil 1.8’de gösterildiği gibi karşımıza çıkabilen Tip I izotermierinden (A) formu, mikro gözenek boyut aralığı çok dar olan ve sadece mikro gözenekli olan bir karbon malzemeye karşılık gelir. Karbona yalnızca küçük boyutlu mikro gözenekler bulunduğundan, adsorbat bu gözenekleri doldurduğunda basınç daha fazla artsa bile adsorbe edilen miktar değişmez. Bu şekilde grafik nispi basınç eğrisine paralel bir şekilde ilerler. Eğer karbonun yapısındaki mikro gözenek boyut dağılımı dar değil geniş ise Tip I izotermi (B) formunu alır. Mikro gözenek boyut dağılımı geniş olduğundan (A) formundaki gibi hızlı bir şekilde değil daha kademeli bir şekilde paralellığe ulaşır. Tip I izotermierinin (C) formu ise mikro gözeneklere ek olarak mezo gözenekler de var ise meydana gelir. Mikro gözenek boyut dağılımı geniş olmakla birlikte iyi bir mezo gözenekliliğe sahip yapı, nispi basınç eğrisine paralellik göstermez (Thrower, 1996).

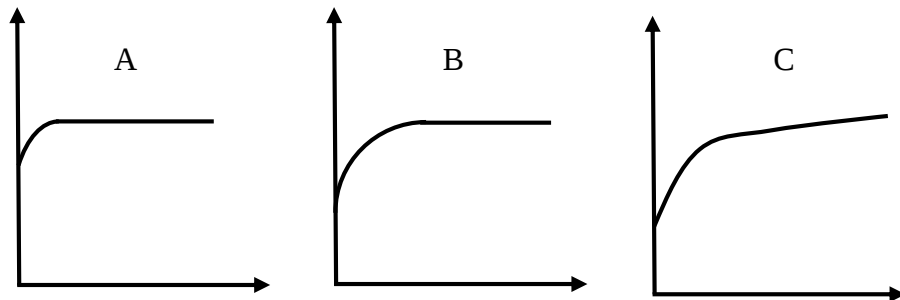


Şekil 1.7: Gaz fizisorpsiyon izotermlerinin IUPAC tarafından sınıflandırılması

Aktif karbonların spesifik yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, mikro gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı gibi karakteristik özellikleri, bahsedilen izotermlerden farklı yaklaşımlar ve denklemler yardımıyla hesaplanır.

1.2.3.1 Yüzey Alanı

Aktif karbonlar genellikle mikro gözenekli yapıya sahip olduklarından yüzey alanı terimi çok fazla bir anlam ifade etmez. Gözenek hacmi çok daha önemli olmakla birlikte aktif karbonlar arasında yüzey alanı, karşılaştırma yapmak amacıyla kullanılır. Brunauer, Emmet ve Teller tarafından gözeneksiz malzemelerde adsorpsiyon için türetilmiş olan BET denklemi (Brunauer, Emmett ve Teller, 1938), katıların yüzey alanını elde etmek için en yaygın kullanılan denklemdir. Aktif karbonlarda spesifik yüzey alanının BET yöntemi ile değerlendirilmesi, deneysel olarak elde edilen gaz adsorpsiyon verilerini BET denklemine uyarlayarak tek tabaka kapasitesinin başka bir deyişle bir malzemenin yüzeyindeki tek tabakada adsorbe edilen moleküllerin miktarının değerlendirilmesine dayanır.



Şekil 1.8: Mikro gözenekli aktif karbonlara ait farklı tipte adsorpsiyon izotermi.

BET denkleminin türetilmesi yüzeyin düz ve homojen olduğunu, tüm adsorpsiyon noktalarının aynı adsorpsiyon enerjisine sahip olduğunu, adsorbe edilmiş moleküller arasında etkileşimin olmadığını ve sonsuz sayıda katman oluşabileceğini varsayar. Aktif karbonlar üzerinde adsorpsiyon durumunda bu varsayımlardan çoğu geçerli değildir. Yüzeyler geometriktir ve enerji olarak heterojendirler. Adsorbe edilen moleküller arasında etkileşimler vardır hatta bu moleküllerin etkileşimleri yüzeyden uzaklığa göre değişir. Bu sebeplerden dolayı aktif karbonlarda BET yöntemi ile belirlenen tek tabaka kapasite değerlerinin doğru olması beklenmemelidir. Tüm bu sorunlara ve sınırlamalara rağmen BET yöntemi katıların spesifik yüzey alanını belirlemek ve karşılaştırma yapabilmek için standart bir yoldur (Bandosz, 2006).

1.2.3.2 Gözeneklilik

Tüm aktif karbonların mikro, mezo ve makro boyutlarda gözenek içerdiği bilinmekle birlikte adsorpsiyon, mikro gözeneklerde ve mezo ile makro gözeneklerin yüzeylerinde gerçekleşmektedir. Makro gözeneklerin özgül yüzey alanları çok küçük olduğundan toplam adsorpsiyon değerine katkıları ihmal edilebilir. Mezo gözeneklerde gerçekleşen adsorpsiyon makro gözeneklere göre biraz daha fazla olsa da, gelişmiş bir mezo gözenekliliğe sahip aktif karbonlarda bile toplam adsorpsiyona katkısının %15'i geçtiği görülmemiştir (Bansal ve Goyal, 2005). Bu durum özellikle gaz ve buhar adsorpsiyonlarında mikro gözeneklerin önemini ortaya çıkarmaktadır.

Mikro gözenek odaklı adsorpsiyon mekanizmasının temeli, bir yüzeyden yayılan adsorpsiyon kuvveti alanının yerçekimi alanına benzer olduğu düşünülen Polanyi potansiyel teorisine dayanmaktadır (Thrower, 1996). Burada 'alan', bir adsorptif molekülün serbest gaz halinden yüzeyin üzerindeki bir noktaya aktarılmasında yapılan izotermal iş olarak tanımlanan 'adsorpsiyon potansiyeli' ile karakterize edilir. Dubinin ve Radushkevich, sayısız deneysel verilere dayanarak (Dubinin, 1967), Polanyi teorisini tamamlayan ikinci bir varsayım eklediler. 'Adsorpsiyon potansiyeli' yerine 'adsorpsiyonun diferansiyel molar işi' terimini kullanmayı tercih eden Dubinin ve Radushkevich, gözenek boyut dağılımının Gaussian olduğunu varsayarak Dubinin-Radushkevich (DR) denklemini geliştirmişlerdir. Denklem 1.1' e göre $\log V'$ ye karşı $\log^2 (P_0/P)$ çizilen doğrunun y eksenini kestiği noktadan, toplam mikro gözenek hacmi hesaplanmaktadır (Dubinin, 1985).

$$\theta = \frac{V}{V_0} = \exp \left[-\frac{K}{\beta^2} \left(RT \ln \frac{P_0}{P} \right)^2 \right]$$

$$\log V = \log V_0 - D \log^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (1.1)$$

Düşük nispi basınçlardaki verilere uygulanan bu denklem sonucunda elde edilen grafik çoğu zaman farklı nedenlerden dolayı doğrusallıktan sapar. DR grafiklerindeki bu belirsizlikler sebebiyle Dubinin ve çalışma arkadaşları bu denklemin kapsamını genişletmeye çalışmışlardır. Dubinin ve Astakhov, gözenek boyut dağılımının Gaussian dağılımından ziyade Weibull dağılımına uygun olabileceğini varsayarak denklemi genişletmişlerdir (Dubinin ve Astakhov, 1971). Denklem 1.2’de mikro gözenekli karbon adsorbanlar için n parametresi genellikle 2’ye eşittir. Yüksek aktivasyon derecesi ve geniş bir mikro gözenek dağılımına sahip aktif karbonlar için n değeri genellikle 2’den küçüktür.

$$\theta = \frac{V}{V_0} = \exp \left[-\left(\frac{RT}{E} \right)^n \ln^n \left(\frac{P_0}{P} \right) \right]$$

$$\log V = \log V_0 - D' \log^n \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (1.2)$$

1.2.3.3 Gözenek Boyutu Dağılımı

Gözenek boyutu dağılımlarının hesaplanması için pek çok yöntem vardır ve bunların çoğu Kelvin denklemine ve Horvath-Kawazoe denklemine dayanan yöntemlerdir. Bahsedilen bu denklemlerden türetilen Barrett, Joyner ve Halenda (BJH), Cranston ve Inkley (CI), Dollimore ve Heal (DH) ve Broekhoff ve de Boer (BdB) yöntemleri genellikle mezo boyutunda gözenekler için uygundur ve gözenek boyutu küçüldükçe doğruluktan sapar (Ravikovitch, Vishnyakov, Russo ve Neimark, 2000). Monte-Carlo ve yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) gibi moleküler yaklaşımlara dayanan yöntemler ise aktif karbonların gözenek boyutu dağılım analizleri için sıklıkla kullanılan metotlardır (Lastoskie, Gubbins ve Quirke, 1993).

1.3 Aktif Karbon Üzerine Hidrojen Adsorpsiyonu

Katı bir maddeyi bir arada tutan kuvvetlerin doğası ne olursa olsun her iyon, atom veya molekül etrafında bir kuvvet alanı oluşturur. Katının yüzeyinde bu kuvvetler aniden yok olamaz ve bu dengesiz kuvvetler nedeniyle katı, kendi yüzey moleküllerini ve temas ettiği diğer maddelerin iyonlarını çekme ve tutma eğilimindedir. Bu sebeple katı bir yüzey, bir gaz

veya sıvı ile temas ettiğinde katının yüzeyindeki gaz veya sıvının konsantrasyonu her zaman ortamdaki gaz veya sıvı fazın konsantrasyonundan daha büyüktür. Bu yüzey fazlalığının olduğu sürece adsorpsiyon adı verilmektedir. Yüzeye bağlanan maddeye adsorbat, bağlı olduğu maddeye ise adsorban denilmektedir.

Adsorpsiyona sebep olan kuvvetlerin doğasına bağlı olarak iki tür adsorpsiyon vardır. Bunlardan ilki olan kimyasal adsorpsiyon, adsorbat molekülleri ile adsorbanın yüzeyi arasında elektron alışverişini veya paylaşımını içerir ve kimyasal bağ meydana gelir. İkinci adsorpsiyon türü olan fiziksel adsorpsiyonda ise adsorbat zayıf van der Waals kuvvetleri ile yüzeye bağlanır. Bu iki adsorpsiyon türü arasındaki en yaygın fark kimyasal adsorpsiyonun adsorpsiyon ısısının büyük olmasıdır. Fiziksel adsorpsiyon durumunda adsorpsiyon ısısı mol başına 10 ila 20 kJ iken kimyasal adsorpsiyonda bu rakam 40 ila 400 kJ arasındadır. Ayrıca kimyasal adsorpsiyon bir aktivasyon enerjisi gerektirir ve adsorpsiyon hızı düşük olmakla birlikte sıcaklığa bağlıdır. Fiziksel adsorpsiyon ise herhangi bir aktivasyon enerjisi gerektirmediğinden düşük sıcaklıklarda bile yüksek oranda gerçekleşebilir. Bu iki adsorpsiyon türü arasındaki bir diğer önemli fark ise adsorbe edilen fazın kalınlığıdır. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı iken kimyasal adsorpsiyon monomolekülerdir. Bir adsorbat – adsorban sisteminde gerçekleşen adsorpsiyon tipi, yüzeyin reaktivitesine, adsorbatın ve adsorbanın doğasına ve adsorpsiyon sıcaklığına bağlıdır.

Karbon içeriği yüksek aktif karbonların oda sıcaklığındaki hidrojen adsorpsiyon prosesi, adsorbat ile adsorban arasındaki zayıf van der Waals etkileşimlerine dayanan fiziksel adsorpsiyondur. Oda sıcaklığında bu etkileşimin değeri, gaz moleküllerinin termal hareket enerjisi ile yaklaşık olarak aynı seviyededir. Bu sebeple oda sıcaklığı ve daha yüksek sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyondan kaynaklı adsorpsiyon miktarı çok düşüktür. Bu sıcaklıklarda hidrojen adsorpsiyonu basıncın doğrusal bir fonksiyonudur ve Henry yasası ile açıklanabilir. Bu sebeple adsorpsiyonun doygunluğa erişmesi için yüksek basınçlar gereklidir. Literatüre göre oda sıcaklığındaki hidrojen adsorpsiyon deneylerinde 150 bar ve daha yüksek basınçlarda doygunluk meydana gelmektedir (Panella, Hirscher ve Roth, 2005). Hidrojen depolama kapasitesini arttırmak için ya daha yüksek basınçta ya da daha düşük sıcaklıklarda işlem yapmak gerekmektedir. Aktif karbonlarda hidrojen adsorpsiyon çalışmaları, moleküler hidrojen ve katı yüzey arasındaki zayıf etkileşimler sebebiyle esas olarak 77 K'de yapılmaktadır. Bu sıcaklıkta elde edilen veriler çeşitli adsorpsiyon

izotermi kullanılarak incelenir ve adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon entalpisi gibi değerler hesaplanır.

Katı bir yüzey bir gaz fazına maruz kaldığında, gaz molekülleri katının yüzeyine çarpar ve bu çarpan moleküllerin bir kısmı yüzeye tutunarak adsorbe olur. Başlangıçta tüm yüzey boş iken adsorbe olma oranı yüksektir ve yüzey adsorbat ile doldukça adsorpsiyon hızı azalır. Bu esnada desorpsiyon hızı artar. Zaman geçtikçe adsorpsiyon ile desorpsiyon miktarı ve hızı arasında dinamik bir denge meydana gelir. Belirli bir adsorbat – adsorban sistemi için adsorbe edilen denge miktarı ($X_{\text{adsorbat}}/m_{\text{adsorban}}$), basınç (P) ve sıcaklığın (T) bir fonksiyonudur. Eğer sıcaklık sabit tutulursa adsorbe edilen denge miktarı denge basıncına bağlıdır ve böyle bir dengeye adsorpsiyon izotermi adı verilir.

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon durumunu ifade etmek için en yaygın kullanılan yöntemdir. Adsorbanın yüzey alanı, gözenek hacminin ve boyut dağılımının belirlenmesine ve adsorpsiyon ısısının hesaplanmasına yardımcı olur. Gaz fazı adsorpsiyonlarında en sık kullanılan adsorpsiyon izoterm eşitlikleri Langmuir, Freundlich ve Temkin eşitlikleridir (Bansal ve Goyal, 2005).

1.3.1 Langmuir İzoterm Eşitliği

Langmuir izoterm eşitliği teorik olarak geliştirilen ilk adsorpsiyon izotermidir. Daha sonra türetilen denklemlerin çoğu ya bu denkleme dayanmaktadır ya da Langmuir prensipleri kullanılarak geliştirilmiştir. Amerikalı bilim adamı Langmuir bu denklemi çeşitli varsayımlara dayanarak türetmiştir. Adsorbe edilen atom, iyon veya moleküllerin belirli bölgelerde yüzeye bağlandığı en önemli varsayımlarından biridir. Ayrıca adsorpsiyon bölgelerinin tek tip enerjiye sahip olduğunu ve adsorpsiyonun, adsorbe edilmiş moleküller arasında herhangi bir etkileşim olmaksızın tek tabaka olarak homojen bir yüzey üzerinde gerçekleştiğini öne sürer. Kinetik bir değerlendirme sonucu adsorbe moleküllerin desorpsiyon hızı ile boş adsorpsiyon bölgelerinin adsorpsiyon hızı eşit olarak alınır ve Denklem 1.3 elde edilir (Chiou, 2003)

$$k_d\theta = k_aP(1 - \theta) \quad (1.3)$$

Bu formülde kısmi denge basıncında (P) adsorbat tarafından kaplanan adsorpsiyon bölgelerinin tüm adsorpsiyon bölgelerine oranı θ ile gösterilmektedir. Desorpsiyon hız sabiti

k_d ve adsorpsiyon hız sabiti ise k_a olarak verilmiştir. Formül düzenlendiğinde Denklem 1.4 elde edilmektedir.

$$\theta = \frac{k_a P}{k_d + k_a P} = \frac{\left(\frac{k_a}{k_d}\right) P}{1 + \left(\frac{k_a}{k_d}\right) P} \quad (1.4)$$

Denklemden θ , katının birim kütlesi tarafından adsorbe edilen adsorbat miktarının (n), tek tabaka adsorpsiyon kapasitesine (n_m) oranı olarak verilebilir. Hız sabitlerinin birbirine oranı ise adsorbe olan miktardan bağımsız bir şekilde adsorpsiyon ısı ile ilişkili bir sabit olduğundan B simgesi ile gösterilir. Bu düzenlemeler yapıldığında Denklem 1.5 elde edilir.

$$n = \frac{n_m B P}{1 + B P} \quad (1.5)$$

Denkleme göre çok düşük basınçlarda $B P \ll 1$ olduğundan adsorbe edilen adsorbat miktarı (n) basınç ile doğrusal bir ilişki halindedir. Bu doğrusal ilişkinin devam ettiği bölgeye Henry bölgesi adı verilir. Yüksek basınçlarda ise $B P \gg 1$ olduğundan n değeri giderek tek tabakalı adsorpsiyon değerine (n_m) yaklaşır. Denklem 1.5, doğrusallaştırıldığında Denklem 1.6 elde edilir ve bu denkleme göre P 'ye karşı P/n grafiği çizilir.

$$\frac{P}{n} = \frac{1}{n_m B} + \frac{P}{n_m} \quad (1.6)$$

Katılar üzerindeki gaz veya çözünen madde adsorpsiyon verileri Langmuir denkleminin genel şekline uysa da bu mutlaka sistemin Langmuir modeli ile uyumlu olduğunu göstermez. Çoğu katı için adsorpsiyon bölgeleri enerji bakımından heterojendir ve bu enerji heterojenliği adsorpsiyon sınırlamaları ile birlikte Langmuir benzeri bir izoterm oluşturabilir (Chiou, 2003)

1.3.2 Freundlich İzoterm Eşitliği

Freundlich denklemi, adsorpsiyonun heterojen katı bir yüzey üzerinde çok katmanlı olarak oluştuğunu varsayar. Daha güçlü adsorpsiyon bölgelerinde adsorpsiyonun önce gerçekleştirdiğini ve artan adsorpsiyon ile bağlanma kuvvetinin azaldığını temel alır

(Behnamfard ve Salarirad, 2009). Denklem 1.7’de formülize edilen Freundlich eşitliği Denklem 1.8’deki gibi doğrusallaştırılır.

$$n = K_F P^{1/n_F} \quad (1.7)$$

$$\ln(n) = \ln(K_F) + \frac{1}{n_F} \ln(P) \quad (1.8)$$

Verilen eşitlikte K_F , adsorpsiyon kapasitesiyle ilgili bir Freundlich sabitidir ve $1/n_F$ adsorpsiyonun yoğunluğunu gösterir. Sabit değerler, $\ln(P)$ ’ye karşı $\ln(n)$ ’nin çizildiği grafikte eğim ve kayım noktası kullanılarak hesaplanabilir (Kwiatkowski, 2011)

1.3.3 Temkin İzoterm Eşitliği

Bu izoterm modeli, adsorban – adsorbat etkileşimlerinin adsorpsiyon izotermi üzerindeki etkilerini dikkate almıştır. Aslında eşitlik, yüzeyin kaplanması ile adsorpsiyon ısısının doğrusal olarak azalması şartının eklenmesiyle Langmuir adsorpsiyon izoterminden türetilmiştir (Bansal ve Goyal, 2005). Türetilme basamakları aşağıda belirtilmiş ve en son elde edilen formül Denklem 1.9’ da verilmiştir. Bu eşitliklerde Temkin izoterm denge bağlanma sabiti A_T , Temkin izoterm sabiti b , adsorsiyon ısısı ile ilgili sabit ise B ile sembolize edilmiştir. n ’ye karşı $\ln P$ grafiği çizilerek sabitler belirlenip, adsorpsiyon ısısı hesaplanabilmektedir (Dada, Olalekan, Olatunya ve Dada, 2012)

$$\begin{aligned} n &= \frac{RT}{b} \ln(A_T P) \\ n &= \frac{RT}{b} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b} \right) \ln P \\ B &= \frac{RT}{b} \\ n &= B \ln A_T + B \ln P \end{aligned} \quad (1.9)$$

1.3.4 Adsorpsiyon Isısı

Bir katının adsorpsiyon özelliklerini karakterize etmek için önemli bir termodinamik fonksiyon olan adsorpsiyon ısısını ifade etmenin iki yolu vardır. İlki, bir gram katının belli bir miktar gaz veya buharı adsorbe ettiğinde ortaya çıkan toplam ısı miktarıdır. Adsorpsiyon integral ısısı olarak adlandırılan bu terimin birimi J/g’dır. İkinci tip adsorpsiyon ısısı, adsorpsiyon diferansiyel ısısıdır ($-\Delta H$) ve adsorbatın molü başına Joule olarak ifade edilir

(Bansal ve Goyal 2005). Adsorpsiyon diferansiyel ısısı izosterik ısı olarak da adlandırılır ve hesaplanması için iki veya daha fazla sıcaklıkta ölçülen bir izoterm serisi kullanılır. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen bu deneylerde aynı miktarda adsorpsiyonun meydana geldiği basınç değerleri belirlenir. Clausius – Clapeyron denklemi (Denklem 1.10) kullanılarak adsorpsiyonun isosterik entalpisi hesaplanır.

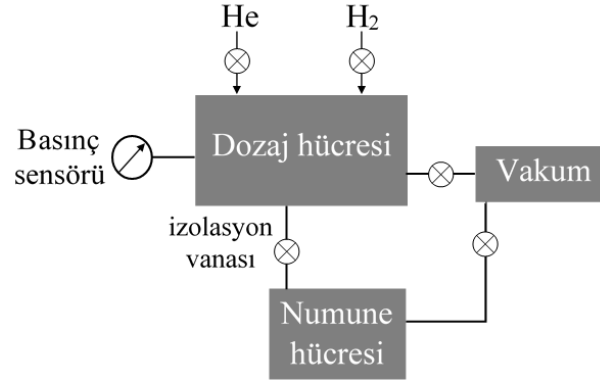
$$\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = - \frac{\Delta H_{ads}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1.10)$$

1.3.5 Hidrojen Adsorpsiyon Ölçüm Teknikleri

Gaz halindeki hidrojenin adsorbanlar tarafından adsorpsiyon davranışını ölçmek için kullanılan en yaygın teknikler gravimetrik ve volümetrik olmak üzere ikiye ayrılırlar. Bu teknikler, sabit bir sıcaklıkta basınca karşı hidrojen adsorpsiyon ya da desorpsiyon grafikleri olan sorpsiyon izotermelerinin elde edilmesini sağlarlar. Temel olarak gözenekli malzemelerin karakterizasyonu, gaz – katı dengesinin belirlenmesi gibi hidrojen dışındaki gazların adsorpsiyonunu belirlemek için kullanılan tekniklerle aynıdır. Fakat hidrojenin düşük molar kütlesi gibi bazı özellikleri sebebiyle özel ölçüm cihazları gerekir (Broom, 2011).

Gravimetrik yöntem, mikro terazi yardımı ile adsorbe edilen hidrojenin direkt kütlesinin ölçülmesi ile gerçekleştirilir. Volümetrik yöntem ise çeşitli uygulama tekniklerine sahip olsa da en yaygın kullanılan Sieverts tekniği olarak da bilinen manometrik yöntemdir. Manometrik yöntem, ticari BET yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılım belirleme cihazları ile aynı prensibe sahiptir (Zhou, Hartman ve Yildirim, 2007).

Şekil 1.9’da şematize edilen Sieverts tekniğinde kalibre edilmiş dozaj hücresi, basıncı bilinen bir gaz ile doldurulur. Daha sonra izolasyon vanası açılır ve sistemdeki gaz basıncındaki değişimden numunenin gaz adsorpsiyonu hesaplanır. Fakat bu durumda sadece var olan adsorpsiyonun hesaplanması için denklemden numunenin kapladığı alanın çıkarılması gerekmektedir. Bu sebeple işlem öncesi adsorbe olmayan, inert bir gaz olan helyum gazı ile numune hacmi ölçülür. Daha sonra çalışma gazı ile işlemlere devam edilir (Blach ve Gray, 2007)



Şekil 1.9: Sieverts tekniği ile hidrojen adsorpsiyon ölçümü yapan cihazın şematik gösterimi

Literatürde bildirilen düşük sıcaklıklardaki deneysel adsorpsiyon verilerinin çoğu aşırı (excess) adsorpsiyon izotermeleridir. Aşırı adsorpsiyon, adsorptif özellikteki gazın kapladığı toplam alandan adsorptif özellik taşımayan (helyum gibi adsorbe olmayan, inert gaz) gazın kapladığı alanın çıkarılması ile hesaplanan değerdir. Bu sebeple artan basınçla izoterm bir maksimuma ulaşır ve sonra azalmaya başlayabilir. Bu maksimum, numune gözenegindeki ve ortamdaki gazın yoğunluklarının basınçla aynı oranda arttığı noktada meydana gelir. Daha yüksek basınçta, gözenekteki gazın yoğunluğu doygunluğa ulaşırken, ortamdaki gazın yoğunluğu artmaya devam eder. Bu durum aşırı adsorpsiyon miktarında negatif bir etkiye sebep olur (Zhou vd., 2007).

1.4 Literatür Özeti

Aktif karbonun klasik konvansiyonel ısıtma yöntemi ile aktivasyon ve karbonizasyon prosesi uzun zaman almaktadır. Ayrıca konvansiyonel ısıtma, farklı şekil ve boyutlardaki malzeme partikülleri için aynı sıcaklığı sağlamamaktadır. Konvansiyonel ısıtma, partiküllerin yüzeyinden içine doğru sıcaklık dalgalanması meydana getirmekte ve gaz fazındaki yan ürünlerin etkin biçimde uzaklaşmasını engellemektedir. Bu durum hazırlanan aktif karbonların kalitesini olumsuz etkilemektedir. Norman ve Cha 1995 yılında yaptıkları çalışmada bunu kanıtlamışlar ve kömürden yola çıkarak mikrodalga enerjisi ile aktif karbon elde etmişlerdir. Yapılan analizler sonucu üretilen aktif karbon özelliklerinde iyileşme olduğu gözlemlenmiştir.

Guo ve Lua 2000 yılında, palmyeden aktif karbon üretiminde 700 °C sıcaklıkta ve azot gazı altında karbonizasyon sonrası, CO₂ aktivasyonu ile birlikte mikrodalga enerjisinden yararlanmıştır. Çalışmada, mikrodalga enerjisinin gücü ve süresi ve CuO reseptörün etkileri

araştırılmıştır. Mikrodalga ısıtma sonucunda yüksek yoğunluk ve mikro gözenekliliğe sahip aktif karbon üretilmiştir. Nabais, Carrott, Carrott ve Menendez ise 2004 senesinde mikrodalga sisteminde aktif karbon fiber üretimi gerçekleştirmiştir. Mikrodalga etkileşimi ile gözenek yapısının ve yüzey kimyasının kontrol edilebileceğini açıklamıştır. 2008 yılında Li, Zhang, Peng, Li ve Zhu, tütün saplarından yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon üretmek amacıyla K_2CO_3 aktivasyonu ile mikrodalga enerjisinden yararlanmışlardır. Çalışmada ürün verimi ve adsorpsiyon kapasitesi incelenerek en uygun sistem parametreleri araştırılmıştır. Üretilen aktif karbonların çoğunlukla mikro gözeneklerden oluştuğu belirlenmiştir. Deng, Yang, Tao ve Dai, 2009 senesinde pamuk saplarından aktif karbon üretmek amacıyla $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyonu mikrodalga sisteminde gerçekleştirmiştir. Mikrodalga proses koşulları, $ZnCl_2$ /bitki oranı ve ürünün adsorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır. Uygun gözenek yapısının elde edildiği mikrodalga gücü 560 W olarak belirlenmiş ve bu şartlarda sentezlenen ürünün BET yüzey alanı $795 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Liu, Zheng, Wang ve Guo 2010 yılında, bambudan aktif karbon hazırlarken aktivasyon ajanı olarak fosforik asit kullanmışlar ve aktivasyon işlemini mikrodalga sisteminde gerçekleştirmişlerdir. Kullandıkları prosesin hızlı, etkin ve ekonomik olduğunu vurgulamışlardır. Konvansiyonel termal metot ile mikrodalga metodunu karşılaştırdıklarında gözenek yapısında iyileşme görülmüş fakat yüzey kimyası özelliklerinin benzer olduğu bulunmuştur. Du ve arkadaşları mikrodalga ışıını ve kimyasal ajan olarak $ZnCl_2$ kullanımı ile atık badem kabuklarından aktif karbon hazırlamışlardır. Elde edilen aktif karbonların metilen mavisi boyası için adsorpsiyon kapasitelerini incelemişler ve bu değerlere aktif karbon hazırlama koşullarının etkisini araştırmışlardır. Ajan oranı 3:1 ($ZnCl_2$:badem kabuğu), mikrodalga gücü 900 W ve mikrodalga süresi 15 dakika olarak optimize ettikleri aktif karbonun BET yüzey alanını $840 \text{ m}^2/\text{g}$ ve toplam gözenek hacmini $0,41 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak belirlemişlerdir (Du vd., 2016). Fosforik asit ajanı ile mikrodalga ışıınından yararlanarak badem kabuğundan aktif karbon eldesi ise İzgi, Saka, Baytar, Saraçoğlu ve Şahin tarafından 2019 yılında gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon hazırlarken hem mikrodalga hem de konvansiyonel ısıtma işlemlerini birlikte kullanmışlar ve sadece konvansiyonel ısıtma kullanarak elde edilen aktif karbonlar ile kıyaslamışlardır. En yüksek $1128 \text{ m}^2/\text{g}$ BET yüzey alanına sahip aktif karbon elde eden İzgi ve arkadaşları metilen mavisi adsorpsiyonu alanında çalışmışlardır.

Yüksek yüzey alanlı karbon malzeme üzerine hidrojen adsorpsiyonu ilk kez Kidnay ve Hiza tarafından 1967 yılında araştırılmıştır. Hindistan cevizi kabuğundan elde edilmiş aktif

karbon numunesinin 77 K sıcaklık ve farklı basınçlarda hidrojen adsorpsiyon izotermi belirlenmiş ve 25 atm'de 20,2 g hidrojenin 1 kg aktif karbon tarafından adsorplandığı tespit edilmiştir. Ströbel ve arkadaşları ise çevre sıcaklığında karbon malzemeler üzerinde hidrojen adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Hidrojen adsorpsiyonu gaz fazından izotermal gravimetrik analiz ile ölçülmüştür. Hidrojen adsorpsiyonu çevre sıcaklığı ve 125 barda ağırlıkça % 1,5 olarak bulunmuştur (Strobel vd., 1999). Kojima ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, farklı karbon yapılar üzerinde hidrojenin adsorpsiyonunu ve desorpsiyonunu 77 ve 296 K'de incelemişlerdir. 3220 m²/g yüzey alanlı süper aktif karbonun 77 K'de hidrojeni % 5 oranında depolarken 296 K'de bu değerin ancak % 1,3 olduğunu belirtmişlerdir (Kojima vd., 2006). Yapılan bir çalışmada ise NaOH ve KOH kullanılarak hazırlanan aktif karbonlar üzerinde hidrojenin adsorpsiyonu 77 K ve atmosferik basınçta incelenmiş, en yüksek adsorplama kapasitesi % 2,7 ile KOH kullanılarak üretilen aktif karbona ait olduğunu belirtilmiştir (Figuerola-Torres, Robau-Sanchez, Torre-Saenz ve Aguilar-Elguezabal, 2007). Kimyasal olarak aktive edilmiş bir seri aktif karbon örneklerinin farklı sıcaklık ve basınçlarda hidrojen depolama kapasitelerinin ölçüldüğü başka bir çalışmada, 298 K'de aktif karbonun hidrojen depolama kapasitesinin hem mikro gözenek hacmine hem de mikro gözenek boyut dağılımına bağlı olduğu bulunmuştur. Kimyasal olarak aktive edilmiş aktif karbonun 298 K'de 20 ve 50 bar basınçtaki hidrojen depolama kapasitesi sırasıyla ağırlıkça % 1,2 ve 2,7 olarak ölçülmüştür. Diğer taraftan aktif karbonun 77 K'deki hidrojen depolama kapasitesinin hem yüzey alanına hem de toplam mikro gözenek hacmine bağlı olduğu belirtilmiştir. Deneysel sonuçlardan aktif karbonun 77 K ve 4 bar'daki hidrojen depolama kapasitesinin ağırlıkça %5,6 olduğu bulunmuştur (Jorda-Beneyto, Surez-Garcia, Lozano-Castello, Cazorla-Amoros ve Linares-Solano, 2007). Akasaka ve arkadaşları, kahve çekirdeğinin KOH aktivasyonu ile mikro gözenekli karbon örnekleri sentezlemişlerdir. 298 K'de örneklerin hidrojen adsorplama kapasitesinin artan yüzey alanı ile doğrusal olarak arttığını belirlemişler ve 2070 m²/g yüzey alanlı örneğin 298 ve 77 K'deki hidrojen adsorplama kapasitelerini sırasıyla % 0,6 ve 4 olarak ölçmüşlerdir (Akasaka vd., 2011). Wrobel-Iwaniec, Diez ve Gryglewicz 2015 yılında karbon kaynağı olarak düşük maliyetli ve bol bulunan çitosanı kullanarak KOH ile kimyasal aktivasyonu sonucu yüksek mikro gözenekli aktif karbonlar sentezlemişler ve sentezledikleri aktif karbonun 4 MPa ve 77 K'de ki hidrojen depolama kapasitesini ağırlıkça %5,61 olarak bulmuşlardır.

Sun ve Webley 2010 yılında yaptıkları bir çalışmada mısır koçanından yola çıkarak farklı ajanlar ve deney koşulları altında aktif karbon hazırlamışlardır. İki basamakta hazırladıkları

aktif karbonlar içerisinde en yüksek hidrojen depolama kapasitesini 77 K ve 1 bar şartlarında %2 olarak elde etmişlerdir. Zhang ve arkadaşları ise 2013 yılında aynı bitkiden yola çıkarak KOH kimyasal ajanı ile aktif karbonlar hazırlamış, deney şartlarının aktif karbonun yüzey özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Hazırladıkları aktif karbonların hidrojen adsorpsiyon analizlerini gerçekleştirmişler ve en yüksek hidrojen depolama kapasitesi olarak 77 K ve 1 bar şartlarında %2,85 elde etmişlerdir (Zhang vd., 2013).

Gonzalez-Navarro, Giraldo ve Moreno-Pirajan 2014 senesinde, Afrika palmiye ağacı kabuklarını ilk önce LiOH ile kimyasal ve daha sonra mikrodalga prosesi ile fiziksel olarak aktive ederek aktif karbonlar sentezlemişlerdir. Sentezledikleri aktif karbonun yüzey alanını 1350 m²/g ve hidrojen depolama kapasitesini de ağırlıkça % 6,5 olarak belirlemişlerdir. Ramesh, Rajalakshmi ve Dhathathreyan ise 2015 yılında demirhindi bitkisinin tohumlarından hem konvansiyonel hem de mikrodalga yöntemi ile aktif karbon elde etmişlerdir. Aktivasyon ajanı olarak KOH kullanılan bu aktif karbonların karakterizasyonu sonucu, mikrodalga enerjisi ile elde edilenlerin daha yüksek BET yüzey alanına ve toplam gözenek hacmine sahip oldukları belirlenmiştir. Hidrojen depolama kapasitesi ölçüm sonuçları oda sıcaklığında ve 40 bar basınçta ağırlıkça % 4,73 olarak rapor edilmiştir. 2016 yılında Li ve arkadaşları kahve kabuğundan mikrodalga enerjisini kullanarak aktif karbon elde etmişler ve hidrojen depolama performansını analiz etmişlerdir. Mikrodalga işleminin yüzey alanını arttırdığını rapor eden bu çalışmada elde edilen en yüksek hidrojen depolama kapasitesi oda sıcaklığında ve 140 bar basınçta ağırlıkça % 0,91'dir (Li vd., 2016). Literatürde yer alan biyokütle kaynaklı aktif karbonların hidrojen depolama kapasiteleri, yüzey alanı ve gözenek hacimleri ile birlikte Tablo 1.2'de özet olarak sunulmuştur.

1.5 Çalışmanın Amacı

Nüfusun artmasıyla dünya genelinde tarımsal faaliyetler de artmaktadır. Bu artış ile birlikte tarımsal atıkların değerlendirilip ekonomiye kazandırılması elzem hale gelmiştir. Gıda olarak kullanılan her türlü toprak mahsulünün kabukları, çekirdekleri, sapları gibi besin maddesi olarak kullanılmayan kısımları, uzun zamandır lignoselülozik biyokütle olarak çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Aktif karbon üretiminde de oldukça yaygın bir şekilde kullanılan bu tarımsal atıklardan badem kabuğu ve mısır koçanı bu çalışmada kullanılan biyokütlelerdir. Bu çalışmadaki amaçlardan biri tarımsal atıkları ekonomiye kazandırmak ise diğer amacı da zamandan ve enerjiden tasarruf etmektir. Çünkü gelecekteki enerji ihtiyacını karşılayacak alternatif enerji kaynakları araştırılırken zamandan ve enerjiden

tasarruf etmek zorunludur. Bu sebeple çalışmada aktif karbon üretiminde klasik konvansiyonel ısıtma değil mikrodalga enerjisi ile ısıtma kullanılmıştır. Bu yöntem ile hazırlanan aktif karbonların dokusal özelliklerinin araştırılması ve bu özelliklere etki eden parametrelerin incelenmesi çalışmanın önemli başka bir amacıdır. Çalışmada elde edilen aktif karbonların hidrojen depolama kapasiteleri analiz edildikten sonra gelecekteki çalışmalar için bu sonuçlar malzemenin yüzey özellikleri ile ilişkilendirilmiştir.

Tablo 1.2: Literatürdeki biyokütle kaynaklı aktif karbonların hidrojen depolama kapasiteleri.

Materyal	Ajan	S _{BET} (m ² /g)	V _t (cc/g)	V _{mikro} (cc/g)	H ₂ depolama özellikleri			Kaynak
					% H ₂ (g/g)	T (K)	P (bar)	
Kahve çekirdeği	KOH	2070	-	-	0,6	298	120	Akasaka vd., 2011
					4,00	77	40	
Mısır koçanı	KOH	3012	1,70	0,98	2	77	1	Sun ve Webley, 2010
					0,44	298	50	
Mısır koçanı	KOH	2988	1,36	1,24	2,85	77	1	Zhang vd.,2013 Ramesh vd., 2015
					4,73	298	40	
Demirhindi tohumu	KOH	1785	0,93	0,62	4,73	298	40	Huang vd., 2010
Litchi ağacı gövdesi	KOH	3400	1,79	1,46	2,98	77	1	
Mısır koçanı	KOH	3708	2,00	0,81	5,80	77	40	Liu vd., 2014
					3,21	77	1	
Hindistan cevizi kabuğu	KOH	2800	1,89	1,39	0,85	298	100	Jin vd., 2007
Pirinç kabuğu	KOH	3044	2,25	0,76	2,78	77	1	Heo ve Park, 2015
Mandalina kabuğu	ZnCl ₂	1230	-	-	1,67	77	30	Doğan vd., 2020

Bu amaçlar doğrultusunda mikro ve nano tane boyutuna sahip mısır koçanı ve badem kabuğundan KOH ve ZnCl₂ aktive edici ajanlar kullanılarak 88 adet aktif karbon hazırlanmıştır. Literatürden farklı olarak konvansiyonel ısıtma yerine piroliz sırasında ısı kaynağı olarak mikrodalga ışın enerjisinden yararlanılmıştır. Mikrodalga ışını kullanılarak hazırlanan aktif karbonlar literatürde yer alsa da bu çalışmalarda hazırlama işlemi genellikle iki adımda gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon için klasik yöntem olan konvansiyonel ısıtma kullanılan bu çalışmalarda, enerji alanında kullanılmak üzere tasarlanan malzeme sentezinde enerji tasarrufu düşünülmemiştir. Bu sebepten çalışmadaki aktif karbonlar tek adımda hazırlanmış ve zaman ve kimyasal sarfiyatı minimumda tutulmaya çalışılmıştır.

Lignoselülozik materyallerin ve hazırlanan aktif karbonların karakterizasyon çalışmaları Nano Zetasizer, BET Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Analiz cihazı, FT-IR spektroskopi cihazı, SEM (Taramalı Elektron Mikroskopisi) cihazı ile yapılmıştır. Bu aşamada i) mikrodalga ışın süresi, ii) aktivasyon ajan miktarı ve iii) mikrodalga ışın gücü parametrelerinin aktif karbonun dokusal özelliklerine etkisi incelenmiştir. Daha sonra elde edilen aktif karbonların Hidrojen Depolama Analiz Cihazı ile hidrojen adsorpsiyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonların hidrojen depolama kapasiteleri ile dokusal özellikleri ilişkilendirilmiş ve adsorpsiyonun izoterm analizleri yapılmıştır.



2. MATERYAL VE METOT

2.1 Materyal

Çalışmada kullanılan lignoselülozik öncü materyaller, tarımsal atık olan mısır koçanı ve badem kabuğudur. Mısır koçanı Türkiye'nin Giresun ili Güce ilçesinden, badem kabuğu ise Balıkesir ili Gönen ilçesinden temin edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan $ZnCl_2$, KOH ve HCl kimyasalları analitik saflıkta ticari satın alınarak kullanılmıştır.

2.2 Metot

Bu çalışmada tarımsal atık olarak seçilmiş lignoselülozik materyallerden kimyasal aktivasyon yöntemi ve mikrodalga prosesi ile farklı özelliklerde ve tek adımda aktif karbonlar hazırlanmış ve elde edilen aktif karbonların karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Enerji alanında kullanılabilirliğini belirlemek adına seçilen aktif karbonların hidrojen depolama kapasiteleri analiz edilmiştir.

2.2.1 Tarımsal Atık Materyallerin Hazırlanması

Çalışmada kullanılan mısır koçanı ve badem kabuğu, önce bol distile su ile üzerlerindeki tozun ve safsızlık getirecek kirliliklerin giderilmesi için yıkanmış, etüvde 105 °C'de kurutulan materyaller laboratuvar tipi çelik blender ile öğütülmüştür. Öğütülen mısır koçanı ve badem kabuğu, tane boyutunun belli bir aralıkta olması için Retsch AS 200 marka eleme cihazı ile elendikten sonra eleme sırasında kullanılan 500 µm, 100 µm ve 25 µm elekler sayesinde, 100-500 µm aralığında ve 25 µm'den küçük tane boyutuna sahip iki gruba ayrılmıştır. Tane boyutu 100-500 µm aralığında olan kısım çalışmada direk kullanılırken, tane boyutu 25 µm'den küçük olanlar Fritsch Pulverisette 7 marka Tungsten karbür havanlı bilyeli öğütme cihazı ile öğütülmüştür. Öğütme cihazı, haznelerine konulan numune ve bilyeleri yüksek devirde döndürmekte ve merkezkaç kuvvetinden faydalanarak bilyelerin öğütme işleminin gerçekleşmesini sağlamaktadır. 750 rpm dönme hızında 20 dakika öğütülen lignoselülozik materyal, nano tane boyutuna sahip öncü malzeme olarak çalışmada kullanılmıştır. Çalışmada iki farklı tane boyutuna sahip çıkış maddesi kullanılarak bunların aktif karbon özelliklerine etkisi incelenmiştir.

2.2.2 Aktif Karbon Eldesi

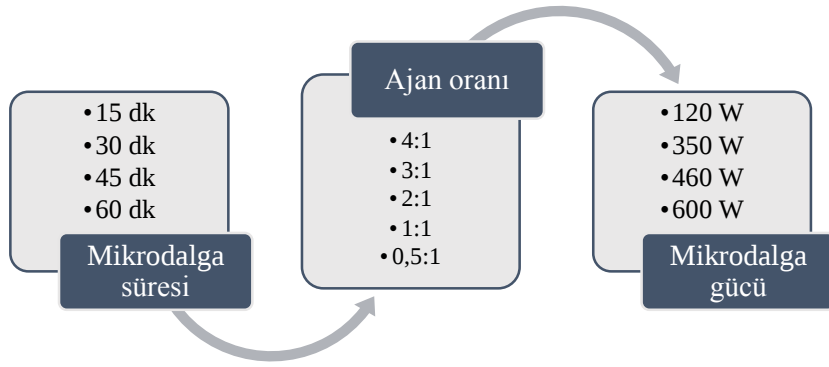
Aktif karbon elde etmek için iki farklı tane boyutunda mısır koçanı ve badem kabuğu kullanılarak toplamda dört farklı çıkış maddesi belirlenmiştir. Her bir öncü materyal için 250 mL'lik erlenlere 5 gram biyokütle ve 150 mL distile su konulmuş, daha sonra her bir

karışıma ajan/biyokütle oranı kütlece 4/1 olacak şekilde $ZnCl_2$ ve KOH kimyasal ajanları eklenmiştir. Karışımlar oda sıcaklığında 1 saat Elmasonic S60 marka ultrasonik banyoda tutulduktan sonra manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 23 saat karıştırılarak toplamda 24 saat kimyasal aktivasyon gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon süresi tamamlanan karışımların Heidolph Hei-VAP marka evaporatörde çözücülerini uzaklaştırılmıştır.

Elde edilen çamurumsu karışımların karbonizasyonları, azot atmosferinde Arçelik MD 574 marka ev tipi mikrodalga cihazında gerçekleştirilmiştir. Başlangıç ışı ışın gücü olarak 350 W seçilmiş ve 15, 30, 45 ve 60 dk olmak üzere 4 farklı sürede karbonizasyonları tamamlanmıştır. Bu şekilde elde edilen aktif karbonlar önce 0,1 M HCl çözeltisi, sonra sıcak distile su ve daha sonra süzöntü pH'sı 6-7 seviyesine gelene kadar oda sıcaklığındaki distile su ile yıkanmıştır. Etüvde 105 °C'de 24 saat kurutulan aktif karbonların BET yüzey alanları ölçülmüş, maksimum yüzey alanı elde edilen aktif karbonun mikrodalga süresi bir sonraki parametre çalışması için sabit tutulmuştur.

Ajan oranının etkisini incelemek için yukarıda anlatılan numune hazırlama işlemleri tekrarlanmıştır. Ajan:biyokütle oranı 4:1, 3:1, 2:1, 1:1 ve 0,5:1 olacak şekilde 5 farklı değer seçilmiş, bu farklı oranlarda hazırlanan karışımlar 350 W ışın gücünde ve bir önceki çalışmada elde edilen sürede mikrodalga ışına tabi tutulmuştur. Yıkama işlemleri aynı şekilde gerçekleştirilmiştir. Optimum ajan oranını belirlemek için aktif karbonların BET yüzey alanları tayin edilmiş, en yüksek BET yüzey alanına sahip aktif karbonun ajan oranı bir sonraki parametre için sabitlenmiştir.

Mikrodalga süresi ve ajan oranı optimize edilen aktif karbonlar için mikrodalga ışın gücü çalışması yapılmıştır. Optimum ajan:biyokütle oranında hazırlanan numune, 120, 350, 460 ve 600 W mikrodalga ışın gücünde ve seçilen sürede karbonize edilmiş, elde edilen aktif karbonlar aynı şartlarda yıkanmış ve kurutulmuştur. Hazırlanan tüm aktif karbonlar için deney şartları ve adlandırmaları Tablo 2.1'de verilmiş, aktif karbon hazırlama aşamaları ise Şekil 2.1'de özet halinde sunulmuştur.



Şekil 2.1: Aktif karbon hazırlama aşamaları özet şeması.

Tablo 2.1: Elde edilen tüm aktif karbonların deney şartları ve adlandırılmaları.

Örnek adı	Bitki	Bitki boyutu	Ajan	Ajan oranı (ajan:biyokütle)	MW gücü (dakika)	MW süresi (Watt)
ZnB4135015	Badem kabuğu	Mikro	ZnCl ₂	4:1	15	350
ZnB4135030	Badem kabuğu	Mikro	ZnCl ₂	4:1	30	350
ZnB4135045	Badem kabuğu	Mikro	ZnCl ₂	4:1	45	350
ZnB4135060	Badem kabuğu	Mikro	ZnCl ₂	4:1	60	350
ZnB3135060	Badem kabuğu	Mikro	ZnCl ₂	3:1	60	350
ZnB2135060	Badem kabuğu	Mikro	ZnCl ₂	2:1	60	350
ZnB1135060	Badem kabuğu	Mikro	ZnCl ₂	1:1	60	350
ZnB05135060	Badem kabuğu	Mikro	ZnCl ₂	0,5:1	60	350
ZnB4112060	Badem kabuğu	Mikro	ZnCl ₂	4:1	60	120
ZnB4146060	Badem kabuğu	Mikro	ZnCl ₂	4:1	60	460
ZnB4160060	Badem kabuğu	Mikro	ZnCl ₂	4:1	60	600
KB4135015	Badem kabuğu	Mikro	KOH	4:1	15	350
KB4135030	Badem kabuğu	Mikro	KOH	4:1	30	350
KB4135045	Badem kabuğu	Mikro	KOH	4:1	45	350
KB4135060	Badem kabuğu	Mikro	KOH	4:1	60	350
KB3135060	Badem kabuğu	Mikro	KOH	3:1	60	350
KB2135060	Badem kabuğu	Mikro	KOH	2:1	60	350
KB1135060	Badem kabuğu	Mikro	KOH	1:1	60	350
KB05135060	Badem kabuğu	Mikro	KOH	0,5:1	60	350
KB4112060	Badem kabuğu	Mikro	KOH	4:1	60	120
KB4146060	Badem kabuğu	Mikro	KOH	4:1	60	460
KB4160060	Badem kabuğu	Mikro	KOH	4:1	60	600
ZnM4135015	Mısır koçanı	Mikro	ZnCl ₂	4:1	15	350
ZnM4135030	Mısır koçanı	Mikro	ZnCl ₂	4:1	30	350
ZnM4135045	Mısır koçanı	Mikro	ZnCl ₂	4:1	45	350
ZnM4135060	Mısır koçanı	Mikro	ZnCl ₂	4:1	60	350
ZnM3135045	Mısır koçanı	Mikro	ZnCl ₂	3:1	45	350
ZnM2135045	Mısır koçanı	Mikro	ZnCl ₂	2:1	45	350
ZnM1135045	Mısır koçanı	Mikro	ZnCl ₂	1:1	45	350
ZnM05135045	Mısır koçanı	Mikro	ZnCl ₂	0,5:1	45	350
ZnM4112045	Mısır koçanı	Mikro	ZnCl ₂	4:1	45	120
ZnM4146045	Mısır koçanı	Mikro	ZnCl ₂	4:1	45	460
ZnM4160045	Mısır koçanı	Mikro	ZnCl ₂	4:1	45	600

Tablo 2.1: Elde edilen tüm aktif karbonların deney şartları ve adlandırılmaları (devam)

Örnek adı	Bitki	Bitki boyutu	Ajan	Ajan oranı (ajan:biyokütle)	MW gücü (dakika)	MW süresi (Watt)
KM4135015	Mısır koçanı	Mikro	KOH	4:1	15	350
KM4135030	Mısır koçanı	Mikro	KOH	4:1	30	350
KM4135045	Mısır koçanı	Mikro	KOH	4:1	45	350
KM4135060	Mısır koçanı	Mikro	KOH	4:1	60	350
KM3135060	Mısır koçanı	Mikro	KOH	3:1	60	350
KM2135060	Mısır koçanı	Mikro	KOH	2:1	60	350
KM1135060	Mısır koçanı	Mikro	KOH	1:1	60	350
KM05135060	Mısır koçanı	Mikro	KOH	0,5:1	60	350
KM4112060	Mısır koçanı	Mikro	KOH	4:1	60	120
KM4146060	Mısır koçanı	Mikro	KOH	4:1	60	460
KM4160060	Mısır koçanı	Mikro	KOH	4:1	60	600
N-ZnB4135015	Badem kabuğu	Nano	ZnCl ₂	4:1	15	350
N-ZnB4135030	Badem kabuğu	Nano	ZnCl ₂	4:1	30	350
N-ZnB4135045	Badem kabuğu	Nano	ZnCl ₂	4:1	45	350
N-ZnB4135030	Badem kabuğu	Nano	ZnCl ₂	4:1	60	350
N-ZnB3135030	Badem kabuğu	Nano	ZnCl ₂	3:1	30	350
N-ZnB2135030	Badem kabuğu	Nano	ZnCl ₂	2:1	30	350
N-ZnB1135030	Badem kabuğu	Nano	ZnCl ₂	1:1	30	350
N-ZnB05135030	Badem kabuğu	Nano	ZnCl ₂	0,5:1	30	350
N-ZnB2112030	Badem kabuğu	Nano	ZnCl ₂	2:1	30	120
N-ZnB2146030	Badem kabuğu	Nano	ZnCl ₂	2:1	30	460
N-ZnB2160030	Badem kabuğu	Nano	ZnCl ₂	2:1	30	600
N-KB4135015	Badem kabuğu	Nano	KOH	4:1	15	350
N-KB4135030	Badem kabuğu	Nano	KOH	4:1	30	350
N-KB4135045	Badem kabuğu	Nano	KOH	4:1	45	350
N-KB4135060	Badem kabuğu	Nano	KOH	4:1	60	350
N-KB3135045	Badem kabuğu	Nano	KOH	3:1	45	350
N-KB2135045	Badem kabuğu	Nano	KOH	2:1	45	350
N-KB1135045	Badem kabuğu	Nano	KOH	1:1	45	350
N-KB05135045	Badem kabuğu	Nano	KOH	0,5:1	45	350
N-KB4112045	Badem kabuğu	Nano	KOH	4:1	45	120
N-KB4146045	Badem kabuğu	Nano	KOH	4:1	45	460
N-KB4160045	Badem kabuğu	Nano	KOH	4:1	45	600
N-ZnM4135015	Mısır koçanı	Nano	ZnCl ₂	4:1	15	350
N-ZnM4135030	Mısır koçanı	Nano	ZnCl ₂	4:1	30	350
N-ZnM4135045	Mısır koçanı	Nano	ZnCl ₂	4:1	45	350
N-ZnM4135060	Mısır koçanı	Nano	ZnCl ₂	4:1	60	350
N-ZnM3135030	Mısır koçanı	Nano	ZnCl ₂	3:1	30	350
N-ZnM2135030	Mısır koçanı	Nano	ZnCl ₂	2:1	30	350
N-ZnM1135030	Mısır koçanı	Nano	ZnCl ₂	1:1	30	350
N-ZnM05135030	Mısır koçanı	Nano	ZnCl ₂	0,5:1	30	350
N-ZnM4112030	Mısır koçanı	Nano	ZnCl ₂	4:1	30	120
N-ZnM4146030	Mısır koçanı	Nano	ZnCl ₂	4:1	30	460
N-ZnM4160030	Mısır koçanı	Nano	ZnCl ₂	4:1	30	600

Tablo 2.1: Elde edilen tüm aktif karbonların deney şartları ve adlandırılmaları (devam)

Örnek adı	Bitki	Bitki boyutu	Ajan	Ajan oranı (ajan:biyokütle)	MW gücü (dakika)	MW süresi (Watt)
N-KM4135015	Mısır koçanı	Nano	KOH	4:1	15	350
N-KM4135030	Mısır koçanı	Nano	KOH	4:1	30	350
N-KM4135045	Mısır koçanı	Nano	KOH	4:1	45	350
N-KM4135060	Mısır koçanı	Nano	KOH	4:1	60	350
N-KM3135045	Mısır koçanı	Nano	KOH	3:1	45	350
N-KM2135045	Mısır koçanı	Nano	KOH	2:1	45	350
N-KM1135045	Mısır koçanı	Nano	KOH	1:1	45	350
N-KM05135045	Mısır koçanı	Nano	KOH	0,5:1	45	350
N-KM4112045	Mısır koçanı	Nano	KOH	4:1	45	120
N-KM4146045	Mısır koçanı	Nano	KOH	4:1	45	460
N-KM4160045	Mısır koçanı	Nano	KOH	4:1	45	600

2.3 Karakterizasyon

Hem çalışmada kullanılan biyokütlelerin hem de elde edilen tüm aktif karbonların karakterizasyon çalışmaları BET yüzey alanı ve gözenek boyutu tayin cihazı, FTIR-ATR ve SEM cihazları kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca nano tane boyutlu biyokütlelerin tane boyut ölçümü Nano Zetasizer cihazında gerçekleştirilmiştir. Seçilen aktif karbonların hidrojen depolama kapasiteleri gaz depolama analiz cihazı ile belirlenmiştir.

2.3.1 Nano Zetasizer Cihazı

Tungsten karbür havanlı bilyeli öğütücü ile öğütülen lignoselülozik biyokütlelerin tane boyut ölçümleri Malvern marka Nano Zetasizer cihazı ile ölçülmüştür. Bunun için örnekler etanol/su karışımında, homojenizatör ile disperse edilmiş ve bu şekilde analizler gerçekleştirilmiştir.

2.3.2 BET Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Tayin Cihazı

Biyokütlelerin ve elde edilen tüm aktif karbonların yüzey alanları, toplam gözenek hacimleri, DA metoduna göre mikro gözenek hacimleri, DFT gözenek boyut dağılımları Quantachrome Nova 2200e marka BET yüzey alanı ve gözenek boyutu tayin cihazı ile belirlenmiştir. Numuneler analiz öncesi 250 °C’de 24 saat boyunca degaz işlemine tabi tutulmuş ve analizler 77 K sıcaklığında azot gazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.3.3 FTIR-ATR Cihazı

Hazırlanan tüm aktif karbonların ve biyokütlelerin yapılarında bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesinde Perkin Elmer Spektrum 100 marka FTIR cihazı kullanılmıştır. Ölçümler $4000-600\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasında ve geçirgenlik modunda gerçekleştirilmiştir.

2.3.4 SEM Cihazı

Biyokütlelerin ve aktif karbonların morfolojik yapısı ve gözenekliliği Zeiss Evo LS 10 marka SEM cihazı kullanılarak tayin edilmiştir. Bunun için karbon bant üzerine hazırlanan örnekler öncelikle 20 mA akım altında 60 saniye boyunca Au-Pd ile kaplanmışlardır. Bu şekilde iletkenlikleri sağlanan örneklerin yüzey görüntüleri kaydedilmiştir.

2.3.5 Hidrojen Depolama Analiz Cihazı

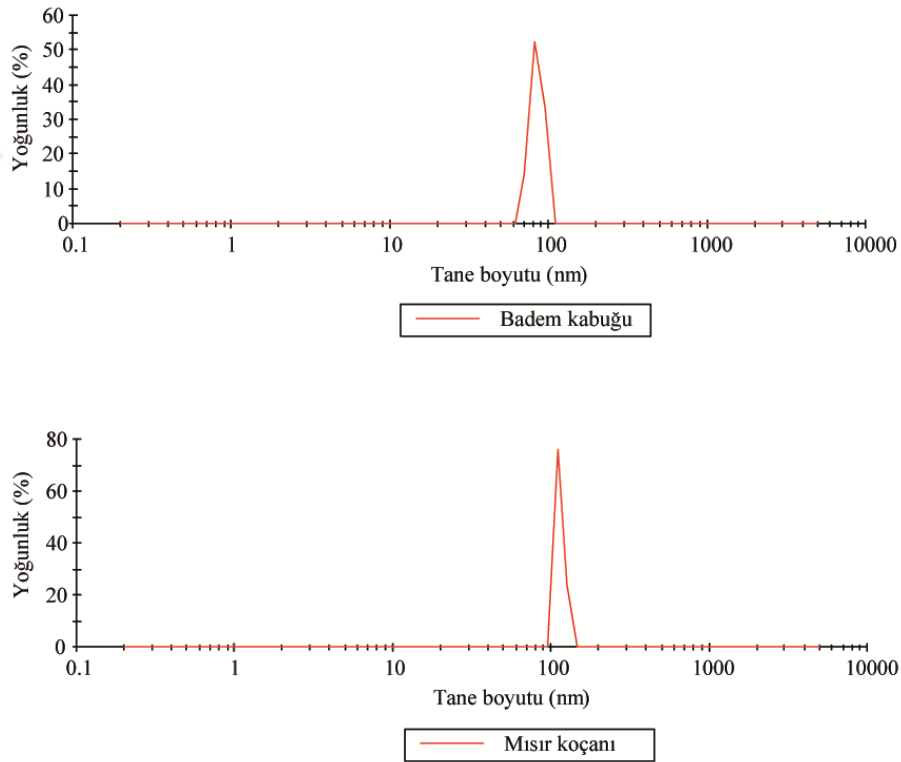
Elde edilen aktif karbonlar arasından yüzey özelliklerine göre uygun olanlar seçilmiş, seçilen bu örneklerin hidrojen depolama kapasiteleri, Hiden IMI PSI marka gaz depolama analiz cihazı ile belirlenmiştir. Analiz öncesi numuneler $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 10 saat degaz edilmiştir. Ardından 77 K 'de ve oda sıcaklığında H_2 gazı kullanılarak 0-100 bar basınç aralığında aktif karbonların hidrojen adsorpsiyon analizleri gerçekleştirilmiştir.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

Çalışmada kullanılan biyokütlelerin ve farklı şartlarda hazırlanan aktif karbon örneklerinin karakterizasyon çalışmaları ile ilgili veriler bu bölümde sunulmuş ve sonuçlar irdelenmiştir. Ayrıca seçilen aktif karbonların hidrojen depolama kapasiteleri, adsorpsiyon izotermeleri verilmiş ve analiz sonuçları tartışılmıştır.

3.1 Nano Zetasizer Tane Boyutu Ölçümleri

Bilyeli öğütme işlemi, katıların tane boyutunu mekanik olarak ultra ince ölçekli parçacıklara indirgeyen güçlü fakat kontrolsüz bir işleme yöntemidir (Lyu vd., 2018). Bu yöntem ile son zamanlarda nanokompozitler gibi her türlü nanomalzeme üretmek için çalışmalar sürmektedir. Lignoselülozik biyokütlelerin bilyeli öğütme işlemiyle selüloz kristal yapılarında değişiklikler meydana gelmektedir. Uygulanan stres sebebiyle kimyasal bağlarda bozulma ve parçacık boyutlarında azalma görülmektedir (Zakaria, Fujimoto, Hirata ve Hassan, 2014).



Şekil 3.1: Öğütülen badem kabuğu ve mısır koçanının tane boyutu dağılım grafikleri

Bu sebeple çalışmada kaba öğütme ile partikül boyutu 25 µm altına düşürülen biyokütleler, Tungsten karbür havanlı bilyeli öğütücüde 20 dakika boyunca 750 rpm dönme hızında işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen pudra halindeki partiküllerin boyutları Nano Zetasizer cihazı ile belirlenmiştir. Etanol/su karışımında yapılan ölçümlerin sonuçları badem kabuğu ve mısır koçanı için Şekil 3.1’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre badem kabuğunun tane boyutu 85 nm, mısır koçanının tane boyutu 114 nm olarak ölçülmüştür. Tungsten karbür havanlı bilyeli öğütme sonucu bitkilerin nano tane boyutuna sahip oldukları bu ölçümler sonucu görülmektedir.

3.2 Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Ölçümleri

İki farklı tane boyutuna sahip badem kabuğu ve mısır koçanı biyokütlelerinin ve bunlardan farklı parametrelerde elde edilen aktif karbonların spesifik yüzey alanları, toplam gözenek hacimleri, DA metoduna göre mikro gözenek hacimleri, DFT gözenek hacimleri ve mezo gözenek hacimleri BET yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılım cihazı ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak tartışılmıştır.

3.2.1 Badem Kabuğu

Bilyeli öğütme, lignoselülozik materyallerin kristallliğini azaltmak, partikül boyutunu küçültmek ve yüzey alanını arttırmak için sıklıkla kullanılan bir ön işlemdir (Kumar ve Sharma, 2017). Öncü materyalin partikül boyutu ve yüzey alanı ise aktif karbon eldesinde nihai ürünün yüzey özelliklerini etkileyen güçlü parametrelerdir (Şentorun-Shalaby, Uçak-Astarlıoğlu, Artok ve Sarıcı, 2006). Bu sebeple çalışmada badem kabuğu iki farklı tane boyutuna indirgenmiş ve bu materyallerden yola çıkarak aktif karbonlar hazırlanmıştır.

Kaba öğütme sonrası elenerek elde edilen 100-500 µm tane boyutuna sahip badem kabuğu ve Tungsten karbür havanlı bilyeli öğütücüde muamele edilerek hazırlanan 85 nm tane boyutuna sahip badem kabuğunun yüzey alanı ve gözenek hacim karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonlardan farklı olarak 105 °C’de 24 saat degaz edilen mikro ve nano badem kabuklarının yüzey alanı ve gözenek boyut ölçümleri 77 K’de azot atmosferinde gerçekleştirilmiş ve elde edilen veriler Tablo 3.1’de sunulmuştur. Tungsten karbür havanlı bilyeli öğütme işlemi, biyokütledeki rijit yapının kaynağı olan ligninin parçalanıp kırılmasına sebep olmaktadır (Zhang vd., 2019). Bu şiddetli tahribat sonucu yüzey alanı yaklaşık 8 kat, toplam gözenek hacmi yaklaşık 7 kat ve DFT metoduna göre gözenek hacmi ise yaklaşık 6,5 kat artmıştır.

Tablo 3.1: Farklı tane boyutlarına sahip badem kabuklarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri.

Örnek adı	S_{BET} (m ² /g)	V_t (cc/g)	V_{mic} (cc/g)	V_{DFT} (cc/g)
Mikro badem kabuğu	17	0,018	-	0,016
Nano badem kabuğu	138	0,128	-	0,110

3.2.2 Mikro Tane Boyutuna Sahip Badem Kabuğu Temelli Aktif Karbonlar

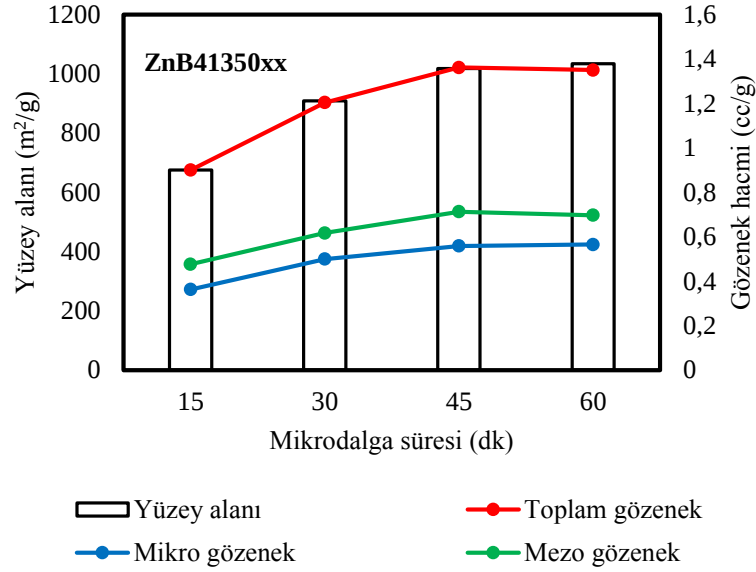
Aktif karbonların spesifik yüzey alanı ve gözenek yapısı gibi yüzey özellikleri, uygulama alanı seçebilmek için önemli parametrelerdir. Farklı hazırlama prosedürleri ile bu özellikleri kontrol etmek mümkündür.

3.2.2.1 ZnCl₂ ile Hazırlanan Aktif Karbonlar

Ajan:biyokütle oranı 4:1 olacak şekilde hazırlanan karışımlar 350 W gücünde farklı sürelerde (15, 30, 45 ve 60 dakika) mikrodalga ışına maruz bırakılmıştır. 60 dakika mikrodalga süresine sahip aktif karbonda en yüksek BET yüzey alanı elde edilmiştir. Ajan oranı optimizasyonu için bu süre sabit tutulmuş ve farklı ajan oranlarında (4:1, 3:1, 2:1, 1:1 ve 0,5:1) 350 W ışın gücünde aktif karbonlar hazırlanmıştır. BET yüzey alanı sonuçlarına göre optimum ajan oranı 4:1 şeklinde belirlenmiştir. Mikrodalga ışın gücü çalışmaları için optimize edilen 4:1 ajan oranı ve 60 dakika mikrodalga süresi kullanılmıştır. Elde edilen aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek boyutu karakterizasyon verileri Tablo 3.2’de gösterilmiştir.

Tablo 3.2: Mikro boyutta badem kabuğundan ZnCl₂ ile hazırlanan aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimleri.

Örnek adı	S_{BET} (m ² /g)	V_t (cc/g)	V_{mikro} (cc/g)	V_{DFT} (cc/g)	V_{mezo} (cc/g)
ZnB4135015	675	0,900	0,363	0,840	0,477
ZnB4135030	909	1,204	0,500	1,117	0,617
ZnB4135045	1018	1,362	0,559	1,272	0,713
ZnB4135060	1034	1,350	0,565	1,262	0,697
ZnB3135060	937	0,980	0,516	0,910	0,394
ZnB2135060	940	0,707	0,525	0,650	0,125
ZnB1135060	664	0,370	0,286	0,334	0,048
ZnB05135060	27	0,016	0,013	0,014	0,001
ZnB4112060	28	0,056	0,022	0,050	0,028
ZnB4146060	1185	1,410	0,645	1,314	0,669
ZnB4160060	1307	1,661	0,702	1,547	0,845

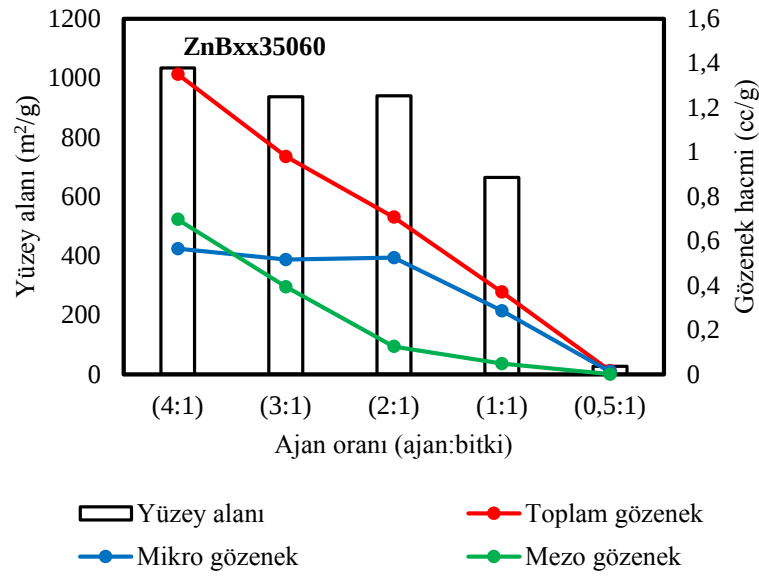


Şekil 3.2: Farklı mikrodalga sürelerinde hazırlanan $ZnCl_2$ – badem kabuğu aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri

Deng ve arkadaşları 2009 yılında pamuk sapından mikrodalga ışını kullanarak aktif karbon hazırlamışlar ve ajan olarak $ZnCl_2$ kimyasalını kullanmışlardır. Farklı deney şartlarında hazırladıkları aktif karbonların sulu çözeltilerden boya adsorpsiyonunu çalışmışlar ve iyot sayılarını belirlemişlerdir. Deng ve arkadaşları mikrodalga süresinin uzamasıyla daha aktif yüzeye sahip karbon yapıların oluştuğunu belirlemişlerdir. Bununla birlikte bu sürenin belirli bir değeri aşmasıyla elde edilen aktif karbonların veriminin düştüğü de gözlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen veriler Şekil 3.2’ de sunulmuş ve veriler incelendiğinde BET yüzey alanı ve mikro gözenek hacminin süre uzadıkça arttığı gözlenirse de 45 dakika sonrası önemli bir değişiklik kaydedilmemiştir. Toplam gözenek hacmi, mezo ve DFT gözenek hacimleri ihmal edilebilecek kadar küçük bir azalma gösterebilir de bu değerlerde de önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Optimum parametre seçiminde BET yüzey alanı dikkate alındığından bu aktif karbon grubunda mikrodalga süresi 60 dakika olarak seçilmiştir.

$ZnCl_2$ kimyasal ajanı selülozik malzemenin yapısında şişme meydana getirerek iç ve ara kısımlarda çatlaklar oluşturmakta ve bu sayede aktif karbonun gözenekli bir yapıya sahip olmasını sağlamaktadır. Fakat miktarın gereğinden fazla artırılmasıyla oluşan gözenekler de çatlamakta ve gözenek büyümesi yani mezogözeneklilik artışı meydana gelmektedir. Demiral ve Gündüzoğlu 2010 yılında şeker pancarı küspesinden $ZnCl_2$ ile elde ettikleri aktif karbonlarda ajan oranı parametresini incelemişler ve ajanın fazlasının mikro gözenek hacminde düşüşe mezo gözenek hacminde ise ani bir yükselişe sebep olduğunu

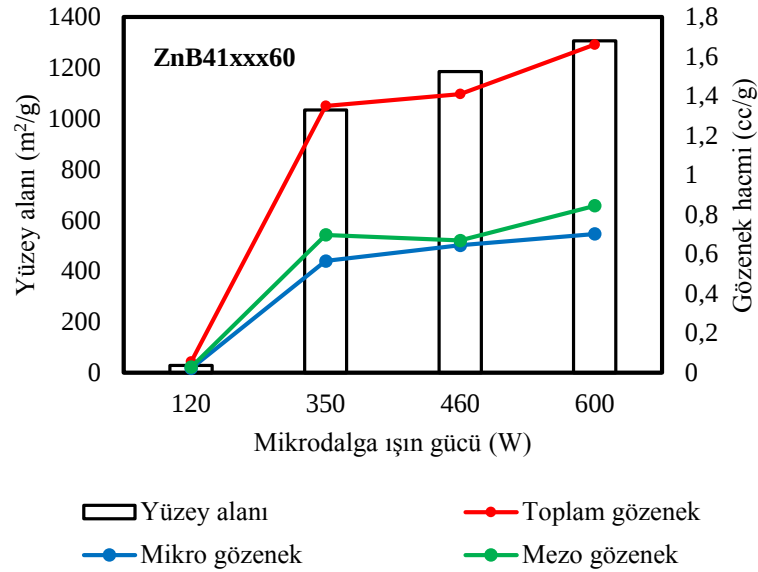
gözlemişlerdir. Şekil 3.3’de farklı ajan oranlarına sahip $ZnCl_2$ – badem kabuğu aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri karşılaştırılmıştır. Ajan oranının artmasıyla BET yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi artmaya devam etmiştir. Fakat kimyasal ajanın biyokütleyle olan oranı 2’nin üzerine çıktığı zaman mikro gözeneklerin oluşumu durma noktasına gelmiş olup mezo gözeneklerin oluşumu hızlanmıştır. Literatür ile uyumlu olarak badem kabuğundan hazırlanan aktif karbonlarda da $ZnCl_2$ ajanının fazlası mezo gözenekliliğin artmasına sebep olmuştur (Demiral ve Gündüzoğlu, 2010). Deneylerin devamı için en yüksek BET yüzey alanına sahip aktif karbonun ajan oranı optimum ajan oranı olarak seçilmiştir.



Şekil 3.3: Farklı ajan oranlarında hazırlanan $ZnCl_2$ – badem kabuğu aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri

Mikrodalga ışıması kullanılarak aktif karbon hazırlama işleminde sıcaklık tam olarak ölçülemediğinden, mikrodalga ışın gücü, aktivasyon-karbonizasyon sıcaklığı parametresi yerine kullanılmaktadır. Uygulanan mikrodalga ışın gücünün artırılması ajan ve biyokütle arasında daha fazla etkileşime sebep olmakta bu şekilde gözenek yapısı gelişmekte ve aktif bölgelerin sayısı artmaktadır. Makeswari ve Santhi 2013 yılında, kene çiçeği yapraklarından $ZnCl_2$ ajanı ile farklı mikrodalga ışın gücünde aktif karbon hazırlamışlardır. Mikrodalga gücü belli bir değere ulaştıktan sonra aktif karbonların verimi düşmüş ve bu durumu yüksek enerjili ışının oluşan gözenekliliğe zarar verdiğini belirterek açıklamışlardır. Badem kabuğundan elde edilen aktif karbonlarda ise mikrodalga gücü parametresinin yüzey alanı ve gözenek hacimlerine etkisi Şekil 3.4’te karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Veriler ve

grafik incelendiğinde 120 W mikrodalga ışın gücünde oldukça düşük yüzey verilerine sahip aktif karbon elde edildiği, ışın gücü arttıkça BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, mikro ve mezo gözenek hacmi değerlerinin arttığı gözlenmiştir. 350 W üzeri ışın gücünde mikro gözenekliliğin azalmadığı fakat önemli derecede de artmadığı saptanmıştır. Bu aktif karbon grubunda, en yüksek BET yüzey alanı ve mikro gözenekliliğe sahip olan örnek ZnB4160060 kodlu numune olarak belirlenmiştir.



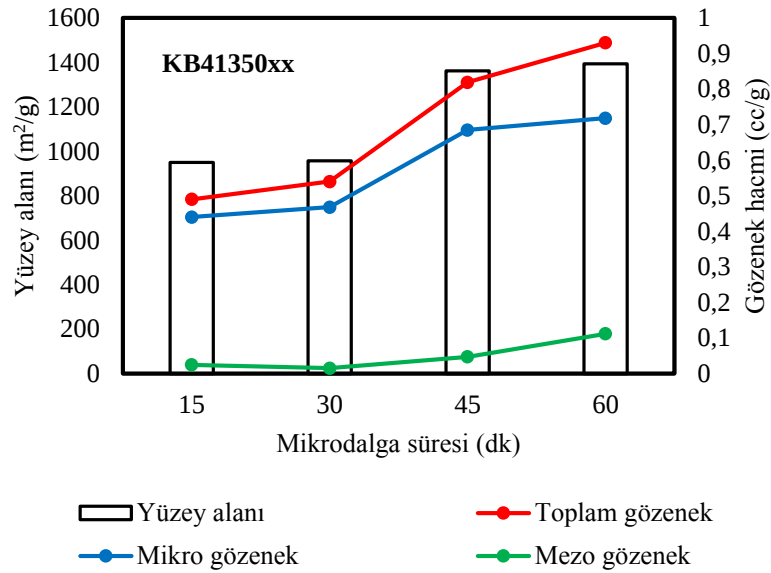
Şekil 3.4: Farklı mikrodalga ışın gücü ile hazırlanan ZnCl₂ – badem kabuğu aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri

3.2.2.2 KOH ile Hazırlanan Aktif Karbonlar

4:1 ajan:biyokütle oranına sahip karışımlar mikrodalga süresinin optimizasyonu için 350 W ışın gücünde 15, 30, 45 ve 60 dakika olmak üzere 4 farklı zamanda çalışılmıştır. En yüksek BET yüzey alanının elde edildiği 60 dakika sabit tutularak bir sonraki parametreye geçilmiştir. Optimum ajan oranını belirlemek için 4:1, 3:1, 2:1, 1:1 ve 0,5:1 (ajan:biyokütle) olmak üzere 5 farklı konsantrasyonda hazırlanan karışımlar 60 dakika boyunca 350 W ışın gücüne tabi tutulmuştur. Elde edilen aktif karbonlar arasından BET yüzey alanı en yüksek olan, 4:1 ajan oranına sahip aktif karbon olarak belirlenmiştir. Daha sonra optimum ajan oranı ve mikrodalga ışın süresi ile mikrodalga ışın gücü (120, 350, 460 ve 600 W) parametresi çalışılmış, Tablo 3.3’de elde edilen aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimleri sunulmuştur.

Tablo 3.3: Mikro boyutta badem kabuğundan KOH ile hazırlanan aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimleri.

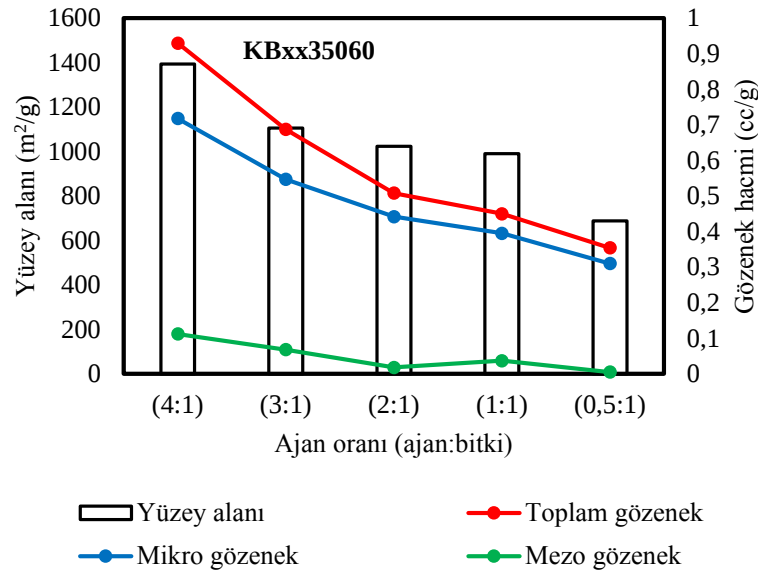
Örnek adı	S_{BET} (m ² /g)	V_t (cc/g)	V_{mikro} (cc/g)	V_{DFT} (cc/g)	V_{mezo} (cc/g)
KB4135015	950	0,490	0,440	0,464	0,024
KB4135030	957	0,540	0,468	0,483	0,015
KB4135045	1362	0,819	0,685	0,732	0,047
KB4135060	1394	0,930	0,718	0,830	0,112
KB3135060	1105	0,687	0,547	0,615	0,068
KB2135060	967	0,508	0,442	0,460	0,018
KB1135060	895	0,450	0,395	0,432	0,037
KB05135060	632	0,354	0,310	0,315	0,005
KB4112060	182	0,109	0,100	0,100	0
KB4146060	723	0,402	0,350	0,360	0,010
KB4160060	765	0,58	0,398	0,518	0,120



Şekil 3.5: Farklı mikrodalga sürelerinde hazırlanan KOH – badem kabuğu aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri

Ji, Li, Zhu, Wang ve Lin 2007 yılında mikrodalga ısıtma yöntemi ile KOH aktivasyonlu aktif karbonlar elde etmişlerdir. Ajan oranı ve mikrodalga aktivasyon süresi parametrelerini çalışmışlar ve düşük ajan oranı (5/1) ile hazırladıkları aktif karbonlarda mikrodalga aktivasyon süresinin belli bir değerden sonra BET yüzey alanı üzerinde etkili olmadığını gözlemlemişlerdir. Bunun sebebi olarak düşük oranda kullanılan KOH kimyasalının aktivasyon için yeterli olmadığını öne sürmüşlerdir. Bu çalışmada ise BET yüzey alanı değerleri süre arttıkça artış göstermiş fakat 45 ile 60 dakika arasında etkili bir artış olmamıştır. Aynı durumun gözenek hacim değerleri için de geçerli olduğu görülmüştür. En

yüksek yüzey alanı 60 dakikada hazırlanan aktif karbonda elde edildiğinden optimum mikrodalga süresi bu grup için 60 dakika olarak belirlenmiştir (Şekil 3.5).

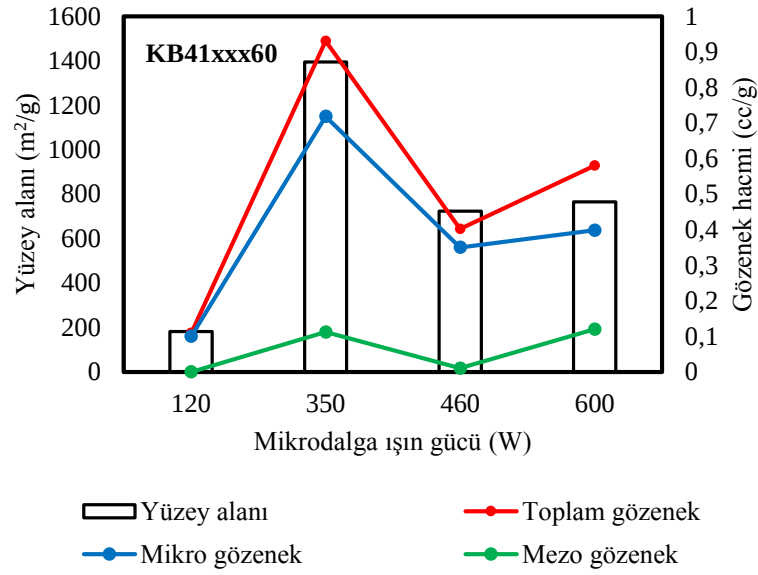


Şekil 3.6: Farklı ajan oranlarında hazırlanan KOH – badem kabuğu aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri

Muniandy, Adam, Mohamed ve Ng 2014 yılında pirinç kabuğundan konvansiyonel yöntemle aktif karbon hazırlamışlardır. Ajan olarak KOH kimyasalını kullanmışlar ve ajan oranı ile karbonizasyon sıcaklığı parametrelerini incelemişlerdir. Çalışmaları sonucunda ajan oranının artması ile BET yüzey alanının ve mikro gözenek hacminin arttığını belirlemişlerdir. Bu çalışmada Şekil 3.6’da KOH ajanı ile badem kabuğundan, farklı ajan oranlarında hazırlanarak elde edilen aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimleri karşılaştırılmıştır. Ajan oranı arttıkça BET yüzey alanının ve mikro gözenek hacim değerlerinin artması literatür ile uyumlu bulunmuş ve optimum ajan oranı 4:1 (ajan:biyokütle) olarak belirlenmiştir.

Hindistan cevizi kabuğundan mikrodalga prosesini kullanarak KOH ajanı ile aktif karbonlar hazırlayan Foo ve Hameed, nihai ürünün yüzey karakterizasyon özelliklerine deney şartlarının etkisini incelemişlerdir. Mikrodalga ışın gücünün düşük olduğu 90 ve 180 W gibi değerlerde kalitesiz aktif karbon eldesi, gücün artmasıyla belli bir değere kadar ürünün aktifliğinde olumlu bir etki ve belli bir değerden sonraki yükselişte olumsuz yönde bir ilerleme gözlemlenmiştir. Yüksek mikrodalga ışın gücünde aşırı ve hızlı gazlaşma sebebiyle yüzey alanı ve gözenekliliğin zarar gördüğünü belirtmişlerdir (Foo ve Hameed,

2012a). Şekil 3.7’de KOH ile badem kabuğundan farklı mikrodalga ışın güçlerinde hazırlanan aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimleri karşılaştırılmıştır. Literatürle uyumlu olarak düşük ışın gücünde yüzey alanı ve gözenekliliği yetersiz aktif karbon elde edilmiştir. Yüksek ışın güçlerinde ise gazlaşmanın hızlı olması ve ortamdan hızlı bir şekilde uzaklaşmaması sebebiyle yüzey alanı ve gözenekliliğin düştüğü görülmektedir. KOH – mikro boyut badem kabuğu aktif karbonları grubunda en yüksek BET yüzey alanı ve mikro gözenekliliğe sahip olan örnek KB4135060 kodlu numune olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.7: Farklı mikrodalga ışın gücü ile hazırlanan KOH – badem kabuğu aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri

3.2.3 Nano Tane Boyutuna Sahip Badem Kabuğu Temelli Aktif Karbonlar

Başlangıç materyalinin kimyasal içeriği ve fiziksel özellikleri nihai aktif karbonun özelliklerini belirlemektedir. Çalışmanın bu kısmında ham bitkinin tane boyutunun nihai ürünün özelliklerine, kullanılan ajan oranına, mikrodalga süre ve gücüne etkisi incelenmiş ve mikro tane boyutuna sahip badem kabuğundan elde edilen aktif karbonları ile karşılaştırılmıştır.

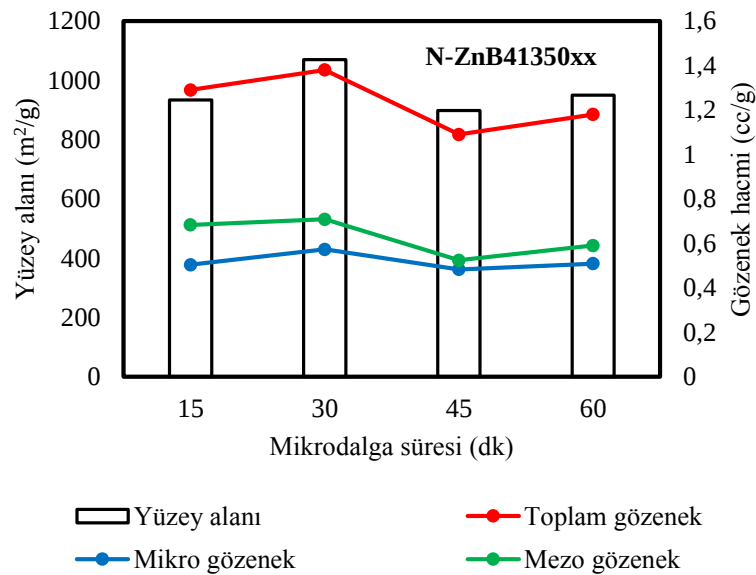
3.2.3.1 ZnCl₂ ile Hazırlanan Aktif Karbonlar

Nano tane boyutuna sahip badem kabuğu öncelikle 4:1 oranında ZnCl₂ ile karıştırılarak farklı sürelerde (15, 30, 45 ve 60 dakika) mikrodalga enerjisine tabi tutulmuştur. 350 W sabit mikrodalga ışın gücü kullanılan deneylerde en yüksek BET yüzey alanı 30 dakikada elde

edilmiştir. Daha sonra bu süre sabit tutularak farklı ajan oranları (4:1, 3:1, 2:1, 1:1 ve 0,5:1) ile çalışılmıştır. Son olarak en yüksek BET yüzey alanının elde edildiği 2:1 ajan oranı ve daha önce optimize edilen 30 dakika parametreleri sabit tutularak farklı mikrodalga ışın gücünde (120, 350, 460 ve 600 W) aktif karbonlar hazırlanmış, hazırlanan aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacmi analizleri yapılmıştır. Elde edilen değerler Tablo 3.4’de verilmiştir.

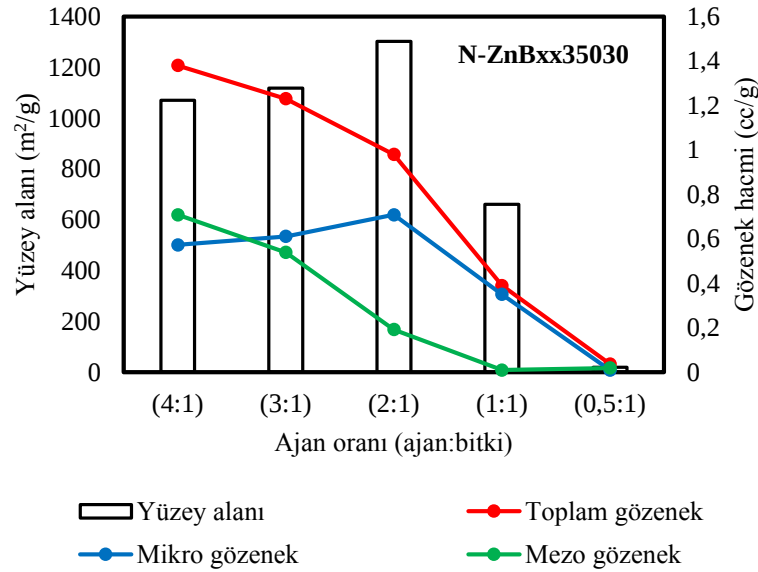
Tablo 3.4: Nano boyutta badem kabuğundan $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimleri.

Örnek adı	S_{BET} (m^2/g)	V_t (cc/g)	V_{mikro} (cc/g)	V_{DFT} (cc/g)	V_{mezo} (cc/g)
N-ZnB4135015	934	1,290	0,504	1,186	0,682
N-ZnB4135030	1070	1,380	0,573	1,281	0,708
N-ZnB4135045	898	1,090	0,483	1,007	0,524
N-ZnB4135060	950	1,180	0,509	1,099	0,590
N-ZnB3135030	1118	1,230	0,611	1,150	0,539
N-ZnB2135030	1302	0,980	0,708	0,900	0,192
N-ZnB1135030	661	0,390	0,350	0,360	0,010
N-ZnB05135030	20	0,037	0,010	0,029	0,019
N-ZnB2112030	231	0,210	0,125	0,190	0,065
N-ZnB2146030	1161	0,920	0,630	0,850	0,220
N-ZnB2160030	1270	0,900	0,690	0,830	0,140



Şekil 3.8: Farklı mikrodalga sürelerinde hazırlanan $ZnCl_2$ – nano badem kabuğu aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri

Hesas, Arami-Niya, Daud ve Sahu 2013 yılında mikrodalga ışını ve ZnCl_2 ajanı ile aktif karbon eldesindeki incelenen parametrelerin hem birbirleri ile ilişkisini hem de boya adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisini araştırmışlardır. Aktivasyon süresi, mikrodalga ışın gücü, ajan oranı ve ham malzemenin partikül boyutu parametrelerinin hepsinin boya adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisinin önemli olduğunu belirtmişlerdir. Partikül boyutunun mikrodalga aktivasyon süresi üzerine etkisinin en önemli ikinci etken olduğunu verilerle açıklamışlardır. Bu verilere göre partikül boyutu küçüldükçe adsorpsiyon kapasitesinin dengeye erişme süresi kısalmaktadır. Bu çalışmada elde edilen yüzey alanı ve gözenek hacimleri karşılaştırmalı olarak Şekil 3.8’de verilmektedir. Grafikte maksimum BET yüzey alanı ve gözenek hacimlerinin 30 dakikalık aktif karbonda elde edildiği görülmektedir. Ayrıca tane boyutunun azalmasıyla kimyasal ajanın bitki partiküllerinin iç kısmına daha kolay nüfus ettiği ve aktif karbonun özelliklerini iyileştirdiği söylenebilir. Tane boyutu 100 – 500 μm olan badem kabuğu ile aynı deney şartları çalışıldığında bu süre 60 dakika olarak belirlenmiştir. Öncü materyalin partikül boyutunun küçültülmesi mikrodalga deney süresini de azalttığından zamandan tasarruf sağlanmıştır.

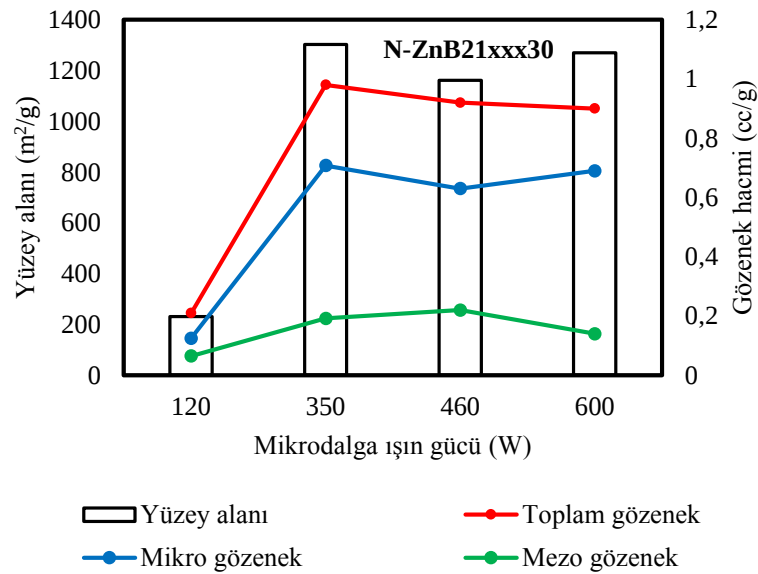


Şekil 3.9: Farklı ajan oranlarında hazırlanan ZnCl_2 – nano badem kabuğu aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri

Caturla, Molina-Sabio ve Rodrigues-Reinoso 1991 yılında farklı partikül boyutuna sahip şeftali çekirdeklerinden farklı oranlarda ZnCl_2 ajanı ile aktif karbonlar hazırlamışlar ve yüzey özelliklerini incelemişlerdir. Sonuç olarak ZnCl_2 kimyasalının az miktarı dar bir mikrogözeneklilik boyutu verirken, fazlası mezogözenekliliğin artmasına yol açmıştır. Benzer sonuçlar nano tane boyutuna sahip badem kabuğundan farklı ajan oranları ile

hazırlanan aktif karbonlarda da görülmektedir ve yüzey alanı ve gözenek hacimleri Şekil 3.9’ da karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. Elde edilen veriler incelendiğinde tane boyutunun küçülmesi gerekli ajan miktarını azaltmış ve daha az kimyasal ile özellikleri iyileştirilmiş aktif karbonların hazırlandığı tespit edilmiştir. En yüksek BET yüzey alanına sahip aktif karbonun ajan oranı 2:1 şeklinde belirlenmiştir.

Hesas ve arkadaşlarının çalışmalarına göre mikrodalga ile yapılan çalışmalarda partikül boyutunun, boya adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi önemli bir parametredir. Partikül boyutu küçüldükçe maksimum adsorpsiyon kapasite değerinin elde edildiği mikrodalga gücünün azaldığı sındukları verilerde görülmektedir(Hesas vd., 2013a). En yüksek BET yüzey alanının ve gözenek hacminin elde edildiği mikrodalga ışın gücü 350 W olarak gözlenmiştir. 100-500 μm tane boyutuna sahip badem kabuğundan elde edilen aktif karbonlara göre daha düşük seviyede olan bu değer enerjiden kazanım sağlamıştır. Bu aktif karbon grubunda maksimum yüzey alanı ve gözenek hacmi verilerine N-ZnB2135030 kodlu örneğin sahip olduğu belirlenmiştir. Öncü materyalin partikül boyutunun nasıl bir etki gösterdiği Tablo 3.5’de sunulmuştur. Tablodan biyokütle partikül boyutunun küçültülmesi ile daha az zaman, enerji ve kimyasal ile benzer özelliklere sahip aktif karbon eldesinin mümkün olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 3.10: Farklı mikrodalga ışın gücü ile hazırlanan ZnCl_2 – nano badem kabuğu aktif karbonlarının yüzey alanı ve hacim değerleri

Tablo 3.5: Badem kabuğu partikül boyutunun $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonlarının özelliklerine etkisi.

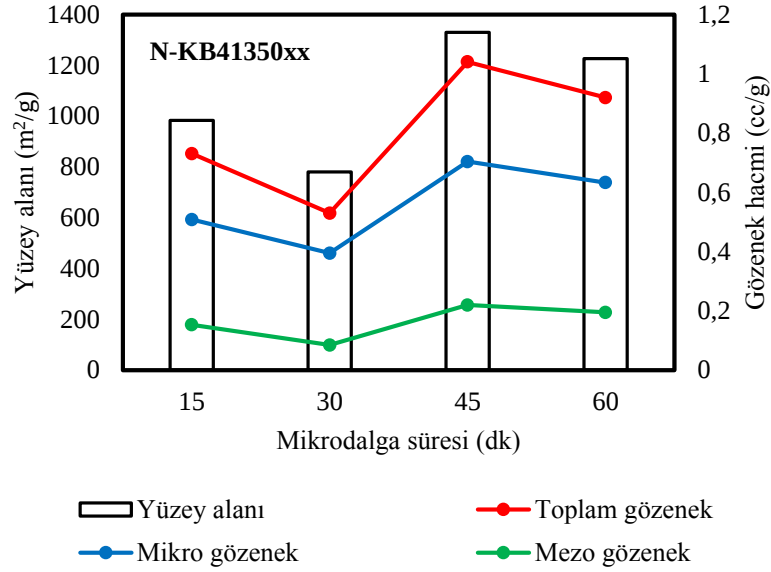
Örnek adı	Tane boyutu	MW süresi (dk)	Ajan oranı (ajan:biyokütle)	MW gücü (W)	S_{BET} (m^2/g)	V_{toplam} (cc/g)	V_{mikro} (cc/g)
ZnB4160060	Mikro	60	4:1	600	1307	1,661	0,702
N-ZnB2135030	85 nm	30	2:1	350	1302	0,980	0,708

3.2.3.2 KOH ile Hazırlanan Aktif Karbonlar

4:1 oranında hazırlanan nano tane boyutuna sahip badem kabuğu ve KOH aktive edici ajan karışımı 350 W mikrodalga ışın gücünde 15, 30, 45 ve 60 dakika olmak üzere 4 farklı sürede mikrodalga enerjisine tabii tutulmuştur. 45 dakikada maksimum BET yüzey alanına ulaşılmıştır. Bu süre sabit tutularak yüzey alanına ajan oranının etkisi çalışılmıştır. Farklı oranlarda (4:1, 3:1, 2:1, 1:1 ve 0,5:1) KOH ajanı ile badem kabuğu karıştırılarak 45 dakika 350 W mikrodalga enerjisinde aktif karbonlar hazırlanmış, 4:1 ajan:biyokütle oranında hazırlanan aktif karbonda en yüksek BET yüzey alanı elde edilmiştir. Sabit tutulan süre ve ajan oranı ile farklı güçlerde (120, 350, 460 ve 600 W) mikrodalga enerjisinin yüzey karakterizasyonuna etkileri incelenmiş, elde edilen veriler Tablo 3.6’da sunulmuştur.

Tablo 3.6: Nano boyutta badem kabuğundan KOH ile hazırlanan aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimleri.

Örnek adı	S_{BET} (m^2/g)	V_t (cc/g)	V_{mikro} (cc/g)	V_{DFT} (cc/g)	V_{mezo} (cc/g)
N-KB4135015	983	0,731	0,508	0,661	0,153
N-KB4135030	780	0,530	0,395	0,480	0,085
N-KB4135045	1330	1,049	0,704	0,924	0,220
N-KB4135060	1226	0,920	0,633	0,828	0,195
N-KB3135045	1082	0,764	0,536	0,681	0,145
N-KB2135045	851	0,527	0,396	0,464	0,068
N-KB1135045	818	0,442	0,389	0,392	0,030
N-KB05135045	857	0,530	0,425	0,480	0,055
N-KB4112045	1198	0,670	0,594	0,614	0,020
N-KB4146045	693	0,450	0,371	0,410	0,039
N-KB4160045	269	0,340	0,147	0,310	0,163

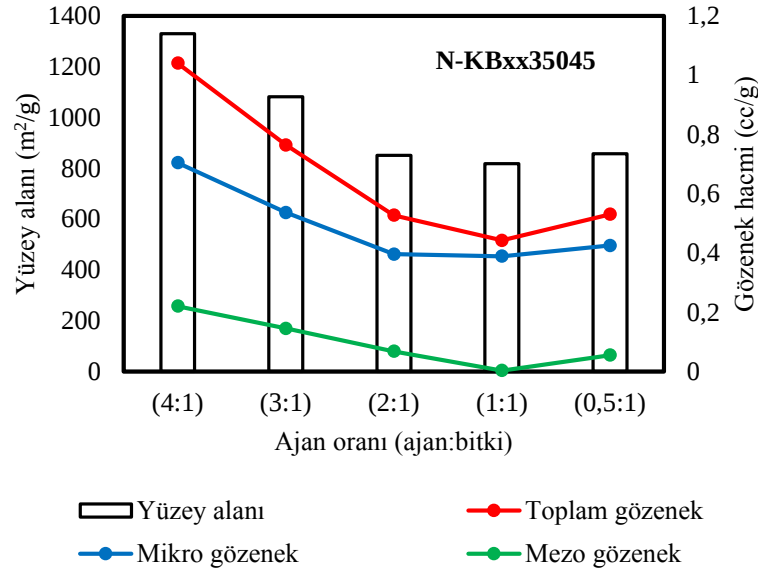


Şekil 3.11: Farklı mikrodalga sürelerinde hazırlanan KOH – nano badem kabuğu aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri

Li ve arkadaşları 2016 yılında kahve kabuğundan KOH ajanı ile mikrodalga prosesini kullanarak aktif karbonlar hazırlamışlar ve partikül boyutu, ajan oranı ve mikrodalga aktivasyon süresi parametrelerini çalışmışlardır. Elde ettikleri veriler sonucunda, KOH kimyasalının temas alanı partikül boyutu küçüldükçe artacağından gerçekleşen reaksiyonların hızlarının da arttığını tespit etmişlerdir. Fakat tane boyutu küçüldükçe oluşan mikro gözeneklerde azalma olduğunu belirtmişlerdir (Li vd., 2016). Bu çalışmada 85 nm tane boyutuna sahip badem kabuğundan KOH ajanı ile farklı mikrodalga sürelerinde aktif karbonlar hazırlanmış ve yüzey alanı ve gözenek hacimleri karşılaştırmalı olarak şekil 3.11’de sunulmuştur. Mikro tane boyutuna sahip badem kabuğu temelli aktif karbonlara nazaran daha kısa sürede maksimum BET yüzey alanına ulaşılmış ve bu durumun literatür ile uyumlu olduğu anlaşılmıştır. Sonuçlara göre bu aktif karbon grubunda optimum mikrodalga süresi 45 dakika olarak seçilmiştir.

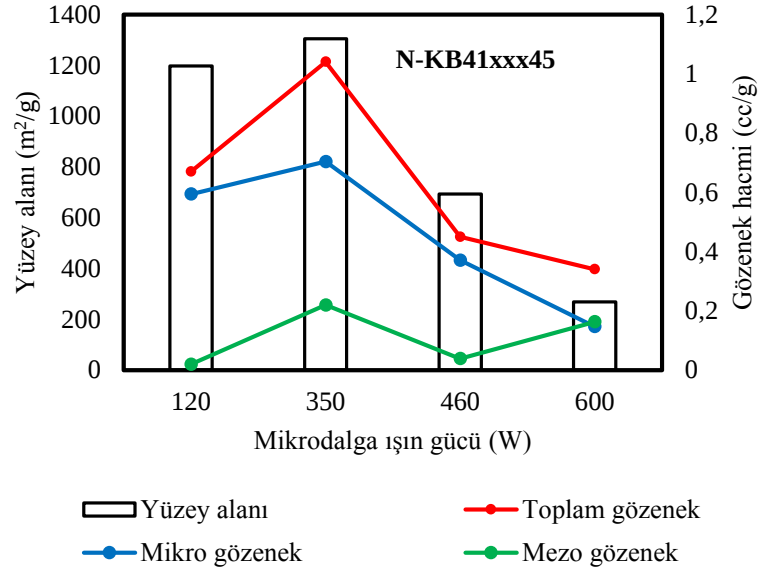
Hem konvansiyonel hem de mikrodalga yöntemiyle KOH ajanı kullanılarak aktif karbon üretimi literatürde bulunmaktadır. Bu çalışmaların çoğunda ajan miktarının aktif karbon özelliklerine etkisi incelenmiştir. Farklı oranlarda KOH ajanı ile hazırlanan aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacim değerleri analiz edilmiştir. Çalışmaların sonucunda KOH ajan oranının ancak ham malzemenin 4-5 katı ve fazlası olduğunda aktif karbon özelliklerini olumsuz yönde etkilediği belirlenmiştir (Ji vd., 2007; Muniandy vd., 2014; Ganan vd., 2004; Kubota, Hata ve Matsuda, 2009). Nano tane boyutuna sahip badem kabuğundan KOH ajanı ile hazırlanan aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimleri Şekil 3.12’de

karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Literatür ile uyumlu olarak bu çalışmada da KOH ajan miktarının artması ile BET yüzey alanının arttığı ve orantılı olarak hem mikro gözenek hem de mezo gözenek hacim değerlerinin de arttığı görülmektedir. En yüksek BET yüzey alanının elde edildiği 4:1 (ajan:biyokütle) ajan oranı bu parametre için optimum değer seçilmiş ve çalışmalara devam edilmiştir.



Şekil 3.12: Farklı ajan oranlarında hazırlanan KOH – nano badem kabuğu aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri

Kubota ve arkadaşları, KOH kimyasalı ile aktif karbonlar hazırlamışlar ve ajan oranı ile mikrodalga gücü parametrelerinin nihai ürünün özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Çalışmaları sonucunda mikrodalga ışın gücünün yükseldikçe BET yüzey alanının ve gözenek hacimlerinin azaldığını tespit etmişlerdir (Kubota vd., 2009). Şekil 3.13’de 85 nm tane boyutuna sahip badem kabuğundan KOH ajanı ile farklı mikrodalga ışın güçlerinde hazırlanan aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Grafikte mikrodalga ışın gücü ile BET yüzey alanı ve gözenek hacimlerinin ters orantılı olduğu görülmektedir ve bu durum literatür ile uyum içindedir. Bahsedilen bu aktif karbon grubunda en yüksek yüzey alanı N-KB4135045 kodlu örneğe aittir. Badem kabuğu partikül boyutunun aktif karbon özelliklerini nasıl etkilediği Tablo 3.7’de verilmiştir. Tabloya göre KOH ajanı ile aktif karbon hazırlarken partikül boyutunun küçük olması sadece zamandan tasarruf edilmesini sağlamıştır.



Şekil 3.13: Farklı mikrodalga ışın gücü ile hazırlanan KOH – nano badem kabuğu aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri

Tablo 3.7: Badem kabuğu partikül boyutunun KOH ile hazırlanan aktif karbonlarının özelliklerine etkisi.

Örnek adı	Tane boyutu	MW süresi (dk)	Ajan oranı (ajan:biyok ütle)	MW gücü (W)	S_{BET} (m²/g)	V_{toplam} (cc/g)	V_{mikro} (cc/g)
KB4135060	100-500 μ m	60	4:1	350	1394	0,930	0,718
N-KB4135045	85 nm	45	4:1	350	1330	1,049	0,704

3.2.4 Mısır Koçanı

Aktif karbon hazırlanmasında aktivasyon işlemi biyokütle ile aktive edici ajan arasında yüzeyde ve ulaşılabilir gözeneklerde gerçekleşmektedir. Bu sebeple öncü materyalin yüksek yüzey alanı ajan ile daha fazla etkileşim anlamına geldiğinden aktif karbon eldesinde önemli bir parametredir. Ji, Gao, Xiao ve Han 2016 yılında yaptıkları bir çalışmada, farklı partikül boyutlarındaki mısır koçanı örneklerinin mikro yapı özelliklerini ve enzimatik hidrolizini incelemişlerdir. Çalışmalarının sonucunda biyeli öğütme işlemi ile birlikte partikül boyutunun azaldığı ve yüzey alanının arttığı bilgisi literatüre kazandırılmıştır.

Bitkinin selülozik yapısının bozulmaması için 105 °C’de 24 saat degaz edilen mikro ve nano tane boyutuna sahip mısır koçanlarının 77 K’de ve azot atmosferinde, yüzey alanı ve gözenek boyut ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Tablo 3.8’de ölçüm sonucu elde edilen veriler sunulmuştur. Bu verilere göre Tungsten karbür havanlı biyeli öğütme ile bitkinin yüzey

alanının ve toplam gözenek hacminin yaklaşık 2 kat, DFT metoduna göre gözenek hacmi ise yaklaşık 2,5 kat arttığı belirlenmiştir.

Tablo 3.8: Farklı tane boyutlarına sahip mısır koçanlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri

Örnek adı	S_{BET} (m ² /g)	V_t (cc/g)	V_{mic} (cc/g)	V_{DFT} (cc/g)
Mikro mısır koçanı	23	0,023	-	0,019
Nano mısır koçanı	50	0,054	-	0,047

3.2.5 Mikro Tane Boyutuna Sahip Mısır Koçanı Temelli Aktif Karbonlar

Aktif karbonlar aktivasyon sıcaklığı, karbonizasyon süresi, ajan oranı ve ajan türü gibi farklı şartlar altında hazırlanabilirler. Bu parametreler ile aktif karbonların yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek hacmi gibi özellikleri istenilen şekilde ayarlanabilir.

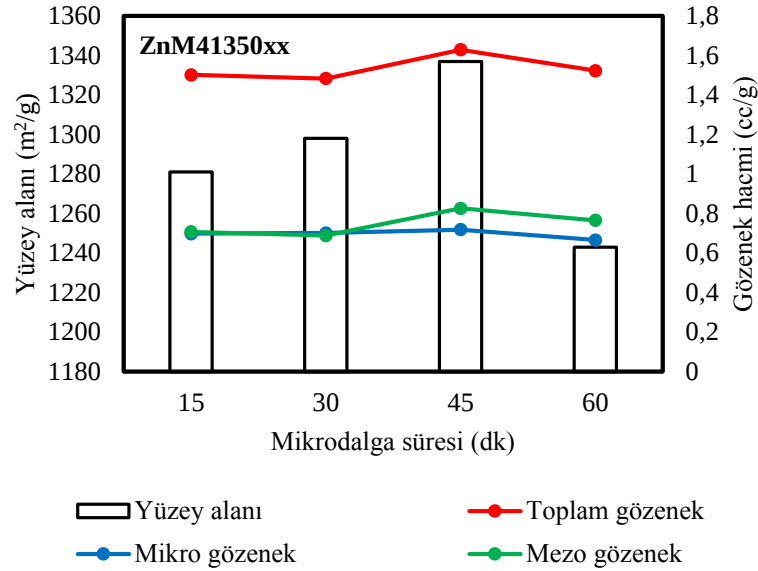
3.2.5.1 ZnCl₂ ile Hazırlanan Aktif Karbonlar

ZnCl₂ ile oranı 4:1 (ajan:biyokütle) olacak şekilde hazırlanan mısır koçanı, 15, 30, 45 ve 60 dakika 350 W ışın gücünde mikrodalga prosesine tabii tutulmuştur. En yüksek yüzey alanının elde edildiği 45 dakika, optimum mikrodalga deney süresi olarak belirlendikten sonra ajan optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. 4:1, 3:1, 2:1, 1:1 ve 0,5:1 ajan:biyokütle olacak şekilde hazırlanan karışımlar 350 W ve 45 dakika mikrodalga ışınına maruz bırakılmıştır. 4:1 ajan:biyokütle oranına sahip aktif karbonun maksimum yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. Ajan oranı ve deney süresi sabitlendikten sonra mikrodalga ışın gücü optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Hazırlanan tüm aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimleri Tablo 3.9’da sunulmuştur.

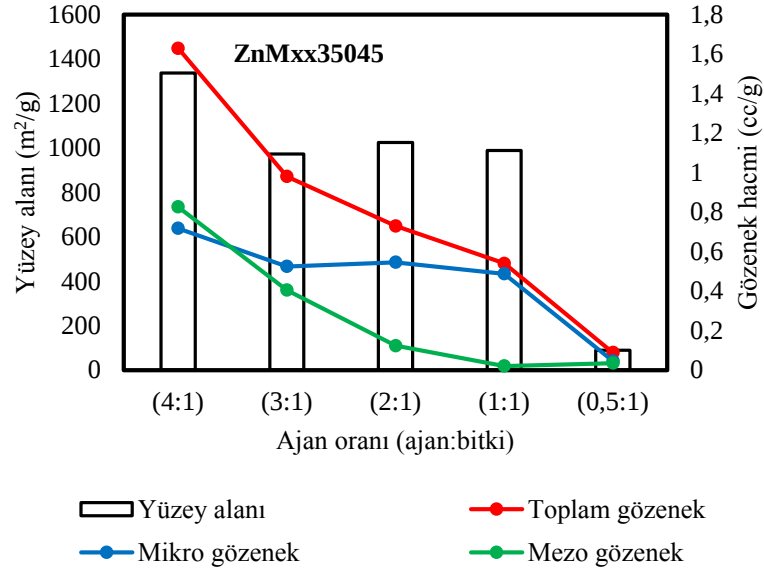
Makeswari ve Santhi, ZnCl₂ ile biyokütleden hazırladıkları aktif karbonlarda mikrodalga ışın gücü, mikrodalga süresi, ajan oranı ve aktivasyon zamanı gibi parametreleri çalışmışlardır. Elde ettikleri aktif karbonların iyot indeksini karşılaştırmışlar ve mikrodalga süresinin artmasının belli bir değerden sonra olumsuz etki yarattığını gözlemlemişlerdir (Makeswari ve Santhi, 2012). Bu çalışmada elde edilen veriler karşılaştırmalı olarak Şekil 3.14’te verilmiştir. Mikrodalga proses süresi arttıkça BET yüzey alanı ve gözenek hacimleri belli bir değere kadar artmış fakat süredeki artış devam ettikçe olumsuz etkiler gözlenmeye başlanmıştır. Bu grup için en yüksek BET yüzey alanı 45 dakikada elde edilmiş ve bu değer diğer parametreleri çalışırken mikrodalga süresi olarak kullanılmıştır.

Tablo 3.9: Mikro boyutta mısır koçanından ZnCl_2 ile hazırlanan aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimleri.

Örnek adı	S_{BET} (m^2/g)	V_t (cc/g)	V_{mikro} (cc/g)	V_{DFT} (cc/g)	V_{mezo} (cc/g)
ZnM4135015	1281	1,502	0,698	1,405	0,707
ZnM4135030	1298	1,483	0,701	1,389	0,688
ZnM4135045	1337	1,629	0,718	1,544	0,826
ZnM4135060	1243	1,523	0,666	1,431	0,765
ZnM3135045	973	0,980	0,525	0,930	0,405
ZnM2135045	1024	0,730	0,546	0,670	0,124
ZnM1135045	989	0,540	0,488	0,509	0,021
ZnM05135045	90	0,089	0,046	0,082	0,036
ZnM4112045	42	0,076	0,025	0,069	0,044
ZnM4146045	1453	1,628	0,784	1,519	0,735
ZnM4160045	1421	1,634	0,768	1,531	0,763



Şekil 3.14: Farklı mikrodalga sürelerinde hazırlanan ZnCl_2 – mısır koçanı aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri

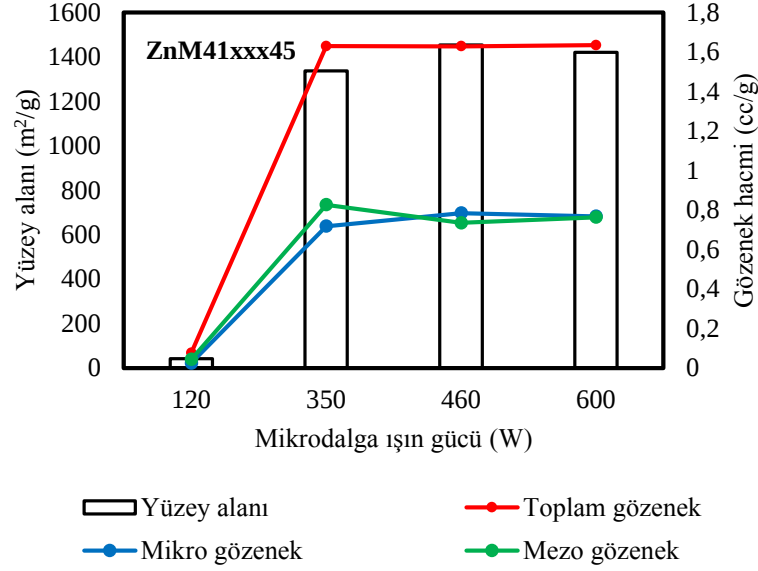


Şekil 3.15: Farklı ajan oranlarında hazırlanan $ZnCl_2$ – mısır koçanı aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri

2001 yılında Hu, Srinivasan ve Ni, hindistan cevizi ve palmye tohumu gibi lignoselülozik malzemelerden $ZnCl_2$ ile aktif karbon hazırlamışlardır. Farklı ajan oranlarında hazırlanan aktif karbonların BET yüzey alanı ve mikro – mezo gözenek hacimlerini belirlemişler ve bu değerlerin ajan oranı ile arttığını tespit etmişlerdir. Bu artış belli bir değere kadar devam etmiş ve sonrasında ajan oranının artmasıyla birlikte BET yüzey alanında ve mikro gözenek hacminde azalış, mezo gözenek hacminde artış gözlemlenmiştir. Bu durumun oluşan mikro gözeneklerin genişleyerek mezo gözeneklere dönüşmesinden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Şekil 3.15'te bu çalışmada gerçekleştirilen farklı ajan oranlarında hazırlanmış aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimleri karşılaştırmalı olarak görülmektedir. Sonuçlar literatür ile uyumlu ve beklenen şekilde elde edilmiştir. Maksimum BET yüzey alanı 4:1 ajan oranına sahip aktif karbonda belirlenmiş ve bu oran diğer parametrede kullanılmıştır.

Özhan, Şahin, Küçük ve Saka 2014 yılında çam kozalağı ve $ZnCl_2$ kimyasalı ile mikrodalga prosesini kullanarak aktif karbonlar hazırlamışlardır ve ajan oranı, mikrodalga süresi ve ışın gücü parametrelerini çalışmışlardır. 300, 400 ve 500 W gibi birbirine yakın mikrodalga ışın güçlerinde yaptıkları çalışma sonucu, elde ettikleri aktif karbonlarda birbirine yakın BET yüzey alanı değerleri elde etmişlerdir. Bu çalışmada mikrodalga ışın gücü olarak 120 ile 600 W aralığında çalışılmıştır. Elde edilen aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimleri karşılaştırmalı olarak Şekil 3.16'da verilmiştir. Grafikteki BET yüzey alanı ve gözenek

hacimlerine göre 120 W ışı ın gücünde kalitesiz aktif karbon elde edilmiş, 350 W ışı ın gücünden daha fazla bir g  te önemli derecede artış görülmemiştir. Bu aktif karbon grubunda optimum değerlere sahip  rnek ZnM4146045 kodlu numune olmuştur.



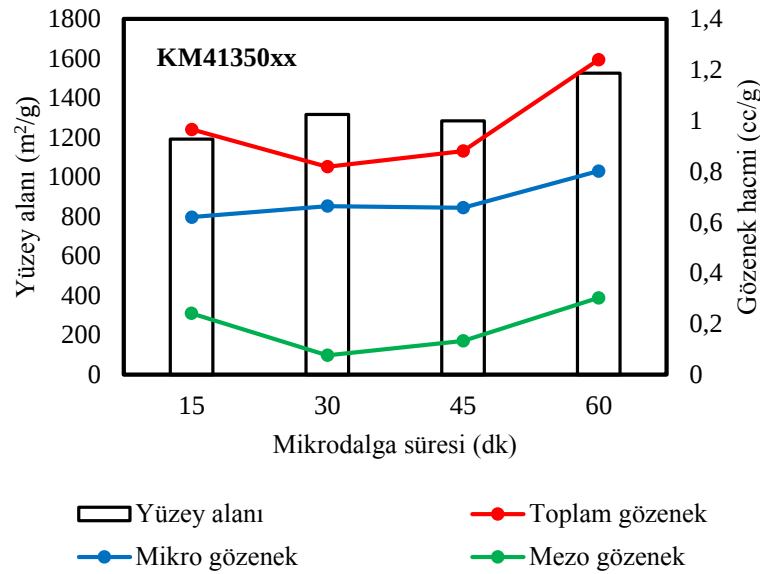
şekil 3.16: Farklı mikrodalga ışı ın gücü ile hazırlanan ZnCl₂ – mısı ır koçanı aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri

3.2.5.2 KOH ile Hazırlanan Aktif Karbonlar

Öncelikle mikrodalga karbonizasyon süresinin optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. 4:1 ajan:biyokütle oranında hazırlanan karışım 350 W mikrodalga ışı ın gücünde farklı sürelerde (15, 30, 45 ve 60 dakika) işleme tabi tutulmuştur. 60 dakika mikrodalga süresine sahip aktif karbon örneğinin en yüksek BET yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. Ajan oranı optimizasyon çalışmaları 60 dakika ve 350 W mikrodalga deney şartlarında gerçekleştirilmiştir. 4:1 ajan:biyokütle oranına sahip aktif karbon örneğinde en yüksek BET yüzey alanına ulaşılmıştır. Son olarak mikrodalga ışı ın gücü optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tüm aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimleri Tablo 3.10'da sunulmuştur.

Tablo 3.10: Mikro boyutta mısır koçanından KOH ile hazırlanan aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimleri

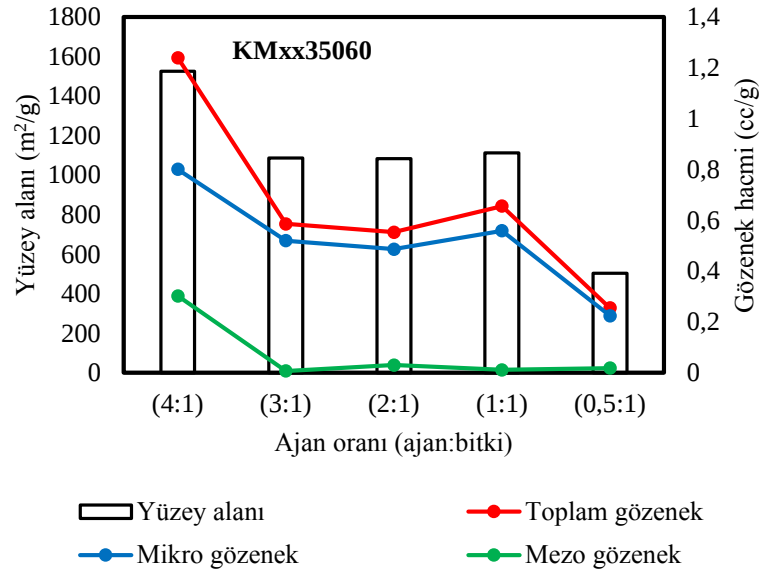
Örnek adı	S_{BET} (m ² /g)	V_t (cc/g)	V_{mikro} (cc/g)	V_{DFT} (cc/g)	V_{mezo} (cc/g)
KM4135015	1192	0,965	0,620	0,861	0,241
KM4135030	1316	0,818	0,663	0,739	0,076
KM4135045	1285	0,880	0,657	0,790	0,133
KM4135060	1526	1,240	0,801	1,103	0,302
KM3135060	1087	0,586	0,520	0,527	0,007
KM2135060	1119	0,553	0,486	0,516	0,03
KM1135060	1173	0,656	0,559	0,570	0,011
KM05135060	503	0,255	0,224	0,242	0,018
KM4112060	1150	0,596	0,528	0,565	0,037
KM4146060	958	0,621	0,487	0,557	0,070
KM4160060	1129	0,727	0,569	0,658	0,089



Şekil 3.17: Farklı mikrodalga sürelerinde hazırlanan KOH – mısır koçanı aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri

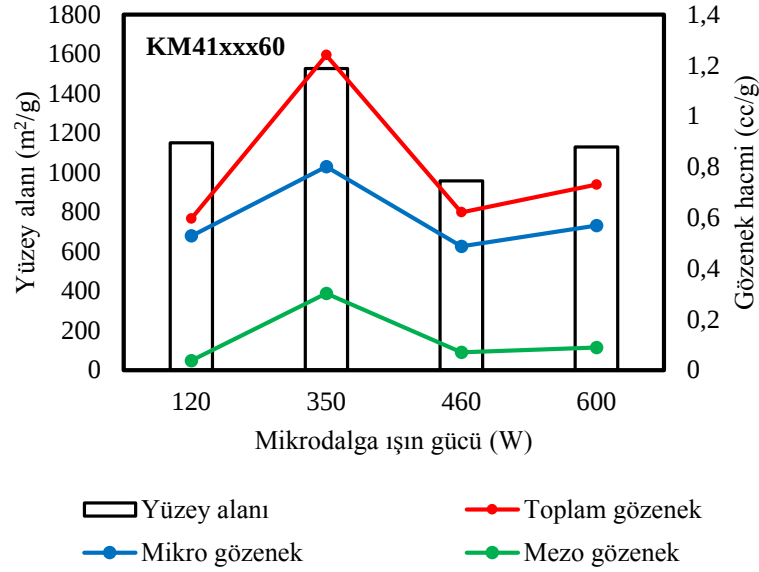
Ajan oranı ve mikrodalga süresini inceleyen Ji ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, mikrodalga süresi arttıkça BET yüzey alanının ve gözenek hacimlerinin artma sebebini KOH ajan miktarı ile ilişkilendirmişlerdir. Ajan miktarı yetersiz ise mikrodalga ışın süresi arttırılrsa dahi yüzey alanının artmayacağını öne sürmüşlerdir (Ji vd., 2007). Şekil 3.17’de farklı sürelerde mikrodalga ışınına maruz bırakılarak hazırlanan aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimleri görülmektedir. Karşılaştırmalı olarak verilen bu değerler göz önüne alındığında optimum süre 60 dakika olarak belirlenmiştir.

Zhang, Xia, Peng, Zhang ve Wang 2015’te ceviz kabuğundan KOH ile mikrodalga prosesini kullanarak aktif karbon hazırlamışlardır. Ajan oranı, mikrodalga gücü ve süresi parametrelerini çalışmışlar ve ajan oranının arttıkça aktif karbon özelliklerinin iyileştiğini gözlemlemişlerdir. Bu çalışmada farklı ajan oranlarında mikro tane boyutlu mısır koçanları ile hazırlanan aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimleri karşılaştırmalı olarak Şekil 3.18’de verilmektedir. BET yüzey alanı ve gözenek hacimleri artan ajan oranı ile artış göstermiş ve bu durum literatür ile uyumlu bulunmuştur.



Şekil 3.18: Farklı ajan oranlarında hazırlanan KOH – mısır koçanı aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri

2009 yılında KOH kimyasalı ile aktif karbon hazırlayan Kubota ve arkadaşları mikrodalga gücü ve ajan oranının aktif karbonların özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Çalışmaları sonucunda mikrodalga gücünün arttıkça BET yüzey alanı ve gözenek hacimlerinin arttığını fakat belli bir değerden sonra bu değerlerin azaldığını gözlemlemişlerdir. Buna sebep olarak artan mikrodalga gücünün sebep olduğu fazla ısıyı göstermişler ve bu ısının gözenekleri olumsuz etkilediğini belirtmişlerdir (Kubota vd., 2009). Şekil 3.19’da farklı ısı güçlerinde mikro tane boyutlu badem kabuğundan KOH ile hazırlanan aktif karbonların BET yüzey alanı ve gözenek hacim değerleri verilmiştir. Karşılaştırmalı olarak verilen bu değerlerden ısı gücünün belli bir değere kadar aktif karbon özelliklerine olumlu etki ettiği tespit edilmiştir. Değerlere göre bu aktif karbon grubunun en yüksek BET yüzey alanına sahip olan örneği KM4135060 kodlu numunedir.



Şekil 3.19: Farklı mikrodalga ışın gücü ile hazırlanan KOH – mısır koçanı aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri

3.2.6 Nano Tane Boyutuna Sahip Mısır Koçanı Temelli Aktif Karbonlar

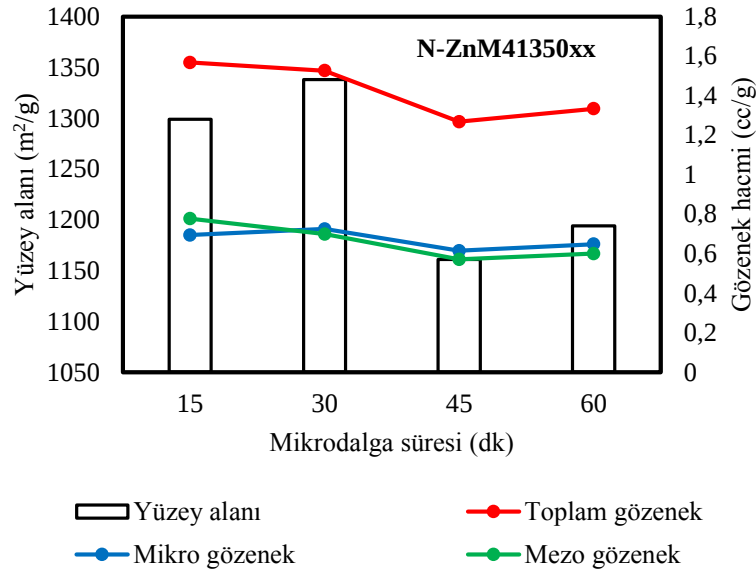
Aktif karbonun nihai özelliklerini belirleyen önemli parametrelerden biri de başlangıç malzemesinin türü, içeriği ve yapısal özellikleridir. Tane boyutunun etkisinin de incelendiği çalışmanın bu kısmında, nano tane boyutuna sahip mısır koçanından yola çıkarak aktif karbonlar hazırlanmıştır. Bu aktif karbonların hazırlama şartlarına göre yüzey alanı ve gözenek hacimleri incelenmiş ve mikro tane boyutuna sahip mısır koçanından elde edilen aktif karbonlar ile kıyaslanmıştır.

3.2.6.1 $ZnCl_2$ ile Hazırlanan Aktif Karbonlar

4:1 ajan:biyokütle olacak şekilde nano tane boyutuna sahip mısır koçanı $ZnCl_2$ ile karıştırılmış ve farklı sürelerde (15, 30, 45 ve 60 dakika) 350 W mikrodalga ışınına tabi tutulmuştur. Maksimum BET yüzey alanı 30 dakikalık aktif karbondan elde edilmiştir. Ajan oranı optimizasyonu için bu süre sabit tutularak farklı ajan:biyokütle oranlarında (4:1, 3:1, 2:1, 1:1 ve 0,5:1) karışımlarla aktif karbonlar hazırlanmıştır. 4:1 ajan:biyokütle oranına sahip aktif karbondan en yüksek BET yüzey alanına ulaşıldığından mikrodalga gücü optimizasyonu için bu oran sabit tutulmuştur. Mikrodalga gücü deney parametresinin optimizasyonu için 120, 350, 460 ve 600 W ışın güçlerinde aktif karbonlar hazırlanmıştır. Elde edilen tüm aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimleri Tablo 3.11’de sunulmuştur.

Tablo 3.11: Nano boyutta mısır koçanından $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimleri

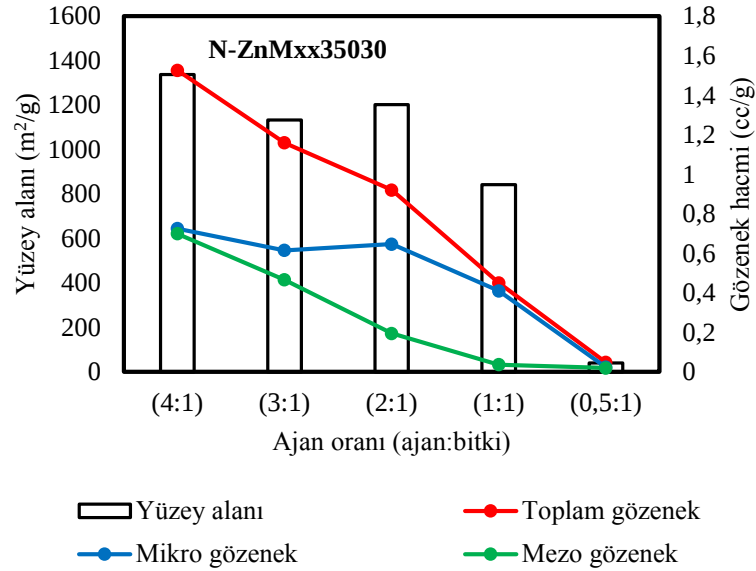
Örnek adı	S_{BET} (m^2/g)	V_t (cc/g)	V_{mikro} (cc/g)	V_{DFT} (cc/g)	V_{mezo} (cc/g)
N-ZnM4135015	1299	1,567	0,694	1,471	0,777
N-ZnM4135030	1338	1,526	0,725	1,424	0,699
N-ZnM4135045	1161	1,268	0,615	1,186	0,571
N-ZnM4135060	1194	1,333	0,648	1,248	0,600
N-ZnM3135030	1133	1,159	0,615	1,081	0,466
N-ZnM2135030	1202	0,920	0,646	0,840	0,194
N-ZnM1135030	842	0,450	0,410	0,446	0,036
N-ZnM05135030	40	0,048	0,023	0,042	0,019
N-ZnM4112030	9	0,014	0,004	0,013	0,009
N-ZnM4146030	1405	1,729	0,748	1,621	0,873
N-ZnM4160030	1369	1,529	0,731	1,427	0,696



Şekil 3.20: Farklı mikrodalga sürelerinde hazırlanan $ZnCl_2$ – nano mısır koçanı aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri

Başlangıç materyalinin partikül boyutunun aktivasyon süresi, mikrodalga ışın gücü ve ajan oranı parametreleri üzerine etkisini inceleyen Hesas ve arkadaşları, $ZnCl_2$ ile aktif karbon hazırlanmasında partikül boyutunun mikrodalga aktivasyon süresine etkisinin önemli olduğunu vurgulamışlardır. Yaptıkları hesapsal ve deneysel çalışmaların sonucuna göre partikül boyutu küçüldükçe aynı şartlarda optimum değerlere sahip aktif karbona daha kısa sürede ulaşılmaktadır (Hesas vd., 2013a). Bu çalışmada elde edilen yüzey alanı ve gözenek hacimleri Şekil 3.20’de sunulmuştur. Maksimum yüzey alanına 30 dakikada ulaşılmış, sonrasında süre arttıkça yüzey alanı ve gözenek hacimlerinin olumsuz etkilendiği

gözlenmiştir. Mısır koçanının mikro tane boyutlu halinden yola çıkarak hazırlanan aktif karbonlarda ise 45 dakikada maksimum yüzey alanı elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre öncü materyalin tane boyutunun küçülmesi ile zamandan tasarruf sağlandığı söylenebilmektedir.

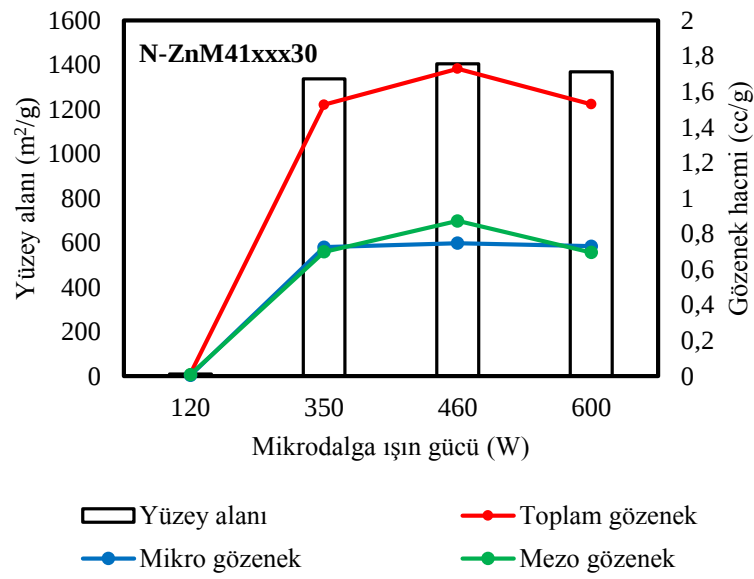


Şekil 3.21: Farklı ajan oranlarında hazırlanan $ZnCl_2$ – nano mısır koçanı aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri

Saygılı ve Güzel 2016 yılında işlenmiş domates atığından $ZnCl_2$ ile aktif karbonlar hazırlamışlar ve boya adsorpsiyonu çalışmışlardır. Ajan oranı parametresinin yüzey alanı, mikro ve mezo gözenek hacimlerine etkisini incelemişler ve düşük ajan oranının katran oluşumunu engelleyip uçucuların salınımını hızlandırarak daha fazla mikro gözenek oluşturduğunu belirtmişlerdir. Yüksek ajan oranının ise çok fazla şişmeye sebep olup gözeneklerin genişlemesine yol açtığını ve oluşan mikro gözeneklerin mezo gözeneklere dönüştüğünü tespit etmişlerdir. Benzer sonuçlar çalışmanın bu aşamasında, nano tane boyutuna sahip mısır koçanından elde edilen aktif karbonlarda da görülmüştür. Şekil 3.21’de yüzey karakterizasyon verileri karşılaştırmalı olarak sunulan aktif karbonlarda maksimum yüzey alanı 4:1 ajan oranına sahip üründe elde edilmiştir.

2020 yılında lignoselülozik malzemeden mikrodalga ile aktif karbonlar hazırlayan Teğin, Şahin, Baytar ve İzgi, ajan olarak $ZnCl_2$ kimyasalını kullanmışlardır. Mikrodalgayla ve mikrodalgasız hazırladıkları aktif karbonların özelliklerini incelemişler ve mikrodalga ışınının aktif karbon özelliklerine yüksek derecede olumlu etkisi olduğunu belirtmişlerdir. Ajan oranı, ışın gücü ve süresi parametrelerini çalışmışlar ve sonucunda 200 W ve daha yüksek ışın güçlerinde yüzey karakterizasyon özelliklerindeki farkın çok az olduğunu tespit

etmişlerdir. Çalışmanın bu bölümünde 120 – 600 W arasında mikrodalga ışın gücünde hazırlanan aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimleri incelenmiştir ve değerler Şekil 3.22’de grafik halinde sunulmuştur. İncelemeler sonucunda en yüksek yüzey alanına 460 W ışın gücünde hazırlanan aktif karbona ve böylece bu grup aktif karbondaki optimum örneğin N-ZnM4146030 kodlu numuneye ait olduğu görülmüştür. Mısır koçanı için partikül boyutunun aktif karbon özelliklerine etkisi Tablo 3.12’de gösterilmiştir. Partikül boyutunun küçülmesi ile zamandan tasarruf sağlanmış ve benzer özelliklerde aktif karbonlar elde edilmiştir.



Şekil 3.22: Farklı mikrodalga ışın gücü ile hazırlanan ZnCl₂ – nano mısır koçanı aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri

Tablo 3.12: Mısır koçanı partikül boyutunun ZnCl₂ ile hazırlanan aktif karbonlarının özelliklerine etkisi.

Örnek adı	Tane boyutu	MW süresi (dk)	Ajan oranı (ajan:biyokütle)	MW gücü (W)	S _{BET} (m²/g)	V _{toplam} (cc/g)	V _{mikro} (cc/g)
ZnM4146045	Mikro	45	4:1	460	1453	1,628	0,784
N-ZnM4146030	114 nm	30	4:1	460	1405	1,729	0,748

3.2.6.2 KOH ile Hazırlanan Aktif Karbonlar

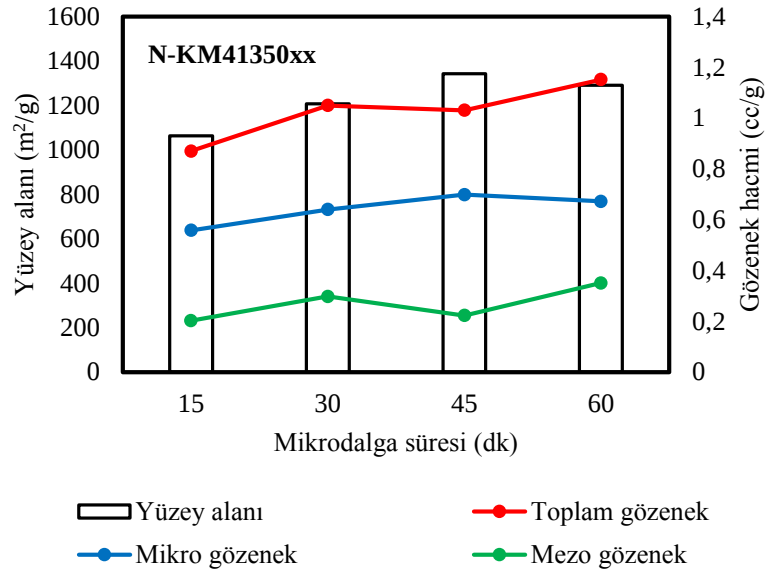
Nano tane boyutundaki mısır koçanı ile KOH ajanı 4:1 oranında karıştırılarak 350 W ışın gücünde farklı sürelerde (15, 30, 45 ve 60 dakika) mikrodalga enerjisine tabi tutulmuştur.

En yüksek yüzey alanının elde edildiği 45 dakika deney süresi sabit tutularak ajan oranı parametresi çalışılmıştır. Farklı oranlarda ajan ile mısır koçanı karışımından (4:1, 3:1, 2:1, 1:1 ve 0,5:1 ajan:biyokütle) mikrodalga süresi ve gücü sabit tutularak aktif karbonlar elde edilmiştir. 4:1 ajan oranı ile hazırlanan aktif karbonda maksimum BET yüzey alanı tespit edilmiştir. Mikrodalga gücü çalışmaları için bu oran sabit tutularak farklı güçlerde (120, 350, 460 ve 600 W) aktif karbonlar hazırlanmıştır. Elde edilen tüm aktif karbonların yüzey karakterizasyon verileri BET yüzey alanı tayin cihazı ile belirlenmiş ve Tablo 3.13’de verilmiştir.

Tablo 3.13: Nano boyutta mısır koçanından KOH ile hazırlanan aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimleri

Örnek adı	S_{BET} (m ² /g)	V_t (cc/g)	V_{mikro} (cc/g)	V_{DFT} (cc/g)	V_{mezo} (cc/g)
N-KM4135015	1063	0,870	0,558	0,760	0,202
N-KM4135030	1207	1,050	0,640	0,938	0,298
N-KM4135045	1343	1,031	0,699	0,922	0,223
N-KM4135060	1291	1,152	0,672	1,023	0,351
N-KM3135045	1249	0,754	0,607	0,676	0,069
N-KM2135045	1191	0,672	0,568	0,586	0,018
N-KM1135045	1013	0,510	0,450	0,503	0,053
N-KM05135045	813	0,450	0,394	0,395	0,001
N-KM4112045	729	0,583	0,387	0,518	0,131
N-KM4146045	988	0,572	0,485	0,513	0,028
N-KM4160045	752	0,331	0,261	0,308	0,047

Ham malzemenin partikül boyutu küçüldükçe ajan ile temas ettiği alan arttığı için reaksiyonun daha hızlı olduğu fakat mikro gözeneklerde azalma meydana geldiği literatürde yer almaktadır (Li vd., 2016). Bu çalışmada elde edilen aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimleri karşılaştırmalı olarak Şekil 3.23’de verilmiştir. Aktif karbon hazırlama aşamasında mikro tane boyutlu mısır koçanına göre daha kısa sürede maksimum BET yüzey alanı değerine ulaşılmıştır. Bu grup aktif karbonda mikrodalga süresi 45 dakika olarak belirlenmiş ve diğer parametrelerde bu süre sabit tutulmuştur.

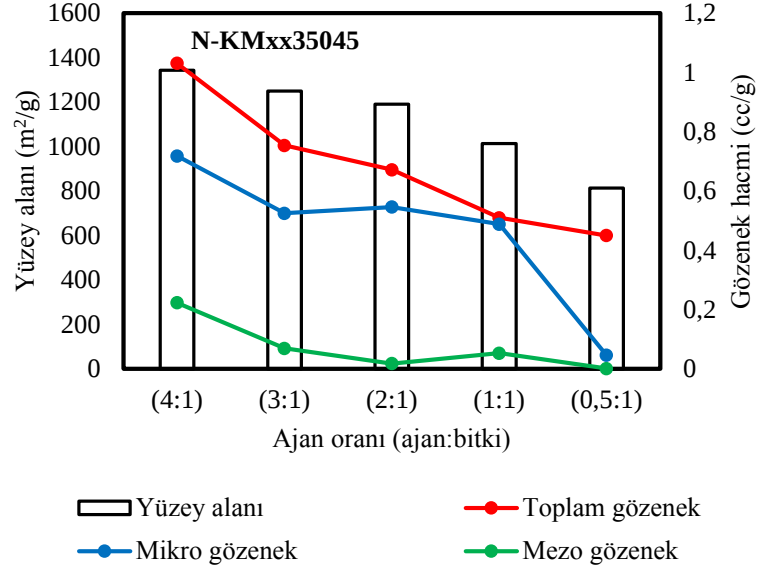


Şekil 3.23: Farklı mikrodalga sürelerinde hazırlanan KOH – nano mısır koçanı aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri

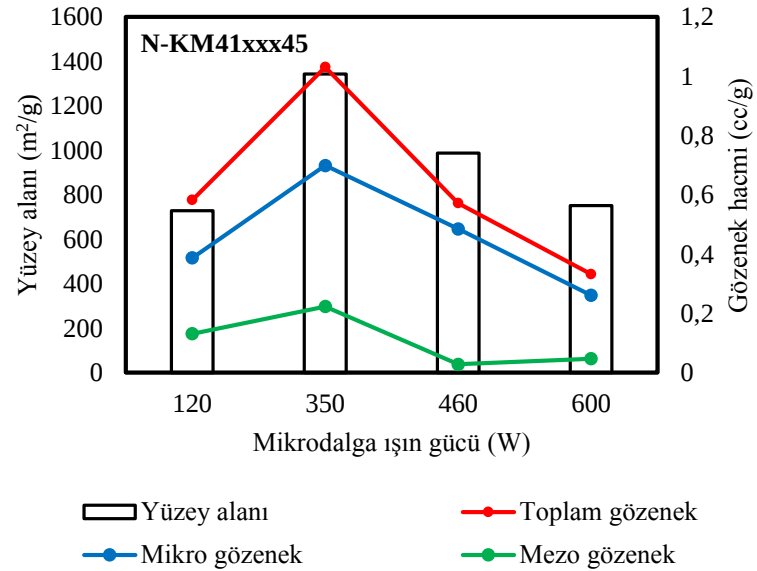
Literatürde KOH ajanı ile aktif karbon hazırlayan ve ajan oranının hazırladıkları aktif karbonların özelliklerine etkisini inceleyen pek çok çalışma bulunmaktadır. Genel olarak KOH miktarının başlangıç malzemesine oranı arttıkça aktif karbonun BET yüzey alanı ve gözeneklilik yapısı da artmaktadır. Ancak bu oran 6 ve üzeri olduğunda ajan oranının aktif karbonun özelliklerine olumsuz etkisi gözlenmektedir (Ji vd., 2007; Muniandy, 2014; Ganan vd., 2004; Kubota vd., 2009; Zhang vd., 2015). Çalışmanın bu aşamasında elde edilen aktif karbonların yüzey karakterizasyon verileri Şekil 3.24’ te sunulmuştur. Ajan oranı ile BET yüzey alanının ve gözenek hacim değerlerinin arttığı grafikte görülmektedir ve bu durum literatür ile uyum içindedir. En yüksek BET yüzey alanının elde edildiği 4:1 ajan oranı diğer parametrede optimum ajan oranı olarak kullanılmıştır.

Foo ve Hameed 2012 yılında lignoselülozik bitkisel atığı ve KOH’u kullanarak mikrodalga prosesi ile aktif karbon hazırlamışlardır. Elde ettikleri aktif karbonların ajan oranı, mikrodalga gücü ve süresi parametrelerini aktif karbonların adsorpsiyon kapasitelerine etkisini araştırmışlardır. Düşük mikrodalga ışın güçlerinde verimli aktif karbon elde edemezlerken 400 W ve üzeri mikrodalga ışın gücünde adsorpsiyon kapasitesi yüksek aktif karbon üretmişlerdir (Foo ve Hameed, 2012b). Çalışmanın bu kısmında elde edilen aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacimleri Şekil 3.25’te sunulmuştur. Değerler incelendiğinde yüksek ışın gücünün gözeneklere zarar verdiği ve ışın gücü arttıkça hem spesifik yüzey alanının hem de gözenek hacimlerinin azaldığı görülmüştür. Tablo 3.14’te iki farklı partikül boyutuna sahip mısır koçanından yola çıkarak hazırlanan aktif karbon

gruplarındaki maksimum BET yüzey alanına sahip örneklerin değerleri karşılaştırılmıştır. Sonuçlara göre öncü materyalin tane boyutunun küçültülmesi zamandan tasarruf sağlamakta fakat BET yüzey alanı ve gözenek hacim değerlerinde azalmaya sebep olmaktadır.



Şekil 3.24: Farklı ajan oranlarında hazırlanan KOH – nano mısır koçanı aktif karbonlarının yüzey özellikleri



Şekil 3.25: Farklı mikrodalga ışın gücü ile hazırlanan KOH – nano mısır koçanı aktif karbonlarının yüzey alanı ve gözenek hacimleri

Tablo 3.14: Mısır koçanı partikül boyutunun KOH ile hazırlanan aktif karbonlarının özelliklerine etkisi.

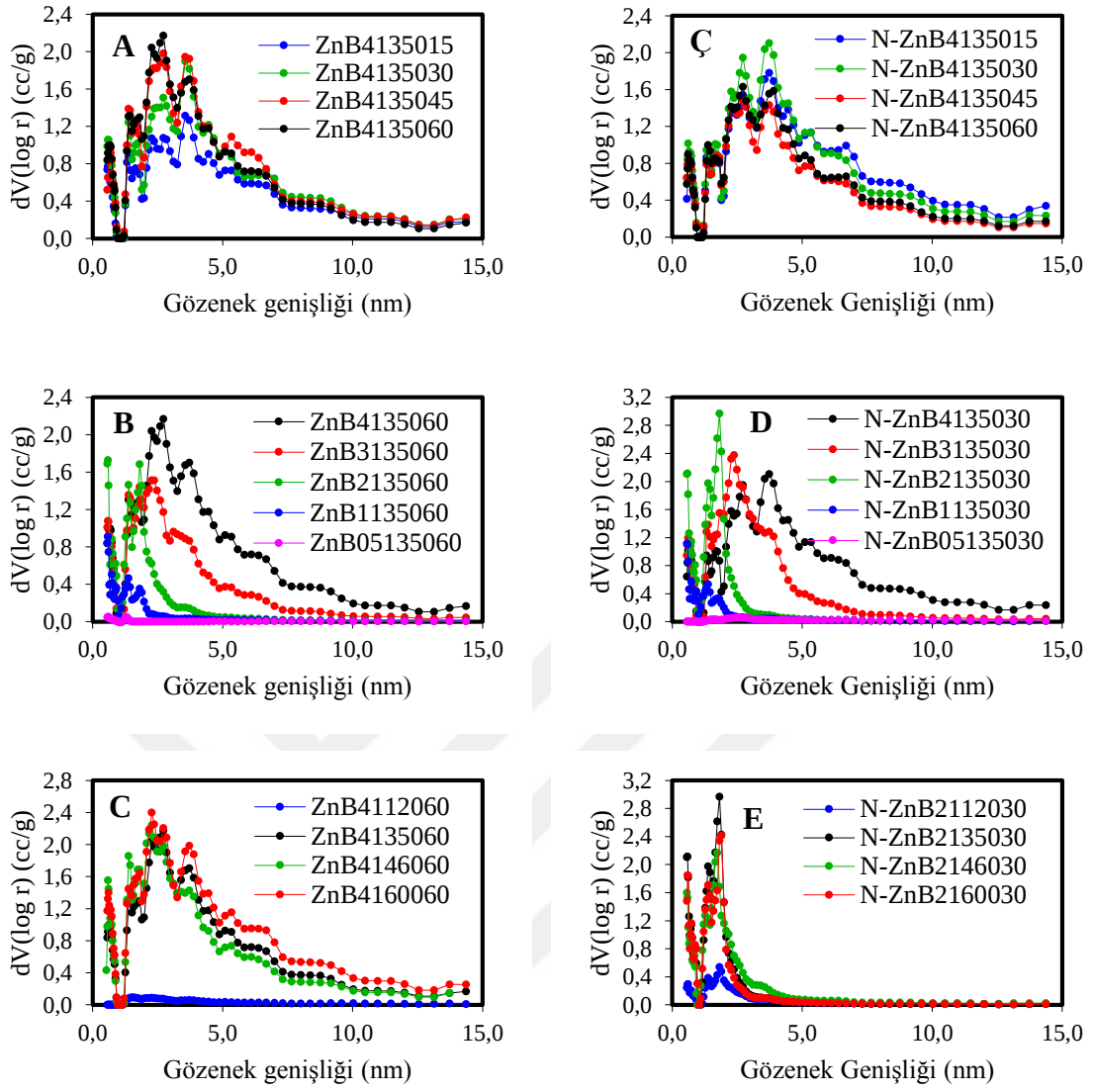
Örnek adı	Tane boyutu	MW süresi (dk)	Ajan oranı (ajan:biyokütle)	MW gücü (W)	S _{BET} (m ² /g)	V _{toplam} (cc/g)	V _{mikro} (cc/g)
KM4135060	Mikro	60	4:1	350	1526	1,240	0,801
N-KM4135045	114 nm	45	4:1	350	1343	1,031	0,699

3.3 Gözenek Boyutu Dağılım Analizleri

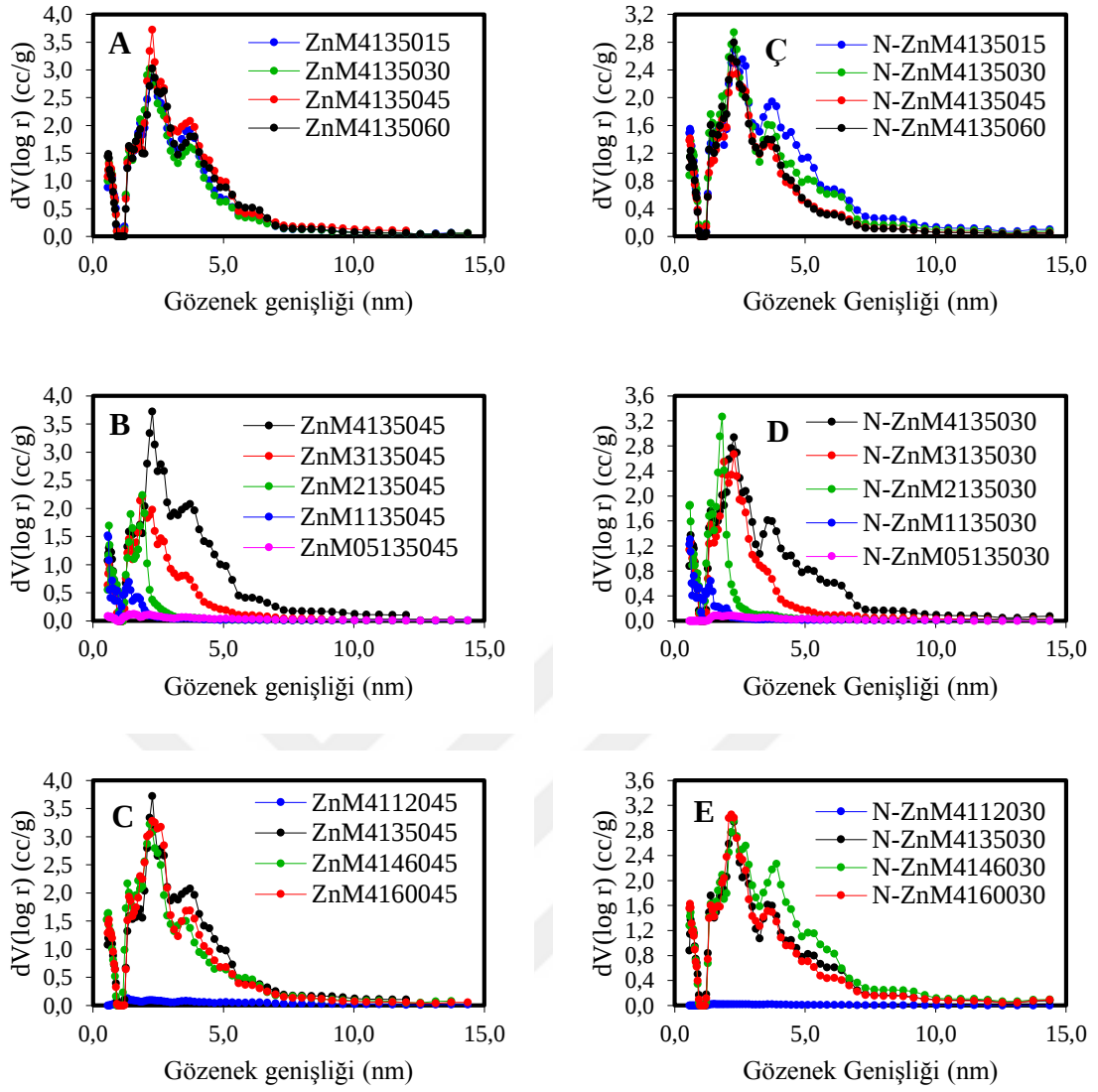
Farklı biyokütlelerden farklı deney şartlarında elde edilen 88 adet aktif karbonun DFT metoduna göre gözenek boyutu dağılım grafikleri elde edilmiş ve bu grafikler Şekil 3.26 ve 3.27’de verilmiştir. Çalışmanın bu bölümünde sonuçlar iki farklı ajan durumuna göre tartışılmış, elde edilen sonuçlar grafiksel olarak sunulmuştur.

3.3.1 ZnCl₂ ile Hazırlanan Aktif Karbonlar

Başlangıç materyali farklı olsa da ajan olarak ZnCl₂ kullanılması ile oluşan aktif karbonların belli başlı ortak özellikleri olduğu literatürde vurgulanmıştır. Lignoselülozik biyokütlelerde selülozun moleküler yapısını şişirerek parçalayıp bu şekilde gözenek oluşumunu sağlayan ZnCl₂, az miktarda kullanıldığında mikro gözenek, çok miktarda kullanıldığında mezo gözenek oluşturma eğilimindedir (Donald vd., 2011; Gundogdu vd., 2013; Heidarinejad vd., 2020). Bu eğilim badem kabuğu ve mısır koçanından ZnCl₂ ile elde edilen aktif karbonların DFT gözenek boyutu dağılım grafiklerinde de görülmüştür (Şekil 3.26B ve D, Şekil 3.27B ve D). Ayrıca bu grafiklerde, ajan oranı 0,5:1 (ajan:biyokütle) olan aktif karbonların gözenek yapısının gelişmediği ve ajan miktarının bu aşamada yetersiz kaldığı görülmektedir. Şekil 3.26C,E ve Şekil 3.27C,E’de farklı mikrodalga güçlerinde hazırlanan aktif karbonların DFT gözenek boyutu dağılım grafikleri verilmiştir. Grafikler incelendiğinde 120 W ışın gücünün aktif karbon gözenek yapısını geliştiremediği bunun için daha yüksek ışın güçlerine ihtiyaç duyulduğu belirlenmiştir.

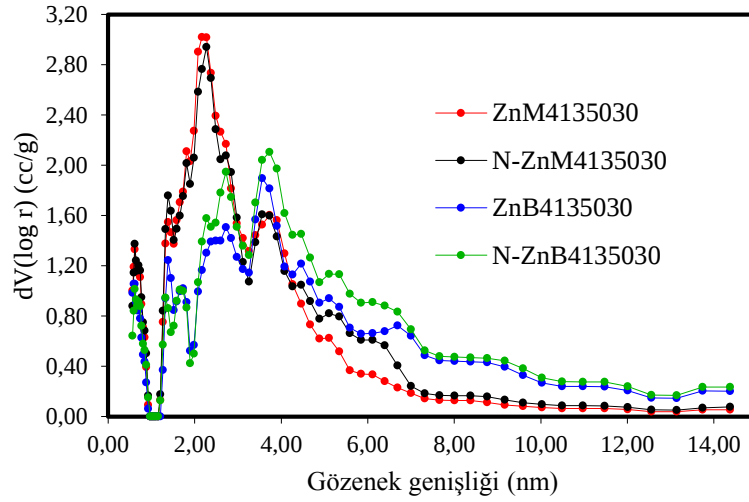


Şekil 3.26: Badem kabuğundan ZnCl_2 ile hazırlanan aktif karbonların DFT grafikleri

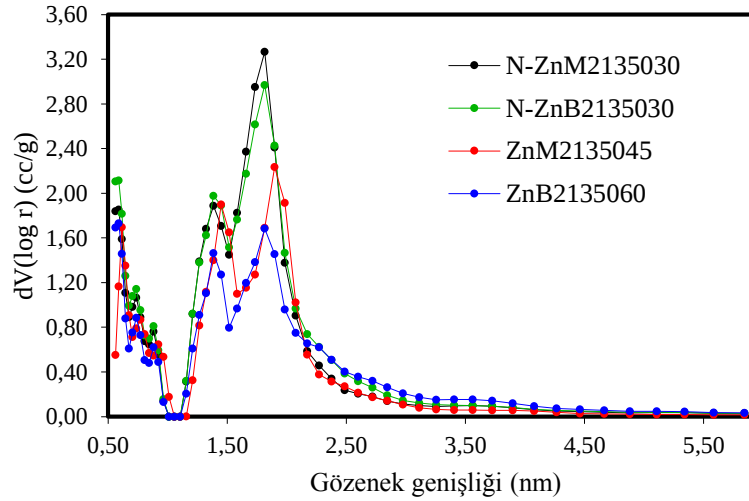


Şekil 3.27: Mısır koçanından $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonların DFT grafikleri

Farklı kimyasal içeriğe ve tane boyutuna sahip badem kabuğu ve mısır koçanından aynı şartlar altında hazırlanan aktif karbonların DFT gözenek boyutu dağılım grafikleri karşılaştırmalı olarak Şekil 3.28’de verilmiştir. Grafik incelendiğinde mısır koçanından hazırlanan aktif karbonların badem kabuğuna nazaran daha dar bir mikro gözenek boyutu oluşturduğu gözlenmektedir.



Şekil 3.28: Farklı tane boyutuna sahip öncü materyallerden aynı şartlarda hazırlanan aktif karbonların DFT gözenek boyutu dağılım grafiklerinin karşılaştırılması

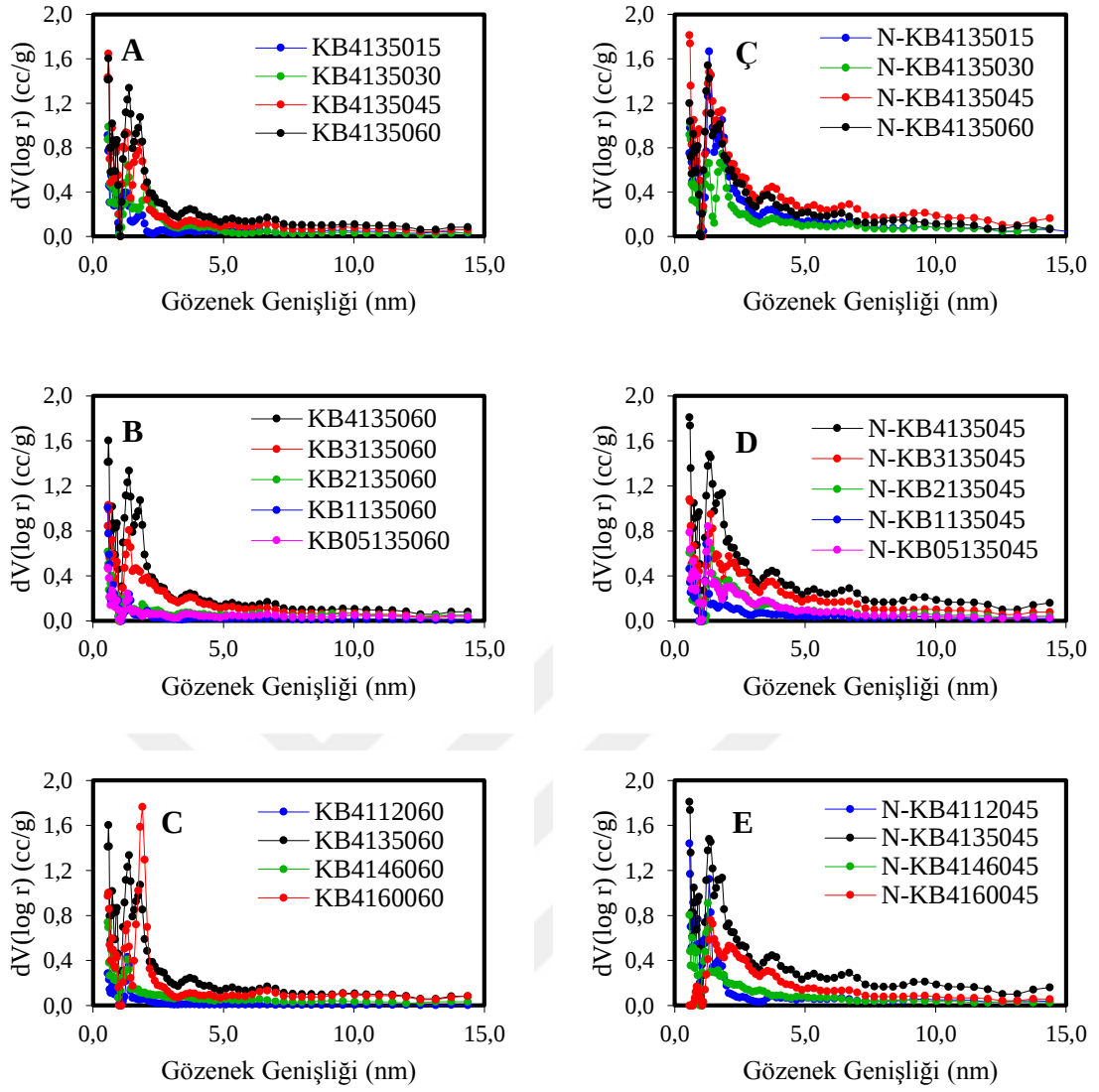


Şekil 3.29: Farklı tane boyutuna sahip öncü materyallerden aynı ajan oranlarında hazırlanan aktif karbonların DFT gözenek boyutu dağılım grafiklerinin karşılaştırılması

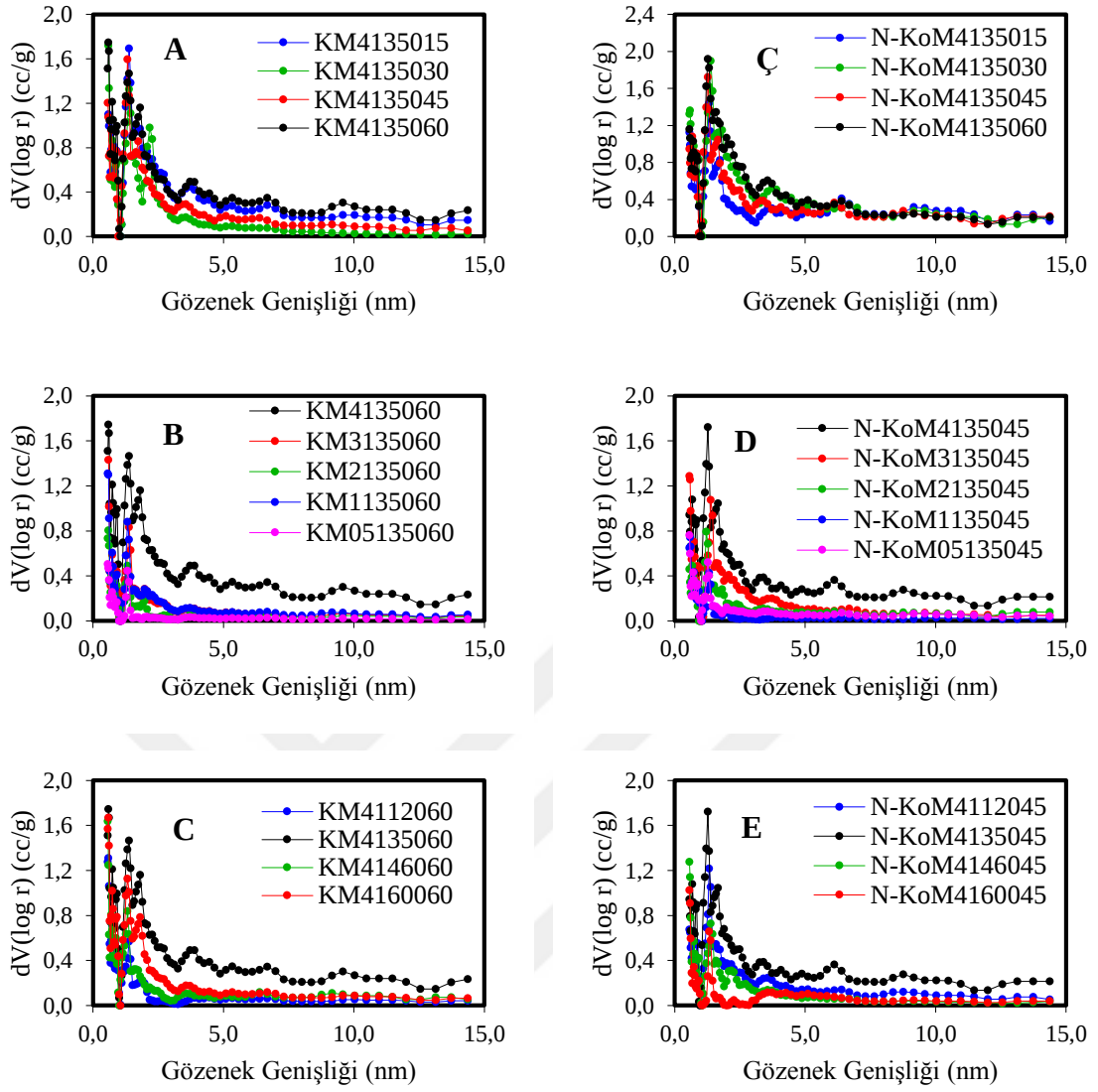
Şekil 3.29’da iki farklı tane boyutuna sahip öncü materyallerden aynı ajan oranlarında hazırlanan aktif karbonların DFT gözenek boyutu dağılım grafikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Grafiğe bakıldığında nano tane boyutuna sahip biyokütlelerden elde edilen aktif karbonların mikro gözenekliliğinin, mikro tane boyutuna sahip biyokütlelerden elde edilen aktif karbonlara göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

3.3.2 KOH ile Hazırlanan Aktif Karbonlar

KOH ajanı ile elde edilen aktif karbonlarda diğer ajanlar ile elde edilen aktif karbonlara nazaran daha dar bir mikro gözenek boyut aralığı görülse de farklı şartlarda hazırlanan aktif karbonlarda bu özellik değişebilmektedir (Heidarinejad vd., 2020; Mao vd., 2015). Başlangıç malzemesindeki karbon ile reaksiyona girerek gözenek oluşturan KOH kimyasalı ile iki farklı tane boyutuna sahip iki farklı biyokütle kullanılarak aktif karbonlar elde edilmiş ve elde edilen aktif karbonların DFT gözenek boyutu dağılım grafikleri Şekil 3.30 ve 3.31’de verilmiştir. Şekil 3.30B ve 3.31B’de farklı oranlarda KOH ile mikro tane boyutuna sahip biyokütlelerden elde edilen aktif karbonların DFT gözenek boyutu dağılım grafikleri verilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde ajan oranının 3:1’den 4:1’e yükselmesi ile mezo gözeneklilikte ani bir artış gözlenmiştir. Fakat Şekil 3.30D ve 3.31D’deki nano tane boyutuna sahip biyokütlelerden elde edilen aktif karbonların DFT gözenek boyut dağılım grafiklerinde ise bu durumun kademeli bir şekilde gerçekleştiği tespit edilmiştir.

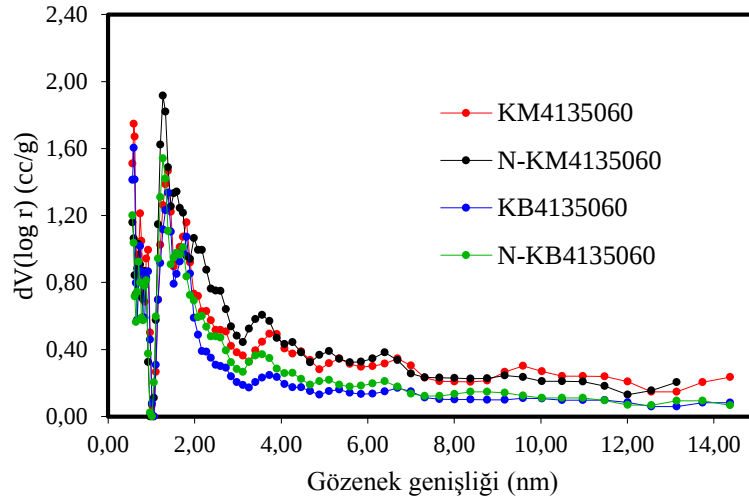


Şekil 3.30: Badem kabuğundan KOH ile hazırlanan aktif karbonların DFT grafikleri



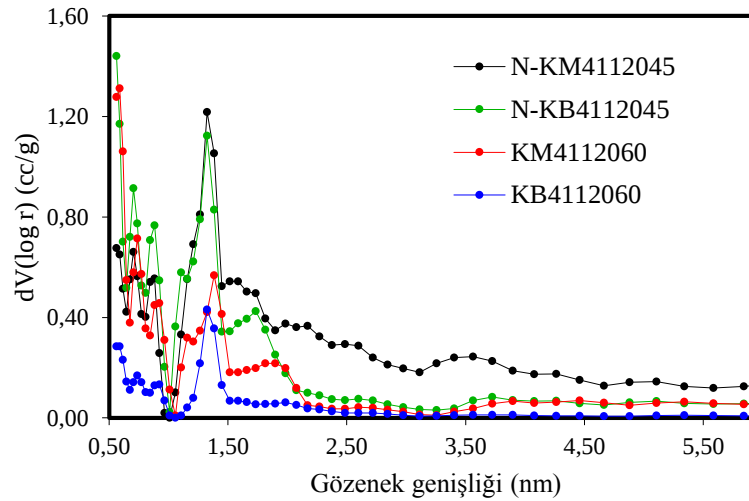
Şekil 3.31: Mısır koçanından KOH ile hazırlanan aktif karbonların DFT grafikleri

Şekil 3.32’de farklı tane boyutuna sahip mısır koçanı ve badem kabuğundan aynı şartlarda hazırlanan aktif karbonların DFT gözenek boyutu dağılım grafikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Grafik incelendiğinde mısır koçanından elde edilen aktif karbonların gözenek hacminin fazla olduğu fakat aradaki farkın oldukça düşük olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.32: Farklı tane boyutuna sahip iki biyokütleden aynı şartlarda hazırlanan aktif karbonların DFT gözenek boyutu dağılım grafiklerinin karşılaştırılması

Şekil 3.33’de farklı tane boyutlarına sahip mısır koçanı ve badem kabuğundan 120 W mikrodalga ışın gücü kullanılarak hazırlanan aktif karbonların karşılaştırmalı DFT gözenek boyutu dağılım grafiği verilmiştir. Grafik incelendiğinde, düşük ışın gücüyle çalışıldığında nano tane boyutuna sahip bitkiler ile daha gözenekli aktif karbonlar hazırlandığı belirlenmiştir. Bu durum iki farklı tane boyutuna sahip bitkiler arasındaki yüzey alanı farkından kaynaklanmaktadır.



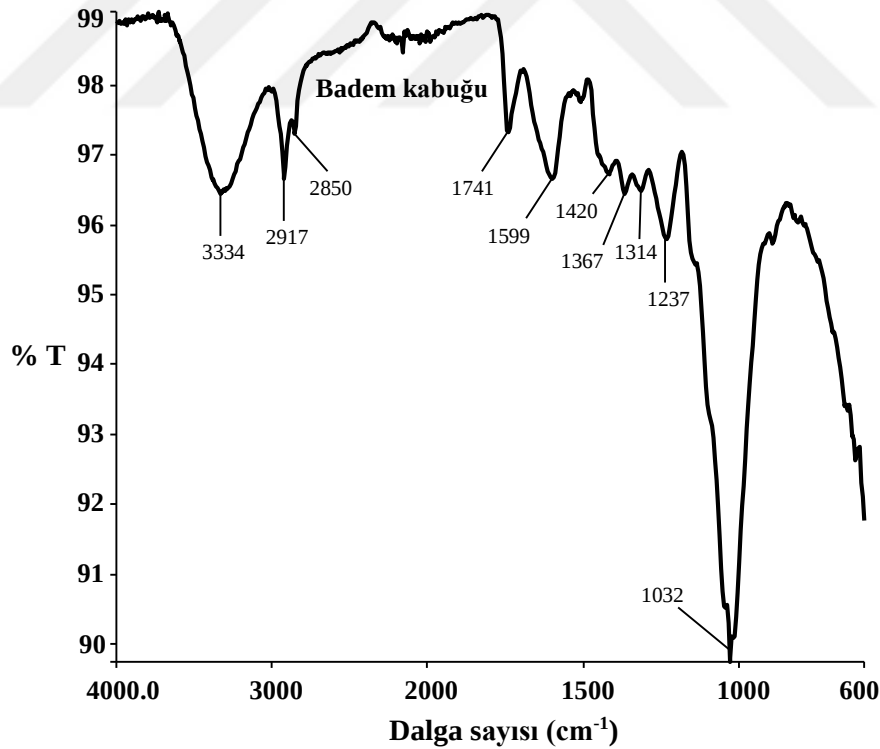
Şekil 3.33: Farklı tane boyutuna sahip iki biyokütleden aynı mikrodalga ışın gücünde hazırlanan aktif karbonların DFT gözenek boyutu dağılım grafiklerinin karşılaştırılması

3.4 FTIR Analizleri

Badem kabuğu ve mısır koçanından yola çıkarak, farklı ajan ve farklı şartlar altında hazırlanan tüm aktif karbonların ve biyokütlelerin FTIR spektrumları, ATR (Attenuated Total Reflection - zayıflatılmış toplam yansıma) tekniği ile ölçülmüştür.

3.4.1 Badem Kabuğu

Mikro boyut badem kabuğu FTIR spektroskopi analizi için seçilmiş ve ATR tekniği ile materyalin FTIR spektrumu elde edilmiştir. Şekil 3.34’de badem kabuğuna ait FTIR spektrumu ve pikler gösterilmiştir. Bu spektrumda 3334 cm^{-1} ’de selüloz ve hemiselüloz kaynaklı hidroksil (-OH) grubuna ait gerilme titreşimleri, 2917 ve 2850 cm^{-1} ’de alifatik gruplara ait C-H gerilme titreşimleri, 1741 cm^{-1} ’de lignin ve selüloz kaynaklı C=O gerilme titreşimleri, 1599 cm^{-1} ’de lignin kaynaklı benzen halkasına ait gerilme titreşimleri, 1420 – 1367 – 1314 cm^{-1} ’de alifatik gruplara ait C-H eğilme titreşimleri, 1237 cm^{-1} ’de lignin kaynaklı C-C ve C-O gerilme titreşimleri ve 1032 cm^{-1} ’de selüloz ve hemiselüloz kaynaklı C-O gerilme titreşimleri görülmektedir (Li, Liu, Hao ve Wang, 2018).

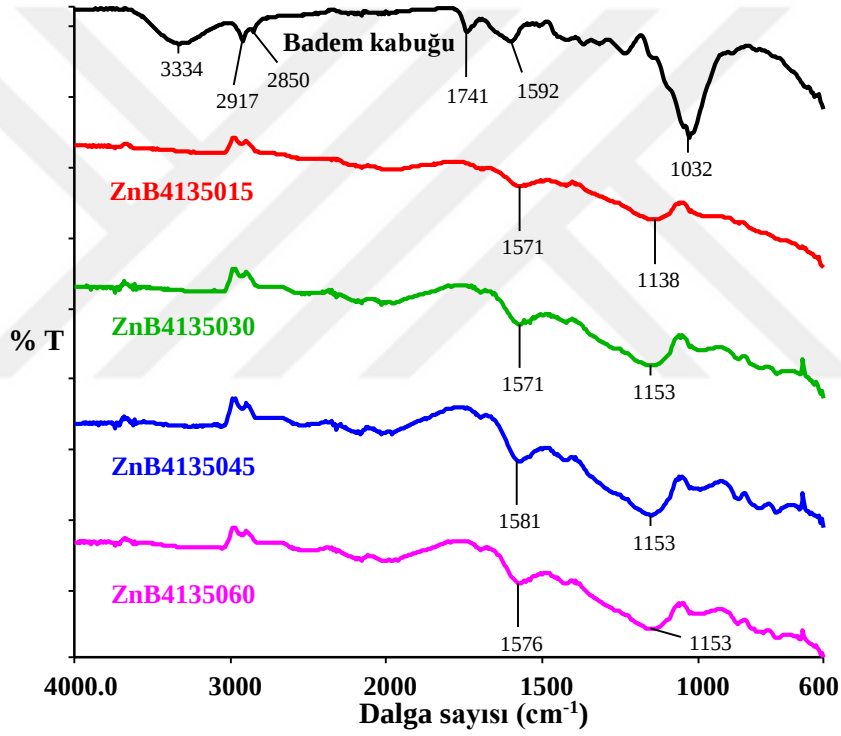


Şekil 3.34: Badem kabuğunun FTIR spektrumu

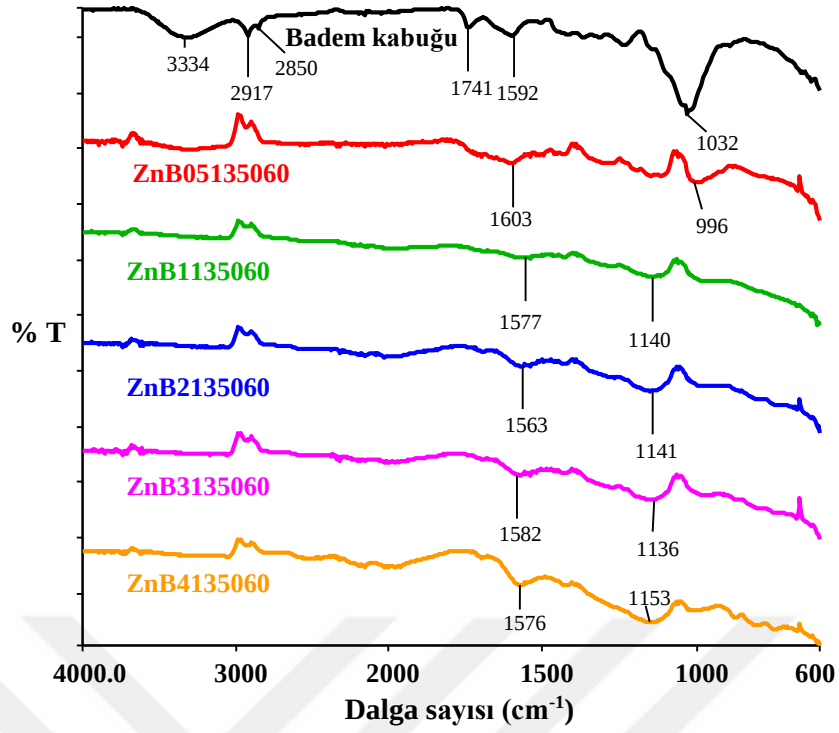
3.4.2 Mikro Tane Boyutlu Badem Kabuğundan ZnCl₂ ile Hazırlanan Aktif

Karbonlar

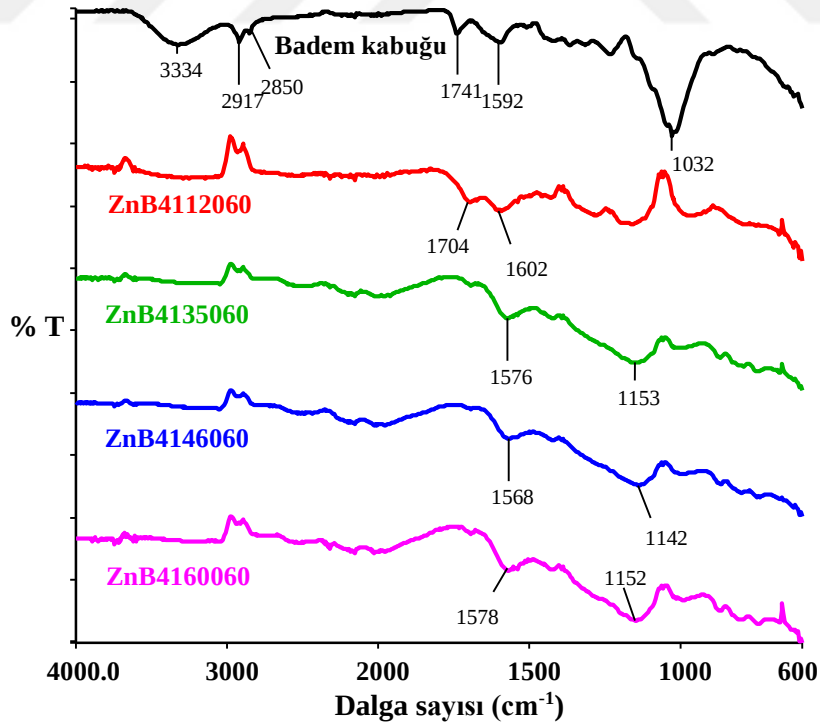
Mikro tane boyutuna sahip badem kabuğundan ZnCl₂ ile farklı şartlar altında hazırlanan aktif karbonların ve badem kabuğunun FTIR spektrumları Şekil 3.15-3.17’de verilmiştir. Aktif karbonların spektrumunda 1570 cm⁻¹ civarlarında görülen pik karbon oranı yüksek malzemelerde şiddetli bir şekilde görülen C=C gerilme titreşim pikidir. Yaklaşık 1150 cm⁻¹’de görülen pik ise C-O gerilme titreşim pikidir. 0,5:1 ajan oranı ile hazırlanan ZnB05135060 kodlu aktif karbon örneğinin ve 120 W mikrodalga ışın gücünde elde edilen ZnB4112060 kodlu aktif karbon örneğinin spektrumlarında badem kabuğuna benzer pikler gözlenmiştir. Bu sebeple bu iki numunenin deney şartlarının yetersiz olduğu söylenebilir.



Şekil 3.35: Farklı sürelerde mikrodalga enerjisine tabi tutularak hazırlanan ZnCl₂ – mikro boyut badem kabuğu aktif karbonlarının FTIR spektrumları



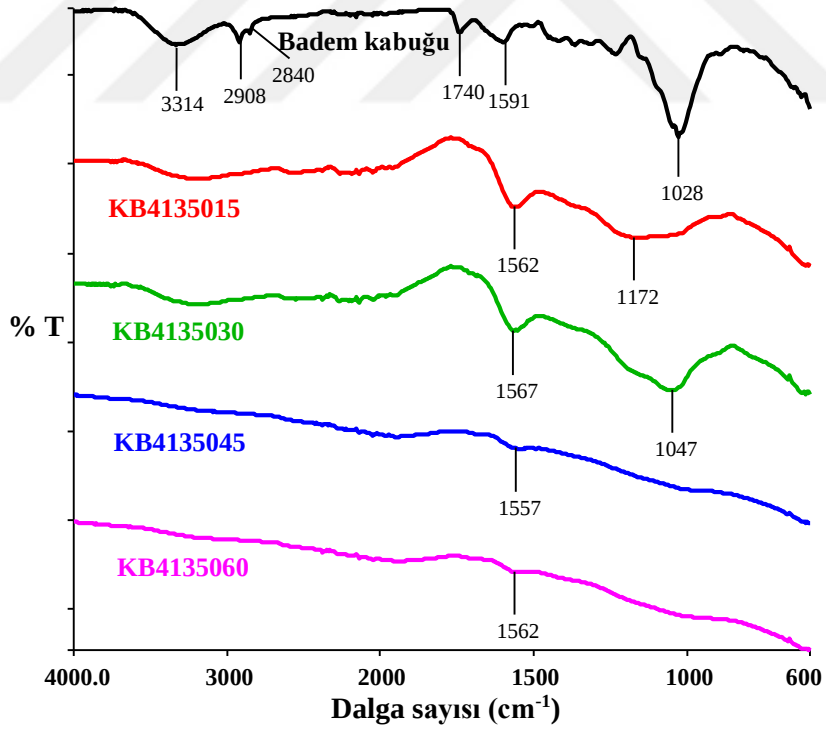
Şekil 3.36: Farklı oranlarda ajan ile muamele edilerek hazırlanan ZnCl_2 – mikro boyut badem kabuğu aktif karbonlarının FTIR spektrumları



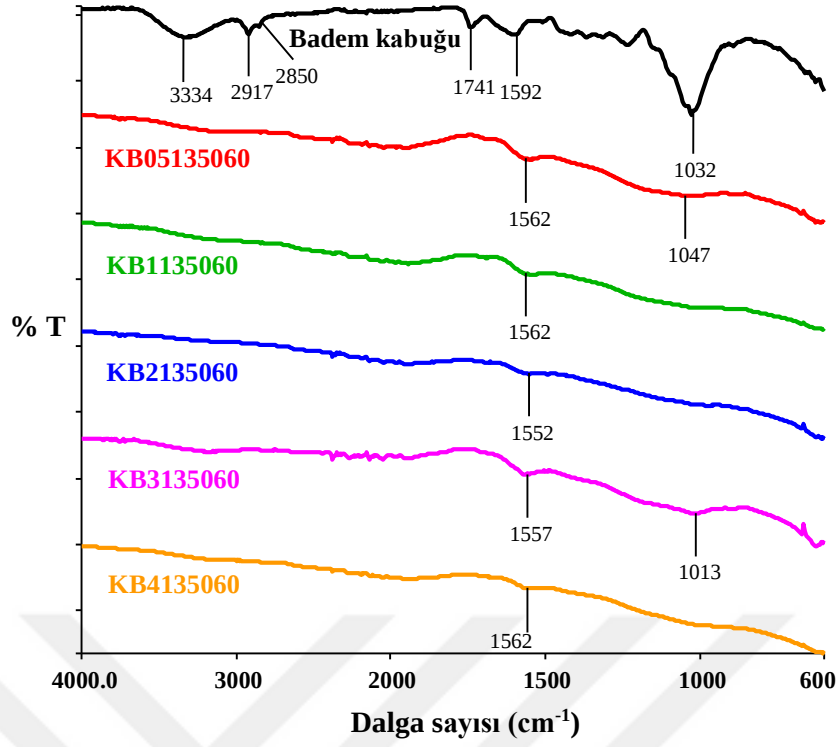
Şekil 3.37: Farklı güçlerde mikrodalga enerjisi ile elde edilen ZnCl_2 – mikro boyut badem kabuğu aktif karbonlarının FTIR spektrumları

3.4.3 Mikro Tane Boyutlu Badem Kabuğundan KOH ile Hazırlanan Aktif Karbonlar

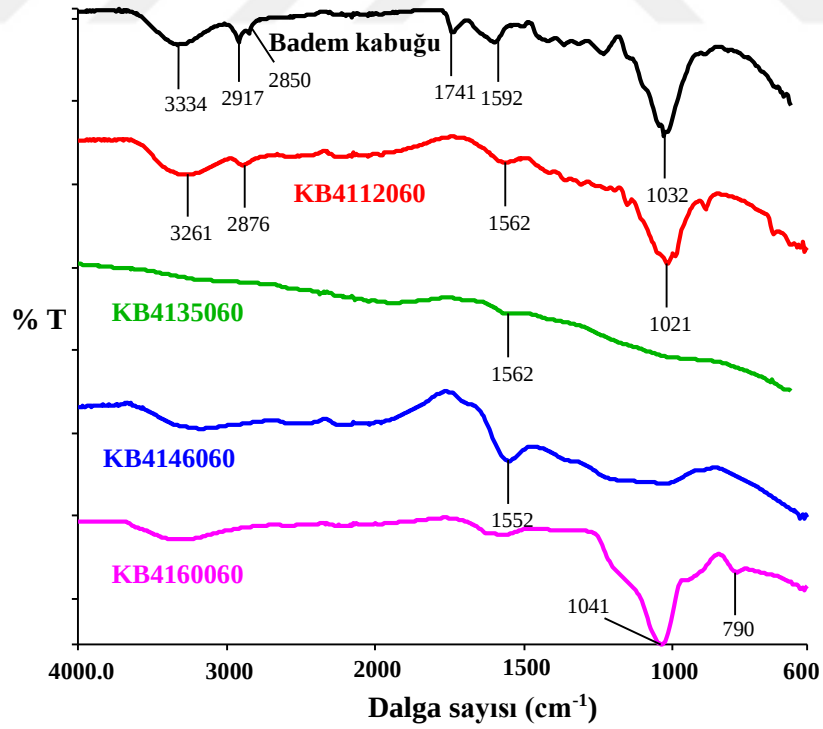
KOH ile mikro tane boyutuna sahip badem kabuğundan farklı parametreler kullanılarak aktif karbonlar hazırlanmıştır. Ham biyokütlenin ve elde edilen aktif karbonların karşılaştırmalı FTIR spektrumları Şekil 3.38-3.40’da sunulmuştur. Spektrumlar incelendiğinde elde edilen her aktif karbonda 1560 cm^{-1} civarlarında bir pik görülmektedir. Bu pik konjuge alken gruplarına ait C=C bağının gerilme titreşimine aittir. Bazı aktif karbonlarda $1020 - 1070\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen pikler ise C-O bağına ait gerilme titreşim pikleridir. 120 W ışın gücünde hazırlanan KB4112060 kodlu örneğin spektrumunda biyokütleyle benzer bir yapı görülmekte ve bu nedenle bu ürünün hazırlama aşamasının yetersiz olduğu söylenebilmektedir. Yüksek ışın gücü ile hazırlanan KB4160060 kodlu örneğin spektrumunda ise yeniden C-O gerilme pikleri görülmektedir. Bu durum ışın gücünün fazla geldiğini ve KOH ile karbonun yüksek sıcaklıklarda yanarak oksijenli gruplar oluşturduğunu göstermektedir. Baig ve Gul, buğday kabuğu ve KOH ile farklı sıcaklıklarda aktif karbonlar hazırlamışlar ve karakterizasyonlarını gerçekleştirmişlerdir. FTIR ve elementel analiz sonucunda karbonizasyon sıcaklığı arttıkça yapıda oksijenli grupların arttığını tespit etmişlerdir (Baig ve Gul, 2021).



Şekil 3.38: KOH ile muamele edilerek farklı sürelerde mikrodalga enerjisine tabi tutulan mikro boyut badem kabuğu aktif karbonlarının FTIR spektrumları



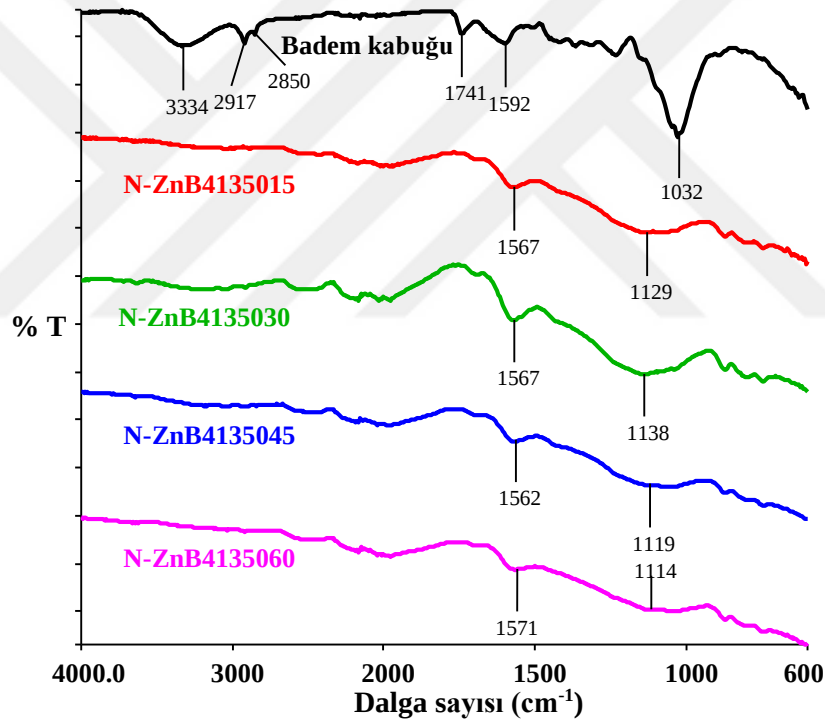
Şekil 3.39: Farklı oranlarda ajan kullanılarak hazırlanan KOH – mikro boyut badem kabuğu aktif karbonlarının FTIR spektrumları



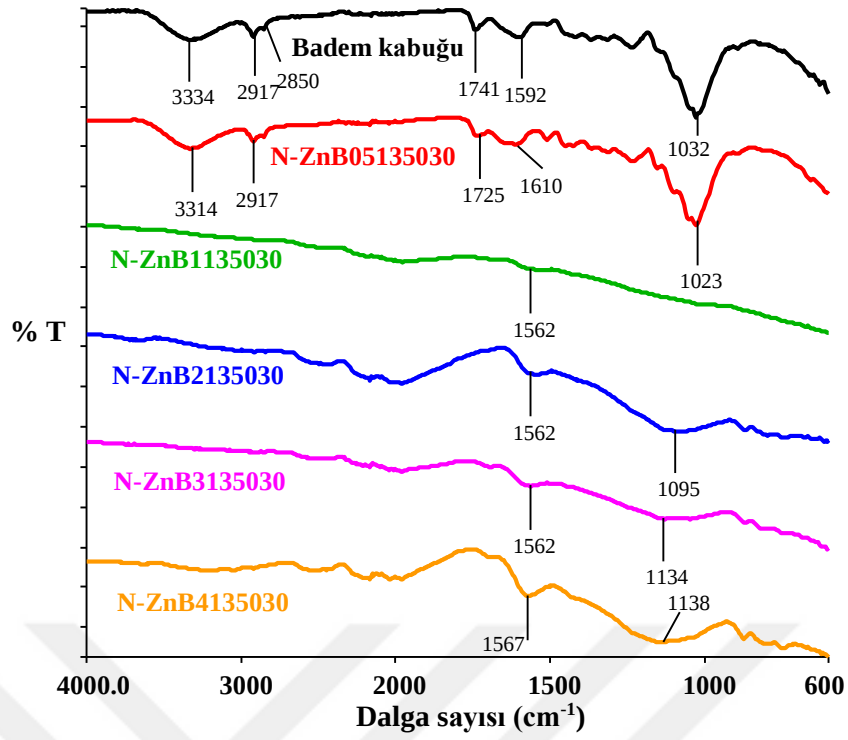
Şekil 3.40: Farklı güçlerde mikrodalga ışını kullanılarak hazırlanan KOH – mikro boyut badem kabuğu aktif karbonlarının FTIR spektrumları

3.4.4 Nano Tane Boyutlu Badem Kabuğundan $ZnCl_2$ ile Hazırlanan Aktif Karbonlar

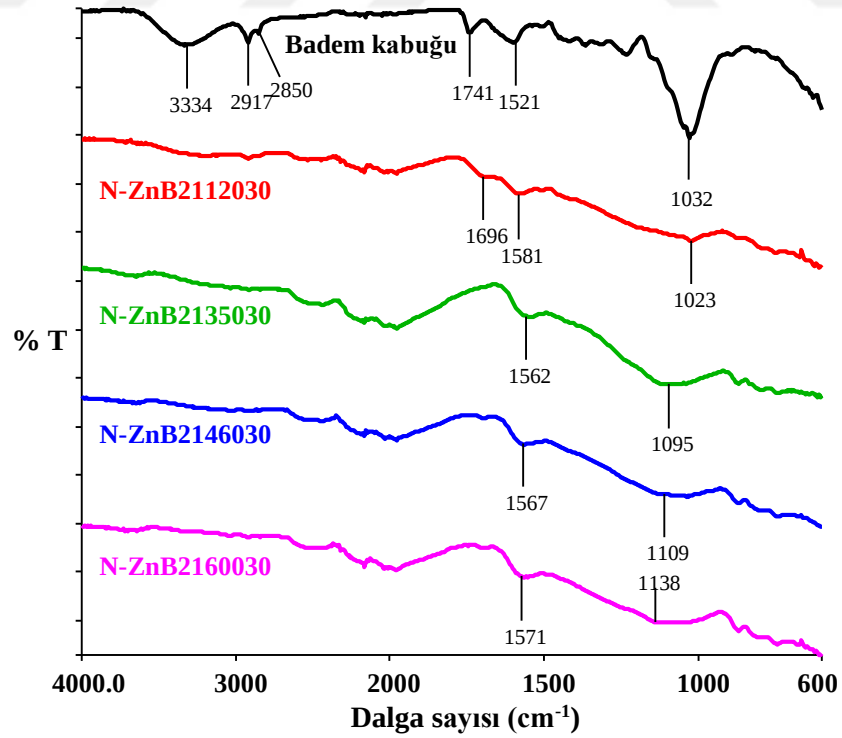
Nano tane boyutuna sahip badem kabukları, farklı çalışma şartlarında $ZnCl_2$ ile muamele edilerek mikrodalga prosesi ile aktif karbon hazırlanmasında kullanılmıştır. Elde edilen aktif karbonların ve badem kabuğu bitkisinin karşılaştırmalı FTIR spektrumları Şekil 3.41-3.43’de sunulmuştur. 1560 cm^{-1} civarlarında görülen pikler aktif karbonlarda bol bulunan $C=C$ bağına ait gerilme titreşim pikleridir. $1090 - 1140\text{ cm}^{-1}$ civarlarındaki pik ise $C-O$ bağına ait gerilme titreşim pikidir. Düşük ajan oranı ile hazırlanan N-ZnB05135030 kodlu örneğin spektrumuna bakıldığında badem kabuğuna ait pikler görülmektedir. Aynı durum daha az olmakla birlikte 120 W ışın gücünde hazırlanan N-ZnB2112030 kodlu aktif karbonun spektrumunda da göze çarpmaktadır. Bu sebeple bu iki aktif karbon için deney şartlarının yetersiz kaldığı söylenebilmektedir.



Şekil 3.41: Farklı sürelerde mikrodalga enerjisine tabi tutularak hazırlanan $ZnCl_2$ – nano boyut badem kabuğu aktif karbonlarının FTIR spektrumları



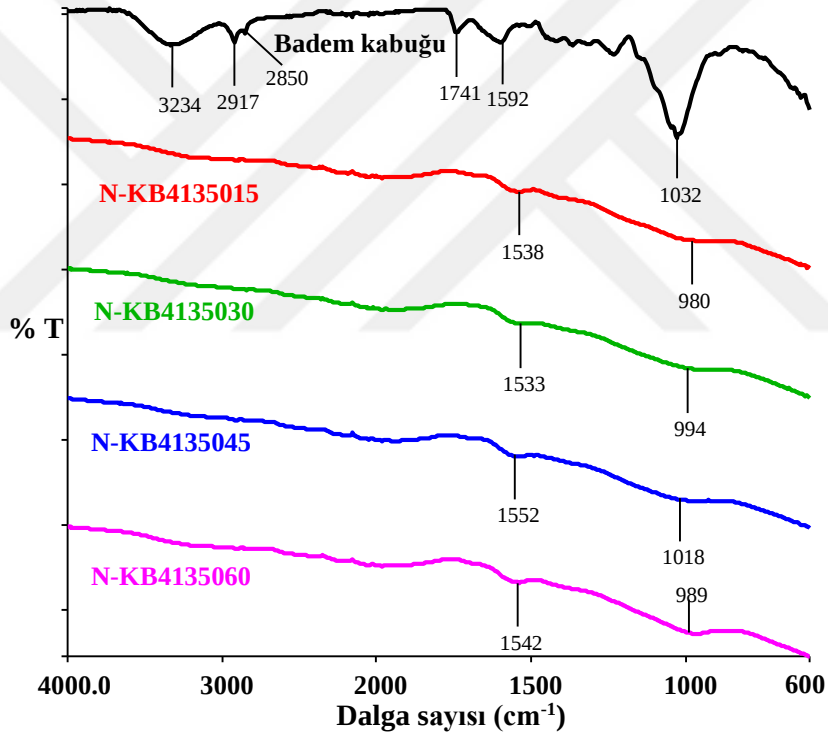
Şekil 3.42: Farklı oranlarda ajan ile elde edilen ZnCl₂ – nano boyut badem kabuğu aktif karbonlarının FTIR spektrumları



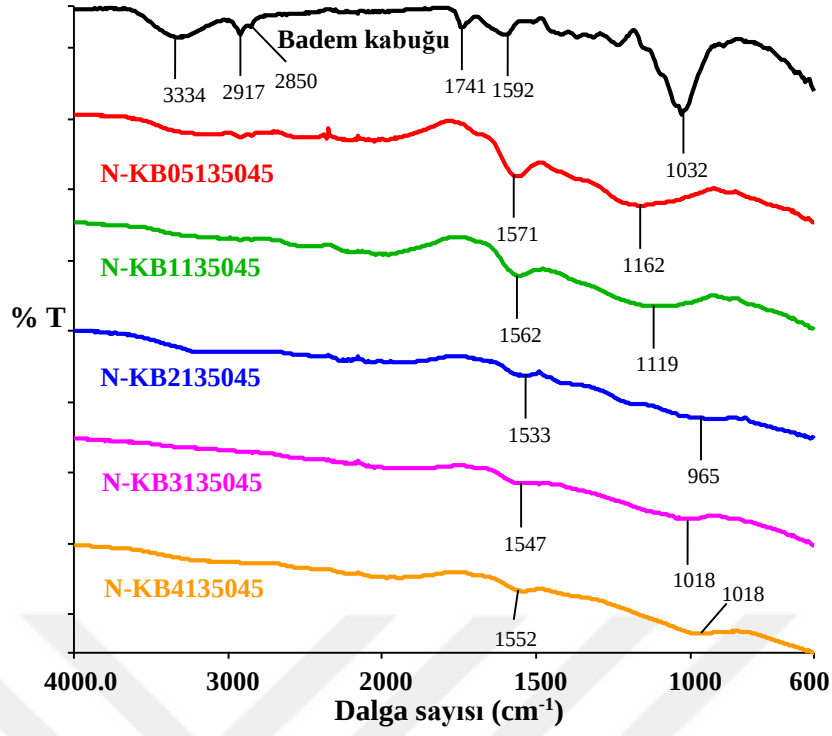
Şekil 3.43: Mikrodalga ışın gücü değiştirilerek elde edilen ZnCl₂ – nano boyut badem kabuğu aktif karbonlarının FTIR spektrumları

3.4.5 Nano Tane Boyutlu Badem Kabuğundan KOH ile Hazırlanan Aktif Karbonlar

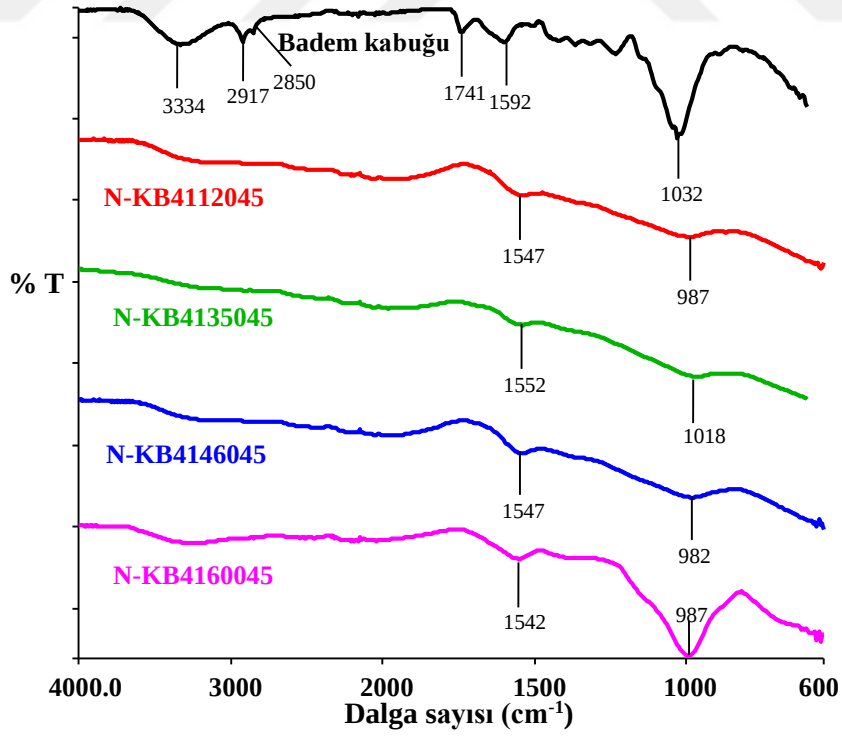
KOH aktive edici ajan ile nano tane boyutuna sahip badem kabuğundan yola çıkarak farklı şartlarda aktif karbonlar hazırlanmıştır. Elde edilen aktif karbonların ve badem kabuğunun FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 3.44-3.46’da gösterilmiştir. Spektrumlardaki 1550 cm^{-1} civarlarındaki pik yapıda bulunan konjuge alken gruplarındaki C=C bağına ait gerilme titreşim pikleridir. 990 cm^{-1} ile 1170 cm^{-1} arasında görülen pikler ise C-O bağına ait gerilme titreşim pikleridir. N-KB4160045 kodlu 600 W gibi yüksek bir ışın gücünde hazırlanmış aktif karbonun spektrumunda 987 cm^{-1} ’deki şiddetli pik yapıdaki oksijen içeren grupların arttığını gösteren C-O gerilme pikleridir. Bu pikin şiddetinin diğer ışın güçlerinde hazırlanan aktif karbonlara göre artmasının nedeni yüksek ışın gücünün yüksek ısıya sebep olması olarak görülmektedir (Baig ve Gul, 2021).



Şekil 3.44: Farklı sürelerde mikrodalga enerjisi ile hazırlanan KOH – nano boyut badem kabuğu aktif karbonlarının FTIR spektrumları



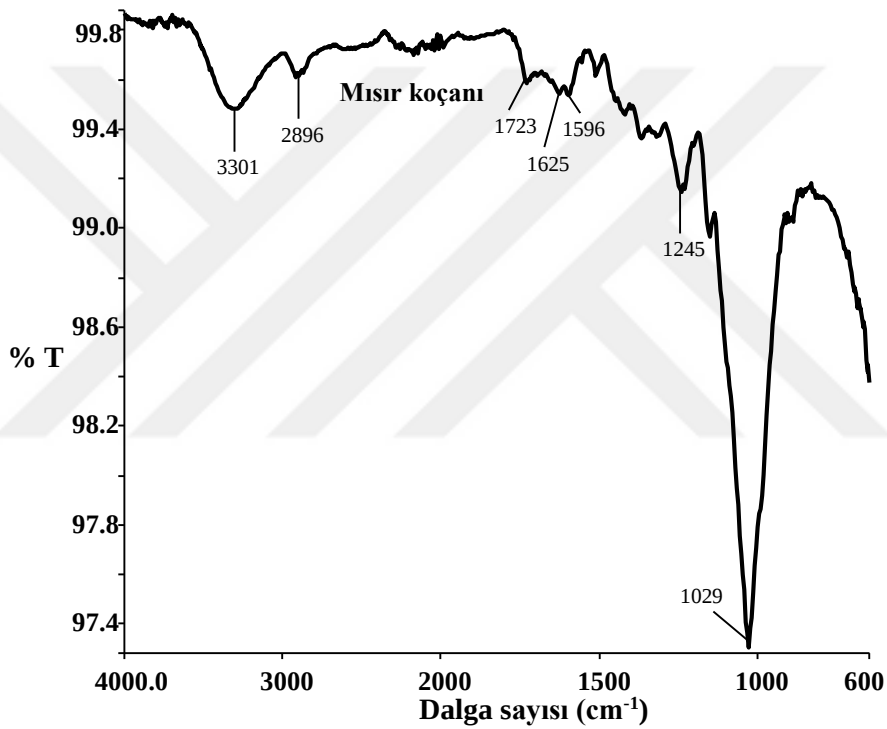
Şekil 3.45: Farklı oranlarda ajan kullanılarak hazırlanan KOH – nano boyut badem kabuğu aktif karbonlarının FTIR spektrumları



Şekil 3.46: Farklı mikrodalga ışın gücü kullanılarak elde edilen KOH – nano boyut badem kabuğu aktif karbonlarının FTIR spektrumları

3.4.6 Mısır Koçanı

FTIR analizi için mikro tane boyut aralığına sahip mısır koçanı seçilmiştir. ATR tekniği ile elde edilen FTIR spektrumu ve belirlenen pikler Şekil 3.47’de gösterilmiştir. Spektrum incelendiğinde 3301 cm^{-1} ’de selülozik molekül kaynaklı O-H gerilme titreşimleri, 2896 cm^{-1} ’de C-H gerilme titreşimleri, 1723 cm^{-1} ’de lignin ve selüloz kaynaklı C=O gerilme titreşimleri, $1625 - 1596\text{ cm}^{-1}$ ’de lignin kaynaklı benzen molekülüne ait C=C gerilme titreşimleri, 1245 cm^{-1} ’de lignin kaynaklı C-O ve C-C gerilme titreşimleri ve 1029 cm^{-1} ’de ester ve eter gruplarındaki C-O gerilme titreşimleri görülmektedir (Ojedokun ve Bello, 2017).



Şekil 3.47: Mısır koçanının FTIR spektrumu

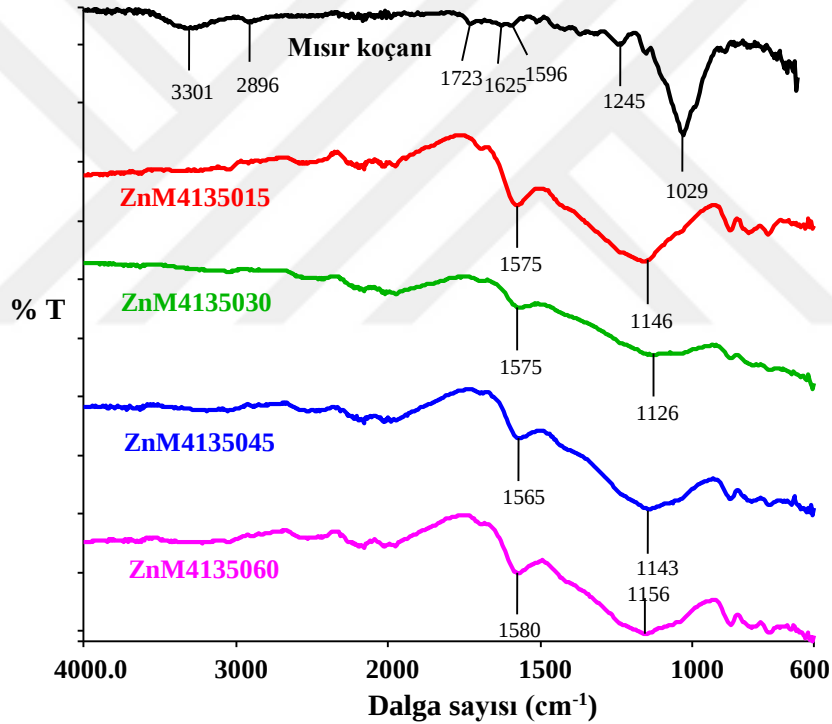
3.4.7 Mikro Tane Boyutlu Mısır Koçanından ZnCl_2 ile Hazırlanan Aktif Karbonlar

Şekil 3.48-3.50’de mikro tane boyutuna sahip mısır koçanından ZnCl_2 ile hazırlanan aktif karbonların FTIR spektrumları verilmiştir. Spektrumlarda $1560\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ civarlarında pikler görülmektedir. Bu pikler aktif karbonlarda bolca bulunan C=C bağına ait gerilme pikleridir. $1080\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ civarlarındaki pikler ise C-O bağına ait gerilme pikleridir. Ajan oranının en düşük olduğu ZnB05135045 kodlu aktif karbonun spektrumunda mısır koçanının spektrumunda görülen pik yapıları göze çarpmaktadır. Aynı durum en düşük ışın

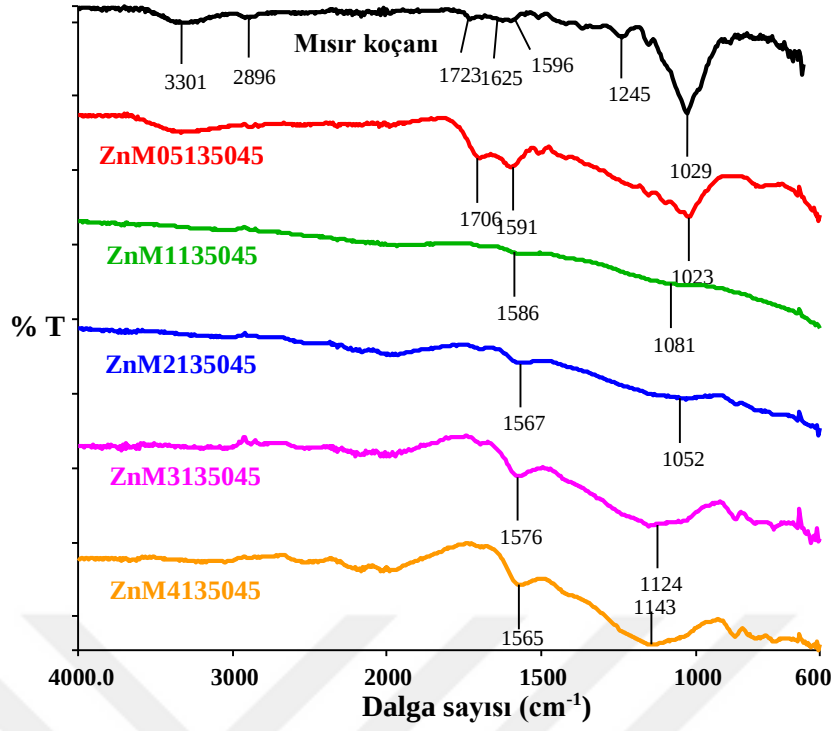
gücünde hazırlanan ZnB4112045 kodlu aktif karbonda da vardır. Bu sebeple bu iki aktif karbonun hazırlama aşamalarının yetersiz kaldığı söylenebilir.

3.4.8 Mikro Tane Boyutlu Mısır Koçanından KOH ile Hazırlanan Aktif Karbonlar

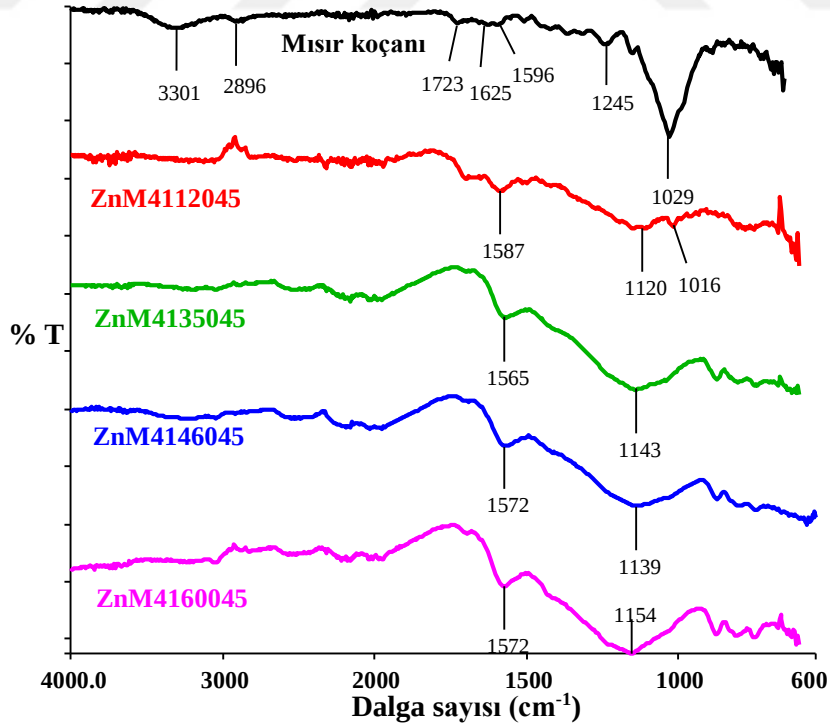
100-500 μm tane boyut aralığına sahip mısır koçanından KOH ile elde edilen aktif karbonların FTIR spektrumları Şekil 3.51-3.53’de gösterilmiştir. Spektrumlarda aktif karbonlarda görülen C=C bağına ait gerilme titreşim piki 1550-1560 cm^{-1} civarlarında görülmüştür. Ayrıca 1000-1060 cm^{-1} aralığında C-O bağına ait gerilme titreşim pikleri de gözlenmiştir. Düşük ajan oranı ile hazırlanan KM05135060 kodlu aktif karbonun spektrumunda mısır koçanına özgü pikler görüldüğünden, bu ürünün hazırlanmasındaki şartların yetersiz kaldığı tespit edilmiştir.



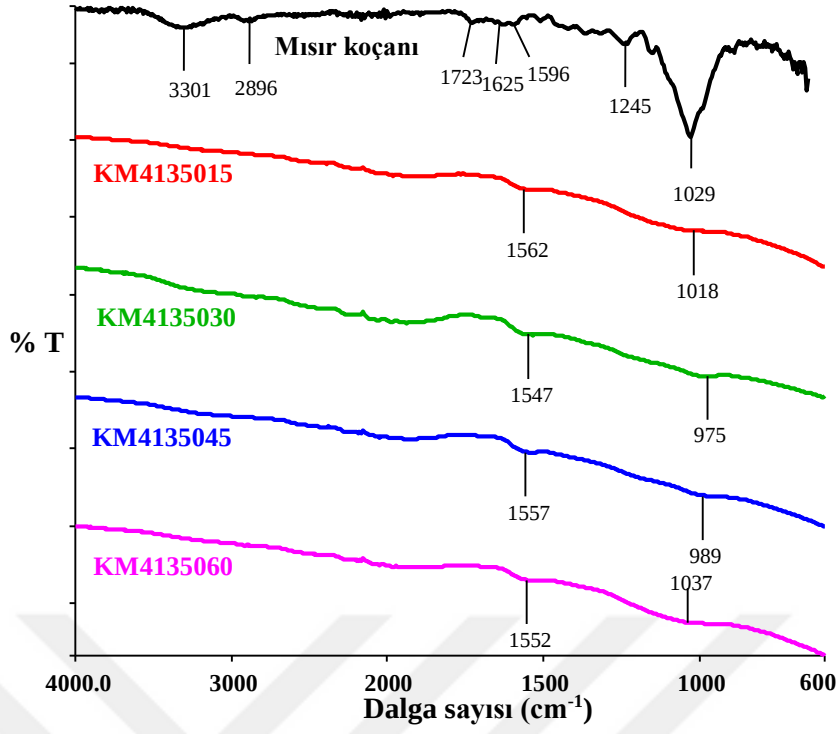
Şekil 3.48: Farklı sürelerde mikrodalga enerjisine tabi tutularak hazırlanan ZnCl_2 – mikro boyut mısır koçanı aktif karbonlarının FTIR spektrumları



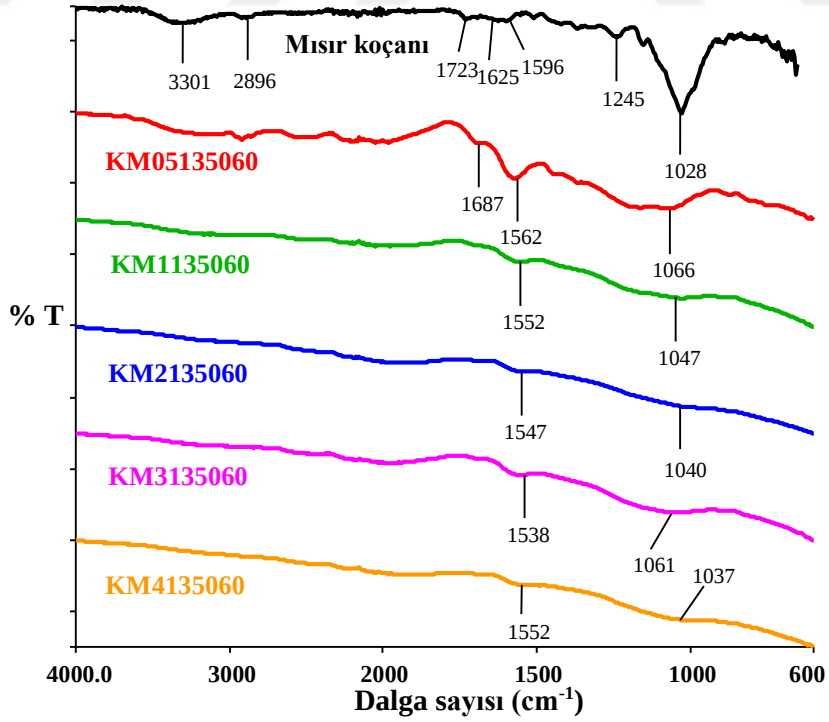
Şekil 3.49: Farklı oranlarda ajan ile muamele edilerek hazırlanan ZnCl₂ – mikro boyut mısır koçanı aktif karbonlarının FTIR spektrumları



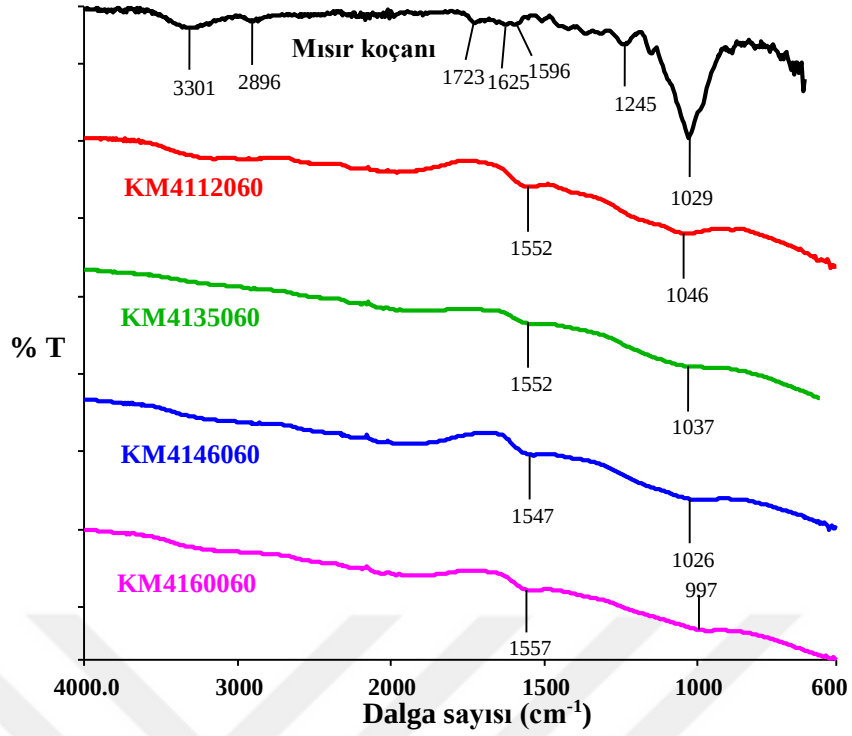
Şekil 3.50: Farklı güçlerde mikrodalga enerjisi ile elde edilen ZnCl₂ – mikro boyut mısır koçanı aktif karbonlarının FTIR spektrumları



Şekil 3.51: KOH ile muamele edilerek farklı sürelerde mikrodalga enerjisine tabi tutulan mikro boyut mısır koçanı aktif karbonlarının FTIR spektrumları



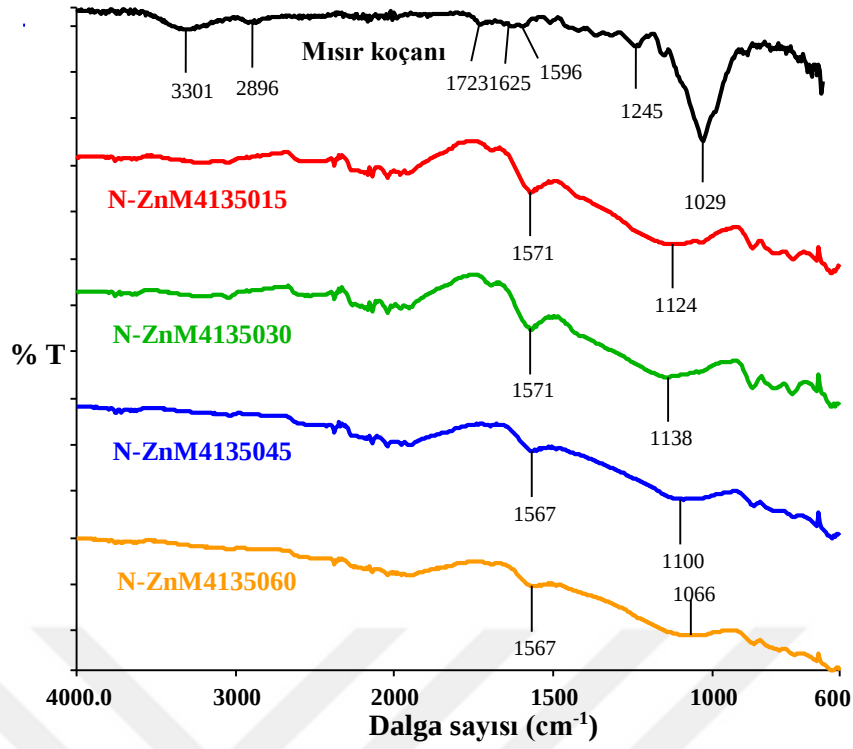
Şekil 3.52: Farklı oranlarda ajan kullanılarak hazırlanan KOH – mikro boyut mısır koçanı aktif karbonlarının FTIR spektrumları



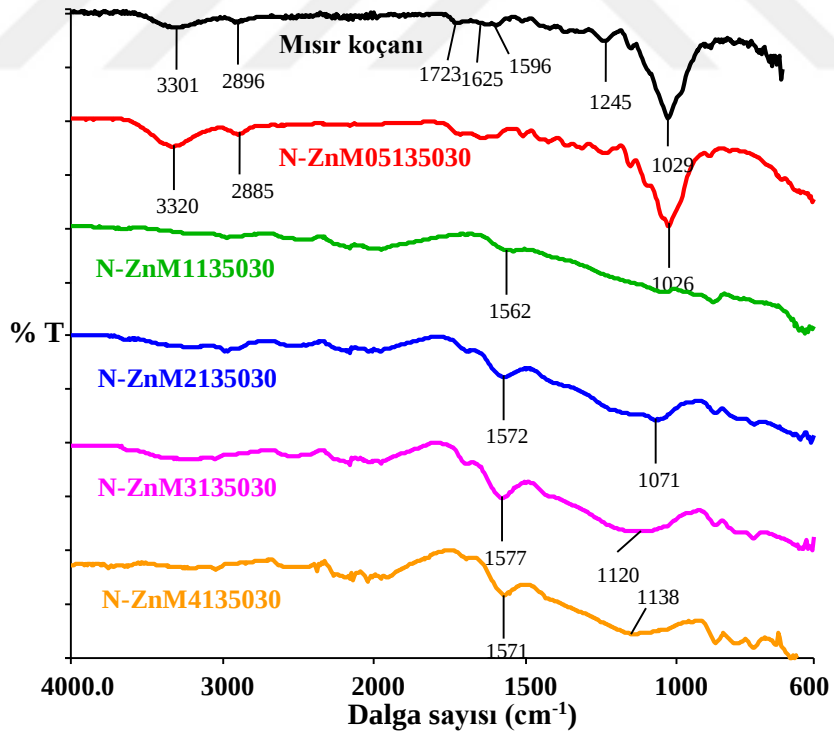
Şekil 3.53: Farklı güçler mikrodalga ışını kullanılarak hazırlanan KOH – mikro boyut mısır koçanı aktif karbonlarının FTIR spektrumları

3.4.9 Nano Tane Boyutlu Mısır Koçanından $ZnCl_2$ ile Hazırlanan Aktif Karbonlar

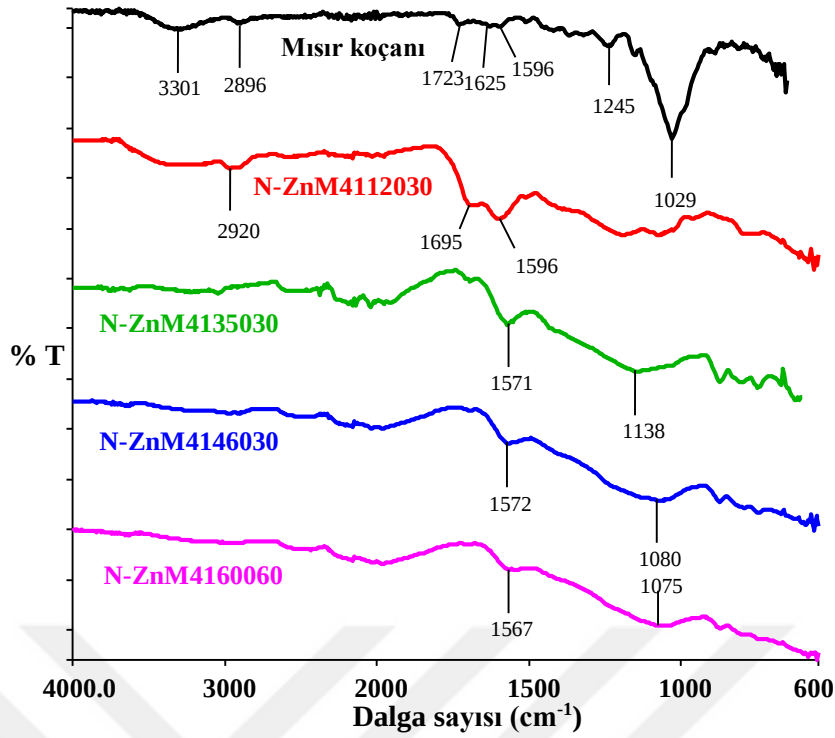
Nano tane boyutuna sahip mısır koçanı ile $ZnCl_2$ ajanından elde edilen aktif karbonların FTIR spektrumları parametre bazında Şekil 3.54-3.56’da sunulmuştur. Aktif karbonlarda görülen ve $C=C$ bağına ait olan gerilme titreşim piki, bahsedilen spektrumlarda $1560-1570\text{ cm}^{-1}$ civarlarında görülmektedir. Ayrıca $C-O$ bağına ait gerilme titreşim pikleri de $1070-1140\text{ cm}^{-1}$ civarlarında gözlenmiştir. N-ZnM05135030 kodlu en düşük ajan oranı ile hazırlanan aktif karbonun ve N-ZnM4112030 kodlu en düşük ışın gücü ile hazırlanan aktif karbonun spektrumlarına bakıldığı zaman mısır koçanı spektrumu ile benzerlik gösterdikleri belirlenmiştir. Bu durum aktif karbon hazırlama aşamasında deney şartlarının yetersiz kaldığını göstermektedir.



Şekil 3.54: Farklı sürelerde mikrodalga enerjisine tabi tutularak hazırlanan ZnCl₂ – nano boyut mısır koçanı aktif karbonlarının FTIR spektrumları



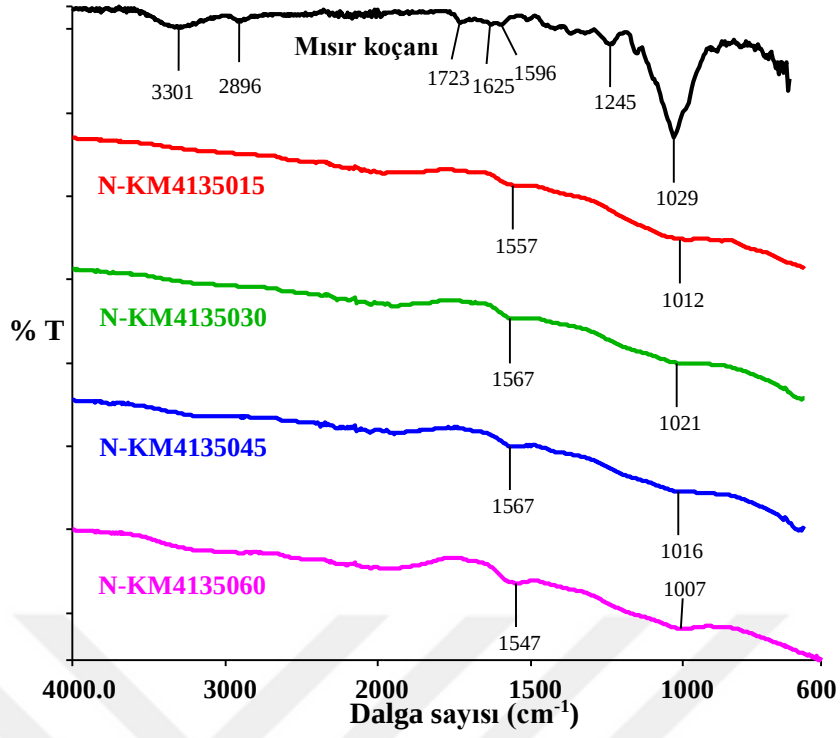
Şekil 3.55: Farklı oranlarda ajan ile elde edilen ZnCl₂ – nano boyut mısır koçanı aktif karbonlarının FTIR spektrumları



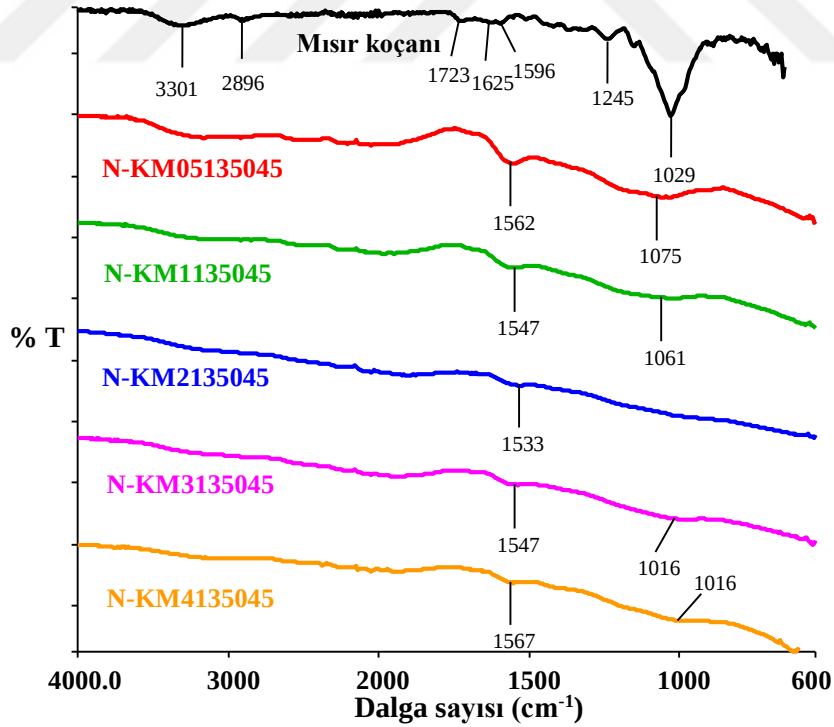
Şekil 3.56: Mikrodalga ışın gücü değiştirilerek elde edilen ZnCl_2 – nano boyut mısır koçanı aktif karbonlarının FTIR spektrumları

3.4.10 Nano Tane Boyutlu Mısır Koçanından KOH ile Hazırlanan Aktif Karbonlar

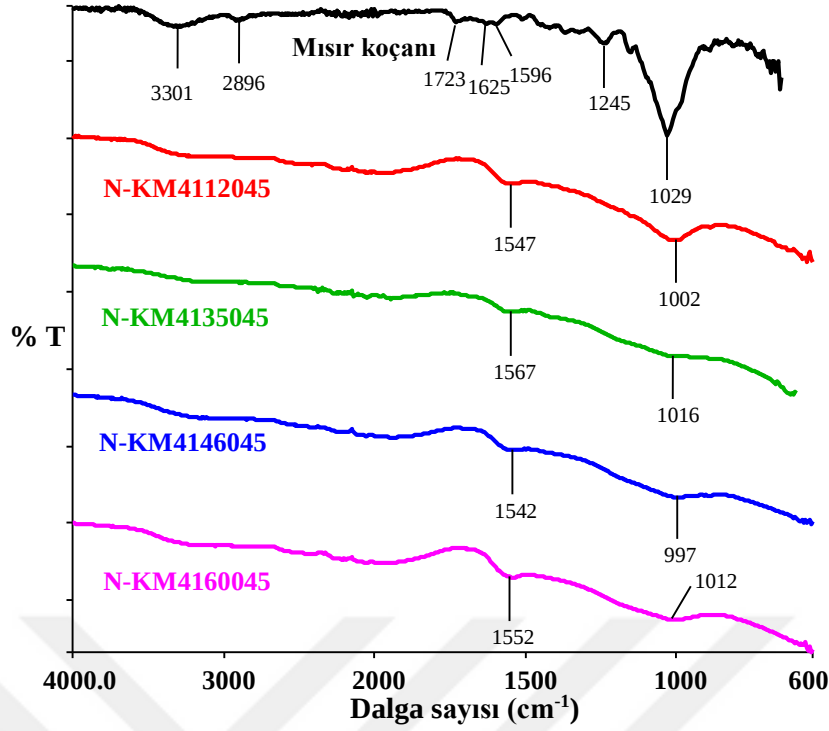
Şekil 3.57-3.59’da 114 nm tane boyutuna sahip mısır koçanından KOH ile hazırlanan aktif karbonların FTIR spektrumları verilmiştir. 1550-1570 cm^{-1} civarlarındaki pikler, aktif karbonlarda bol miktarda bulunan $\text{C}=\text{C}$ bağına ait gerilme titreşim pikleridir. 1000-1060 cm^{-1} arasındaki pikler ise $\text{C}-\text{O}$ bağına ait gerilme titreşim pikleridir. Spektrumlardaki hiçbir aktif karbonun mısır koçanı spektrumu ile benzerlik göstermediği tespit edilmiştir. Bu durum, nano tane boyutuna sahip mısır koçanından KOH ile hazırlanan aktif karbonların hazırlama aşamalarının yetersiz olmadığını, kullanılan parametreler ile yeterli özelliklerde aktif karbonlar elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 3.57: Farklı sürelerde mikrodalga enerjisi ile hazırlanan KOH – nano boyut mısır koçanı aktif karbonlarının FTIR spektrumları



Şekil 3.58: Farklı oranlarda ajan kullanılarak hazırlanan KOH – nano boyut mısır koçanı aktif karbonlarının FTIR spektrumları



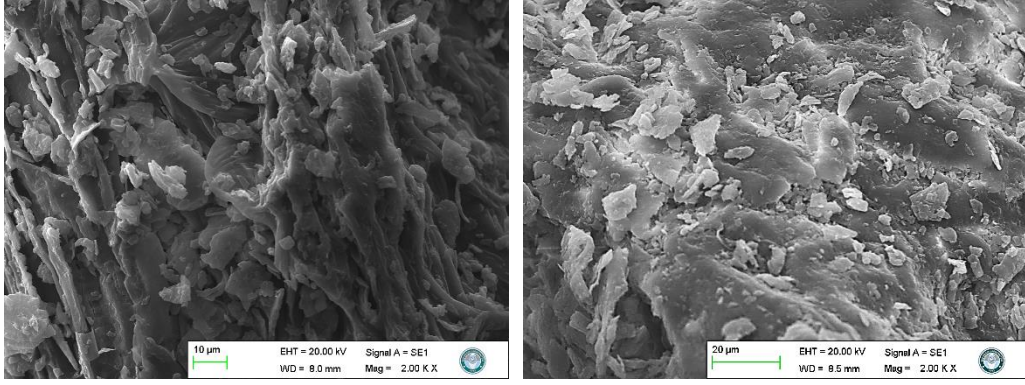
Şekil 3.59: Farklı mikrodalga ışın gücü kullanılarak elde edilen KOH – nano boyut mısır koçanı aktif karbonlarının FTIR spektrumları

3.5 Taramalı Elektrom Mikroskobu (SEM) Görüntüleri

Badem kabuğu, mısır koçanı ve bu biyokütlelerden elde edilen 88 adet aktif karbonun Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı ile yüzey görüntüleri belirlenmiştir.

3.5.1 Badem Kabuğunun SEM Görüntüleri

Badem kabuğunun ham hali, 300-500 μm çapında, içi boş büyük gözeneklerin etrafında 40-60 μm ve 20-40 μm gibi nispeten daha küçük çapta boşlukların olduğu bir yapıdadır. Bu çeşitli çaplardaki gözenekler kabuğun hafif ve düşük yoğunluklu bir malzeme olmasını sağlamaktadır (Li vd., 2018). Fakat kaba ve ince öğütme sırasında bu gözenekler parçalanır. Biyokütlenin gözenekli yapısı kaybolurken yüzey alanı artar. Şekil 3.60'da kaba öğütme sonrası elenerek, 100-500 μm tane boyut aralığına getirilen badem kabuğunun SEM fotoğrafları sunulmuştur. Öğütme sonrası gözeneklerin görülmediği ve bitkinin daha düzlemsel bir yapıda olduğu tespit edilmiştir.

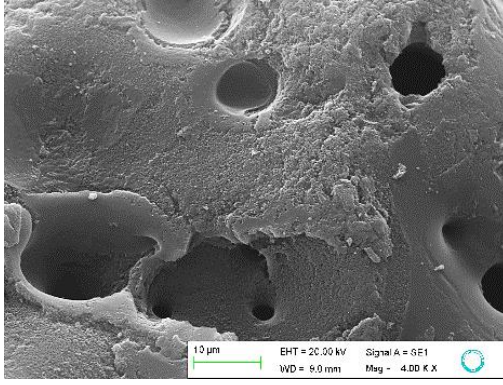


Şekil 3.60: Badem kabuğu bitkisinin SEM görüntüleri

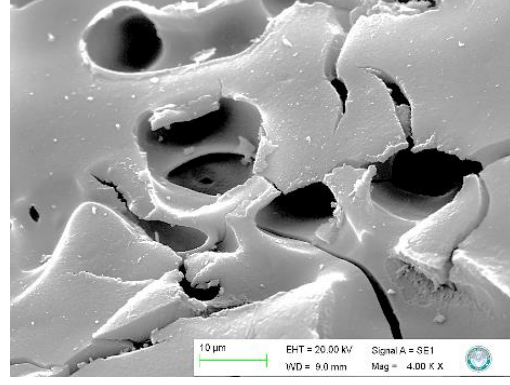
3.5.2 Mikro Tane Boyutlu Badem Kabuğundan $ZnCl_2$ ile Hazırlanan Aktif

Karbonlar

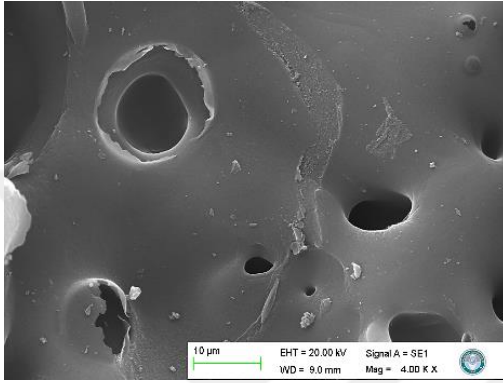
100-500 μm tane boyut aralığına sahip badem kabuğundan $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonların SEM fotoğrafları Şekil 3.61-3.63’de verilmiştir. Görüntülerde çoğunlukla ajanın karakteristik özelliği olan mezo gözenekler bulunmaktadır. Ajan miktarının yetersiz gelmesi sebebiyle düşük yüzey alanı ve düşük gözenekliliğe sahip ZnB05135060 kodlu aktif karbonun SEM görüntüsünde, gözeneksiz bir yapı gözlenmiştir (Anisuzzaman vd., 2016). Ayrıca düşük ışın gücü sebebiyle yeterli ısının sağlanamadığı, bu sebeple verimli bir karbonizasyonun gerçekleşmediği ZnB4112060 kodlu örneğin SEM fotoğrafında da benzer durum görülmüştür. Fakat yeterli ısı sağlanamasa da ajan miktarının fazla olması gözenek oluşumunun başlamasına neden olmuş ve bu durum SEM fotoğraflarında tespit edilmiştir.



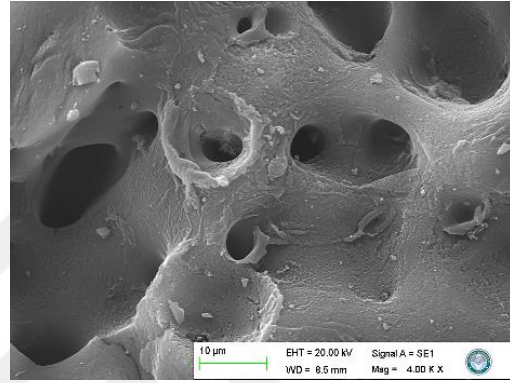
ZnB4135015



ZnB4135030

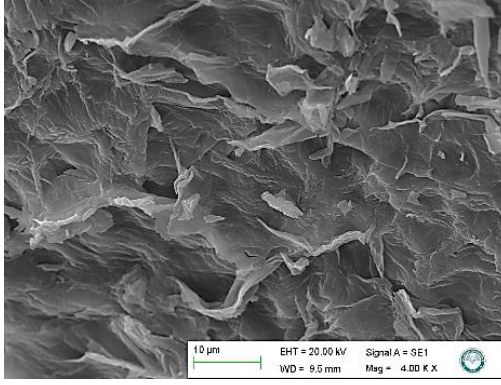


ZnB4135045

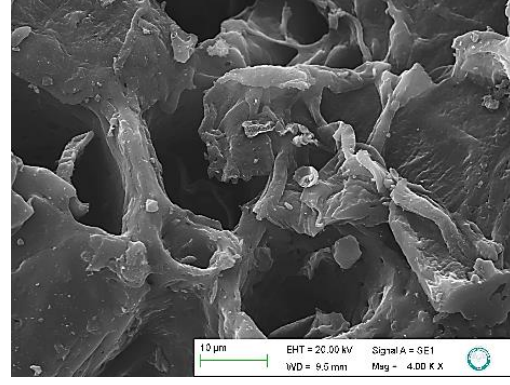


ZnB4135060

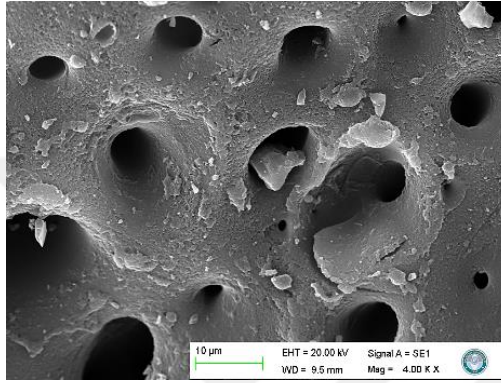
Şekil 3.61: Farklı sürelerde mikrodalga ışın ile elde edilen ZnCl_2 – mikro boyut badem kabuğu aktif karbonlarının SEM görüntüleri



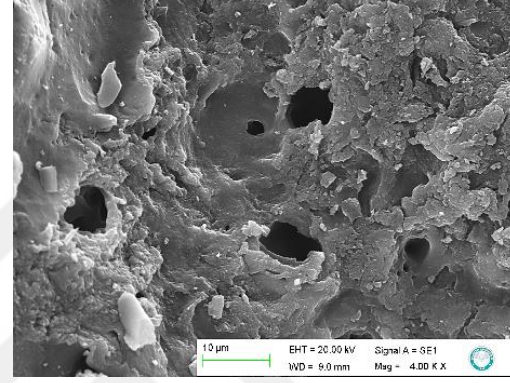
ZnB05135060



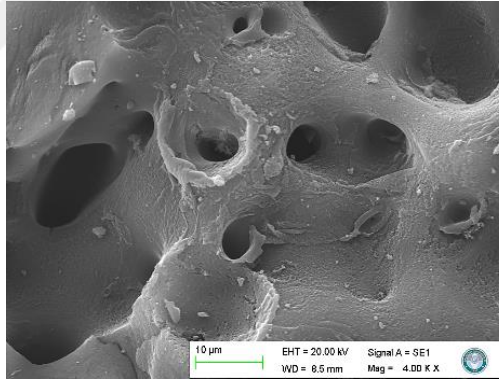
ZnB1135060



ZnB2135060

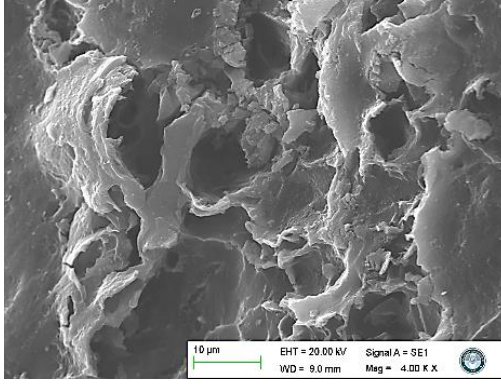


ZnB3135060

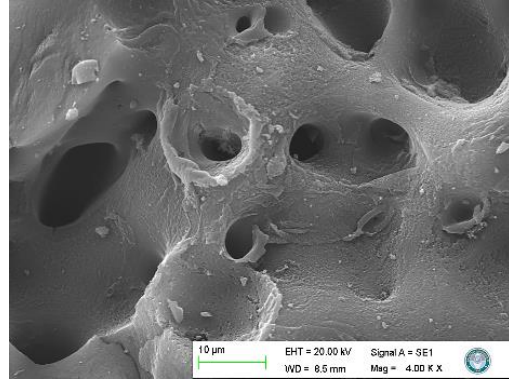


ZnB4135060

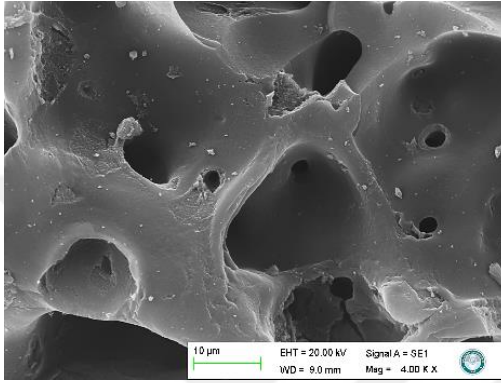
Şekil 3.62: Farklı ajan oranları kullanılarak hazırlanan ZnCl_2 – mikro boyut badem kabuğu aktif karbonlarının SEM görüntüleri



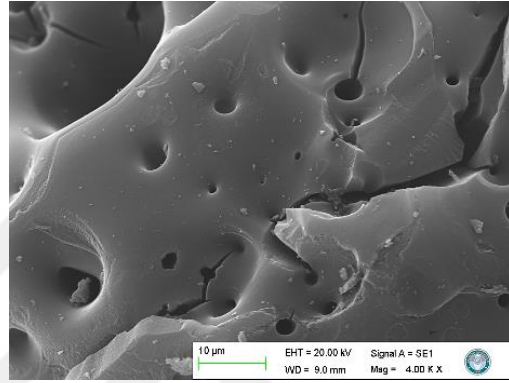
ZnB4112060



ZnB4135060



ZnB4146060

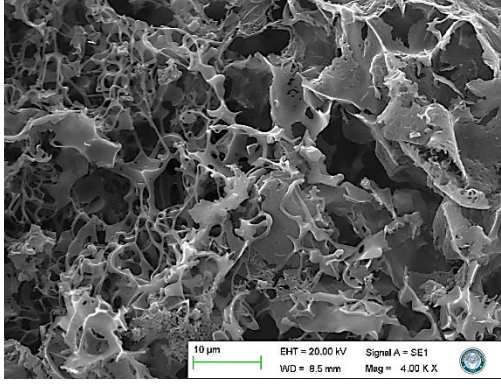


ZnB4160060

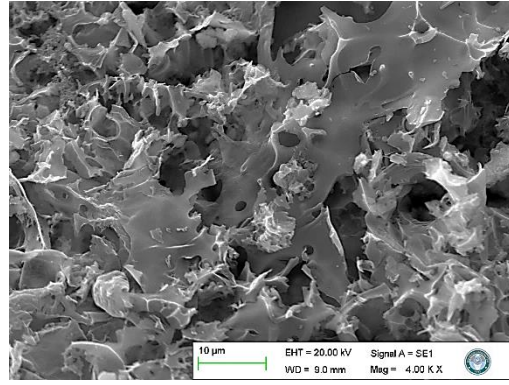
Şekil 3.63: Farklı mikrodalga ışın gücü ile elde edilen ZnCl_2 – mikro boyut badem kabuğu aktif karbonlarının SEM görüntüleri

3.5.3 Mikro Tane Boyutlu Badem Kabuğundan KOH ile Hazırlanan Aktif Karbonlar

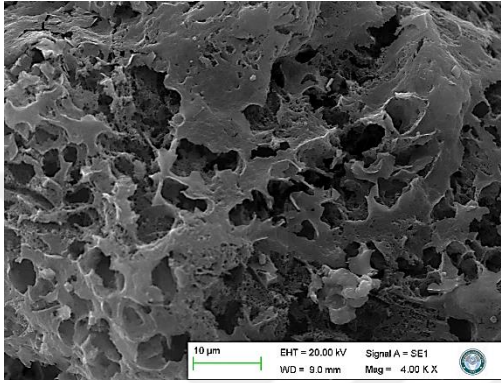
KOH ajanı ile 100-500 μm tane boyut aralığına sahip badem kabuğundan hazırlanan aktif karbonların SEM görüntüleri Şekil 3.64-3.66’da sunulmuştur. KOH kimyasalı kullanılarak, mikro gözenek oranı yüksek aktif karbonların elde edildiği bilinmektedir. Bu sebeple SEM fotoğraflarında, ZnCl_2 kimyasalı ile hazırlanan aktif karbonların görüntülerine nazaran daha küçük çaplı gözenekler tespit edilmiştir. Ajan miktarının minimum olduğu KB05135060 kodlu örneğin SEM fotoğrafında gözeneklerin oluşmaya başladığı net bir şekilde görülmüştür. Ajan oranının artmasıyla doğru orantılı olarak artan gözeneklilik yapısı, mikrodalga ışın gücü arttığında ters orantılı olarak azalmıştır. Yüksek ışın gücünün sebep olduğu yüksek ısı, piroliz sırasında oluşan gözeneklerin tıkanarak zarar görmesine neden olmuştur (Baig ve Gul, 2021). Fakat ışın gücünün çok düşük tutulması da gözenekliliğin gelişmesi için yeterli ısıyı sağlayamadığından, KB4112060 kodlu örneğin SEM görüntüsünde gözeneksiz bir yapı tespit edilmiştir.



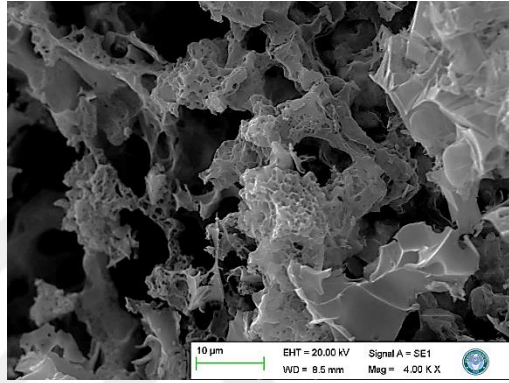
KB4135015



KB4135030

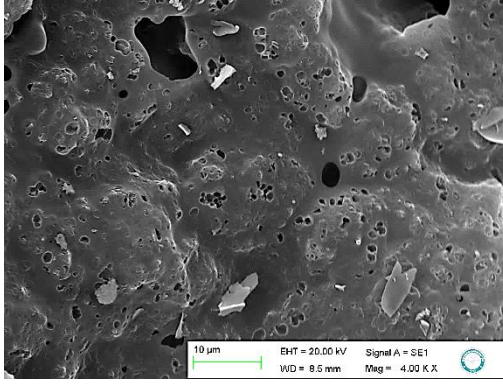


KB4135045

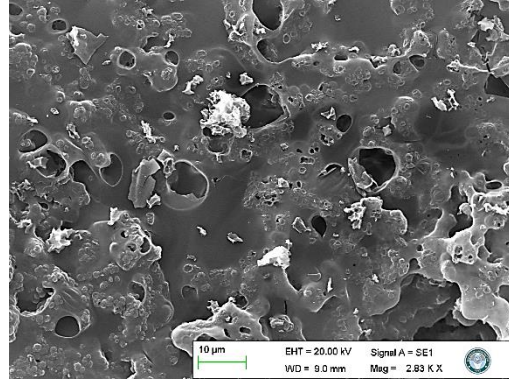


KB4135060

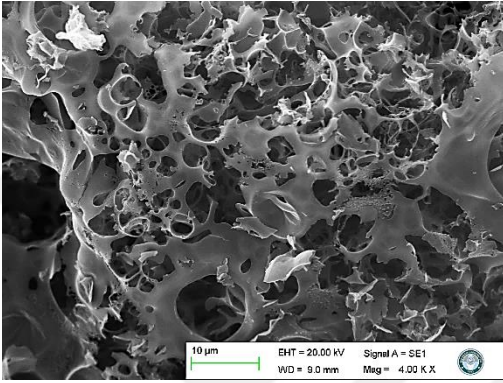
Şekil 3.64: Farklı sürelerde mikrodalga enerjisiyle hazırlanan KOH – mikro boyut badem kabuğu aktif karbonlarının SEM görüntüleri



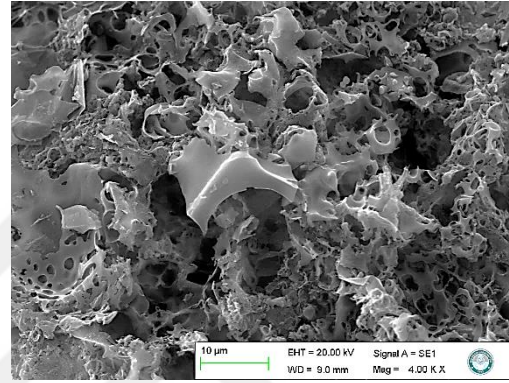
KB05135060



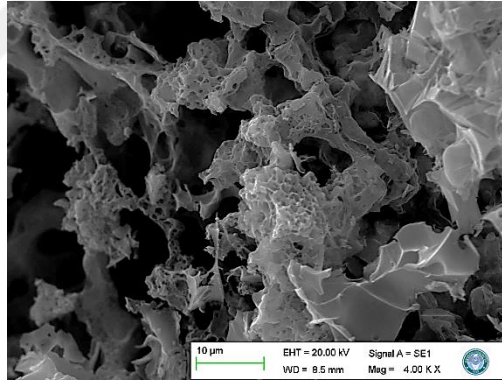
KB1135060



KB2135060

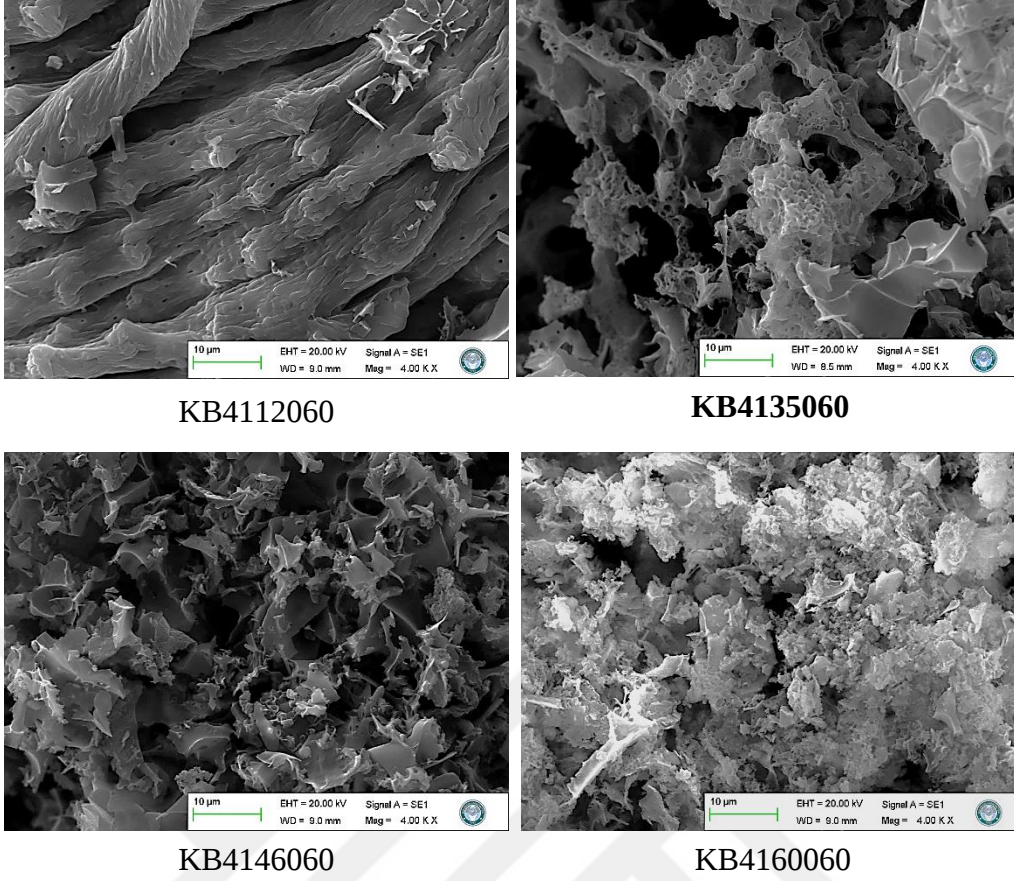


KB3135060



KB4135060

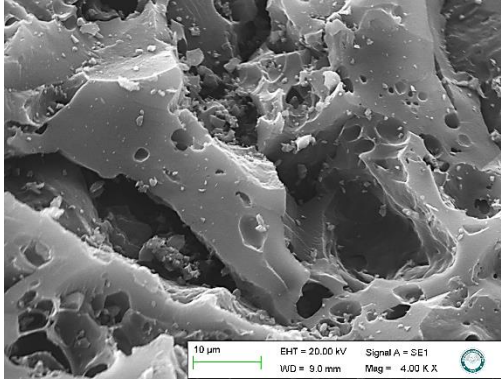
Şekil 3.65: Farklı ajan oranları ile elde edilen KOH – mikro boyut badem kabuğu aktif karbonlarının SEM görüntüleri



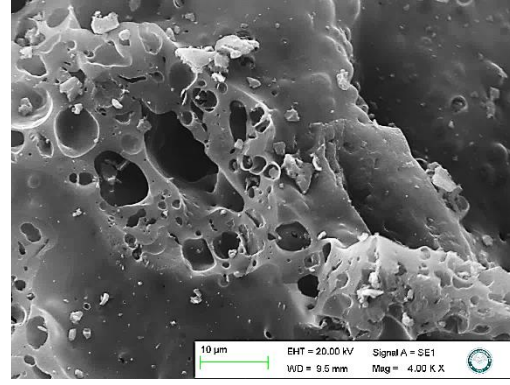
Şekil 3.66: Farklı güçlerde mikrodalga ışını ile hazırlanan KOH – mikro boyut badem kabuğu aktif karbonlarının SEM görüntüleri

3.5.4 Nano Tane Boyutlu Badem Kabuğundan $ZnCl_2$ ile Hazırlanan Aktif Karbonlar

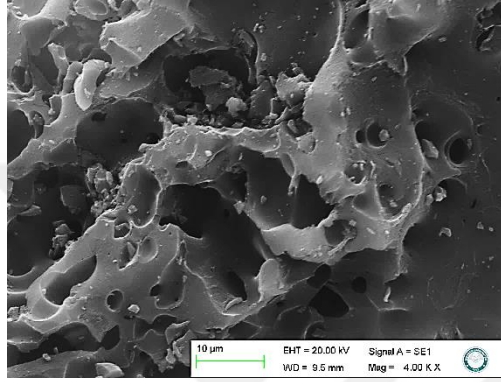
Nano tane boyutuna sahip badem kabuğundan $ZnCl_2$ ajanı ile elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri Şekil 3.67-3.69’da verilmiştir. Bitki boyutunun nano mertebesine getirilip yüzey alanının artırılmasıyla, daha az ajan kullanılarak maksimum gözeneklilik elde edilmiştir. Fakat ajan miktarının en az olduğu N-ZnB05135030 kodlu örnekte gözeneksiz bir yapı tespit edilmiştir. Bunun sebebi gözenek oluşumu için ajan miktarının yetersiz kalmasıdır. Badem kabuğu boyutunun küçülmesi en iyi gözenek yapısının elde edildiği ışın gücü değerini de değiştirmiştir. Şekil 3.70’de bu aktif karbon grubunda en iyi gözenek yapısının elde edildiği N-ZnB2135030 kodlu örneğin daha ayrıntılı SEM görüntüleri verilmiştir.



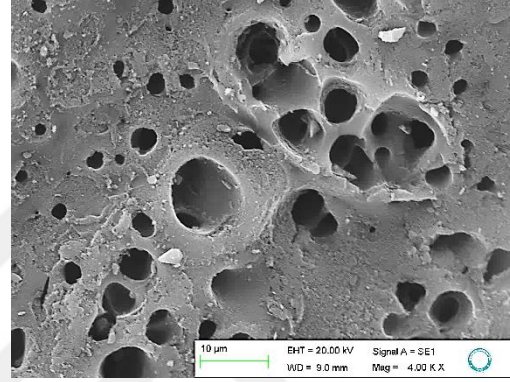
N-ZnB4135015



N-ZnB4135030

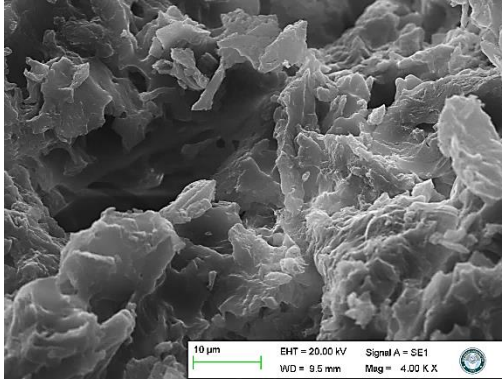


N-ZnB4135045

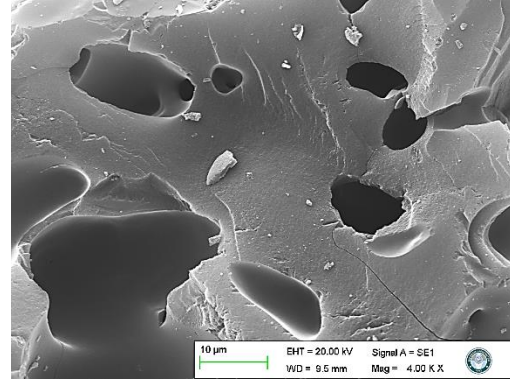


N-ZnB4135060

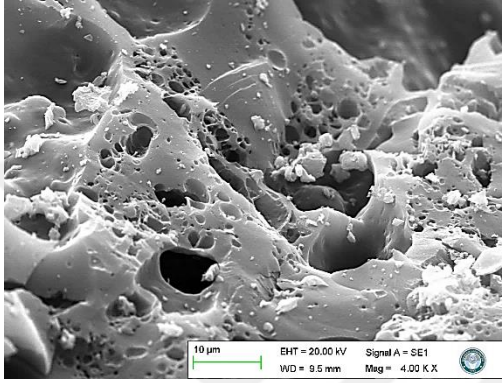
Şekil 3.67: Farklı sürelerde mikrodalga ışıını ile hazırlanan ZnCl_2 – nano boyut badem kabuğu aktif karbonlarının SEM görüntüleri



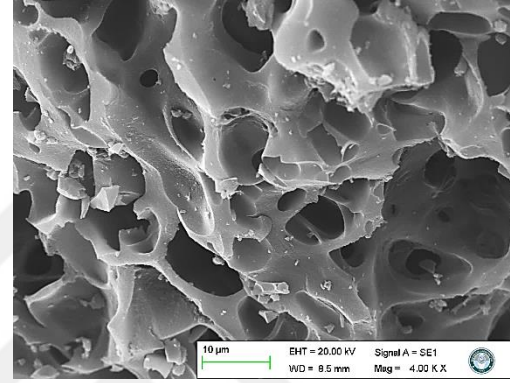
N-ZnB05135030



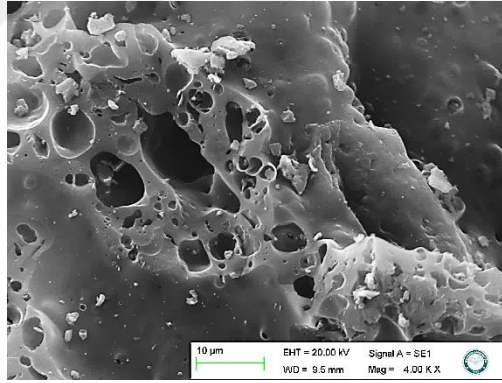
N-ZnB1135030



N-ZnB2135030

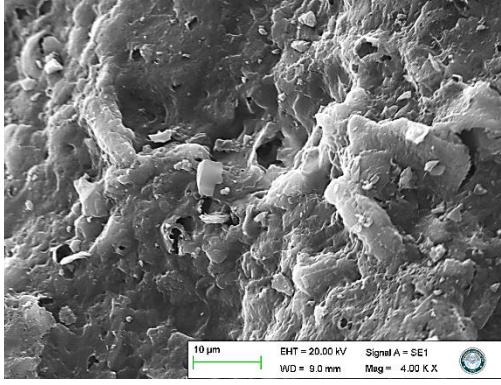


N-ZnB3135030

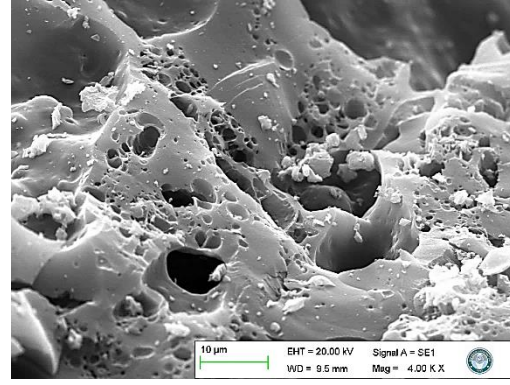


N-ZnB4135030

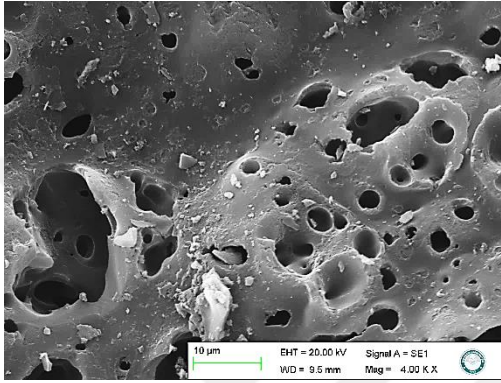
Şekil 3.68: Farklı oranlarda ajan kullanılarak elde edilen ZnCl_2 – nano boyut badem kabuğu aktif karbonlarının SEM görüntüleri



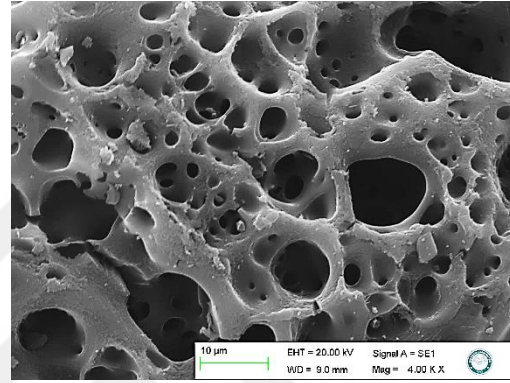
N-ZnB2112030



N-ZnB2135030

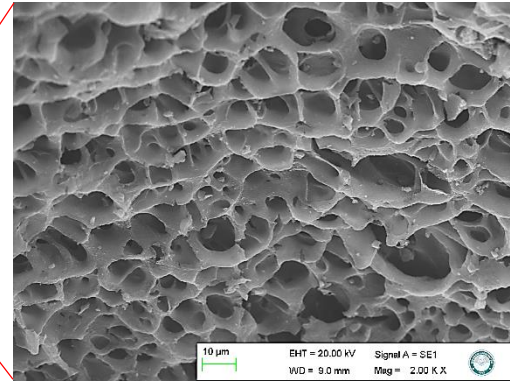
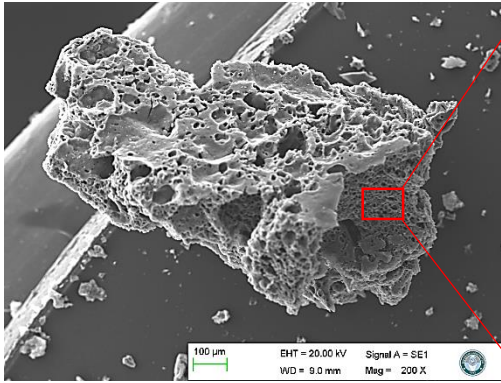


N-ZnB2146030



N-ZnB2160030

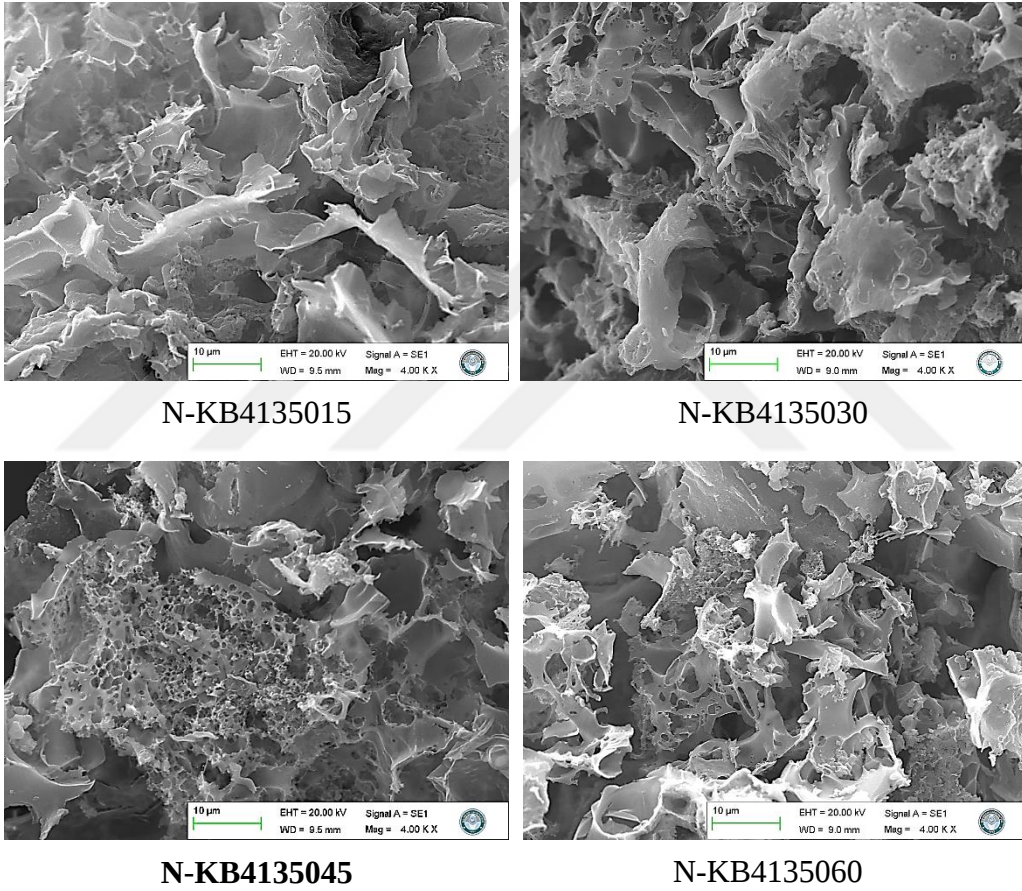
Şekil 3.69: Farklı mikrodalga ışın güçleri ile hazırlanan ZnCl_2 – nano boyut badem kabuğu aktif karbonlarının SEM görüntüleri



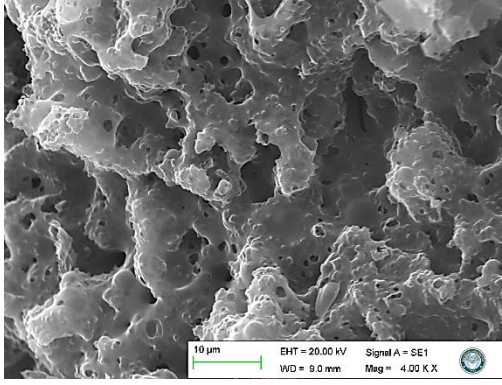
Şekil 3.70: N-ZnB2135030 kodlu örneğin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri

3.5.5 Nano Tane Boyutlu Badem Kabuğundan KOH ile Hazırlanan Aktif Karbonlar

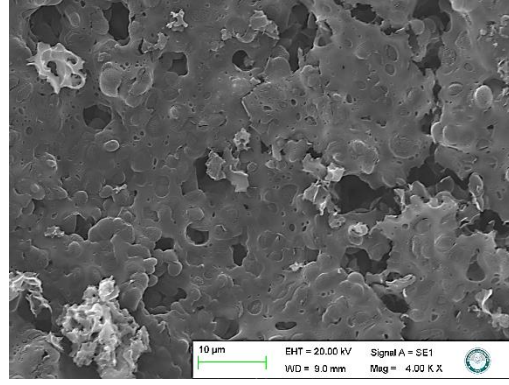
Şekil 3.71-3.73’de, KOH ajanı ile nano tane boyutuna sahip badem kabuğundan hazırlanan aktif karbonların SEM görüntüleri sunulmuştur. Fotoğraflar incelendiğinde, öncü materyalin partikül boyutunun küçülmesi ile daha kısa sürede iyi bir gözeneklilik elde edildiği tespit edilmiştir. Ajan miktarının artırılması ile gözenek gelişiminin iyileşmesi özellikle Şekil 3.72’de net bir şekilde görülmektedir. Mikrodalga ışın gücünün artması ise gözeneklilik gelişiminde ters etki yaratmış, oluşan gözenekler yüksek ışın gücünde parçalanmıştır. Bu tespiti, en yüksek ışın gücünde elde edilen N-KB4160045 kodlu örneğin SEM görüntüleri destekler niteliktedir.



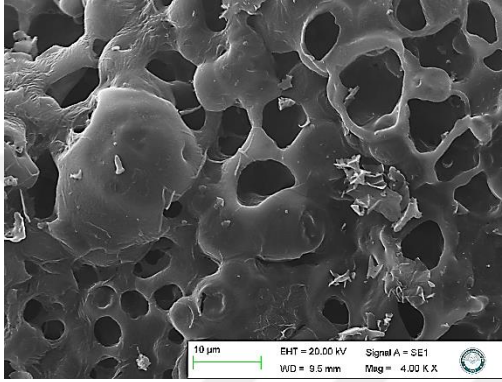
Şekil 3.71: Farklı sürelerde mikrodalga ışını ile hazırlanan KOH – nano boyut badem kabuğu aktif karbonlarının SEM görüntüleri



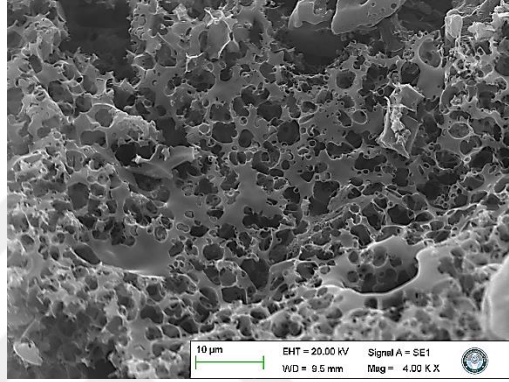
N-KB05135045



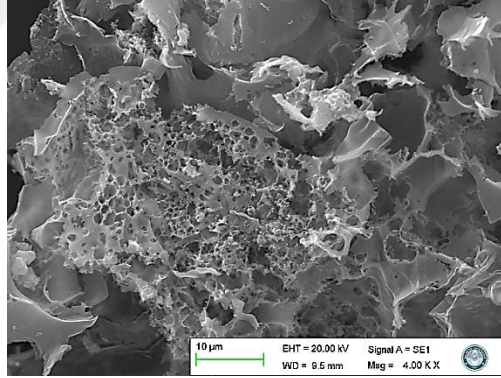
N-KB1135045



N-KB2135045

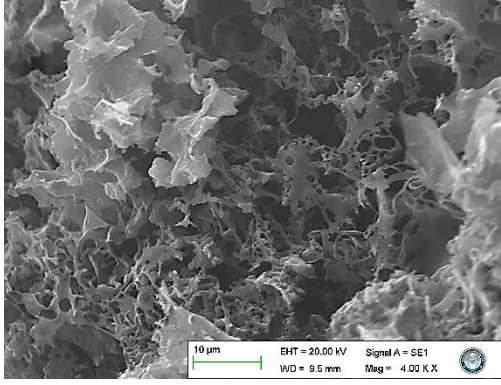


N-KB3135045

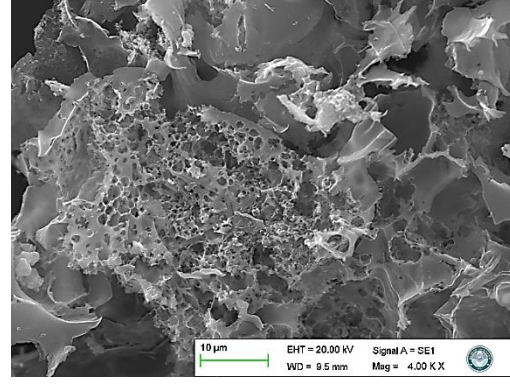


N-KB4135045

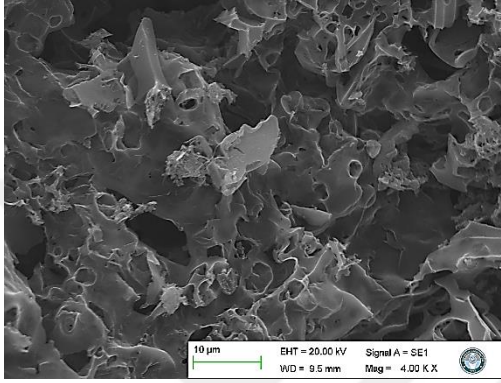
Şekil 3.72: Farklı oranlarda ajan kullanılarak hazırlanan KOH – nano boyut badem kabuğu aktif karbonlarının SEM görüntüleri



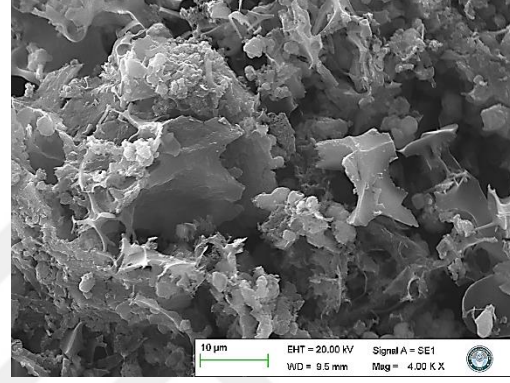
N-KB4112045



N-KB4135045



N-KB4146045

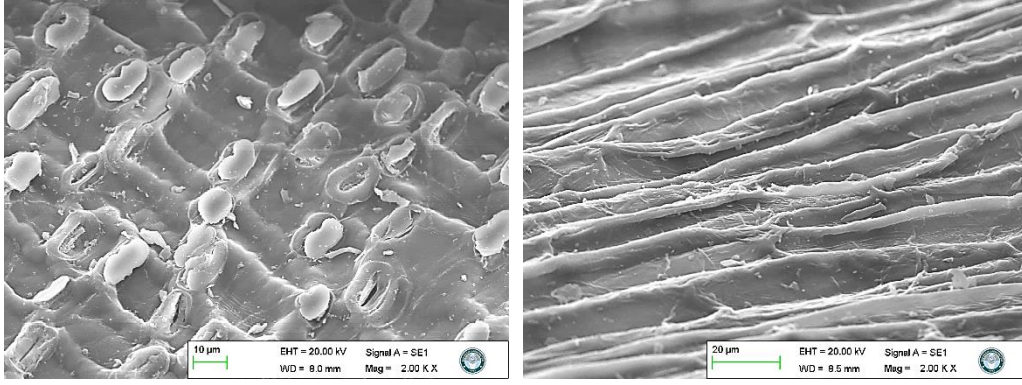


N-KB4160045

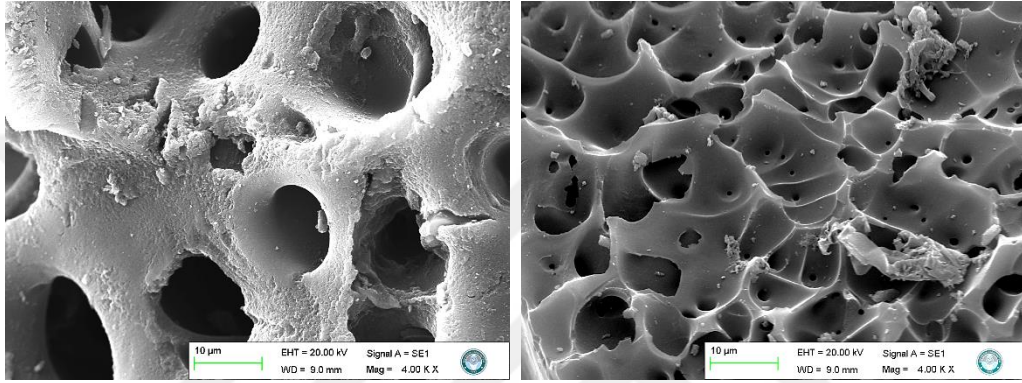
Şekil 3.73: Farklı mikrodalga ışıın gücü ile hazırlanan KOH – nano boyut badem kabuğu aktif karbonlarının SEM görüntüleri

3.5.6 Mısır Koçanının SEM Görüntüleri

Literatür incelendiğinde mısır koçanının oluklu, gözeneksiz ve rijit bir yapıya sahip olduğu görülmektedir (Chakraborty, Saha, Raychaudhuri ve Chakraborty, 2015). Kaba öğütme ve eleme sonrası tane boyutu 100-500 µm aralığına getirilen mısır koçanının SEM görüntüleri Şekil 3.74’de sunulmuştur. Fotoğraflar incelendiğinde öğütme sonrası bitkinin rijit ve oluklu yapısını nispeten koruduğu tespit edilmiştir.

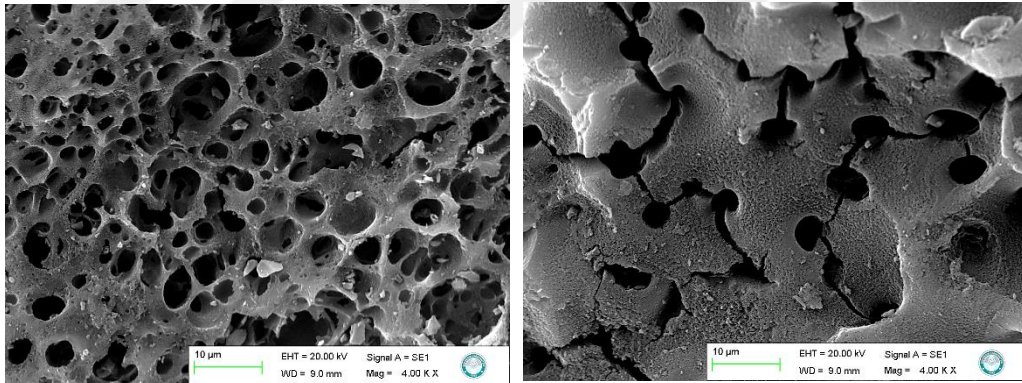


Şekil 3.74: Mısır koçanı bitkisinin SEM görüntüleri



ZnM4135015

ZnM4135030



ZnM4135045

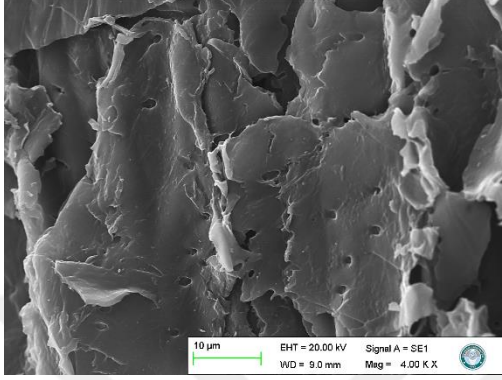
ZnM4135060

Şekil 3.75: Farklı sürelerde mikrodalga ışın ile elde edilen ZnCl_2 – mikro boyut mısır koçanı aktif karbonlarının SEM görüntüleri

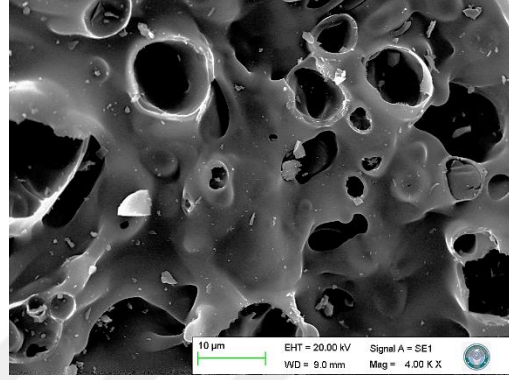
3.5.7 Mikro Tane Boyutlu Mısır Koçanından ZnCl_2 ile Hazırlanan Aktif Karbonlar

ZnCl_2 ajanı ile 100-500 µm tane boyut aralığına sahip mısır koçanından hazırlanan aktif karbonların SEM görüntüleri Şekil 3.75-3.77’de verilmiştir. Mısır koçanından, badem kabuğundan farklı olarak kısa mikrodalga sürelerinde de gözenekli aktif karbonlar oluşturulmuştur. Ajan miktarı azaldıkça gözenek oluşumu da azalmış ve en düşük ajan

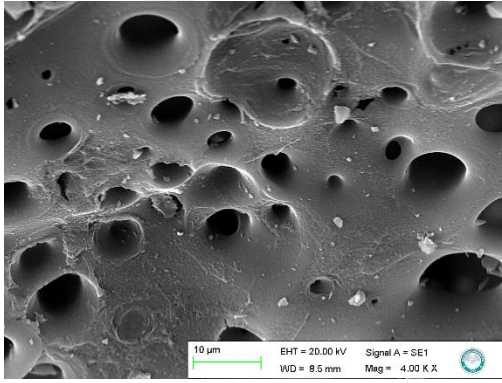
miktarı ile aktivasyonu gerçekleştirilen ZnM05135045 kodlu örneğin SEM fotoğrafında gözeneksiz bir yapı tespit edilmiştir. Aynı durum düşük mikrodalga gücü ile hazırlanan ZnM4112045 kodlu örnekte de meydana gelmiş olup yeterli ısı sağlanamadığından gözenekli yapı görülmemiştir. Mikrodalga ışın gücünün artması gözenek yapısını geliştirmiştir. Morfolojik olarak en gözenekli yapı ZnM4146045 kodlu örnekte gözlenmiştir.



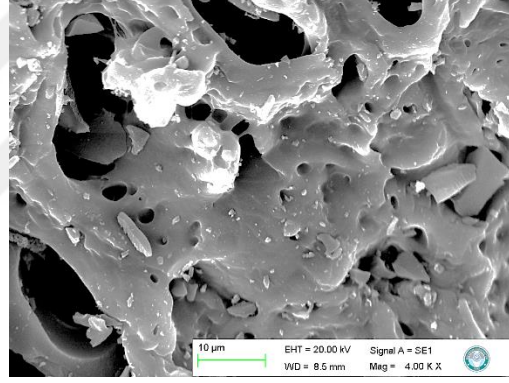
ZnM05135045



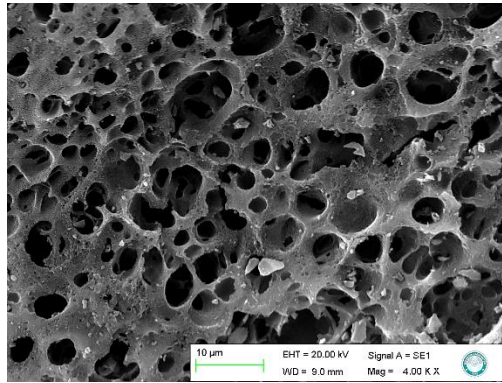
ZnM1135045



ZnM2135045

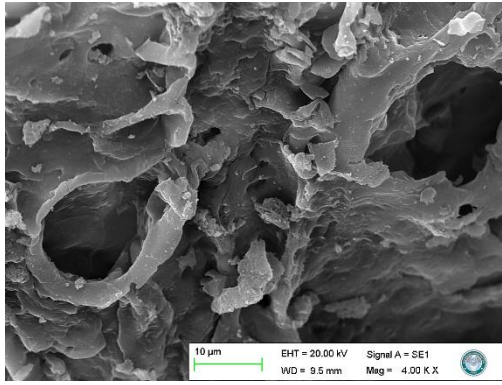


ZnM3135045

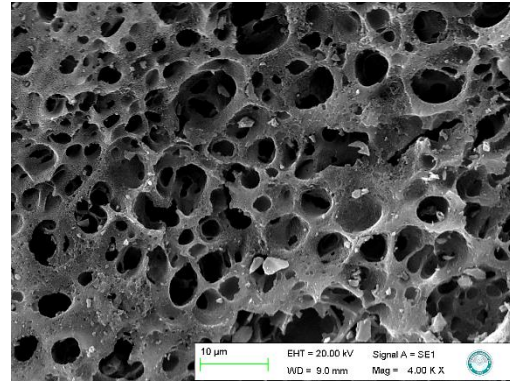


ZnM4135045

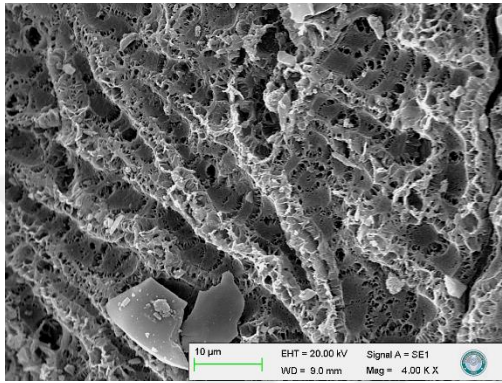
Şekil 3.76: Farklı ajan oranları kullanılarak hazırlanan ZnCl_2 – mikro boyut mısır koçanı aktif karbonlarının SEM görüntüleri



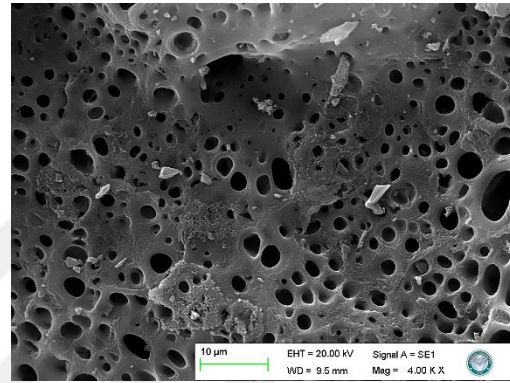
ZnM4112045



ZnM4135045



ZnM4146045

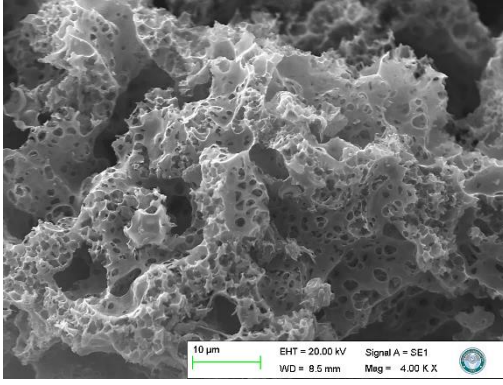


ZnM4160045

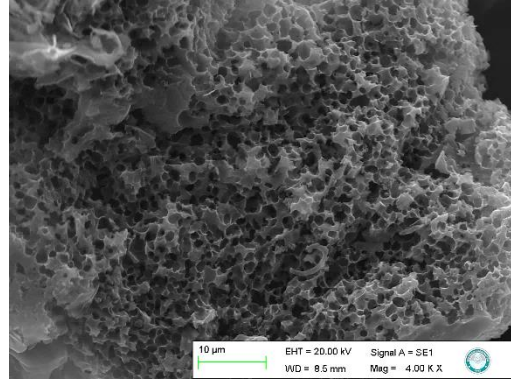
Şekil 3.77: Farklı mikrodalga ışın gücü ile elde edilen ZnCl_2 – mikro boyut mısır koçanı aktif karbonlarının SEM görüntüleri

3.5.8 Mikro Tane Boyutlu Mısır Koçanından KOH ile Hazırlanan Aktif Karbonlar

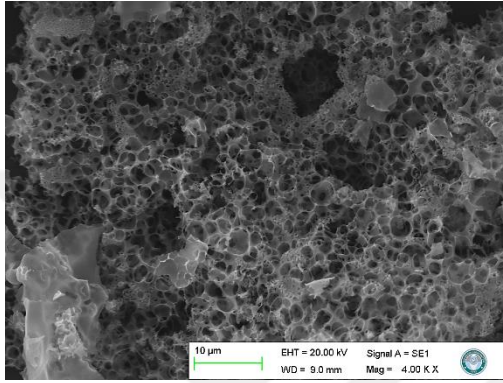
100-500 µm tane boyut aralığına sahip mısır koçanından KOH ajanı ile hazırlanan aktif karbonların SEM görüntüleri Şekil 3.78-3.80’de verilmiştir. Elde edilen tüm aktif karbonlar içerisinde en yüksek yüzey alanlı ve en fazla mikro gözeneklilik içeren KM4135060 kodlu örneğe ait ayrıntılı SEM fotoğrafları ise Şekil 3.81’de sunulmuştur. Malzemenin yüksek oranda mikrogözenekli yapıya sahip olduğu bu fotoğrafta da görülmekte ve bu durum analiz edilen yüzey alanı ve gözenek hacim değerlerini desteklemektedir. Ajan miktarı ile gözenek miktarının doğru orantılı bir şekilde azaldığı ve en az ajan miktarı ile elde edilen KM05135060 kodlu örneğin yetersiz gözenek yapısı özellikle Şekil 3.79’da görülmektedir. Mikrodalga ışın gücünün artması ile oluşan gözenek parçalanması Şekil 3.80’de görülmekte ve bu durum yüksek ışın gücünde yüksek yüzey alanı-düşük gözenek hacmi ilişkisini açıklar niteliktedir.



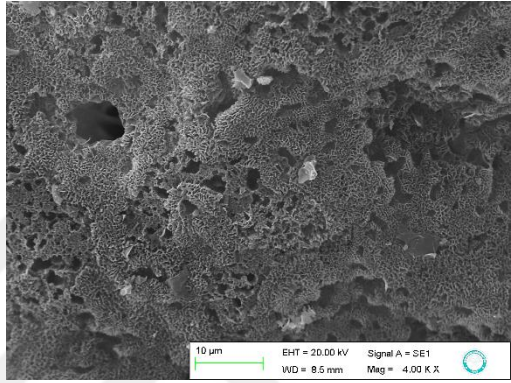
KM4135015



KM4135030

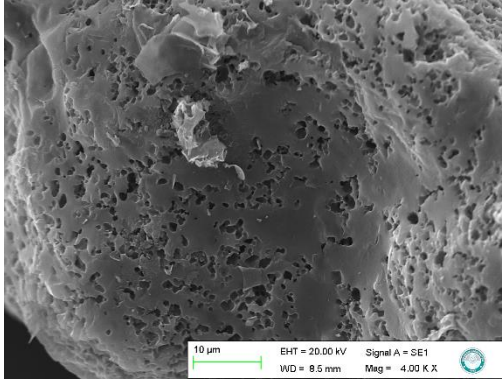


KM4135045

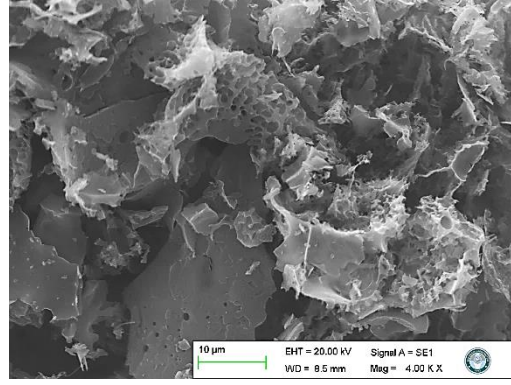


KM4135060

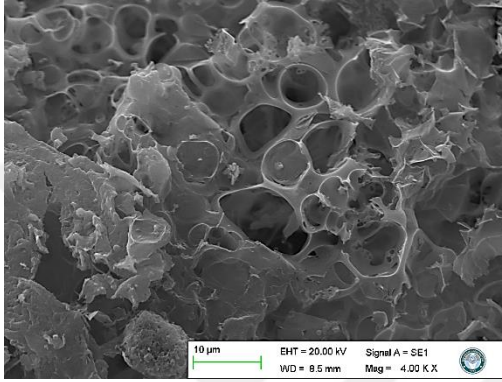
Şekil 3.78: Farklı sürelerde mikrodalga enerjisiyle hazırlanan KOH – mikro boyut mısır koçanı aktif karbonlarının SEM görüntüleri



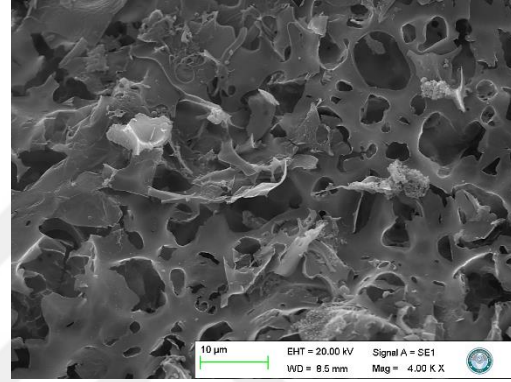
KM05135060



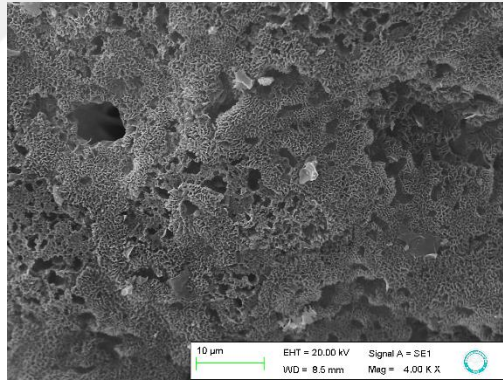
KM1135060



KM2135060

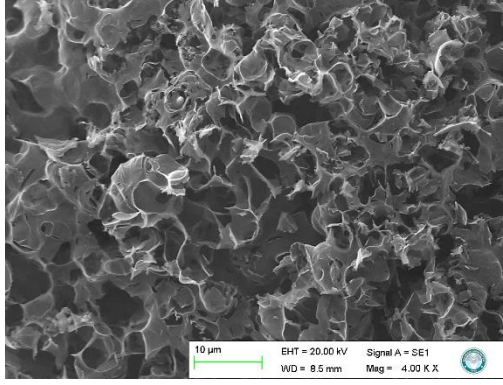


KM3135060

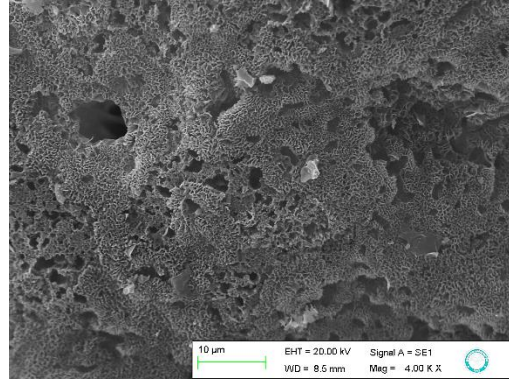


KM4135060

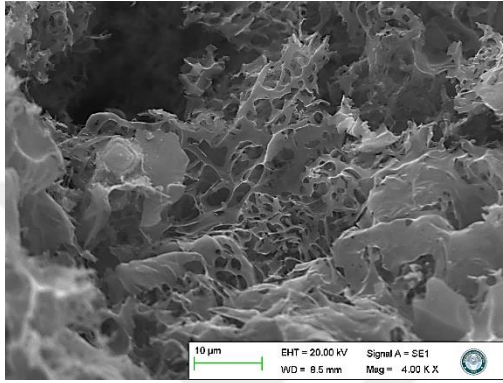
Şekil 3.79: Farklı ajan oranları ile elde edilen KOH – mikro boyut mısır koçanı aktif karbonlarının SEM görüntüleri



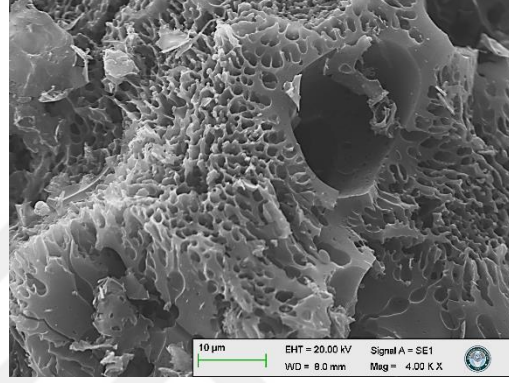
KM4112060



KM4135060

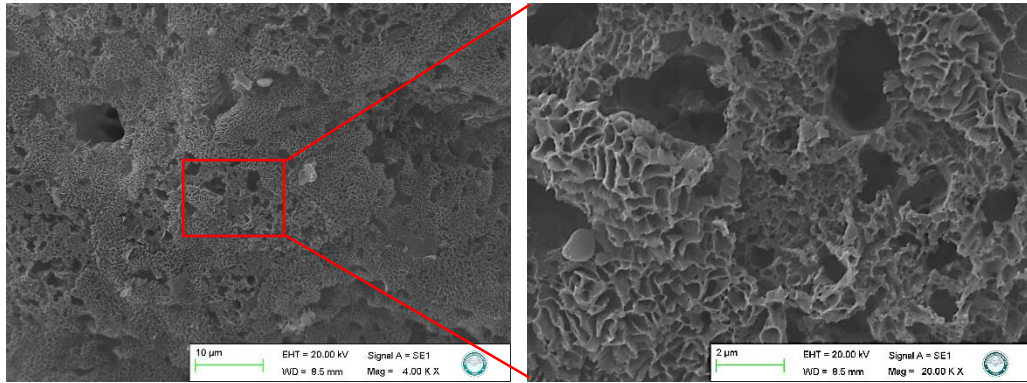


KM4146060



KM4160060

Şekil 3.80: Farklı güçlerde mikrodalga ışını ile hazırlanan KOH – mikro boyut mısır koçanı aktif karbonlarının SEM görüntüleri

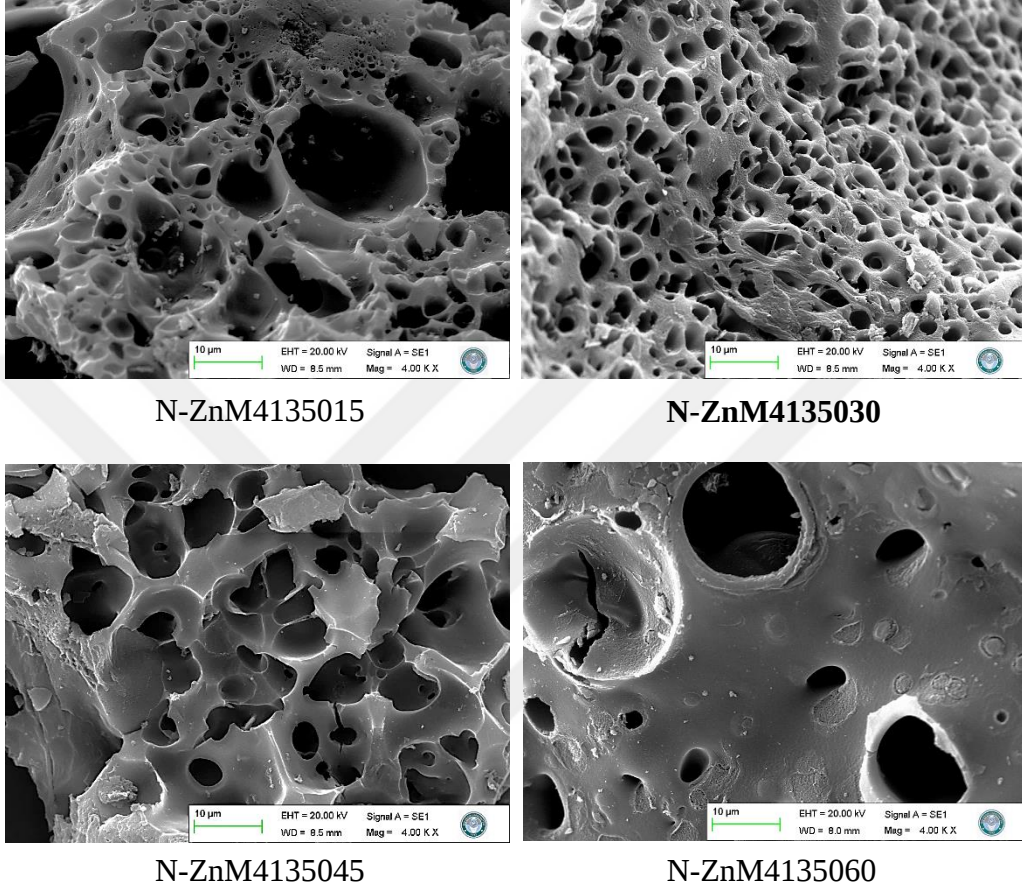


Şekil 3.81: KM4135060 kodlu örneğin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri

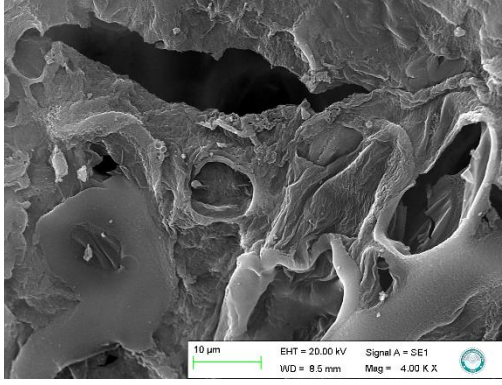
3.5.9 Nano Tane Boyutlu Mısır Koçanından $ZnCl_2$ ile Hazırlanan Aktif Karbonlar

Şekil 3.82-3.84'te nano tane boyutuna sahip mısır koçanı ve $ZnCl_2$ ajanı ile hazırlanan aktif karbonların SEM görüntüleri verilmektedir. Başlangıç materyalinin tane boyutu indirgenerek daha kısa sürede daha gözenekli yapıya sahip aktif karbonlar elde edilmiştir.

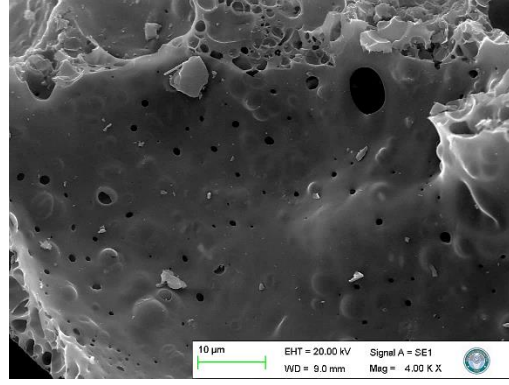
En az ajan miktarı ile hazırlanan N-ZnM05135030 kodlu örneğin SEM görüntüsünde, ajan miktarının yetersiz kalmasından dolayı gözeeksiz bir yapı tespit edilmiştir. Mikrodalga ışın gücünün en az olduğu N-ZnM4112030 kodlu örnekte ise hiçbir gözenekli yapı gözlenmemiştir.



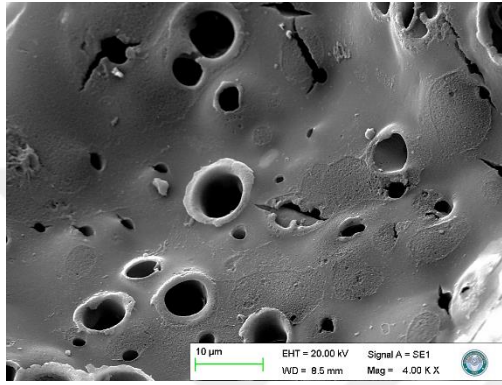
Şekil 3.82: Farklı sürelerde mikrodalga ışını ile hazırlanan ZnCl_2 – nano boyut mısır koçanı aktif karbonlarının SEM görüntüleri.



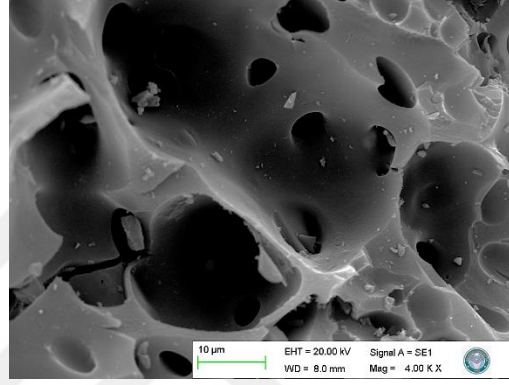
N-ZnM05135030



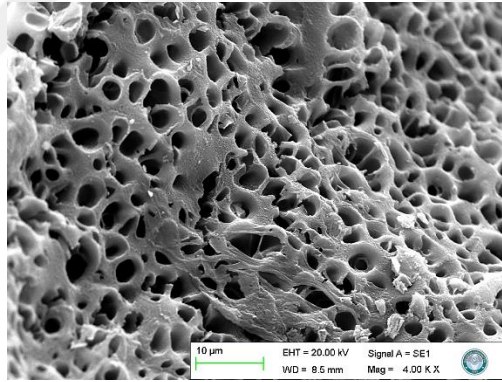
N-ZnM1135030



N-ZnM2135030

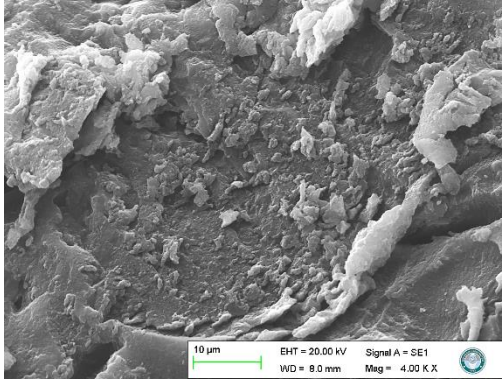


N-ZnM3135030

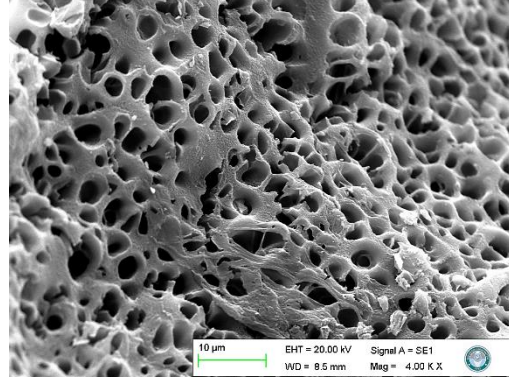


N-ZnM4135030

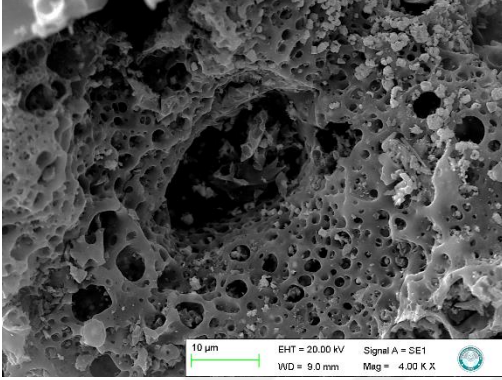
Şekil 3.83: Farklı oranlarda ajan kullanılarak elde edilen ZnCl_2 – nano boyut mısır koçanı aktif karbonlarının SEM görüntüleri.



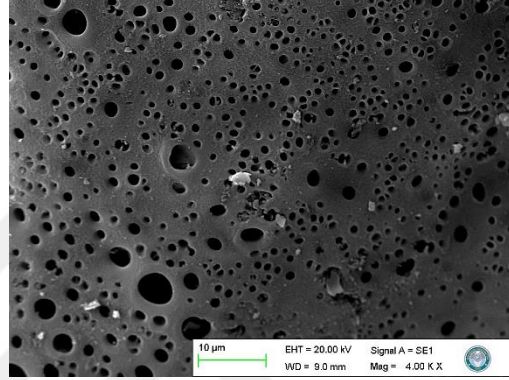
N-ZnM4112030



N-ZnM4135030



N-ZnM4146030

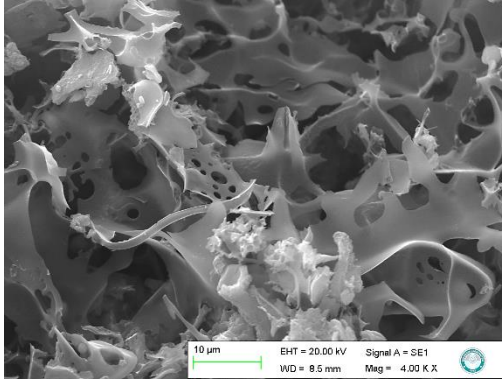


N-ZnM4160030

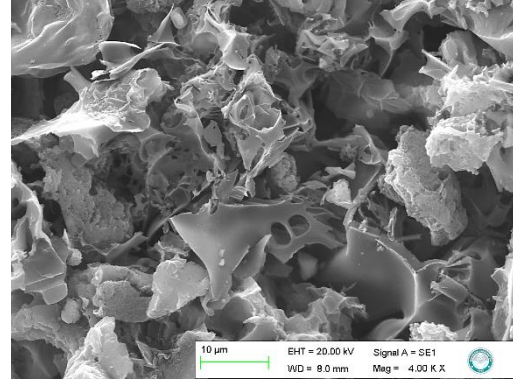
Şekil 3.84: Farklı mikrodalga ışın güçleri ile hazırlanan ZnCl_2 – nano boyut mısır koçanı aktif karbonlarının SEM görüntüleri.

3.5.10 Nano Tane Boyutlu Mısır Koçanından KOH ile Hazırlanan Aktif Karbonlar

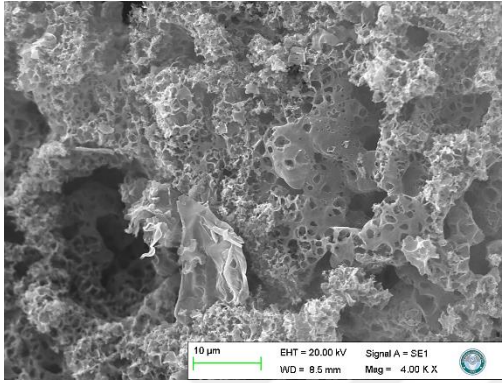
Nano tane boyutuna sahip mısır koçanı ve KOH ajanı ile hazırlanan aktif karbonların SEM fotoğrafları Şekil 3.85-3.87’de sunulmuştur. Görüntüler incelendiğinde en gözenekli yapıya N-KM4135045 kodlu örneğin sahip olduğu belirlenmiş ve bu durumun yüzey alanı ve gözenek hacim değerleri ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ajan miktarının azaltılması ile gözenekli yapıda azalma olduğu gözlenmiştir. Mikrodalga ışın gücünün en düşük seviyesinde hazırlanan N-KM4112045 kodlu örnekte yetersiz karbonizasyon sebebiyle düşük gözeneklilik gözlenirken, daha yüksek ışın gücü seviyelerinde hazırlanan aktif karbonların SEM görüntülerinde gözeneklerin parçalandığı belirlenmiştir.



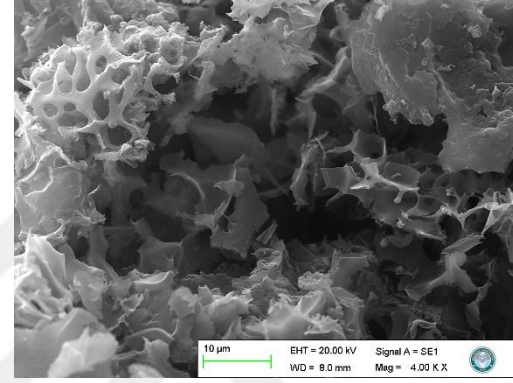
N-KM4135015



N-KM4135030

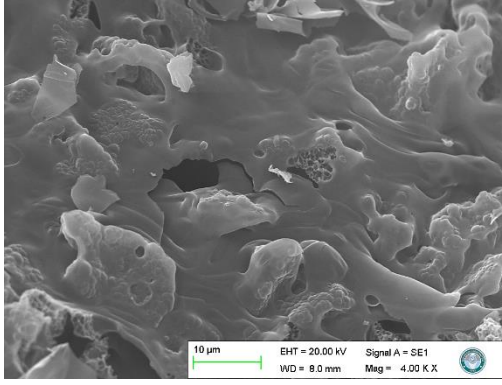


N-KM4135045

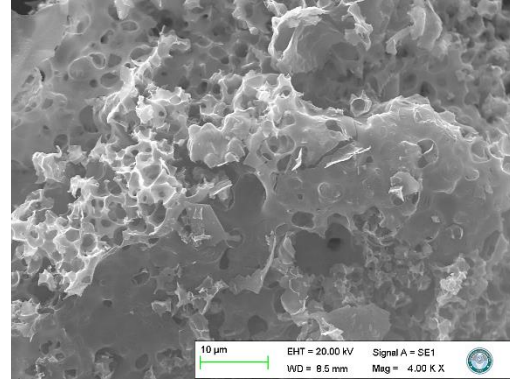


N-KM4135060

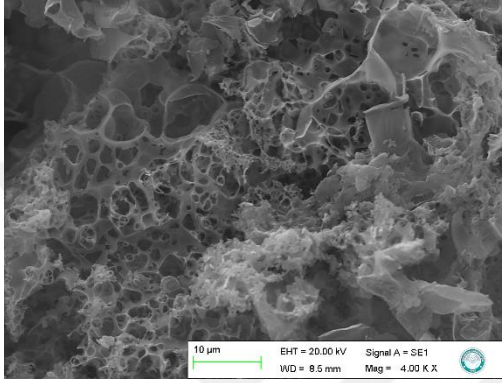
Şekil 3.85: Farklı sürelerde mikrodalga ışıını ile hazırlanan KOH – nano boyut mısır koçanı aktif karbonlarının SEM görüntüleri.



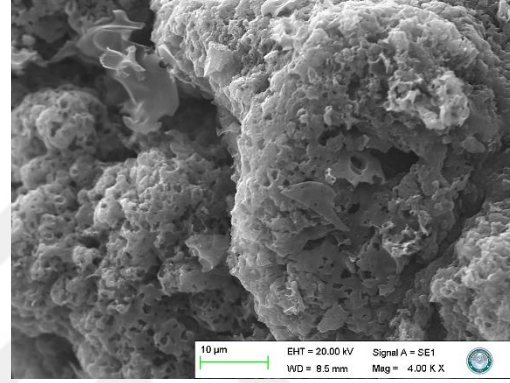
N-KM05135045



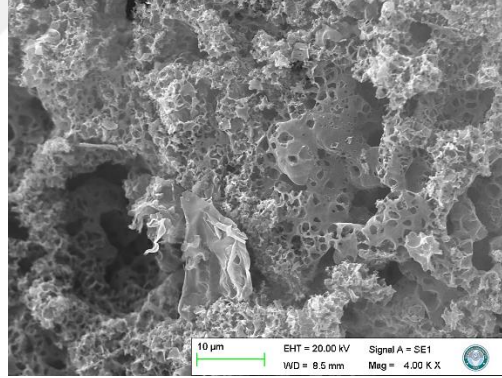
N-KM1135045



N-KM2135045

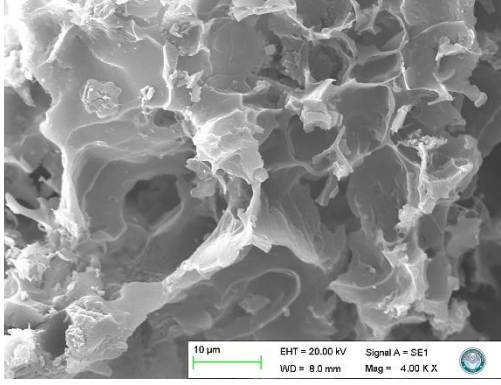


N-KM3135045

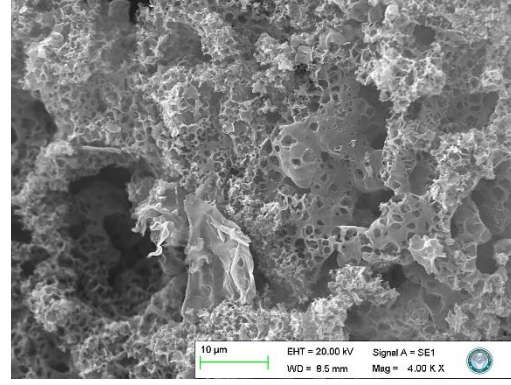


N-KM4135045

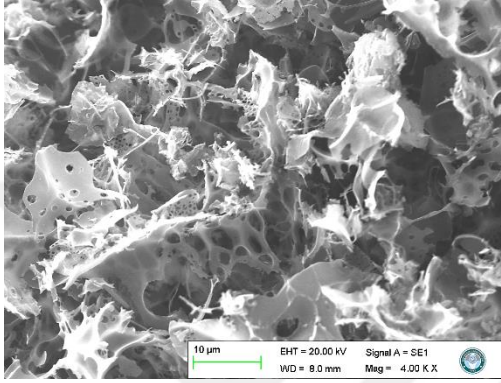
Şekil 3.86: Farklı oranlarda ajan kullanılarak hazırlanan KOH – nano boyut mısır koçanı aktif karbonlarının SEM görüntüleri.



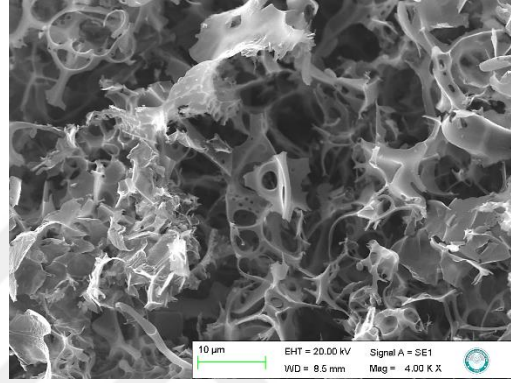
N-KM4112045



N-KM4135045



N-KM4146045



N-KM4160045

Şekil 3.87: Farklı mikrodalga ışın gücü ile hazırlanan KOH – nano boyut mısır koçanı aktif karbonlarının SEM görüntüleri.

3.6 Hidrojen Gazı Depolama Kapasitesi Analizleri

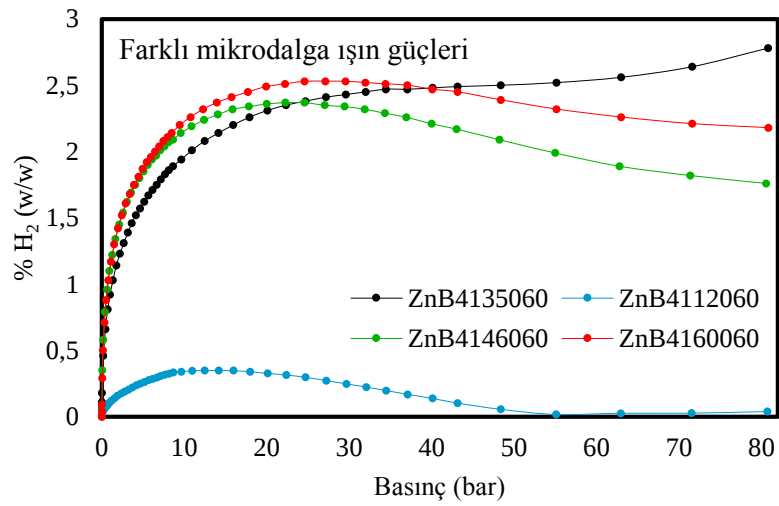
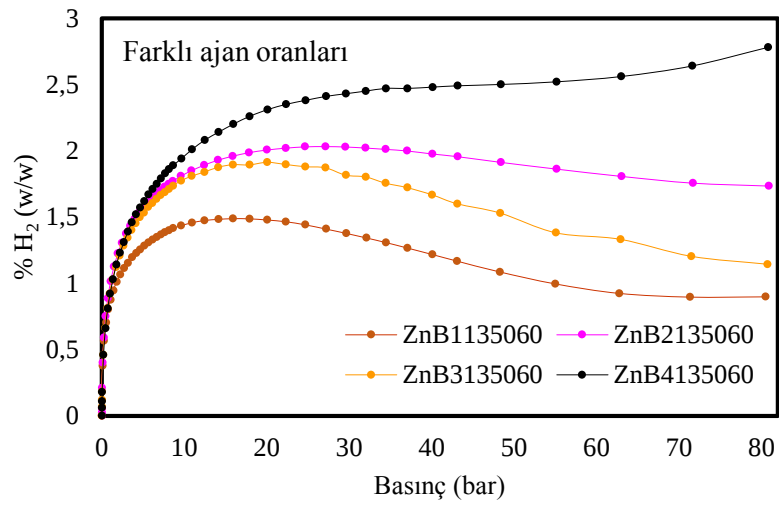
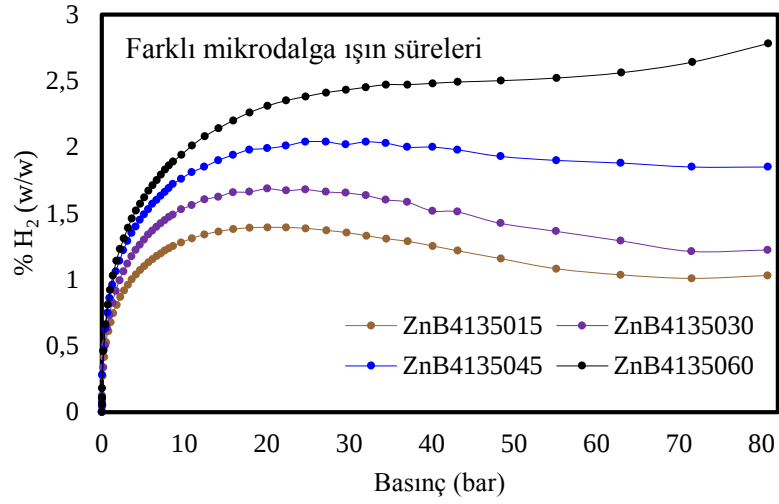
Farklı biyokütle ve deney şartları uygulanarak hazırlanan toplamda 88 adet aktif karbonun içerisinde hidrojen depolama kapasite analizi yapılacak olan numuneler, literatür incelemesi sonucunda seçilmiştir. Seçilen aktif karbonların analiz öncesi 250 °C’de 10 saat degaz işlemi tamamlandıktan sonra 77 K sıcaklığında ve 0-100 bar basınç aralığında hidrojen adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Biyokütle, biyokütle partikül boyutu ve ajan dikkate alınarak 8 aktif karbon grubu oluşturulmuştur. Bu gruplar içerisinde en yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip numune için oda sıcaklığında da hidrojen adsorpsiyon analizi gerçekleştirilmiştir.

3.6.1 Mikro Tane Boyutlu Badem Kabuğundan $ZnCl_2$ ile Hazırlanan Aktif

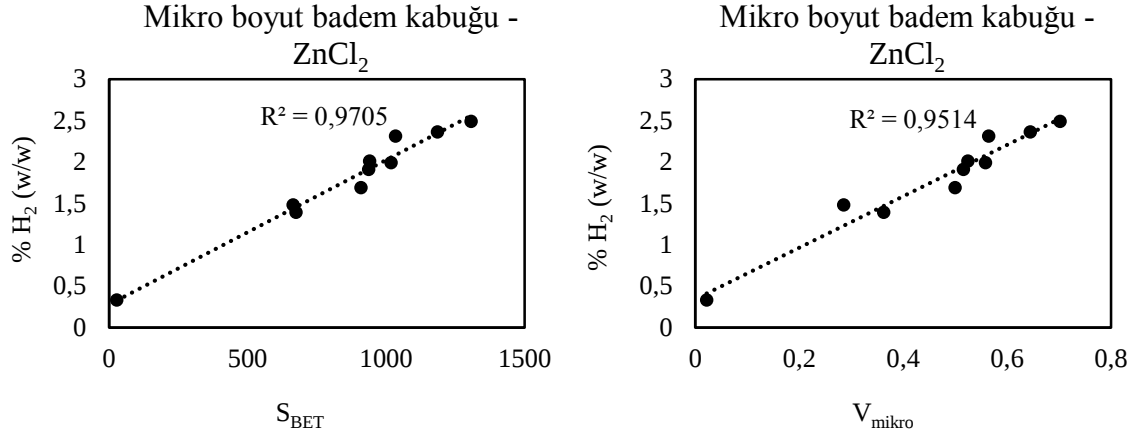
Karbonların Hidrojen Adsorpsiyon Analizleri

Mikro boyuttaki badem kabuğundan $ZnCl_2$ kimyasal ajanı ile farklı deney şartlarında elde edilen aktif karbonların, 77 K sıcaklığındaki hidrojen adsorpsiyonu incelenmiştir. Analiz

sonucu elde edilen izotermeler Şekil 3.88’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Farklı mikrodalga süreleri kullanılarak hazırlanan aktif karbonların hidrojen adsorpsiyon izotermeleri incelendiğinde süre arttıkça adsorplanan hidrojen miktarının da arttığı görülmektedir ve bu durumun BET yüzey alanı ve gözeneklilik ile doğrusal bir ilişki içinde olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, Ramesh ve arkadaşlarının 2015 yılında yaptıkları çalışma ile benzerlik göstermektedir. Demirhindi tohumundan sadece mikrodalga kullanarak aktif karbon elde eden Ramesh ve arkadaşları, prosesin süresi arttıkça depolanan % hidrojen miktarının da arttığını tespit etmişlerdir (Ramesh vd., 2015). Benzer doğrusallık ajan miktarı parametresinde de gözlenmiştir. Aktif karbon eldesinde kullanılan ajan miktarının azaltılması ile BET yüzey alanı ve gözeneklilik ile birlikte adsorplanan hidrojen miktarı da azalmaktadır. Mikrodalga ışın gücü parametresinde ise durum değişiklik göstermemiştir. Işın gücü yükseltildikçe BET yüzey alanı ve gözeneklilik artmış ve sonuç olarak daha yüksek hidrojen depolama kapasite değerleri elde edilmiştir. Şekil 3.89, 20 bar basınçta elde edilen hidrojen depolama kapasite sonuçlarının, aktif karbonların BET yüzey alanı ve mikro gözenek hacim değerleri ile ilişkisini göstermektedir. Grafikler incelendiğinde mikro tane boyutuna sahip badem kabuğundan $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonlarda adsorplanan hidrojen miktarının BET yüzey alanı ile daha bağlantılı olduğu tespit edilmiştir. Bu grupta 20 bar basınçta en yüksek hidrojen depolama miktarı %2,49 olarak elde edilmiştir ve bu değer en yüksek BET yüzey alanı değerine sahip ZnB4160060 kodlu aktif karbon örneğine aittir. Bu nedenle bahsi geçen aktif karbonun oda sıcaklığında (298 K) hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş ve elde edilen izoterm eğrisi Şekil 3.90’da sunulmuştur. Artan basınç ile adsorbe olan hidrojen miktarı artış göstermiş ve analizin son basınç değeri olan 81 bar basınçta %0,5 oranında hidrojen adsorpsiyonu elde edilmiştir. Bu gruptaki aktif karbonların farklı sıcaklık ve basınçlarda ağırlıkça yüzde hidrojen depolama kapasiteleri, maksimum değerleri ve bu değerlerin elde edildiği basınçlar Tablo 3.15’de sunulmuştur. Kriyojenik sıcaklıktaki adsorpsiyon miktarlarının çok daha yüksek olduğu literatürde de yer almaktadır (Wang, 2014). Bu sebeple çalışmaların yüksek sıcaklıklardan ziyade kriyojenik sıcaklık gibi düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi daha avantajlıdır.



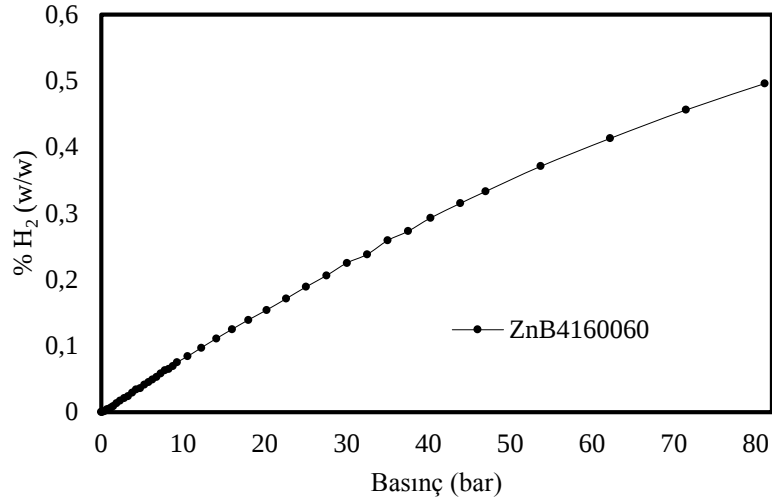
Şekil 3.88: Mikro boyut badem kabuğu – ZnCl₂ aktif karbonlarının 77 K’deki hidrojen adsorpsiyon grafikleri.



Şekil 3.89: Mikro boyut badem kabuğu ve ZnCl₂ ile elde edilen aktif karbonların hidrojen depolama kapasitesi-yüzey alanı-mikro gözenek hacmi ilişkisi.

Tablo 3.15: Mikro badem kabuğundan ZnCl₂ ile elde edilen aktif karbonların hidrojen adsorpsiyon verileri.

Örnek adı	Sıcaklık (K)	% H ₂ (w/w) (1 bar)	% H ₂ (w/w) (20 bar)	Maks. % H ₂ (w/w)	Maksimum değerin elde edildiği basınç (bar)	S _{BET} (m ² /g)	V _{mikro} (cc/g)
ZnB4135015	77	0,68	1,39	1,39	20,0	675	0,363
ZnB4135030	77	0,73	1,69	1,69	20,0	909	0,500
ZnB4135045	77	0,96	1,99	2,04	24,6	1018	0,559
ZnB4135060	77	1,03	2,31	2,78	80,8	1034	0,565
ZnB4135060	77	1,03	2,31	2,78	80,8	1034	0,565
ZnB3135060	77	1,02	1,91	1,91	20,0	937	0,516
ZnB2135060	77	1,01	2,00	2,03	27,1	940	0,525
ZnB1135060	77	0,87	1,48	1,49	15,9	664	0,286
ZnB4112060	77	0,12	0,33	0,34	14,1	28	0,022
ZnB4135060	77	1,03	2,31	2,78	80,8	1034	0,565
ZnB4146060	77	1,22	2,36	2,37	24,6	1185	0,645
ZnB4160060	77	1,17	2,49	2,53	24,6	1307	0,702
	298	0,01	0,15	0,50	81,0		



Şekil 3.90: ZnB4160060 kodlu aktif karbonun oda sıcaklığındaki hidrojen adsorpsiyon grafiği.

3.6.2 Mikro Tane Boyutlu Badem Kabuğundan KOH ile Hazırlanan Aktif

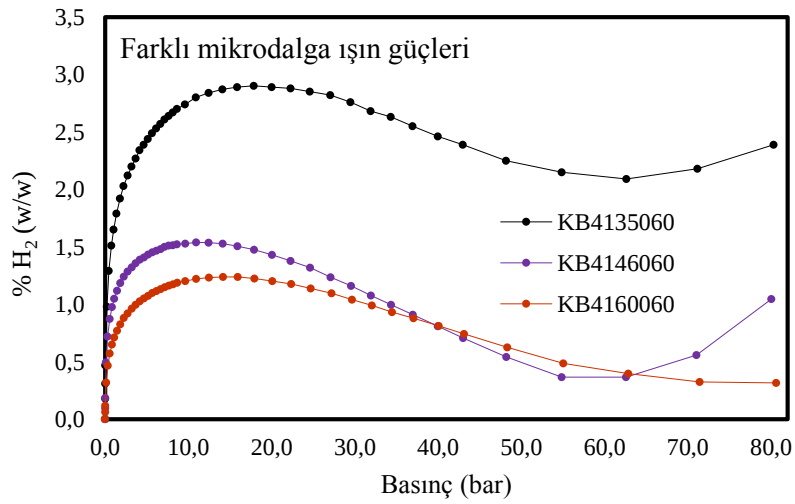
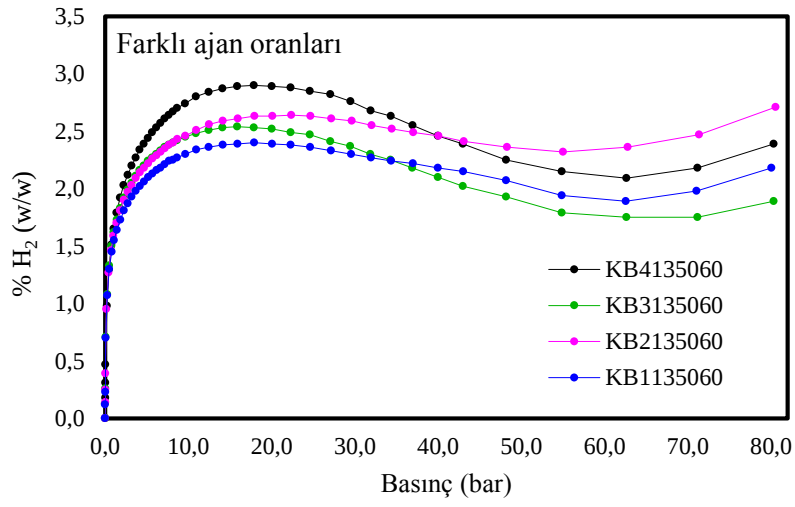
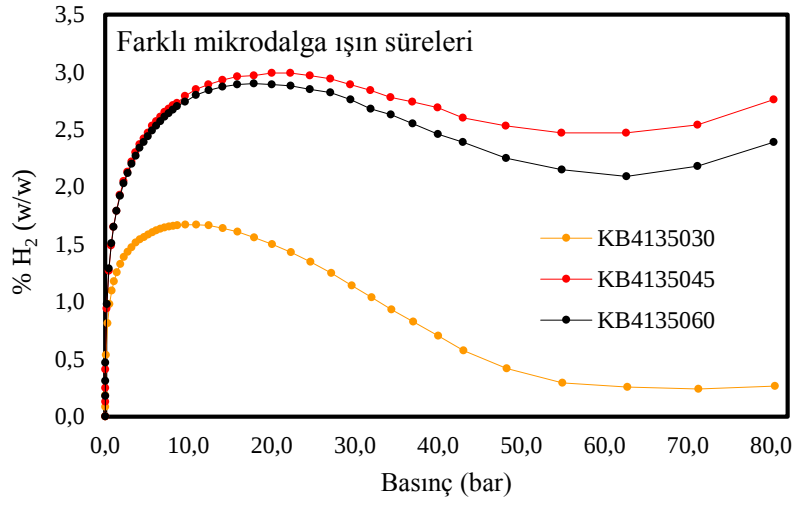
Karbonların Hidrojen Depolama Kapasiteleri

KOH ile mikro tane boyutuna sahip badem kabuğundan farklı şartlarda hazırlanan aktif karbonların 77 K sıcaklığındaki hidrojen adsorpsiyon izotermi Şekil 3.91’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Grafikler incelendiğinde aktif karbonların hazırlama aşamasındaki mikrodalga süresi arttıkça hidrojen depolama kapasitesinin de arttığı görülmüştür. Bu durumun BET yüzey alanının artmasıyla ilişkili olduğu gözlenmiş ve yakın BET yüzey alanına sahip aktif karbonların hidrojen depolama kapasitelerinin de benzer olduğu tespit edilmiştir. Farklı miktarlarda ajan kullanılarak hazırlanan aktif karbonların hidrojen depolama kapasiteleri incelendiğinde sonuçların benzer şekilde BET yüzey alanı ve gözeneklilikle doğru orantılı bir şekilde azaldığı belirlenmiştir. Benzer ilişki mikrodalga ışın gücü parametresinde de saptanmış, artan ışın gücü ile azalan BET yüzey alanı ve gözeneklilik hidrojen adsorpsiyon miktarları ile doğru bir orantı göstermiştir. 20 bar basınçta elde edilen hidrojen depolama kapasitesi sonuçları ile BET yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi arasındaki ilişkiyi gösteren grafikler Şekil 3.92’de sunulmuştur. Grafiklere bakıldığında incelenen parametreler arasındaki ilişkinin nispeten daha az olduğu yine de BET yüzey alanının hidrojen depolama kapasitesi sonuçları ile daha alakalı olduğu anlaşılmaktadır ve bu durum literatür ile uyumludur (Geng, Zhang, Wang, Zhou ve Cai, 2015). Bu aktif karbon grubunda 20 bar basınçta en yüksek hidrojen depolama miktarı %2,99’dur ve bu değer KB4135045 kodlu numuneye aittir. Bu sebeple bahsedilen aktif karbonun oda sıcaklığında da (298 K) hidrojen adsorpsiyon analizi gerçekleştirilmiş ve elde

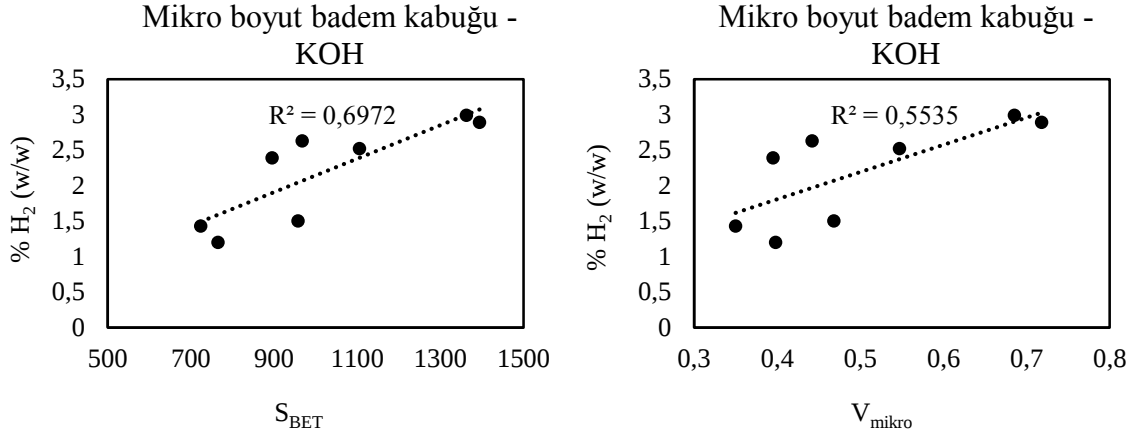
edilen izoterm eğrisinin basınç ile Henry yasasına uygun bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 3.93). İzoterm eğrisi doygunluğa ulaşmadığı için en yüksek değer, uygulanan en yüksek basınçta (81 bar) %0,62 olarak tespit edilmiştir. Literatüre bakıldığında bu değer, biyokütlelerden hazırlanan bazı aktif karbonlara göre yüksektir. Ağaç gövdesinden KOH ile hazırlanan aktif karbonlarda, 303 K sıcaklık ve 60 bar basınçta ağırlıkça %0,41 hidrojen depolanabilmiştir (Huang, Chen ve Chen 2010). BET yüzey alanı 3400 m²/g olan bu örneğin bu derece düşük hidrojen alımı göstermesi, aktif karbon hazırlanmasında biyokütlenin ne kadar önemli olduğunu vurgulamaktadır. Bu gruba ait farklı sıcaklık ve basınçlardaki ağırlıkça hidrojen depolama kapasiteleri, maksimum değerleri ve bu değerlerin elde edildiği basınçlar Tablo 3.16’da verilmiştir.

Tablo 3.16: Mikro badem kabuğundan KOH ile elde edilen aktif karbonların hidrojen adsorpsiyon verileri.

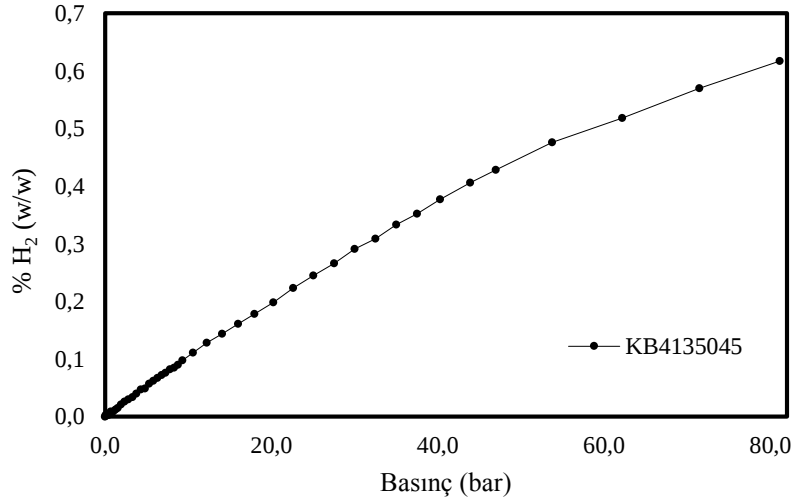
Örnek adı	Sıcaklık (K)	% H ₂ (w/w) (1 bar)	% H ₂ (w/w) (20 bar)	Maks. % H ₂ (w/w)	Maksimum değer in elde edildiği basınç (bar)	S _{BET} (m ² /g)	V _{mikro} (cc/g)
KB4135030	77	1,18	1,50	1,67	10,9	957	0,468
KB4135045	77	1,65	2,99	2,99	20,0	1362	0,685
	298	0,01	0,20	0,62	81,0		
KB4135060	77	1,65	2,89	2,90	17,9	1394	0,718
KB4135060	77	1,65	2,89	2,90	17,9	1394	0,718
KB3135060	77	1,62	2,52	2,54	15,9	1105	0,547
KB2135060	77	1,59	2,63	2,71	80,5	967	0,442
KB1135060	77	1,55	2,39	2,40	17,9	895	0,395
KB4135060	77	1,65	2,89	2,90	17,9	1394	0,718
KB4146060	77	1,04	1,43	1,54	10,9	723	0,350
KB4160060	77	0,71	1,20	1,24	14,2	765	0,398



Şekil 3.91: Mikro boyut badem kabuğu – KOH aktif karbonlarının 77 K’deki hidrojen adsorpsiyon grafikleri.



Şekil 3.92: Mikro boyut badem kabuğu ve KOH ile elde edilen aktif karbonların hidrojen depolama kapasitesi-yüzey alanı-mikro gözenek hacmi ilişkisi.



Şekil 3.93: KB4135045 kodlu aktif karbonun oda sıcaklığındaki hidrojen adsorpsiyon grafiği.

3.6.3 Nano Tane Boyutlu Badem Kabuğundan ZnCl₂ ile Hazırlanan Aktif

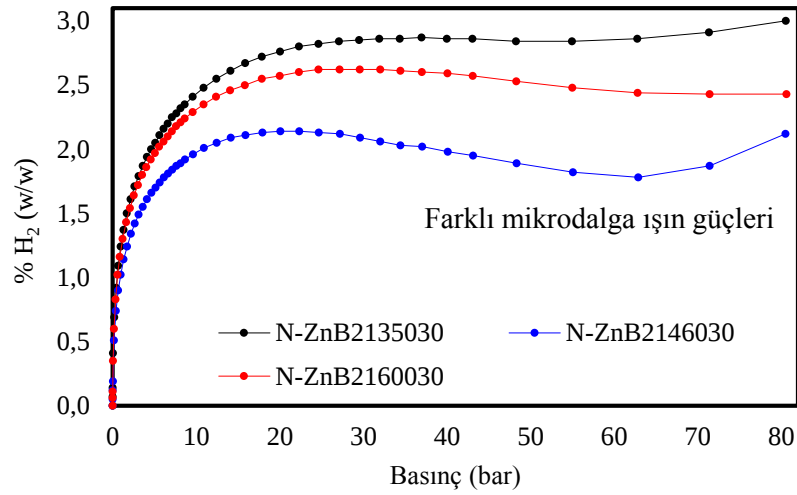
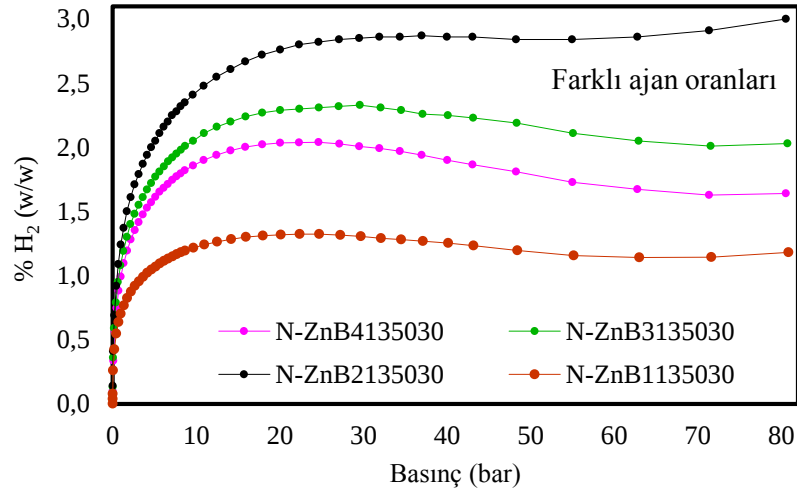
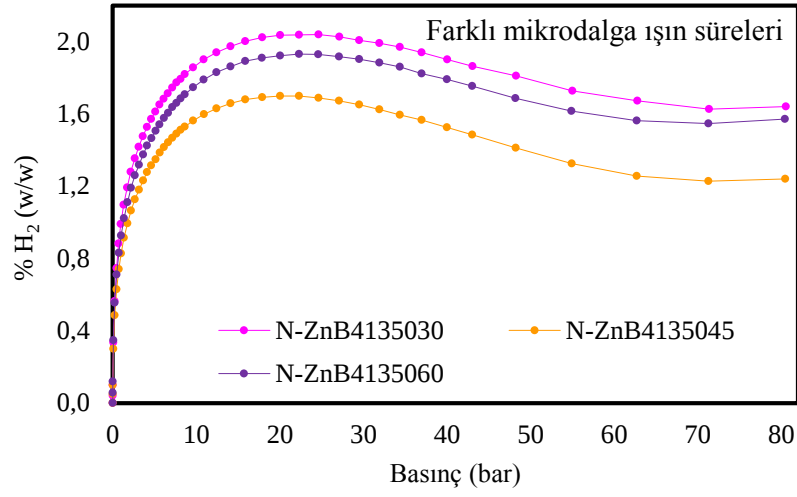
Karbonların Hidrojen Depolama Kapasiteleri

Nano badem kabuğundan ZnCl₂ ile hazırlanan aktif karbonların 77 K sıcaklığındaki hidrojen adsorpsiyon izotermi Şekil 3.94'te verilmiştir. İzotermi incelendiğinde mikrodalga süresi ile hidrojen depolama miktarının ters orantılı olduğu gözlenmiş ve bu durum azalan BET yüzey alanı ve gözenek yapısından kaynaklanmaktadır. Aktif karbonların hazırlama aşamasında kullanılan ajan miktarında ise hidrojen depolama kapasitesi, ajan oranı azaldıkça belli bir noktaya kadar artmış ve sonra tekrar azalmıştır. Bu durum BET yüzey alanı ve

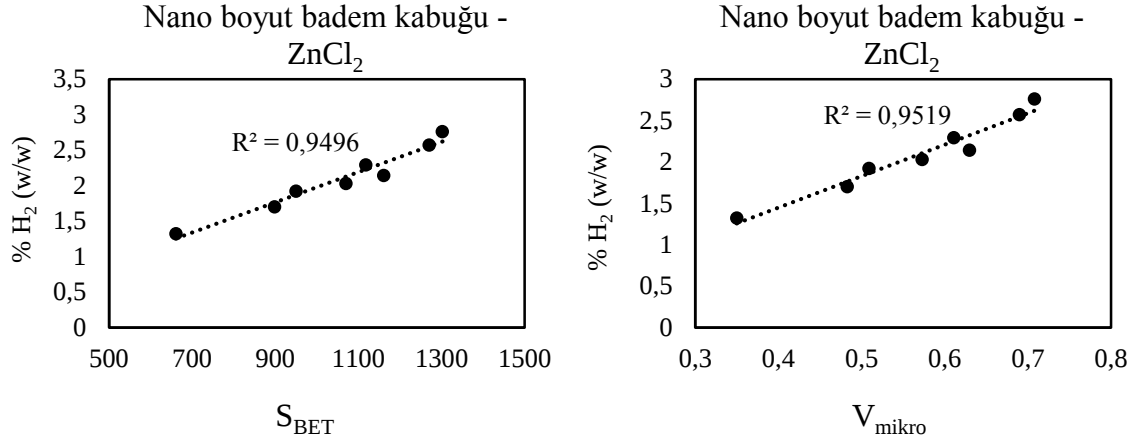
gözeneklilik ile doğru orantılı şekilde gerçekleşmiştir. Yüzey alanı ve gözenek yapısı ile hidrojen depolama kapasitesi arasındaki bu benzer ilişki mikrodalga ışın gücü parametresi çalışılırken de gözlenmiştir. Işın gücünün artması ile azalan BET yüzey alanı ve gözenek hacimleri daha az hidrojen depolanması ile sonuçlanmıştır. Şekil 3.95, 20 bar basınçta elde edilen hidrojen depolama kapasite değerleri ile BET yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Grafikler incelendiğinde bu iki değer birbirini ile orantılı olduğu belirlenmiştir. 20 bar basınçtaki değerler incelendiğinde en yüksek değer %2,76 ile N-ZnB2135030 kodlu aktif karbona aittir. Bu değer, Melouki, Llewellyn, Tazibet ve Boucheffa'nın 2017 yılında yaptıkları çalışmaların sonuçlarına benzerlik göstermektedir. Zeytin atığından $ZnCl_2$ ile aktif karbonlar hazırlayan çalışma grubu BET yüzey alanı 1399 m^2/g olan örnek için 77 K sıcaklığında ve 12 bar basınçta ağırlıkça %2,74 hidrojen depolama kapasitesi elde etmişlerdir. Oda sıcaklığında (298 K) hidrojen adsorpsiyon analizi yapılan bu aktif karbonun izoterm eğrisi Şekil 3.96'da sunulmuştur. Aktif karbon artan basınçla doğrusal bir hidrojen adsorpsiyonu sergilemiştir ve izotermin doygunluğa erişmediği tespit edilmiştir. Uygulanan en yüksek basınçta (81 bar) N-ZnB2135030 kodlu aktif karbonun ulaştığı en yüksek hidrojen depolama kapasitesi %0,48 olarak belirlenmiştir. Bu gruba ait farklı sıcaklık ve basınçlardaki ağırlıkça hidrojen depolama kapasiteleri, maksimum değerleri ve bu değerlerin elde edildiği basınçlar Tablo 3.17'de verilmiştir.

Tablo 3.17: Nano badem kabuğundan $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonların hidrojen adsorpsiyon verileri.

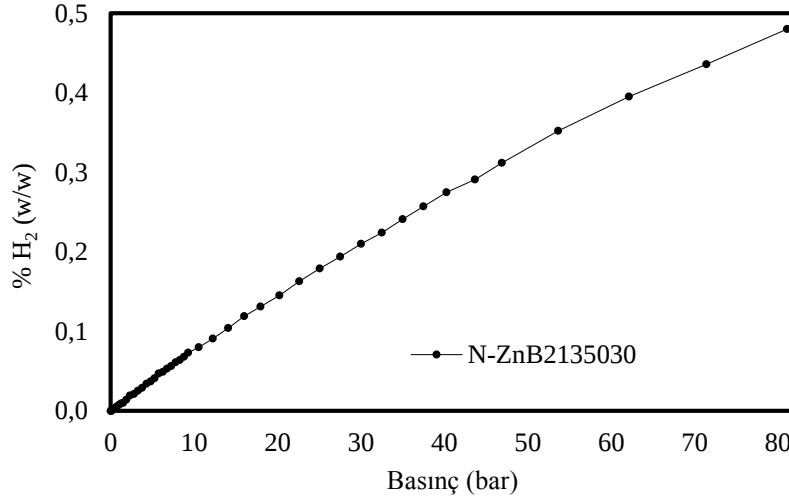
Örnek adı	Sıcaklık (K)	% H ₂ (w/w) (1 bar)	% H ₂ (w/w) (20 bar)	Maks. % H ₂ (w/w)	Maksimum değer elde edildiği basınç (bar)	S _{BET} (m ² /g)	V _{mikro} (cc/g)
N-ZnB4135030	77	1,09	2,03	2,04	24,6	1070	0,573
N-ZnB4135045	77	0,83	1,70	1,70	20,0	898	0,483
N-ZnB4135060	77	0,92	1,92	1,93	22,2	950	0,509
N-ZnB4135030	77	1,09	2,03	2,04	24,6	1070	0,573
N-ZnB3135030	77	1,19	2,29	2,33	29,5	1118	0,611
N-ZnB2135030	77	1,37	2,76	3,00	80,5	1302	0,708
	298	0,01	0,15	0,48	81,0		
N-ZnB1135030	77	0,76	1,32	1,33	22,2	661	0,350
N-ZnB2135030	77	1,37	2,76	3,00	80,5	1302	0,708
N-ZnB2146030	77	1,14	2,14	2,14	20,0	1161	0,630
N-ZnB2160030	77	1,30	2,57	2,62	24,6	1270	0,690



Şekil 3.94: Nano boyut badem kabuğu – ZnCl₂ aktif karbonlarının 77 K’deki hidrojen adsorpsiyon grafikleri.



Şekil 3.95: Nano boyut badem kabuğu ve $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonların hidrojen depolama kapasitesi-yüzey alanı-mikro gözenek hacmi ilişkisi.



Şekil 3.96: N-ZnB2135030 kodlu aktif karbonun oda sıcaklığındaki hidrojen adsorpsiyon grafiği.

3.6.4 Nano Tane Boyutlu Badem Kabuğundan KOH ile Hazırlanan Aktif

Karbonların Hidrojen Depolama Kapasiteleri

Nano badem kabuğundan KOH kimyasal ajanı ile farklı deney şartlarında elde edilen aktif karbonların, 77 K sıcaklığındaki hidrojen adsorpsiyonu incelenmiştir. Analiz sonucu elde edilen izotermeler Şekil 3.97'de verilmiştir. Aktif karbonlar hazırlanırken kullanılan farklı mikrodalga süreleri hidrojen depolama kapasitelerini etkilemiştir. Artan mikrodalga ısıtma süresi ile hidrojen depolama kapasitesi bir noktaya kadar artmış sonra azalmaya başlamıştır. Bu durum BET yüzey alanı ve gözenek hacimleri ile doğru orantılı bir şekilde

gerçekleşmiştir. Bir diğer parametre olan KOH miktarının etkisi incelenmiş ve sonuç olarak ajan miktarının azaltılması ile hidrojen depolama kapasitesinin azaldığı görülmüştür. Jin, Lee ve Hong 2007 yılında hindistan cevizi kabuğundan KOH ile hazırladıkları aktif karbonlarda, ajan oranının hidrojen depolama kapasitesi üzerine etkisini incelemişler ve ajan oranı arttıkça depolanan hidrojen miktarının da arttığını tespit etmişlerdir. Benzer doğrusal ilişki mikrodalga ışın gücü parametresinde de elde edilmiştir. Işın gücünün artmasıyla bir noktaya kadar artan hidrojen depolama kapasitesi daha sonra BET yüzey alanı ve gözeneklilik ile beraber azalmaya başlamıştır. Şekil 3.98, bahsedilen bu doğrusal ilişkinin kanıtını gösterir niteliktedir. Grafikte 20 bar basınçta elde edilen hidrojen depolama kapasite sonuçları ile aktif karbonların BET yüzey alanı ve mikro gözenek hacimleri ilişkilendirilmiştir. Sonuç olarak iki değer arasında nispeten daha az bir alaka olduğu gözlenmiş ve BET yüzey alanı ile hidrojen depolama kapasite değerlerinin daha bağlantılı olduğu tespit edilmiştir. 20 bar basınçta en yüksek hidrojen depolama kapasitesi %2,35 olarak gruptaki en yüksek BET yüzey alanına sahip N-KB4135045 kodlu aktif karbona aittir. Bahsi geçen aktif karbonun oda sıcaklığında (298 K) hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş ve elde edilen izoterm eğrisi Şekil 3.99'da sunulmuştur. Basınç ile adsorbe hidrojen miktarının Henry yasasına uygun bir şekilde arttığı ve uygulanan son basınç noktasında doygunluğa erişmediği belirlenmiştir. Bu numunenin oda sıcaklığında elde edilen maksimum hidrojen depolama kapasite değeri %0,71'dir. Bu değer Li ve arkadaşlarının mikrodalga prosesi kullanarak kahve kabuğundan KOH ile hazırladıkları aktif karbonun hidrojen alım kapasitesinden (%0,61) yüksektir (Li vd., 2016). Bu gruptaki aktif karbonların farklı sıcaklık ve basınçlarda ağırlıkça yüzde hidrojen depolama kapasiteleri, maksimum değerleri ve bu değerlerin elde edildiği basınçlar Tablo 3.18'de sunulmuştur.

Badem kabuğundan elde edilen tüm aktif karbonlar, tane boyutu ve kullanılan kimyasal ajan bakımından dört farklı gruba ayrılmıştır. Her bir grupta maksimum hidrojen depolama kapasitesi gösteren örnekler BET yüzey alanı, mikro gözenek hacmi, 1 bar ve 20 bar basınçtaki hidrojen depolama değerleri ile Tablo 3.19'da sunulmuştur. Değerler incelendiğinde KOH ajanı kullanılarak daha yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip aktif karbon elde edildiği görülmektedir ve bu durum literatür ile uyum içindedir (Sun ve Webley, 2010). KOH kimyasalının aktif karbon eldesindeki en önemli özelliği daha önce de bahsedildiği gibi dar mikro gözenek boyut dağılımına sahip malzemelerin hazırlanmasıdır. Literatür incelendiğinde hidrojen adsorpsiyonunun genellikle mikro gözeneklerde meydana geldiği bu yüzden gözenek boyutunun ve gözenek dağılımının önem arz ettiği açıktır (Zhang

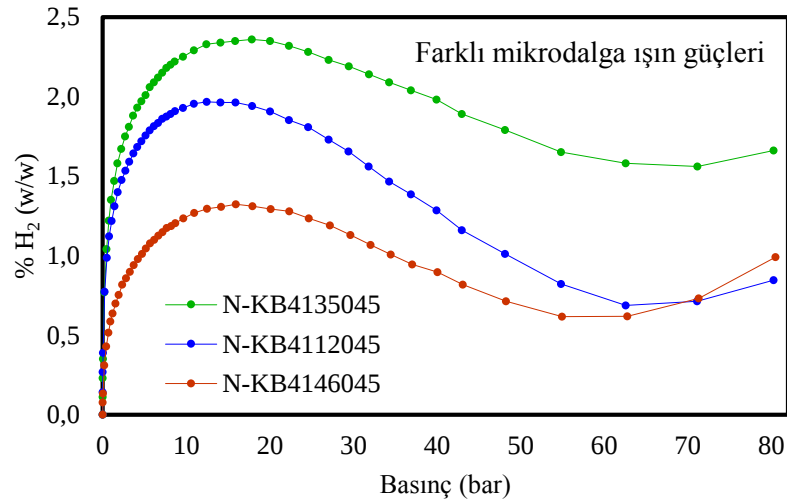
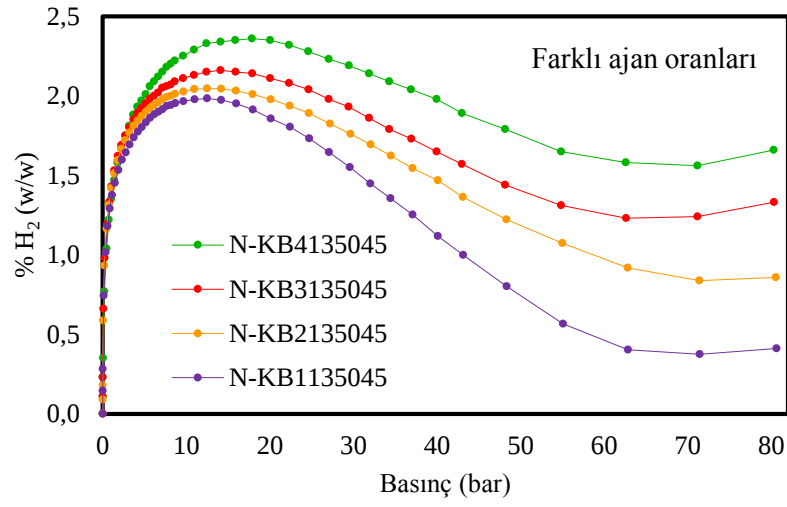
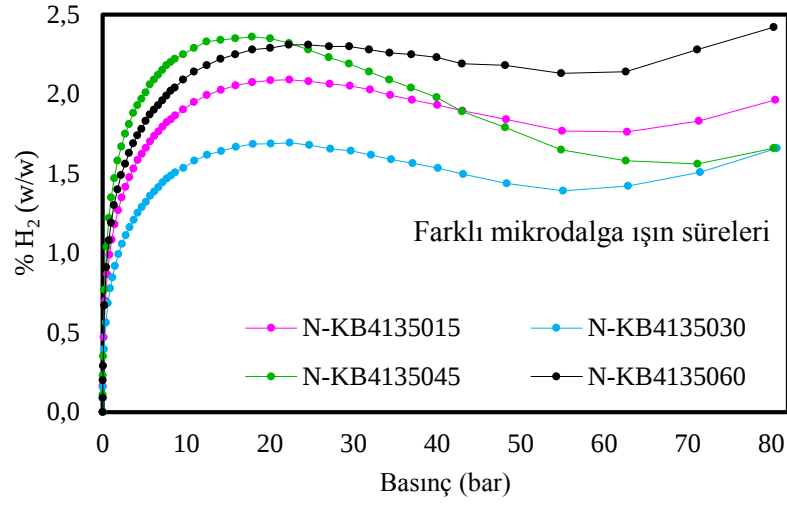
vd., 2013). Bu nedenle literatürde tarımsal atık hidrojen depolama alanında araştırma yapmak için hazırlanan aktif karbonlar yüksek oranda KOH ile hazırlanmışlardır. Öncü malzemenin tane boyutu küçültülerek nano seviyesine getirilip hazırlanan aktif karbonlarda durum tersine dönmüştür. Nano tane boyutundaki biyokütleden, en yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip aktif karbon, ZnCl_2 ajanı ile hazırlanan N-ZnB2135030 kodlu numuneye aittir. %2,76'lık hidrojen depolama kapasitesi ile bu numune, mikro tane boyutuna sahip badem kabuğu ve ZnCl_2 ile hazırlanan aktif karbona göre daha yüksek oranda hidrojen adsorplamıştır. Biyokütle boyutunun küçültülmesi ZnCl_2 ajanı için olumlu bir sonuç yaratırken, KOH ajanında BET yüzey alanıyla birlikte hidrojen depolama kapasitesinin de azalması ile negatif bir durum elde edilmiştir.

Tablo 3.18: Nano badem kabuğundan KOH ile elde edilen aktif karbonların hidrojen adsorpsiyon verileri.

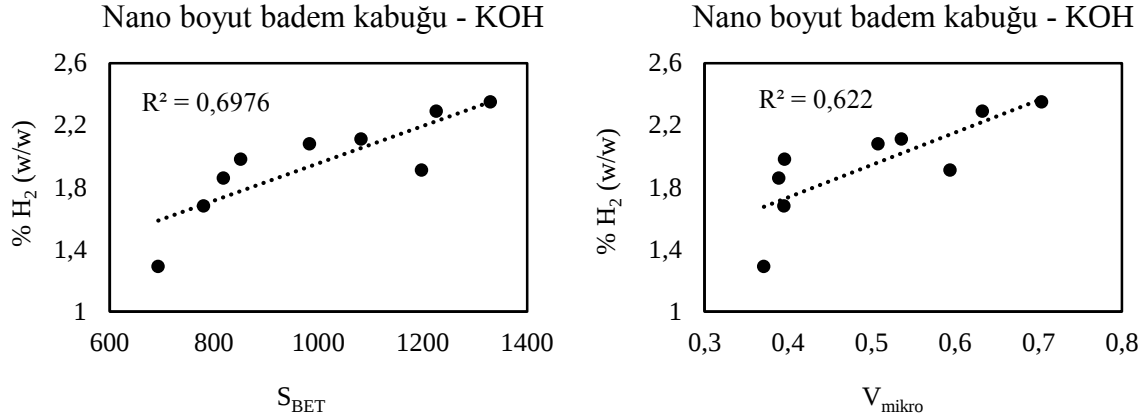
Örnek adı	Sıcaklık (K)	% H ₂ (w/w) (1 bar)	% H ₂ (w/w) (20 bar)	Maks. % H ₂ (w/w)	Maksimum değerin elde edildiği basınç (bar)	S _{BET} (m ² /g)	V _{mikro} (cc/g)
N-KB4135015	77	1,08	2,08	2,09	22,2	983	0,508
N-KB4135030	77	0,84	1,68	1,69	22,2	780	0,395
N-KB4135045	77	1,35	2,35	2,36	17,9	1330	0,704
	298	0,01	0,22	0,71	81,0		
N-KB4135060	77	1,19	2,29	2,42	80,3	1226	0,633
N-KB4135045	77	1,35	2,35	2,36	17,9	1330	0,704
N-KB3135045	77	1,43	2,11	2,16	14,1	1082	0,536
N-KB2135045	77	1,41	1,98	1,98	20,0	851	0,396
N-KB1135045	77	1,37	1,86	1,86	20,0	818	0,389
N-KB4112045	77	1,22	1,91	1,97	12,4	1198	0,594
N-KB4135045	77	1,35	2,35	2,36	17,9	1330	0,704
N-KB4146045	77	0,64	1,29	1,32	15,9	693	0,371

Tablo 3.19: Badem kabuğundan elde edilen ve maksimum hidrojen depolama kapasitesine sahip aktif karbonların karşılaştırılması

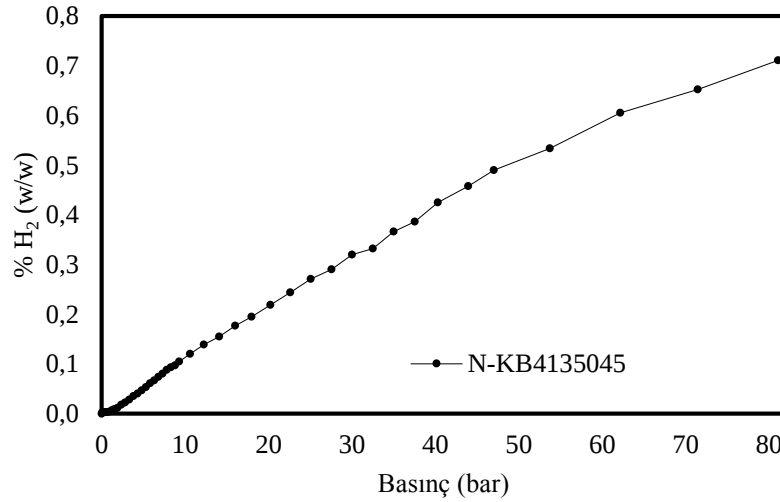
Örnek adı	Sıcaklık (K)	% H ₂ (w/w) (1 bar)	% H ₂ (w/w) (20 bar)	S _{BET} (m ² /g)	V _{mikro} (cc/g)	% V _{mikro}	% V _{mezo}
ZnB4160060	77	1,17	2,49	1307	0,702	42,3	50,8
KB4135045	77	1,65	2,99	1362	0,685	83,6	5,7
N-ZnB2135030	77	1,37	2,76	1302	0,708	72,2	19,6
N-KB413045	77	1,35	2,35	1330	0,704	67,1	20,9



Şekil 3.97: Nano boyut badem kabuğu – KOH aktif karbonlarının 77 K'deki hidrojen adsorpsiyon grafikleri.



Şekil 3.98: Nano boyut badem kabuğu ve KOH ile elde edilen aktif karbonların hidrojen depolama kapasitesi-yüzey alanı-mikro gözenek hacim ilişkisi.



Şekil 3.99: N-KB4135045 kodlu aktif karbonun oda sıcaklığındaki hidrojen adsorpsiyon grafiği.

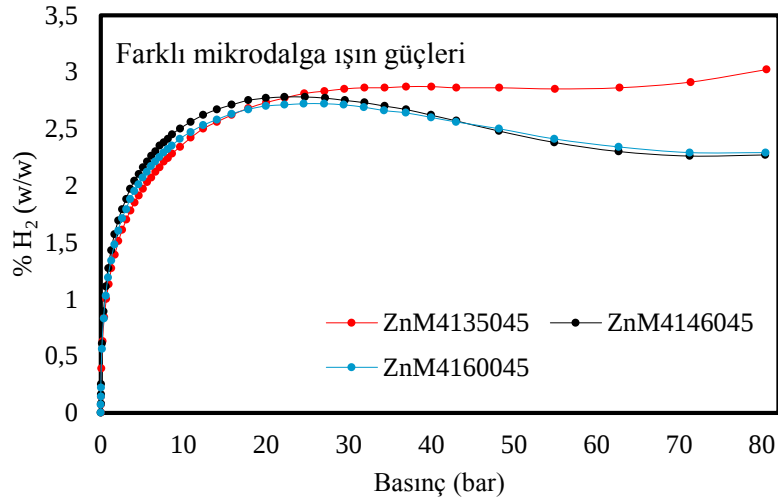
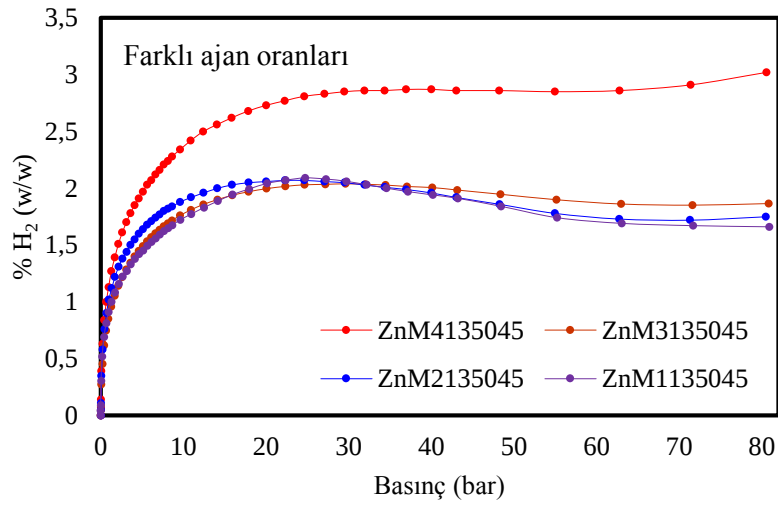
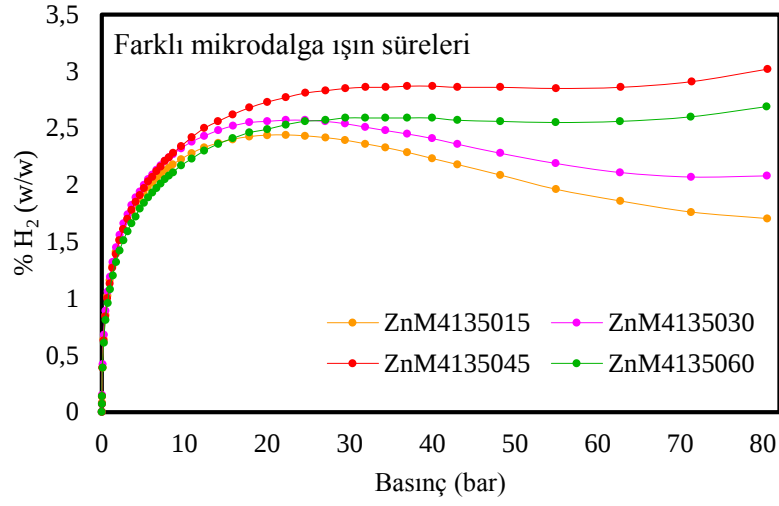
3.6.5 Mikro Tane Boyutlu Mısır Koçanından ZnCl₂ ile Hazırlanan Aktif Karbonların Hidrojen Depolama Kapasiteleri

Mikro mısır koçanından ZnCl₂ ajanı ile farklı şartlar altında hazırlanan aktif karbonların 77 K'deki hidrojen adsorpsiyon analizleri gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyon izoterm grafikleri Şekil 3.100'de gösterilmiştir. Grafikler incelendiğinde farklı mikrodalga ısıtın süreleri kullanılarak hazırlanan aktif karbonlar arasında en yüksek hidrojen depolama kapasitesine, maksimum BET yüzey alanlı aktif karbonun sahip olduğu görülmektedir. Aynı durum farklı ajan miktarları ile hazırlanan aktif karbonlarda da gözlenmiştir. Azalan ajan miktarı ile

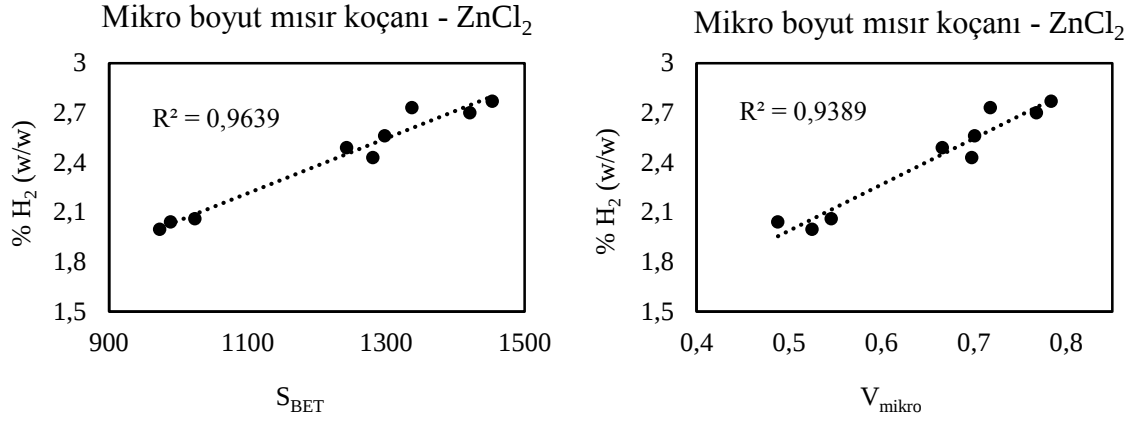
hidrojen depolama kapasite değerleri azalmış ve bu durumun BET yüzey alanı ve gözenek hacimleri ile doğru orantılı olduğu tespit edilmiştir. Mikrodalga ışın süresini arttırarak hazırlanan aktif karbonlarda ise hidrojen adsorpsiyon oranı belli bir değere kadar yükselmiş daha sonra azalmaya başlamıştır. Bu sonucun BET yüzey alanı ve gözeneklilik yapısı ile orantılı olduğu görülmektedir. Aktif karbonların BET yüzey alanı ve mikro gözenek hacim değerleri ile 20 bar basınçtaki hidrojen depolama kapasitelerinin birbirleri ile bağlantılı olduğu Şekil 3.101’de gözlenmektedir. Bu değerler arasında nispeten yüksek bir ilişki olsa da grafikler incelendiğinde hidrojen depolama kapasitesinin BET yüzey alanı ile daha bağlantılı olduğu tespit edilmiştir. 20 bar basınçta %2,77 ile en yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip ZnM4146045 kodlu numunenin, oda sıcaklığındaki (298 K) hidrojen adsorpsiyonuna ait izoterm grafiği Şekil 3.102’de sunulmuştur. İzoterm beklenildiği gibi basınçla doğrusal bir şekilde artmış ve doygunluğa ulaşmamıştır. Bu sıcaklıkta ölçülen en yüksek hidrojen depolama kapasitesi %1,26’tır. Bu değer, literatürde farklı ajan ve bitki kullanılarak hazırlanan aktif karbonların hidrojen depolama kapasitesine göre oldukça yüksektir (Huang vd., 2010; Li vd., 2016; Sun ve Webley, 2010). Bu gruptaki aktif karbonların farklı sıcaklık ve basınçlarda ağırlıkça yüzde hidrojen depolama kapasiteleri, maksimum değerleri ve bu değerlerin elde edildiği basınçlar Tablo 3.20’de verilmiştir.

Tablo 3.20: Mikro mısır koçanından $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonların hidrojen adsorpsiyon verileri.

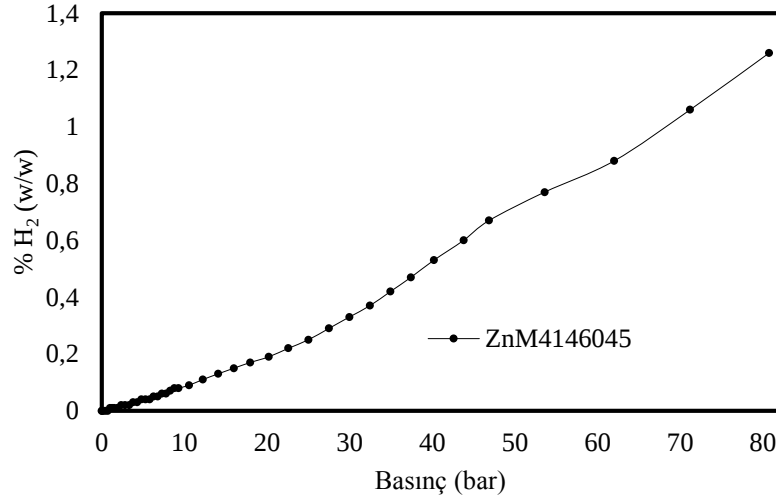
Örnek adı	Sıcaklık (K)	% H ₂ (w/w) (1 bar)	% H ₂ (w/w) (20 bar)	Maks. % H ₂ (w/w)	Maksimum değer elde edildiği basınç (bar)	S _{BET} (m ² /g)	V _{mikro} (cc/g)
ZnM4135015	77	1,29	2,43	2,44	22,2	1281	0,698
ZnM4135030	77	1,32	2,56	2,57	22,2	1298	0,701
ZnM4135045	77	1,27	2,73	3,02	80,5	1337	0,718
ZnM4135060	77	1,20	2,49	2,69	80,5	1243	0,666
ZnM4135045	77	1,27	2,73	3,02	80,5	1337	0,718
ZnM3135045	77	0,96	1,99	2,04	29,6	973	0,525
ZnM2135045	77	1,12	2,06	2,07	22,2	1024	0,546
ZnM1135045	77	1,00	2,04	2,09	24,7	989	0,488
ZnM4135045	77	1,27	2,73	3,02	80,5	1337	0,718
ZnM4146045	77	1,43	2,77	2,78	22,2	1453	0,784
	298	0,01	0,19	1,26	80,7		
ZnM4160045	77	1,34	2,70	2,72	22,2	1421	0,768



Şekil 3.100: Mikro boyut mısır koçanı – $ZnCl_2$ aktif karbonlarının 77 K'deki hidrojen adsorpsiyon grafikleri.



Şekil 3.101: Mikro boyut mısır koçanı ve ZnCl₂ ile elde edilen aktif karbonların hidrojen depolama kapasitesi-yüzey alanı-mikro gözenek hacim ilişkisi.

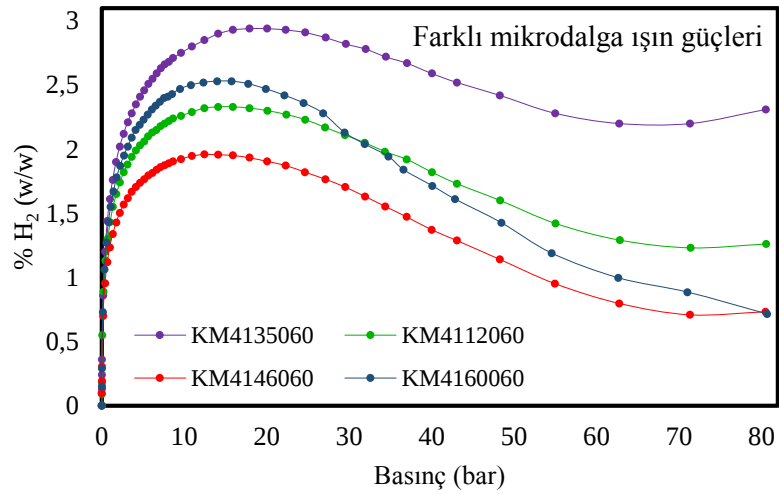
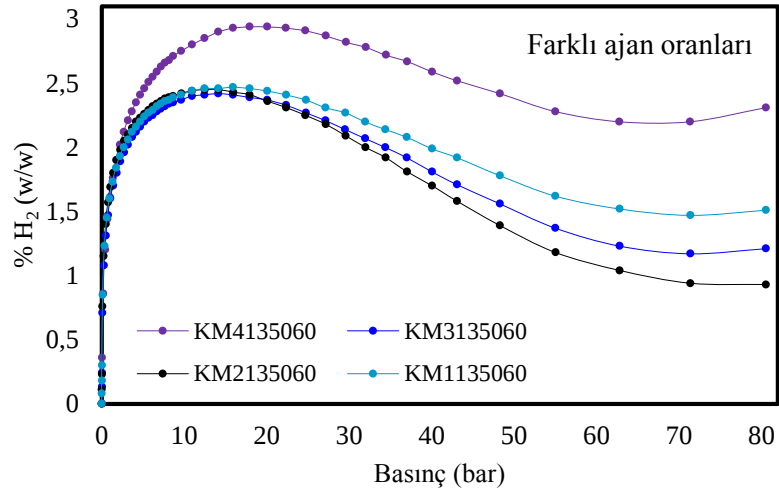
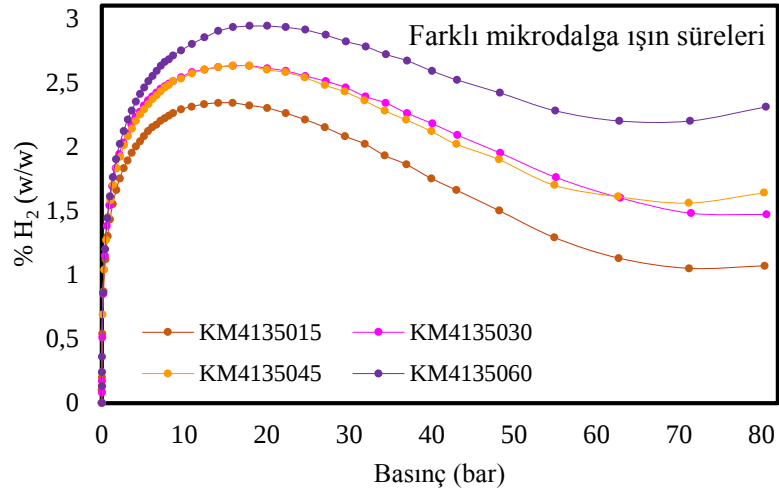


Şekil 3.102: ZnM4135015 kodlu aktif karbonun oda sıcaklığındaki hidrojen adsorpsiyon grafiği.

3.6.6 Mikro Tane Boyutlu Mısır Koçanından KOH ile Hazırlanan Aktif Karbonların Hidrojen Depolama Kapasiteleri

Mikro tane boyutlu mısır koçanından KOH ajanı ile farklı şartlarda hazırlanan aktif karbonların 77 K'deki hidrojen depolama analizleri gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyon izoterm eğrileri Şekil 3.103'de sunulmuştur. Grafiklere ait değerler incelendiğinde mikrodalga ışın süresi ile hidrojen depolama kapasitesi arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmektedir. Bu doğrusallık aktif karbonların BET yüzey alanlarının mikrodalga ışın süresi ile artmasıyla ilgilidir. Fakat ajan miktarı azaltılarak hazırlanan farklı aktif karbonların hidrojen depolama

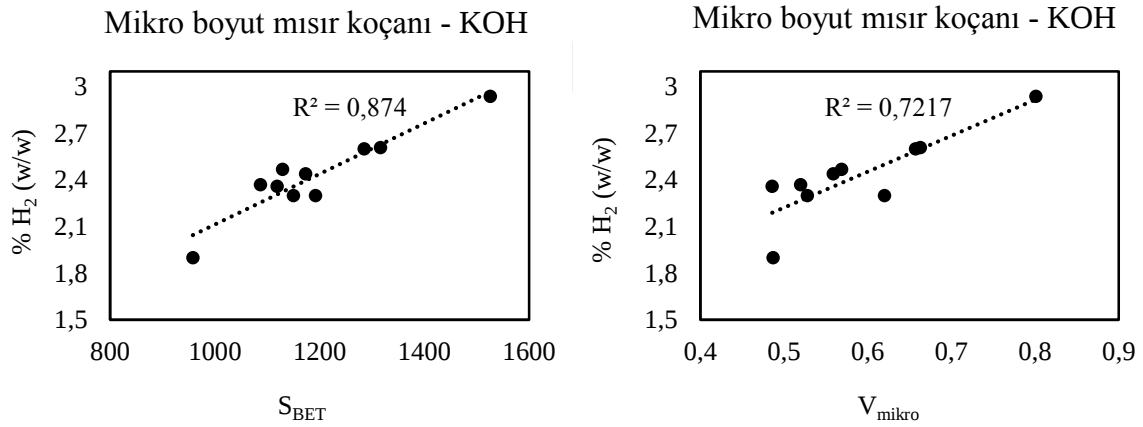
miktarları kıyaslandığında en yüksek miktarda KOH içeren aktif karbonun maksimum seviyede hidrojen adsorpladığı tespit edilmiştir. Farklı mikrodalga ışın gücü kullanılarak hazırlanan aktif karbonların hidrojen depolama kapasiteleri incelendiğinde sonuçların BET yüzey alanı ve mikro gözenek hacmiyle uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bütün parametreler için bu uyumu göstermek adına Şekil 3.104’de, 20 bar basınçtaki hidrojen depolama kapasiteleri ile aktif karbonların BET yüzey alanları ve mikro gözenek hacimleri arasındaki ilişki gösterilmiştir. Bu değerlerin birbirleri ile yüksek miktarda uyumlu olduğu fakat BET yüzey alanı değerlerinin hidrojen adsorpsiyonu ile daha bağlantılı olduğu literatür ile uyumlu bir şekilde grafiklerde açıkça görülmektedir. Geng ve arkadaşları mısır koçanı ve KOH ile farklı koşullarda hazırladıkları aktif karbonların hidrojen depolama özelliklerini incelemiştir. BET yüzey alanı ile hidrojen depolama miktarları arasında yüksek oranda bir bağlantı tespit etmişlerdir (Geng vd., 2015). 20 bar basınçtaki hidrojen depolama kapasitelerine bakıldığında en yüksek değer %2,94 ile KM4135060 kodlu örneğe ait olduğu belirlenmiştir. Bu sebeple bahsi geçen aktif karbonun oda sıcaklığında (298 K) da hidrojen adsorpsiyon analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen izoterm eğrisi Şekil 3.105’de sunulmuştur. İzoterm, artan basınç ile lineer bir artış göstermekte ve uygulanan basınç aralıklarında doygunluğa ulaşmamaktadır. KM4135060 kodlu numune için deneysel parametreler içinde oda sıcaklığında en yüksek elde edilen hidrojen depolama kapasitesi %1,60’dır. Bu değer çalışmadaki oda sıcaklığında analizi gerçekleştirilen tüm aktif karbonlar arasındaki en yüksek değerdir. Akasaka ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, oda sıcaklığında hidrojen adsorpsiyonunun zayıf van der Waals bağları sebebiyle Henry yasasına uyduğunu ve özellikle 298 K gibi yüksek sıcaklıklarda hidrojen adsorpsiyon miktarının spesifik yüzey alanı ile lineer bir şekilde arttığını vurgulamışlardır (Akasaka vd., 2011). Bu çalışmada bitki ve ajan ayırt etmeksizin elde edilen en yüksek BET yüzey alanına sahip KM4135060 kodlu aktif karbon 298 K’de en yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahiptir. Bu gruptaki aktif karbonların farklı sıcaklık ve basınçlarda ağırlıkça yüzde hidrojen depolama kapasiteleri, maksimum değerleri ve bu değerlerin elde edildiği basınçlar Tablo 3.21’de verilmiştir.



Şekil 3.103: Mikro boyut mısır koçanı – KOH aktif karbonlarının 77 K’deki hidrojen adsorpsiyon grafikleri.

Tablo 3.21: Mikro mısır koçanından KOH ile elde edilen aktif karbonların hidrojen adsorpsiyon verileri.

Örnek adı	Sıcaklık (K)	% H ₂ (w/w) (1 bar)	% H ₂ (w/w) (20 bar)	Maks. % H ₂ (w/w)	Maksimum değerin elde edildiği basınç (bar)	S _{BET} (m ² /g)	V _{mikro} (cc/g)
KM4135015	77	1,55	2,30	2,34	14,1	1192	0,620
KM4135030	77	1,69	2,61	2,63	15,9	1316	0,663
KM4135045	77	1,70	2,60	2,63	17,9	1285	0,657
KM4135060	77	1,76	2,94	2,94	20,0	1526	0,801
	298	0,01	0,29	1,60	81,0		
KM4135060	77	1,76	2,94	2,94	20,0	1526	0,801
KM3135060	77	1,70	2,37	2,42	14,1	1087	0,520
KM2135060	77	1,80	2,36	2,45	14,1	1119	0,486
KM1135060	77	1,73	2,44	2,47	15,9	1173	0,559
KM4112060	77	1,55	2,30	2,33	14,1	1150	0,528
KM4135060	77	1,76	2,94	2,94	20,0	1526	0,801
KM4146060	77	1,34	1,90	1,96	14,1	958	0,487
KM4160060	77	1,55	2,47	2,53	14,1	1129	0,569

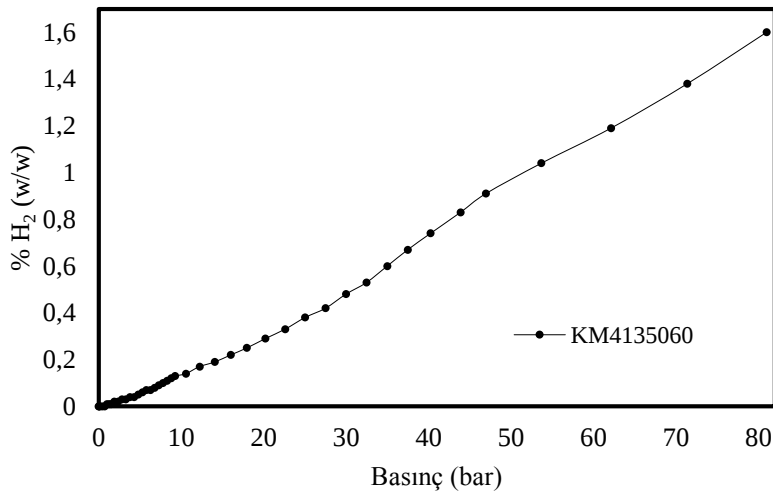


Şekil 3.104: Mikro boyut mısır koçanı ve KOH ile elde edilen aktif karbonların hidrojen depolama kapasitesi-yüzey alanı-mikro gözenek hacim ilişkisi.

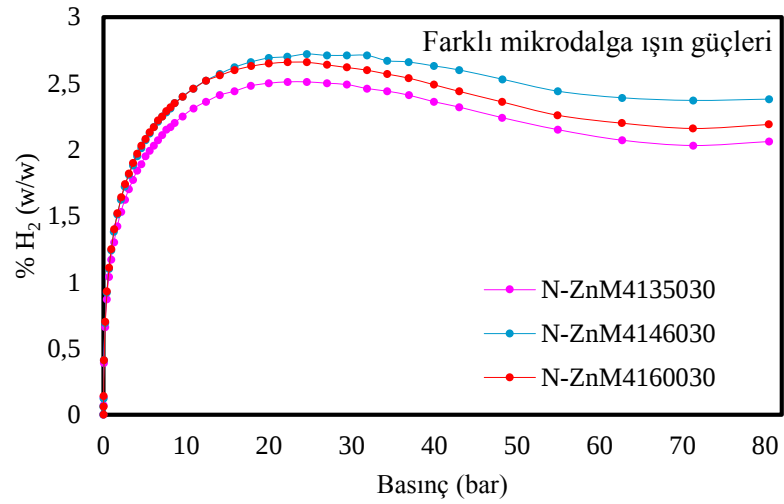
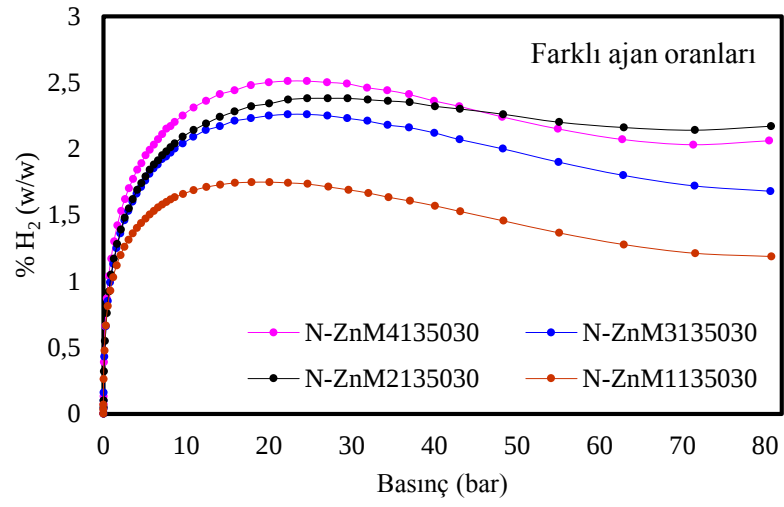
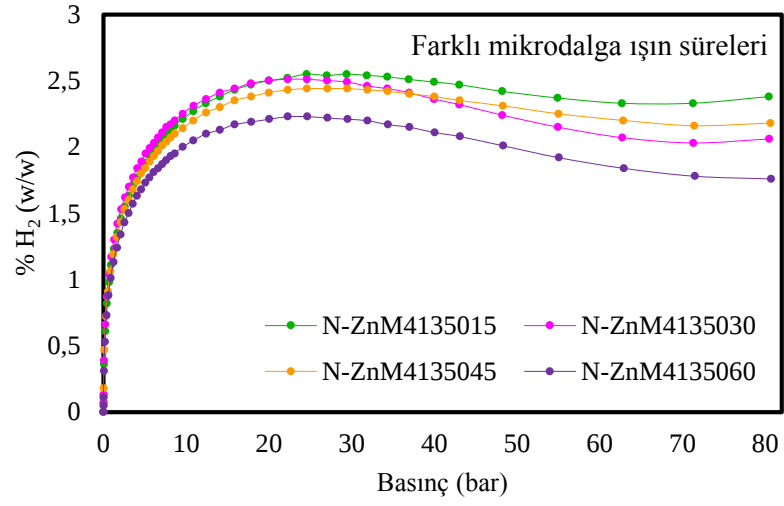
3.6.7 Nano Tane Boyutlu Mısır Koçanından ZnCl₂ ile Hazırlanan Aktif Karbonların Hidrojen Depolama Kapasiteleri

Nano tane boyutlu mısır koçanından ZnCl₂ ile farklı şartlar altında hazırlanan aktif karbonların 77 K'deki hidrojen adsorpsiyon analizleri gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyon izotermi Şekil 3.106'da gösterilmiştir. İlk grafik, farklı mikrodalga ışıma süreleri kullanılarak hazırlanan aktif karbonların karşılaştırmalı izotermidir. Değerler

incelendiğinde en yüksek BET yüzey alanının elde edildiği 30 dakikalık numune de en yüksek hidrojen depolama kapasitesinin elde edildiği görülmektedir. İkinci grafikte ajan miktarlarının azaltılması ile hazırlanan aktif karbonların izotermi sunulmuştur. Ajan oranının azaltılması ile hidrojen depolama kapasiteleri de azalmış ve bu durumun BET yüzey alanı ve gözenek yapısı ile açıklanabilir olduğu gözlenmiştir. Mikrodalga ışın gücünü arttırarak grubun en yüksek BET yüzey alanına sahip aktif karbonu elde edilmiştir. Bu aktif karbon aynı zamanda 20 bar basınçta %2,69 ile grubun en yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip N-ZnM4146030 kodlu numunedir. Aktif karbonların 20 bar basınçtaki hidrojen depolama kapasiteleri ile BET yüzey alanı ve mikro gözenek hacim değerleri arasındaki ilişki Şekil 3.107’de grafize edilmiştir. Bu ilişki nispeten yüksek orandadır ve grafik incelendiğinde literatürle uyumlu olarak BET yüzey alanının hidrojen depolama kapasitesi ile daha alakalı olduğu tespit edilmiştir (Liu vd., 2014). N-ZnM4146030 kodlu aktif karbonun oda sıcaklığında (298 K) da hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş ve elde edilen izoterm Şekil 3.108’de sunulmuştur. Artan basınçla lineer bir şekilde artan hidrojen adsorpsiyon miktarı, uygulanan basınç aralığında doygunluğa ulaşmamıştır. 298 K sıcaklıkta ve 81 bar basınçta elde edilen en yüksek hidrojen depolama kapasitesi %0,57’dir. Bu gruptaki aktif karbonların farklı sıcaklık ve basınçlarda ağırlıkça yüzde hidrojen depolama kapasiteleri, maksimum değerleri ve bu değerlerin elde edildiği basınçlar Tablo 3.22’de verilmiştir.



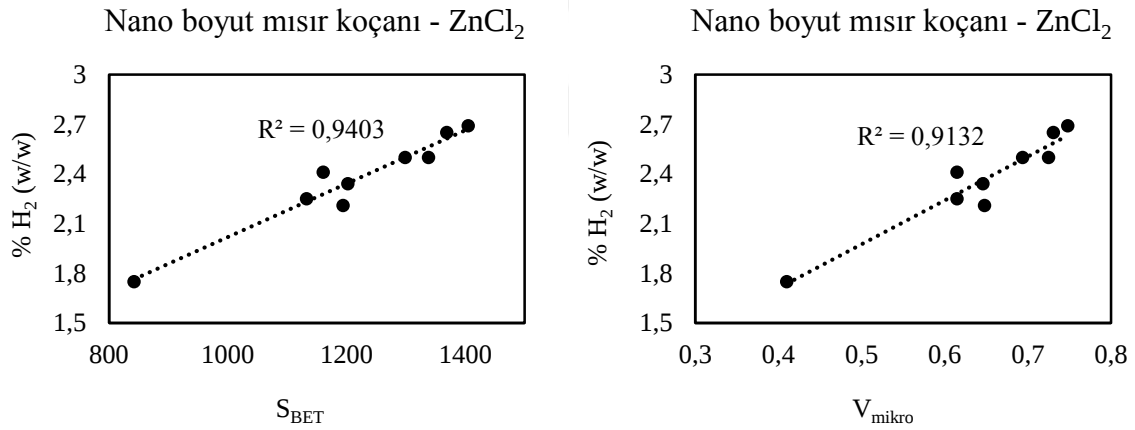
Şekil 3.105: KM4135060 kodlu aktif karbonun oda sıcaklığındaki hidrojen adsorpsiyon grafiği.



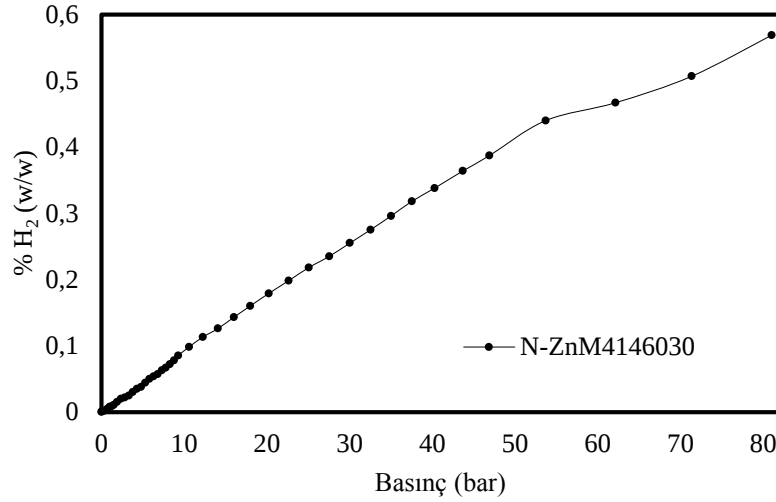
Şekil 3.106: Nano boyut mısır koçanı – ZnCl₂ aktif karbonlarının 77 K’deki hidrojen adsorpsiyon grafikleri.

Tablo 3.22: Nano mısır koçanından $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonların hidrojen adsorpsiyon verileri.

Örnek adı	Sıcaklık (K)	% H_2 (w/w) (1 bar)	% H_2 (w/w) (20 bar)	Maks. % H_2 (w/w)	Maksimum değerin elde edildiği basınç (bar)	S_{BET} (m^2/g)	V_{mikro} (cc/g)
N-ZnM4135015	77	1,23	2,50	2,55	24,6	1299	0,694
N-ZnM4135030	77	1,30	2,50	2,51	24,6	1338	0,725
N-ZnM4135045	77	1,29	2,41	2,44	24,6	1161	0,615
N-ZnM4135060	77	1,13	2,21	2,23	24,6	1194	0,648
N-ZnM4135030	77	1,30	2,50	2,51	24,6	1338	0,725
N-ZnM3135030	77	1,13	2,25	2,26	24,6	1133	0,615
N-ZnM2135030	77	1,17	2,34	2,38	24,6	1202	0,646
N-ZnM1135030	77	1,03	1,75	1,75	20,0	842	0,410
N-ZnM4135030	77	1,30	2,50	2,51	24,6	1338	0,725
N-ZnM4146030	77	1,38	2,69	2,72	24,6	1405	0,748
	298	0,01	0,18	0,57	81,0		
N-ZnM4160030	77	1,40	2,65	2,66	24,6	1369	0,731



Şekil 3.107: Nano boyut mısır koçanı ve $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonların hidrojen depolama kapasitesi-yüzey alanı-mikro gözenek hacim ilişkisi.



Şekil 3.108: N-ZnM4146030 kodlu aktif karbonun oda sıcaklığındaki hidrojen adsorpsiyon grafiği.

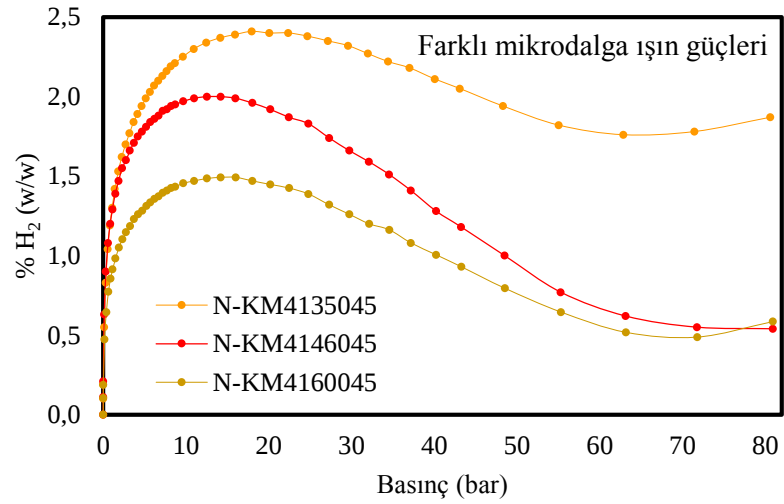
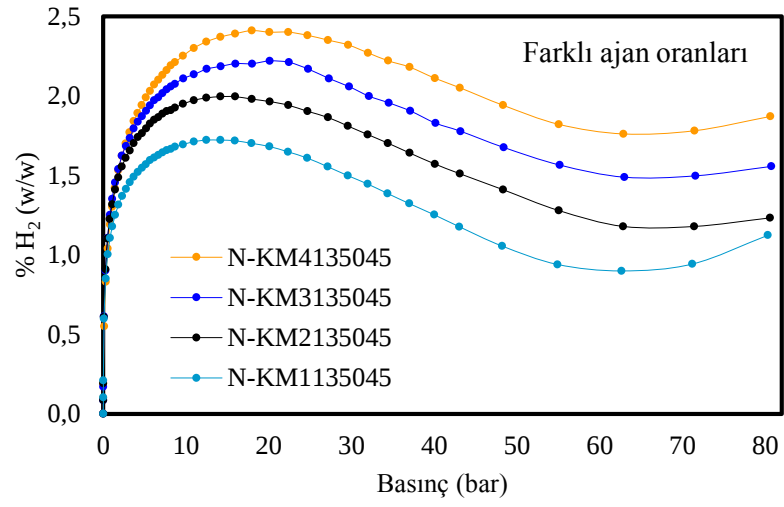
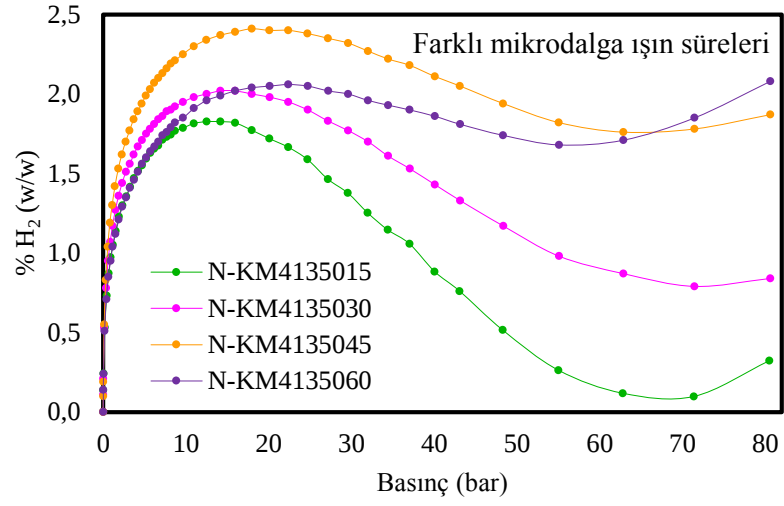
3.6.8 Nano Tane Boyutlu Mısır Koçanından KOH ile Hazırlanan Aktif Karbonların Hidrojen Depolama Kapasiteleri

Nano tane boyutuna sahip mısır koçanından KOH ajanı ile farklı deneysel şartlarda hazırlanan aktif karbonların 77 K'deki hidrojen depolama analizleri gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyon izoterm eğrileri Şekil 3.109'da sunulmuştur. Farklı mikrodalga ışın süreleri kullanılarak hazırlanan aktif karbonların hidrojen depolama kapasiteleri incelendiğinde adsorpsiyonun belli bir değere kadar ışın süresi ile arttığı ve bir noktadan sonra süre artsa da adsorpsiyon miktarının azaldığı tespit edilmiştir. Bu durumun BET yüzey alanı ve gözeneklilik yapısı ile doğrusal bir uyum içinde olduğu belirlenmiştir. KOH miktarı azaltılarak farklı ajan oranlarında hazırlanan aktif karbonlarda ajan miktarının azalması ile hidrojen adsorpsiyon miktarı da azalmıştır. Adsorplanan hidrojen miktarının azalması, azalan BET yüzey alanı ve gözenek yapısı ile ilişkilendirilmiştir ve bu durum literatür ile uyum içindedir (Jin vd., 2007). Mikrodalga ışın gücü parametresinde de benzer durum gözlenmiş, ışın gücü arttırıldığında azalan BET yüzey alanı ve gözenek hacimleri ile birlikte daha az hidrojen adsorpsiyon miktarı elde edilmiştir. Aktif karbonların 20 bar basınçtaki hidrojen depolama kapasite değerleri ile BET yüzey alanı ve mikro gözenek hacim değerleri arasındaki ilişki Şekil 3.110'da grafik olarak sunulmuştur. Nispeten iki değer yüksek oranda bağlantısı olsa da BET yüzey alanının hidrojen adsorpsiyonu ile ilişkisinin daha fazla olduğu grafikte görülmektedir. 20 bar basınçta en yüksek hidrojen depolama kapasitesi %2,41 ile N-KM4135045 kodlu aktif karbona aittir ve bu sebeple bu örneğin oda sıcaklığında (298 K) da analizi gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığındaki hidrojen

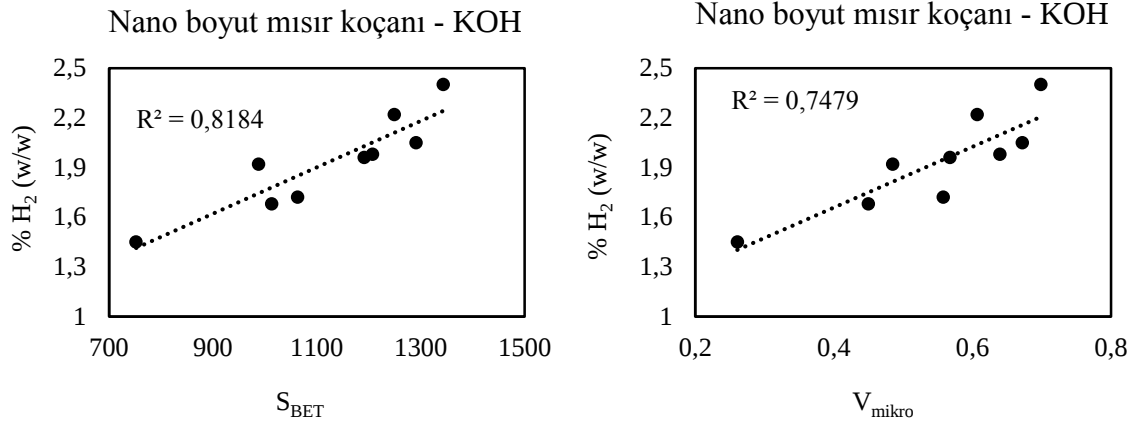
adsorpsiyonu sonucu elde edilen izoterm Şekil 3.111’de verilmektedir. İzoterm, artan basınçla Henry yasasına uygun bir şekilde artmış ve çalışılan basınç aralığında doygunluğa erişmemiştir. 298 K sıcaklıkta elde edilen en yüksek hidrojen depolama kapasitesi %0,73’tür. Bu değer Sun ve Webley’in 2010 yılında yaptıkları çalışma ile kıyaslandığında yüksek bir değerdir. Bahsedilen çalışmada mısır koçanından KOH kimyasalı ile iki aşamada elde edilen aktif karbon örnekleri 298 K ve 50 bar basınçta maksimum %0,44 oranında hidrojen depolayabilmişlerdir (Sun ve Webley, 2010). Bu gruptaki aktif karbonların farklı sıcaklık ve basınçlarda ağırlıkça yüzde hidrojen depolama kapasiteleri, maksimum değerleri ve bu değerlerin elde edildiği basınçlar Tablo 3.23’de verilmiştir.

Tablo 3.23: Nano mısır koçanından KOH ile elde edilen aktif karbonların hidrojen adsorpsiyon verileri.

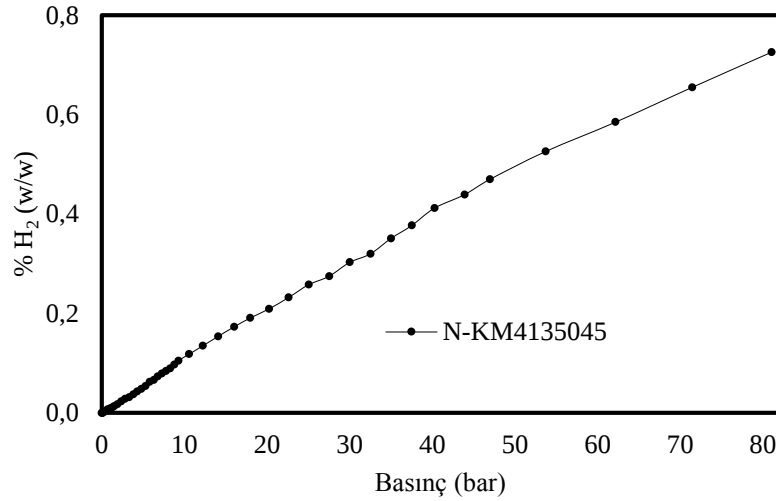
Örnek adı	Sıcaklık (K)	% H ₂ (w/w) (1 bar)	% H ₂ (w/w) (20 bar)	Maks. % H ₂ (w/w)	Maksimum değer elde edildiği basınç (bar)	S _{BET} (m ² /g)	V _{mikro} (cc/g)
N-KM4135015	77	1,05	1,72	1,83	14,1	1063	0,558
N-KM4135030	77	1,17	1,98	2,02	14,1	1207	0,640
N-KM4135045	77	1,30	2,40	2,41	17,9	1343	0,699
N-KM4135060	77	1,04	2,05	2,08	80,6	1291	0,672
N-KM4135045	77	1,30	2,40	2,41	17,9	1343	0,699
	298	0,01	0,21	0,73	81,0		
N-KM3135045	77	1,35	2,22	2,22	20,0	1249	0,607
N-KM2135045	77	1,31	1,96	2,00	14,1	1191	0,568
N-KM1135045	77	1,18	1,68	1,72	14,1	1013	0,450
N-KM4135045	77	1,30	2,40	2,41	17,9	1343	0,699
N-KM4146045	77	1,29	1,92	2,00	14,1	988	0,485
N-KM4160045	77	0,92	1,45	1,49	14,1	752	0,261



Şekil 3.109: Nano boyut mısır koçanı – KOH aktif karbonlarının 77 K’deki hidrojen adsorpsiyon grafikleri.



Şekil 3.110: Nano boyut mısır koçanı ve KOH ile elde edilen aktif karbonların hidrojen depolama kapasitesi-yüzey alanı-mikro gözenek hacim ilişkisi.



Şekil 3.111: N-KM4135045 kodlu aktif karbonun oda sıcaklığındaki hidrojen adsorpsiyon grafiği.

Biyokütle tane boyutu ve kullanılan ajan hesaba katılarak mısır koçanından elde edilen aktif karbonlar dört farklı gruba ayrılmıştır. Tablo 3.24’de her bir grupta maksimum hidrojen depolama kapasitesi elde edilen aktif karbona ait veriler bulunmaktadır. Badem kabuğuna benzer olarak mısır koçanında da en yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip aktif karbon KOH ajanı ile hazırlanan ve mikro tane boyutlu biyokütlenin kullanıldığı numunedir. Literatür ile uyumlu bir şekilde, KOH kimyasalı sayesinde dar bir gözenek dağılımı elde edilmiş ve bu durum hidrojen adsorpsiyon miktarını arttırmıştır (Gao, Xie, Liu ve Hu, 2017). Nano tane boyutlu biyokütleden yola çıkarak hazırlanan aktif karbonlarda ise ZnCl₂ ajanı ile

hazırlanan N-ZnM4146030 kodlu numune KOH ajanına göre daha yüksek hidrojen adsorpsiyonu göstermiştir. Sonuçlar gösteriyor ki biyokütlenin tane boyutunun küçültülmesi $ZnCl_2$ ajanı ile çalışılacaksa avantaj iken KOH ajanı ile çalışılacaksa dezavantajdır.

Tablo 3.24: Mısır Koçanından elde edilen ve maksimum hidrojen depolama kapasitesine sahip aktif karbonların karşılaştırılması

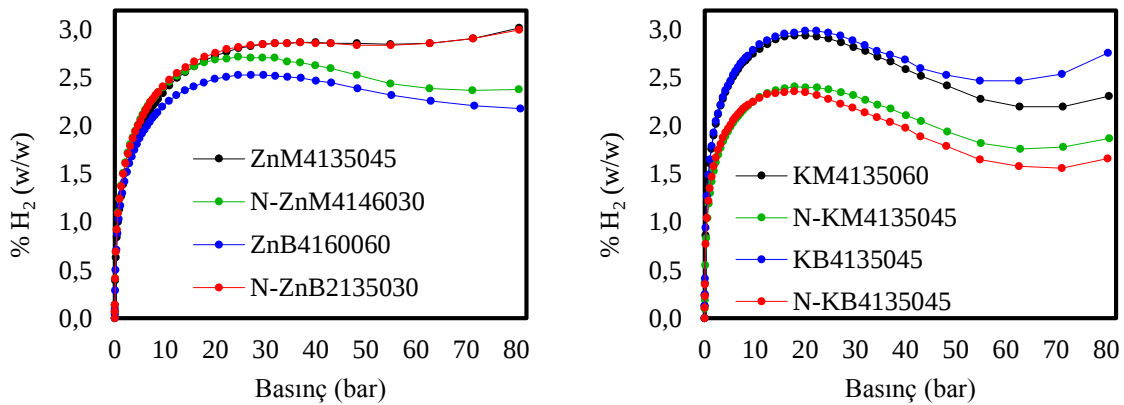
Örnek adı	Sıcaklık (K)	% H ₂ (w/w) (1 bar)	% H ₂ (w/w) (20 bar)	S _{BET} (m ² /g)	V _{mikro} (cc/g)	V _{mezo} (cc/g)	% V _{mikro}	% V _{mezo}
ZnM4146045	77	1,43	2,77	1453	0,784	0,735	48,1	45,1
KM4135060	77	1,76	2,94	1526	0,801	0,302	64,6	24,3
N-ZnM4146030	77	1,38	2,69	1405	0,748	0,873	43,2	50,5
N-KM4135045	77	1,30	2,41	1343	0,699	0,223	67,8	21,6

3.7 Hidrojen Adsorpsiyonu İzoterm Eğrileri ve Analizleri

Biyokütle ve ajan ayırt etmeksizin analizi gerçekleştirilen tüm aktif karbonların 77 K sıcaklığındaki hidrojen adsorpsiyon izotermi incelendiğinde ortak bir özellik tespit edilmiştir. Bu ortak özellik, izoterm eğrisinin düşük basınç aralığında (0-10 bar) dik bir yükseliş sergilemesidir. Bunun sebebi bu basınçlarda hidrojen adsorpsiyon miktarının hızlı bir şekilde artmasıdır. Bu durum mikro gözenekler içeren aktif karbonlarda gözlemlenen tek tabakalı adsorpsiyonun karakteristik bir özelliğidir (Lowell ve Shields, 2013). Basınç arttıkça izoterm eğrisinin artışı azalır ve nihayetinde bir maksimuma ya da platoya ulaşır. Adsorpsiyon sonucu elde edilen veriler hidrojen gazının aşırı adsorpsiyon miktarlarıdır ve aşırı adsorpsiyon eğrilerinde bir maksimum oluşması karakteristiktir. Basınç arttıkça azalan ya da sabit seyreden izoterm eğrisi tekrar yükselişe geçmeye başlar. Bunun sebebi artan basınç ile hidrojenin yoğunluğunun artmasıdır.

İzoterm eğrileri kullanılan biyokütle çeşidine göre sınıflandırıldığında, eğriler arasında bir fark görülmemiştir. Fakat sınıflandırma kimyasal ajanın cinsine göre yapıldığında izoterm eğrileri oldukça farklılık göstermektedir. Aşırı adsorpsiyon değerlerinin ölçüldüğü izotermelerde, artan basınç ile önce maksimum oluşur daha sonra adsorpsiyonun azalması durumu meydana gelir. Literatür incelendiğinde, KOH ile hazırlanmış aktif karbonların aşırı adsorpsiyon grafiklerinde bu karakteristik durum söz konusudur (Geng vd., 2015; Liu vd., 2014; Wang, Geng, Zhang, Zhou ve Liu, 2014). Bu sebepten izotermelerin maksimuma eriştikten sonraki kısımları genellikle makalelerde bulunmamaktadır (Akasaka vd., 2011; Heo ve Park, 2015; Zhang vd., 2013; Peng, Xu, Luo, Wang ve Ma, 2020). $ZnCl_2$ ile

hazırlanan aktif karbonların hidrojen adsorpsiyonu ile ilgili literatür ise oldukça kısıtlıdır (Doğan, Sabaz, Bicil, Kızılduman ve Turhan, 2020). Farklı ajanlar kullanılarak hazırlanan aktif karbonların kıyaslandığı çalışmalar ise literatürde sınırlıdır ve bunların çalışma basınç aralıkları genellikle 0-1 bar arasındadır (Sun ve Webley, 2010; Gao vd., 2017). Bu basınç aralığında yapılan çalışmalar sonucunda sadece hidrojen adsorpsiyon miktarı üzerine kimyasal ajanın etkisi incelenebilmektedir. Şekil 3.112’de kullanılan biyokütle, biyokütle boyutu ve kimyasal ajana göre gruplara ayrılan aktif karbonlardan, her bir grupta maksimum hidrojen depolama kapasitesi elde edilen numunelerin hidrojen adsorpsiyon izotermi, kimyasal ajana göre ayrılarak verilmiştir. Grafikler incelendiğinde ZnCl_2 ile hazırlanan aktif karbonlarda belirgin bir maksimum gözlenmemiştir. KOH ajanı ile hazırlanan aktif karbonların hidrojen adsorpsiyonlarında ise aşırı adsorpsiyon izotermi karakteristiki özelliklerini gösteren belirgin bir maksimuma erişilmiştir. Arshad ve arkadaşları palmye atıklarından KOH ile aktif karbon hazırlamışlar ve 77 K sıcaklığında 0 – 100 bar aralığında hidrojen adsorpsiyon izotermi elde etmişlerdir. Aktif karbonun izoterminde yaklaşık 20 bar civarında belirgin bir maksimum görülmektedir (Arshad vd., 2016). Melouki ve arkadaşları ise ZnCl_2 ve H_3PO_4 ajanları ile aktif karbonlar hazırlamışlar ve 0-14 bar arasında 77 K sıcaklığında hidrojen adsorpsiyon izotermi incelemişlerdir. Elde ettikleri grafiklerde izotermi genellikle hızlı bir artış sonrası platoya ulaşmışlar ya da artmaya devam etmişlerdir (Melouki vd., 2017). Bu farklılığın ajan sebebiyle oluşan farklı boyutlardaki gözeneklilik yapısından kaynaklandığı düşünülmekte, yapıdaki mezo gözenekliliğin artmasıyla izoterm eğrisinin maksimum vermeden artmaya devam edeceği öngörülmektedir.



Şekil 3.112: Bazı ZnCl_2 ve KOH ile hazırlanan aktif karbonların 77 K’de hidrojen adsorpsiyon izotermi

Elde edilen tüm hidrojen adsorpsiyon verileri Langmuir, ikinci dereceden Langmuir, Freundlich ve Temkin olmak üzere dört farklı izoterm eşitliğine uyarlanmış ve Tablo 3.25’de denklemler ile oluşturulan grafiklerin lineer regresyon katsayıları verilmiştir. Tablodaki 77 K sıcaklığındaki değerler incelendiğinde, gerçekleştirilen adsorpsiyonlara ait izotermelerin en iyi Langmuir tipi izoterme uydukları görülmektedir. Literatür incelendiğinde düşük sıcaklıklardaki hidrojen adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir tipi (Tip I) izotermeler olduğu belirtilmektedir. Langmuir tipi izotermeler, mikro gözenekli yüzeyler için hidrojenin tek tabaka adsorpsiyonu ile doygunluğun meydana geldiğini gösterirler. Literatürde mikro gözenekli yapıların, hidrojen adsorpsiyonunu tek moleküler tabaka ile sınırlandırdığını vurgulamaktadır (Panella vd., 2005). Oda sıcaklığında (298 K) gerçekleştirilen adsorpsiyon izotermelerinde ise durum farklıdır. Hidrojen ve aktif karbon yüzeyi arasındaki düşük etkileşimler sebebiyle hidrojen adsorpsiyon miktarı basıncın doğrusal bir fonksiyonu olur ve bu olgu Henry yasası ile açıklanır (Panella vd., 2005). Bu sebeple 298 K’de gerçekleştirilen adsorpsiyonlara ait izoterm verileri en çok Freundlich eşitliği ile uyumludur (Tablo 3.26).

Tablo 3.25: Çalışılan tüm aktif karbonlarının 77 K'deki hidrojen adsorpsiyon verilerinin farklı izoterm denklemlerine uyumluluk analizleri.

Örnek adı	Langmuir			İkinci dereceden Langmuir R ²	Freundlich R ²	Temkin R ²
	n _m	B	R ²			
ZnB4135015	0,69	0,827	0,9938	0,9736	0,9667	0,9426
ZnB4135030	0,91	0,756	0,9933	0,7373	0,9640	0,9494
ZnB4135045	1,13	0,635	0,9942	0,9202	0,9554	0,9439
ZnB4135060	1,62	0,390	0,9975	0,9949	0,9503	0,9234
ZnB3135060	0,82	0,941	0,9943	0,9801	0,9718	0,9464
ZnB2135060	1,82	0,836	0,9964	0,5278	0,9097	0,9680
ZnB1135060	0,60	1,340	0,9962	0,9625	0,9407	0,9772
ZnB4112060	0,20	0,390	0,9758	0,1064	0,9934	0,8933
ZnB4146060	1,19	0,817	0,9952	0,6156	0,9292	0,9636
ZnB4160060	1,40	0,679	0,9958	0,8477	0,9433	0,9466
KB4135030	0,42	2,485	0,9986	0,9312	0,9095	0,9948
KB4135045	0,54	1,115	0,9964	0,9415	0,9362	0,9866
KB4135060	0,47	1,254	0,9956	0,9917	0,9619	0,9750
KB3135060	0,55	1,714	0,9972	0,9991	0,9609	0,9715
KB2135060	0,55	1,315	0,9970	0,9931	0,9408	0,9864
KB1135060	0,53	1,645	0,9974	0,9989	0,9463	0,9828
KB4146060	0,41	2,209	0,9976	0,9966	0,9535	0,9835
KB4160060	0,44	1,270	0,9955	0,9904	0,9653	0,9644
N-ZnB4135030	0,89	0,809	0,9971	0,4143	0,8930	0,9818
N-ZnB4135045	0,78	0,857	0,9954	0,9780	0,9616	0,9465
N-ZnB4135060	0,83	0,810	0,9946	0,9664	0,9574	0,9521
N-ZnB3135030	1,19	0,741	0,9968	0,7514	0,8970	0,9807
N-ZnB2135030	1,15	0,599	0,9976	0,9714	0,9348	0,9549
N-ZnB1135030	0,88	1,018	0,9959	0,9938	0,9558	0,9544
N-ZnB2146030	0,81	0,835	0,9961	0,6124	0,9306	0,9776
N-ZnB2160030	1,38	0,730	0,9958	0,9504	0,9461	0,9470
N-KB4135015	0,58	0,883	0,9954	0,9930	0,9631	0,9540
N-KB4135030	0,41	0,775	0,9948	0,9965	0,9737	0,9465
N-KB4135045	0,53	1,308	0,9966	0,9959	0,9629	0,9734
N-KB4135060	0,62	0,901	0,9958	0,9977	0,9626	0,9656
N-KB3135045	0,51	1,960	0,9982	0,9857	0,9212	0,9915
N-KB2135045	0,52	2,546	0,9981	0,9994	0,9515	0,9790
N-KB1135045	0,35	2,210	0,9977	0,9957	0,9460	0,9862
N-KB4112045	0,35	1,651	0,9965	0,9985	0,9732	0,9756
N-KB4146045	0,21	0,740	0,9913	0,9500	0,9735	0,9567

Tablo 3.25: Çalışılan tüm aktif karbonlarının 77 K'deki hidrojen adsorpsiyon verilerinin farklı izoterm denklemlerine uyumluluk analizleri (devam)

Örnek adı	Langmuir			İkinci dereceden Langmuir R ²	Freundlich R ²	Temkin R ²
	n _m	B	R ²			
ZnM4135015	1,12	0,507	0,9956	0,9911	0,9644	0,9273
ZnM4135030	0,91	0,788	0,9946	0,9617	0,9623	0,9437
ZnM4135045	1,03	0,846	0,9958	0,7809	0,9268	0,9772
ZnM4135060	0,98	0,555	0,9964	0,9933	0,9622	0,9344
ZnM3135045	1,24	0,629	0,9952	0,9804	0,9667	0,9209
ZnM2135045	0,90	0,865	0,9965	0,9314	0,9409	0,9627
ZnM1135045	0,96	0,596	0,9872	0,9785	0,9653	0,9203
ZnM4146045	0,98	0,824	0,9951	0,9693	0,9615	0,9522
ZnM4160045	1,04	0,756	0,9942	0,9930	0,9745	0,9348
KM4135015	0,66	1,658	0,9968	0,9977	0,9636	0,9646
KM4135030	0,89	1,623	0,9972	0,9561	0,9383	0,9763
KM4135045	0,56	1,454	0,9966	0,9926	0,9554	0,9714
KM4135060	0,66	1,177	0,9963	0,9905	0,9611	0,9688
KM3135060	0,56	2,014	0,9978	0,9893	0,9366	0,9853
KM2135060	0,54	2,437	0,9979	0,9957	0,9433	0,9836
KM1135060	0,66	2,208	0,9987	0,9932	0,9381	0,9828
KM4112060	0,60	1,572	0,9979	0,8794	0,9117	0,9907
KM4146060	0,55	1,988	0,9966	0,9991	0,9686	0,9757
KM4160060	0,38	1,502	0,9964	0,9989	0,9692	0,9662
N-ZnM4135015	1,10	0,685	0,9933	0,9029	0,9521	0,9485
N-ZnM4135030	1,03	0,795	0,9955	0,9100	0,9438	0,9593
N-ZnM4135045	1,21	0,753	0,9944	0,8525	0,9519	0,9550
N-ZnM4135060	1,24	0,807	0,9954	0,9345	0,9513	0,9504
N-ZnM3135030	1,26	0,826	0,9960	0,7342	0,9413	0,9643
N-ZnM2135030	1,17	0,687	0,9964	0,8090	0,9313	0,9615
N-ZnM1135030	1,27	1,262	0,9967	0,9045	0,9331	0,9654
N-ZnM4146030	1,10	0,761	0,9944	0,9970	0,9718	0,9196
N-ZnM4160030	0,97	0,819	0,9952	0,8033	0,9386	0,9636
N-KM4135015	0,22	1,203	0,9946	0,9938	0,9719	0,9709
N-KM4135030	0,39	1,265	0,9962	0,9970	0,9739	0,9553
N-KM4135045	0,52	1,058	0,9952	0,9963	0,9661	0,9571
N-KM4135060	0,35	0,783	0,9944	0,9946	0,9808	0,9483
N-KM3135045	0,47	1,361	0,9979	0,9469	0,9106	0,9885
N-KM2135045	0,39	1,933	0,9976	0,9823	0,9283	0,9884
N-KM1135045	0,63	2,127	0,9979	0,9959	0,9402	0,9858
N-KM4146045	0,39	1,779	0,9972	0,9788	0,9412	0,9858
N-KM4160045	0,24	1,445	0,9961	0,9975	0,9750	0,9630

Tablo 3.26: Çalışılan tüm aktif karbonlarının 298 K’deki hidrojen adsorpsiyon verilerinin farklı izoterm denklemlerine uyumluluk analizleri.

Örnek Adı	Freundlich			Langmuir R^2	İkinci dereceden Langmuir R^2	Temkin R^2
	n_F	K_F	R^2			
ZnB4160060	0,98	0,002	0,9902	0,0022	0,3603	0,6558
KB4135045	1,12	0,003	0,9813	0,4538	0,4046	0,6625
N-ZnB2135030	1,02	0,003	0,9933	0,2319	0,3677	0,7649
N-KB4135045	1,04	0,002	0,9518	0,0150	0,4482	0,6503
ZnM4146045	0,85	0,003	0,9934	0,6462	0,2828	0,4909
KM4135060	0,76	0,001	0,9881	0,1281	0,1580	0,5286
N-ZnM4146030	1,00	0,003	0,9954	0,0553	0,3837	0,6529
N-KM4135045	0,94	0,001	0,9929	0,0146	0,2385	0,6325

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tarımsal atık olarak seçilen lignoselülozik materyallerden badem kabuğu ve mısır koçanı kullanılarak farklı tane boyutlarında öncü malzemeler hazırlanmıştır. Bu öncü malzemelerden yola çıkarak KOH ve $ZnCl_2$ ajanlarıyla, mikrodalga ısıtma prosesiyle farklı deney koşullarında ve tek adımda aktif karbonlar elde edilmiştir. Biyokütleler ve hazırlanan aktif karbonlar Nano Zetasizer, BET, FTIR-ATR ve SEM cihazları ile karakterize edilmiş ve Hidrojen Depolama Analiz cihazı ile hidrojen adsorpsiyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda belirtilmiştir:

- Nano Zetasizer cihazında, Tungsten karbür havanlı bilyeli öğütme sonucu elde edilen badem kabuğu ve mısır koçanı tane boyutu sırasıyla 85 nm ve 114 nm olarak ölçülmüştür. Öğütme sayesinde nano tane boyutuna sahip biyokütleler elde edilebileceği görülmüştür.
- BET yüzey alanı ve gözenek boyutu ölçümlerinden, Tungsten karbür havanlı bilyeli öğütme ile biyokütlelerin BET yüzey alanı ve toplam gözenek hacim değerlerinin, badem kabuğu için yaklaşık 7 kat, mısır koçanı için ise yaklaşık 2 kat arttığı tespit edilmiştir. $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonlar için, öncü materyalin partikül boyutu küçüldükçe daha az zamanda daha az enerji ve kimyasal kullanarak benzer özelliklere sahip malzemeler hazırlandığı belirlenmiştir. KOH ile hazırlanan aktif karbonlar için, öncü materyalin partikül boyutu küçülmesi avantaj sağlamamıştır ve optimum çalışma mikrodalga ışın gücü parametresi 350 W olarak belirlenmiştir.
- DFT gözenek boyut dağılım grafikleri incelendiğinde $ZnCl_2$ ile mısır koçanından hazırlanan aktif karbonların badem kabuğuna nazaran daha dar bir mikro gözenek boyutu oluşturduğu ve tane boyutunun küçültülmesinin mikro gözenekliliği arttırdığı tespit edilmiştir. KOH ile aktif karbon hazırlanmasında, düşük ışın gücüyle çalışıldığında nano tane boyutlu biyokütleler ile daha gözenekli aktif karbonlar hazırlandığı belirlenmiştir.
- FTIR analiz spektrumlarına bakıldığında, hazırlanan çoğu aktif karbonda biyokütleyle ait pikler görülmemektedir. Kimyasal ajan ya da mikrodalga ışın gücü yetersizliği sebebiyle tam karbonize olamamış malzemelerin tespiti yapılmıştır.
- SEM görüntüleri incelendiğinde hazırlanan aktif karbonların çoğunda gözenek oluşumu gözlenmiştir. Gözenek varlığı ve boyutunun, aktif karbon hazırlama şartlarından oldukça etkilendiği tespit edilmiş ve kimyasal ajan oranı ile mikrodalga ışın gücünün yetersiz geldiği malzemelerde gözeneksiz yapılar görüntülenmiştir.

- Hazırlanan aktif karbonların 77 K'deki hidrojen adsorpsiyon grafiklerinden mikro tane boyutu için optimum ajanın KOH, nano tane boyutu için optimum ajanın $ZnCl_2$ olduğu tespit edilmiştir.
- Hazırlanan aktif karbonların 77 K'deki hidrojen depolama kapasiteleri ile yüzey alanı-mikro gözenek hacmi arasındaki ilişki incelendiğinde malzemenin BET yüzey alanının hidrojen adsorpsiyon miktarı ile daha bağlantılı olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca $ZnCl_2$ ile hazırlanmış aktif karbonların, KOH ile hazırlanan aktif karbonlara göre yüzey özellikleri ile daha fazla uyum içinde oldukları tespit edilmiştir.
- Hazırlanan aktif karbonlar içerisinde 77 K ve 20 bar basınçta en yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip numunenin %2,99 ile KB4135045 kodlu örnek olduğu görülmektedir. Tüm değerler içerisinde en yüksek depolama kapasitesinin ise 80,5 bar basınçta %3,02 ile ZnM4135045 kodlu aktif karbona ait olduğu belirlenmiştir.
- 298 K sıcaklığında gerçekleştirilen hidrojen depolama analizlerinde badem kabuğundan elde edilen aktif karbonların değerlerinin, mısır koçanından elde edilen aktif karbonlara nazaran düşük olduğu tespit edilmiştir.
- 298 K sıcaklığında elde edilen hidrojen adsorpsiyon miktarları incelendiğinde en yüksek değer, en yüksek BET yüzey alanına sahip KM4135060 kodlu aktif karbonda %1,60 olarak ölçülmüştür.
- Hidrojen adsorpsiyon ölçümlerinden, hidrojen izoterm eğrilerinin 77 K sıcaklığında Langmuir izoterm eşitliğine, 298 K sıcaklığında Freundlich izoterm eşitliğine uyduğu görülmüştür.

Gözenekli aktif karbonlar enerji sektörünün pek çok alanı için uygundur. Yüksek mikro gözenek fraksiyonu özellikle lityum iyon pillerde kullanılan malzemeler için aranan özelliklerdir. Literatürde tarımsal atık biyokütleler kullanılarak hazırlanan aktif karbonların lityum iyon pillerde kullanımı araştırılmış ve ümit vaadeden sonuçlar elde edilmiştir (Li, Zhang, Wang, Lv ve Zhang, 2017; Yu, Li, Qi ve Liang, 2018; Li, Li, Qi, Yu ve Liang, 2018). Bu sebeple, çalışmada mısır koçanı ve badem kabuğundan hazırlanan aktif karbonların, enerji sektörünün lityum iyon piller gibi farklı alanlarında kullanılabilirliği bulunmaktadır.

5. KAYNAKLAR

- Abas, N., Kalair, A., and Khan, N. (2015). Review of fossil fuels and future energy technologies. *Futures*, 69, 31-49.
- Ahmed, M. J., and Theydan, S. K. (2014). Optimization of microwave preparation conditions for activated carbon from Albizia lebbeck seed pods for methylene blue dye adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105, 199-208.
- Akasaka, H., Takahata, T., Toda, I., Ono, H., Ohshio, S., Himeno, S., et al. (2011). Hydrogen storage ability of porous carbon material fabricated from coffee bean wastes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(1), 580-585.
- Al-Qodah, Z., and Shawabkah, R. (2009). Production and characterization of granular activated carbon from activated sludge. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26(1), 127-136.
- Alslaibi, T. M., Abustan, I., Ahmad, M. A., and Foul, A. A. (2013). A review: production of activated carbon from agricultural byproducts via conventional and microwave heating. *Journal of Chemical Technology ve Biotechnology*, 88(7), 1183-1190.
- Anisuzzaman, S. M., Joseph, C. G., Krishnaiah, D., Bono, A., Suali, E., Abang, S., and Fai, L. M. (2016). Removal of chlorinated phenol from aqueous media by guava seed (*Psidium guajava*) tailored activated carbon. *Water resources and industry*, 16, 29-36.
- Arshad, S. H. M., Ngadi, N., Aziz, A. A., Amin, N. S., Jusoh, M., and Wong, S. (2016). Preparation of activated carbon from empty fruit bunch for hydrogen storage. *Journal of Energy Storage*, 8, 257-261.
- Baig, M. M., and Gul, I. H. (2021). Conversion of wheat husk to high surface area activated carbon for energy storage in high-performance supercapacitors. *Biomass and Bioenergy*, 144, 105909.
- Bandosz, T. J. (2006). Activated carbon surfaces in environmental remediation. *Elsevier*.
- Bansal, R. C., and Goyal, M. (2005). Activated carbon adsorption. *CRC press*.

- Behnamfard, A., and Salarirad, M. M. (2009). Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. *Journal of hazardous materials*, 170(1), 127-133.
- Blach, T. P., and Gray, E. M. (2007). Sieverts apparatus and methodology for accurate determination of hydrogen uptake by light-atom hosts. *Journal of Alloys and Compounds*, 446, 692-697.
- Bogdanović, B., and Schwickardi, M. (1997). Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials. *Journal of alloys and compounds*, 253, 1-9.
- Bouchelta, C., Medjram, M. S., Bertrand, O., and Bellat, J. P. (2008). Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82(1), 70-77.
- Broom, D. P. (2011). *Hydrogen storage materials: the characterisation of their storage properties*. Springer Science ve Business Media.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., and Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2), 309-319.
- Casper, J. K. (2010). *Global Warming, Greenhouse Gases: Worldwide Impacts*. Facts on File. Inc. Publisher.
- Caturla, F., Molina-Sabio, M., and Rodriguez-Reinoso, F. (1991). Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl_2 . *Carbon*, 29(7), 999-1007.
- Chakraborty, K., Saha, J., Raychaudhuri, U., and Chakraborty, R. (2015). Feasibility of Using Corncob as the Substrate for Natural Vinegar Fermentation with Physicochemical Changes during the Acetification Process. *Food and Nutrition Sciences*, 6(10), 935.
- Chen, P., Wu, X., Lin, J., and Tan, K. L. (1999). High H_2 uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures. *Science*, 285(5424), 91-93.
- Chiou, C. T. (2003). *Partition and adsorption of organic contaminants in environmental systems*. John Wiley ve Sons.

- Dada, A. O., Olalekan, A. P., Olatunya, A. M., and Dada, O. J. I. J. C. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3(1), 38-45.
- David, E. (2005). An overview of advanced materials for hydrogen storage. *Journal of materials processing technology*, 162, 169-177.
- Demiral, H., and Gündüzoğlu, G. (2010). Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. *Bioresource technology*, 101(6), 1675-1680.
- Deng, H., Yang, L., Tao, G., and Dai, J. (2009). Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation—application in methylene blue adsorption from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2-3), 1514-1521.
- Deng, W. Q., Xu, X., and Goddard, W. A. (2004). New alkali doped pillared carbon materials designed to achieve practical reversible hydrogen storage for transportation. *Physical review letters*, 92(16), 166103.
- Dillon, A., Jones, K. M., Bekkedahl, T. A., Kiang, C. H., Bethune, D. S., and Heben, M. J. (1997). Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 386(6623), 377-379.
- Doğan, M., Sabaz, P., Bicił, Z., Kizilduman, B. K., and Turhan, Y. (2020). Activated carbon synthesis from tangerine peel and its use in hydrogen storage. *Journal of the Energy Institute*, 93(6), 2176-2185.
- Donald, J., Ohtsuka, Y., and Xu, C. C. (2011). Effects of activation agents and intrinsic minerals on pore development in activated carbons derived from a Canadian peat. *Materials Letters*, 65(4), 744-747.
- Du, C., Yang, H., Wu, Z., Ge, X., Cravotto, G., Ye, B. C., and Kaleem, I. (2016). Microwave-assisted preparation of almond shell-based activated carbon for methylene blue adsorption. *Green Processing and Synthesis*, 5(4), 395-406.
- Dubinin, M. M. (1967). Adsorption in micropores. *Journal of colloid and interface science*, 23(4), 487-499.

- Dubinin, M. M. (1985). Generalization of the theory of volume filling of micropores to nonhomogeneous microporous structures. *Carbon*, 23(4), 373-380.
- Dubinin, M. M., and Astakhov, V. A. (1971). Description of adsorption equilibria of vapors on zeolites over wide ranges of temperature and pressure.
- Ebbesen, T. W., and Takada, T. (1995). Topological and sp³ defect structures in nanotubes. *Carbon*, 33(7), 973-978.
- Edwards, P. P., Kuznetsov, V. L., and David, W. I. F. (2007). Hydrogen energy. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 365(1853), 1043-1056.
- Encinar, J. M., Beltran, F. J., Ramiro, A., and Gonzalez, J. F. (1998). Pyrolysis/gasification of agricultural residues by carbon dioxide in the presence of different additives: influence of variables. *Fuel Processing Technology*, 55(3), 219-233.
- Figuerola-Torres, M. Z., Robau-Sánchez, A., De la Torre-Sáenz, L., and Aguilar-Elguézabal, A. (2007). Hydrogen adsorption by nanostructured carbons synthesized by chemical activation. *Microporous and mesoporous materials*, 98(1-3), 89-93.
- Foo, K. Y., and Hameed, B. H. (2012a). Coconut husk derived activated carbon via microwave induced activation: effects of activation agents, preparation parameters and adsorption performance. *Chemical Engineering Journal*, 184, 57-65.
- Foo, K. Y., and Hameed, B. H. (2012b). Microwave-assisted preparation and adsorption performance of activated carbon from biodiesel industry solid residue: influence of operational parameters. *Bioresource technology*, 103(1), 398-404.
- Furukawa, H., and Yaghi, O. M. (2009). Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy applications. *Journal of the American Chemical Society*, 131(25), 8875-8883.
- Ganan, J., González-García, C. M., Gonzalez, J. F., Sabio, E., Macias-Garcia, A., and Díaz-Díez, M. A. (2004). Preparation of activated carbons from bituminous coal pitches. *Applied surface science*, 238(1-4), 347-354.
- Gao, J., Xie, J., Liu, X., and Hu, H. (2017). Preparation and evaluation of modified cyanobacteria-derived activated carbon for H₂ adsorption. *RSC advances*, 7(33), 20412-20421.

- Geng, Z., Zhang, C., Wang, D., Zhou, X., and Cai, M. (2015). Pore size effects of nanoporous carbons with ultra-high surface area on high-pressure hydrogen storage. *Journal of Energy Chemistry*, 24(1), 1-8.
- Ghanem, B. S., Msayib, K. J., McKeown, N. B., Harris, K. D., Pan, Z., Budd, P. M., et al. (2007). A triptycene-based polymer of intrinsic microporosity that displays enhanced surface area and hydrogen adsorption. *Chemical Communications*, (1), 67-69.
- Godula-Jopek, A., Jehle, W., and Wellnitz, J. (2012). Hydrogen storage technologies. *Weinheim, Tyskland: Wiley-VCH Verlag ve Co, kap, 4*, 100-104.
- González-Navarro, M. F., Giraldo, L., and Moreno-Piraján, J. C. (2014). Preparation and characterization of activated carbon for hydrogen storage from waste African oil-palm by microwave-induced LiOH basic activation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 107, 82-86.
- Ghosh T. K., Prelas, M. A. (2009). *Energy Resources and Systems: Volume 1: Fundamentals and Non-Renewable Resources*. Springer Netherlands.
- Gude, V. G., Patil, P., Martinez-Guerra, E., Deng, S., and Nirmalakhandan, N. (2013). Microwave energy potential for biodiesel production. *Sustainable Chemical Processes*, 1(1), 5.
- Gundogdu, A., Duran, C., Senturk, H. B., Soylak, M., Imamoglu, M., and Onal, Y. (2013). Physicochemical characteristics of a novel activated carbon produced from tea industry waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 249-259.
- Guo, J., and Lua, A. C. (2000). Preparation of activated carbons from oil-palm-stone chars by microwave-induced carbon dioxide activation. *Carbon*, 38(14), 1985-1993.
- Gupta, R. B. (Ed.). (2008). *Hydrogen fuel: production, transport, and storage*. Crc Press.
- Heidarinejad, Z., Dehghani, M. H., Heidari, M., Javedan, G., Ali, I., and Sillanpää, M. (2020). Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 1-23.
- Heintz, E. A., Marsh, H., and Rodrâíguez-Reinoso, F. (1997). Introduction to carbon technologies. *Publicaciones de la Universidad de Alicante*.

- Heo, Y. J., and Park, S. J. (2015). Synthesis of activated carbon derived from rice husks for improving hydrogen storage capacity. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 31, 330-334.
- Hesas, R. H., Arami-Niya, A., Daud, W. M. A. W., and Sahu, J. N. (2013a). Preparation of granular activated carbon from oil palm shell by microwave-induced chemical activation: Optimisation using surface response methodology. *Chemical Engineering Research and Design*, 91(12), 2447-2456.
- Hesas, R. H., Daud, W. M. A. W., Sahu, J. N., and Arami-Niya, A. (2013b). The effects of a microwave heating method on the production of activated carbon from agricultural waste: A review. *Journal of Analytical and Applied pyrolysis*, 100, 1-11.
- Hirose, K. (2010). *Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage*. John Wiley & Sons.
- Hu, Z., Srinivasan, M. P., and Ni, Y. (2001). Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons. *Carbon*, 39(6), 877-886.
- Huang, C. C., Chen, H. M., and Chen, C. H. (2010). Hydrogen adsorption on modified activated carbon. *International journal of hydrogen energy*, 35(7), 2777-2780.
- Hwang, J. Y., Lee, S. H., Sim, K. S., and Kim, J. W. (2002). Synthesis and hydrogen storage of carbon nanofibers. *Synthetic Metals*, 126(1), 81-85.
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348), 56-58.
- International Energy Agency (2018), World Energy Outlook 2018, erişim: www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2018 (çevrimiçi: 25.01.2021)
- International Energy Agency (2019), Global Energy Review 2019, erişim: www.iea.org/reports/global-energy-review-2019 (çevrimiçi: 25.01.2021)
- İzgi, M. S., Saka, C., Baytar, O., Saraçoğlu, G., and Şahin, Ö. (2019). Preparation and characterization of activated carbon from microwave and conventional heated almond shells using phosphoric acid activation. *Analytical Letters*, 52(5), 772-789.
- Jagtoyen, M., and Derbyshire, F. (1998). Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation. *Carbon*, 36(7-8), 1085-1097.

- Jain, I. P., Jain, P., and Jain, A. (2010). Novel hydrogen storage materials: A review of lightweight complex hydrides. *Journal of Alloys and Compounds*, 503(2), 303-339.
- Jena, P. (2011). Materials for hydrogen storage: past, present, and future. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(3), 206-211.
- Ji, Y., Li, T., Zhu, L., Wang, X., and Lin, Q. (2007). Preparation of activated carbons by microwave heating KOH activation. *Applied surface science*, 254(2), 506-512.
- Ji, G., Gao, C., Xiao, W., and Han, L. (2016). Mechanical fragmentation of corncob at different plant scales: impact and mechanism on microstructure features and enzymatic hydrolysis. *Bioresource technology*, 205, 159-165.
- Jin, H., Lee, Y. S., and Hong, I. (2007). Hydrogen adsorption characteristics of activated carbon. *Catalysis today*, 120(3-4), 399-406.
- Jordá-Beneyto, M., Suárez-García, F., Lozano-Castelló, D., Cazorla-Amorós, D., and Linares-Solano, A. (2007). Hydrogen storage on chemically activated carbons and carbon nanomaterials at high pressures. *Carbon*, 45(2), 293-303.
- Keller, J. and Staudt, R. (2005). Gas adsorption equilibria. *Springer*.
- Kidnay, A. J., and Hiza, M. J. (1967). High pressure adsorption isotherms of neon, hydrogen, and helium at 76 K. In *Advances in Cryogenic Engineering* (pp. 730-740). Springer, Boston, MA.
- Kim, B. J., Lee, Y. S., and Park, S. J. (2008). A study on the hydrogen storage capacity of Ni-plated porous carbon nanofibers. *International journal of hydrogen energy*, 33(15), 4112-4115.
- Klechikov, A., Mercier, G., Sharifi, T., Baburin, I. A., Seifert, G., and Talyzin, A. V. (2015). Hydrogen storage in high surface area graphene scaffolds. *Chemical Communications*, 51(83), 15280-15283.
- Kojima, Y., Kawai, Y., Koiwai, A., Suzuki, N., Haga, T., Hioki, T., et al. (2006). Hydrogen adsorption and desorption by carbon materials. *Journal of alloys and compounds*, 421(1-2), 204-208.

- Kothari, R., Buddhi, D., and Sawhney, R. L. (2008). Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2), 553-563.
- Kubota, M., Hata, A., and Matsuda, H. (2009). Preparation of activated carbon from phenolic resin by KOH chemical activation under microwave heating. *Carbon*, 47(12), 2805-2811.
- Kumar, A. K., and Sharma, S. (2017). Recent updates on different methods of pretreatment of lignocellulosic feedstocks: a review. *Bioresources and Bioprocessing*, 4(1), 7.
- Kwiatkowski, J. F. (2011). Activated carbon: classifications, properties and applications. *Nova Science Publishers, Incorporated*.
- Lamari, F. D., and Levesque, D. (2011). Hydrogen adsorption on functionalized graphene. *Carbon*, 49(15), 5196-5200.
- Langmi, H. W., Ren, J., North, B., Mathe, M., and Bessarabov, D. (2014). Hydrogen storage in metal-organic frameworks: a review. *Electrochimica Acta*, 128, 368-392.
- Langmi, H. W., Walton, A., Al-Mamouri, M. M., Johnson, S. R., Book, D., Speight, J. D., et al. (2003). Hydrogen adsorption in zeolites A, X, Y and RHO. *Journal of Alloys and Compounds*, 356, 710-715.
- Lastoskie, C., Gubbins, K. E., and Quirke, N. (1993). Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach. *The journal of physical chemistry*, 97(18), 4786-4796.
- Ley, M. B., Jepsen, L. H., Lee, Y. S., Cho, Y. W., Von Colbe, J. M. B., Dornheim, M., et al. (2014). Complex hydrides for hydrogen storage—new perspectives. *Materials Today*, 17(3), 122-128.
- Li, B., Zhang, H., Wang, D., Lv, H., and Zhang, C. (2017). Agricultural waste-derived activated carbon for high performance lithium-ion capacitors. *RSC advances*, 7(60), 37923-37928.
- Li, G., Li, J., Tan, W., Jin, H., Yang, H., Peng, J., et al. (2016). Preparation and characterization of the hydrogen storage activated carbon from coffee shell by microwave irradiation and KOH activation. *International Biodeterioration ve Biodegradation*, 113, 386-390.

- Li, W., Zhang, L. B., Peng, J. H., Li, N., and Zhu, X. Y. (2008). Preparation of high surface area activated carbons from tobacco stems with K_2CO_3 activation using microwave radiation. *Industrial crops and products*, 27(3), 341-347.
- Li, X., Liu, Y., Hao, J., and Wang, W. (2018). Study of almond shell characteristics. *Materials*, 11(9), 1782.
- Li, Y., Li, C., Qi, H., Yu, K., and Liang, C. (2018). Mesoporous activated carbon from corn stalk core for lithium ion batteries. *Chemical Physics*, 506, 10-16.
- Liu, Q. S., Zheng, T., Wang, P., and Guo, L. (2010). Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation. *Industrial Crops and Products*, 31(2), 233-238.
- Liu, X., Zhang, C., Geng, Z., and Cai, M. (2014). High-pressure hydrogen storage and optimizing fabrication of corncob-derived activated carbon. *Microporous and mesoporous materials*, 194, 60-65.
- Lowell, S., and Shields, J. E. (2013). Powder surface area and porosity (Vol. 2). Springer Science ve Business Media.
- Lyu, H., Gao, B., He, F., Zimmerman, A. R., Ding, C., Huang, H., et al. (2018). Effects of ball milling on the physicochemical and sorptive properties of biochar: Experimental observations and governing mechanisms. *Environmental Pollution*, 233, 54-63.
- Makeswari, M., and Santhi, T. (2013). Optimization of Preparation of Activated Carbon from Ricinus communis Leaves by Microwave-Assisted Zinc Chloride Chemical Activation: Competitive Adsorption of Ni 2. *Journal of chemistry*, 2013.
- Mao, H., Zhou, D., Hashisho, Z., Wang, S., Chen, H., Wang, H. H., and Lashaki, M. J. (2015). Microporous activated carbon from pinewood and wheat straw by microwave-assisted KOH treatment for the adsorption of toluene and acetone vapors. *RSC Advances*, 5(45), 36051-36058.
- Melouki, R., Llewellyn, P. L., Tazibet, S., and Boucheffa, Y. (2017). Hydrogen adsorption on activated carbons prepared from olive waste: effect of activation conditions on uptakes and adsorption energies. *Journal of Porous Materials*, 24(1), 1-11.

- Menéndez, J. A., Arenillas, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Zubizarreta, L., Calvo, E. G., and Bermúdez, J. M. (2010). Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Processing Technology*, 91(1), 1-8.
- Mohan, M., Sharma, V. K., Kumar, E. A., and Gayathri, V. (2019). Hydrogen storage in carbon materials—A review. *Energy Storage*, 1(2), e35.
- Muniandy, L., Adam, F., Mohamed, A. R., and Ng, E. P. (2014). The synthesis and characterization of high purity mixed microporous/mesoporous activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH. *Microporous and Mesoporous Materials*, 197, 316-323.
- Nabais, J. V., Carrott, P. J. M., Carrott, M. R., and Menéndez, J. A. (2004). Preparation and modification of activated carbon fibres by microwave heating. *Carbon*, 42(7), 1315-1320.
- Naterer, G. F., Dincer, I., and Zamfirescu, C. (2013). *Hydrogen production from nuclear energy*. London: Springer.
- Ni, M., Leung, D. Y., Leung, M. K., and Sumathy, K. (2006). An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel processing technology*, 87(5), 461-472.
- Nikolaidis, P., and Poullikkas, A. (2017). A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and sustainable energy reviews*, 67, 597-611.
- Norman, L. M., and Cha, C. Y. (1995). Production of activated carbon from coal chars using microwave energy. *Chemical Engineering Communications*, 140(1), 87-110.
- Ojedokun, A. T., and Bello, O. S. (2017). Liquid phase adsorption of Congo red dye on functionalized corn cobs. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 38(9), 1285-1294.
- Özhan, A., Şahin, Ö., Küçük, M. M., and Saka, C. (2014). Preparation and characterization of activated carbon from pine cone by microwave-induced ZnCl_2 activation and its effects on the adsorption of methylene blue. *Cellulose*, 21(4), 2457-2467.
- Panella, B., Hirscher, M., and Roth, S. (2005). Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures. *Carbon*, 43(10), 2209-2214.
- Patrick, J. W. (Ed.). (1995). Porosity in carbons: characterization and applications. Wiley.

- Peng, Z., Xu, Y., Luo, W., Wang, C., and Ma, L. (2020). Conversion of Biomass Wastes into Activated Carbons by Chemical Activation for Hydrogen Storage. *ChemistrySelect*, 5(36), 11221-11228.
- Ramesh, T., Rajalakshmi, N., and Dhathathreyan, K. S. (2015). Activated carbons derived from tamarind seeds for hydrogen storage. *Journal of Energy Storage*, 4, 89-95.
- Rand, B., Appleyard, S. P., and Yardim, M. F. (Eds.). (2012). Design and control of structure of advanced carbon materials for enhanced performance (Vol. 374). *Springer Science ve Business Media*.
- Ravikovitch, P. I., Vishnyakov, A., Russo, R., and Neimark, A. V. (2000). Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N₂, Ar, and CO₂ adsorption isotherms. *Langmuir*, 16(5), 2311-2320.
- Rosi, N. L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D. T., Kim, J., O'Keeffe, M., and Yaghi, O. M. (2003). Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. *Science*, 300(5622), 1127-1129.
- Saka, C. (2012). BET, TG-DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl₂. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95, 21-24.
- Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F., and Hirscher, M. (2007). Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review. *International journal of hydrogen energy*, 32(9), 1121-1140.
- Sankir, M., and Sankir, N. D. (Eds.). (2018). *Hydrogen Storage Technologies*. John Wiley ve Sons.
- Saygılı, H., and Güzel, F. (2016). High surface area mesoporous activated carbon from tomato processing solid waste by zinc chloride activation: process optimization, characterization and dyes adsorption. *Journal of Cleaner Production*, 113, 995-1004.
- Shafiee, S., and Topal, E. (2009). When will fossil fuel reserves be diminished? *Energy policy*, 37(1), 181-189.
- Sherif, S. A., Barbir, F., and Veziroglu, T. N. (2005). Wind energy and the hydrogen economy—review of the technology. *Solar energy*, 78(5), 647-660.

- Sigfusson, T. I. (2007). Pathways to hydrogen as an energy carrier. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 365(1853), 1025-1042.
- Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.
- Ströbel, R., Jörissen, L., Schliermann, T., Trapp, V., Schütz, W., Bohmhammel, K., et al. (1999). Hydrogen adsorption on carbon materials. *Journal of Power Sources*, 84(2), 221-224.
- Subha, R., and Namasivayam, C. (2009). Zinc chloride activated coir pith carbon as low cost adsorbent for removal of 2, 4-dichlorophenol: Equilibrium and kinetic studies.
- Sun, Y., and Webley, P. A. (2010). Preparation of activated carbons from corncob with large specific surface area by a variety of chemical activators and their application in gas storage. *Chemical Engineering Journal*, 162(3), 883-892.
- Szcześniak, B., Choma, J., and Jaroniec, M. (2017). Gas adsorption properties of graphene-based materials. *Advances in colloid and interface science*, 243, 46-59.
- Şentorun-Shalaby, Ç., Uçak-Astarlıoğlu, M. G., Artok, L., and Sarıcı, C. (2006). Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones. *Microporous and mesoporous Materials*, 88(1-3), 126-134.
- Teğin, Ş. Ö., Şahin, Ö., Baytar, O., and İzgi, M. S. Preparation and characterization of activated carbon from almond shell by microwave-assisted using ZnCl_2 activator. *International Journal of Chemistry and Technology*, 4(2), 130-137.
- Thrower, P. A. (Ed.). (1996). Chemistry and Physics of Carbon: Volume 25 (Vol. 25). CRC Press.
- U.S. Environmental Protection Agency (2018), Overview of Greenhouse Gases, erişim: www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases (çevrimiçi: 25.01.2021)
- Veziroglu, T. N. (2007). 21st Century's energy: Hydrogen energy system. In *Assessment of hydrogen energy for sustainable development* (pp. 9-31). Springer, Dordrecht.

- Veziroglu, T. N., and Barbir, F. (1992). Hydrogen: the wonder fuel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 17(6), 391-404.
- Viswanathan, B. (2016). *Energy sources: fundamentals of chemical conversion processes and applications*. Newnes.
- Wang, D., Geng, Z., Zhang, C., Zhou, X., and Liu, X. (2014). Effects of thermal activation conditions on the microstructure regulation of corncob-derived activated carbon for hydrogen storage. *Journal of energy chemistry*, 23(5), 601-608.
- Wang, J. C., Murphy, R. W., Chen, F. C., Loutfy, R. O., Veksler, E., and Li, W. (1998). Hydrogen Storage in Fullerenes and in an organic hydride (No. ORNL/CP-98362; CONF-980440-). Oak Ridge National Lab., TN (United States).
- Wood, C. D., Tan, B., Trewin, A., Niu, H., Bradshaw, D., Rosseinsky, M. J., et al. (2007). Hydrogen storage in microporous hypercrosslinked organic polymer networks. *Chemistry of materials*, 19(8), 2034-2048.
- Wróbel-Iwaniec, I., Díez, N., and Gryglewicz, G. (2015). Chitosan-based highly activated carbons for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(17), 5788-5796.
- Wu, F. C., Wu, P. H., Tseng, R. L., and Juang, R. S. (2010). Preparation of activated carbons from unburnt coal in bottom ash with KOH activation for liquid-phase adsorption. *Journal of environmental management*, 91(5), 1097-1102.
- Yahya, M. A., Al-Qodah, Z., and Ngah, C. Z. (2015). Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46, 218-235.
- Yildirim, T., Íñiguez, J., and Ciraci, S. (2005). Molecular and dissociative adsorption of multiple hydrogen molecules on transition metal decorated C 60. *Physical Review B*, 72(15), 153403.
- Yu, K., Li, J., Qi, H., and Liang, C. (2018). High-capacity activated carbon anode material for lithium-ion batteries prepared from rice husk by a facile method. *Diamond and Related Materials*, 86, 139-145.
- Yuan, W., Li, B., and Li, L. (2011). A green synthetic approach to graphene nanosheets for hydrogen adsorption. *Applied surface science*, 257(23), 10183-10187.

- Yürüm, Y. (Ed.). (1995). *Hydrogen energy system: production and utilization of hydrogen and future aspects* (Vol. 295). Springer Science ve Business Media.
- Zakaria, M. R., Fujimoto, S., Hirata, S., and Hassan, M. A. (2014). Ball milling pretreatment of oil palm biomass for enhancing enzymatic hydrolysis. *Applied biochemistry and biotechnology*, 173(7), 1778-1789.
- Zhang, C., Geng, Z., Cai, M., Zhang, J., Liu, X., Xin, H., and Ma, J. (2013). Microstructure regulation of super activated carbon from biomass source corncob with enhanced hydrogen uptake. *International journal of hydrogen energy*, 38(22), 9243-9250.
- Zhang, J. Z., Li, J., Li, Y., and Zhao, Y. (2014). *Hydrogen generation, storage and utilization*. John Wiley ve Sons.
- Zhang, L., Xia, H., Peng, J., Zhang, S., and Wang, S. (2015). Preparation of high specific surface area activated carbon from walnut shells by microwave-induced KOH activation. *Journal of Porous Materials*, 22(6), 1527-1537.
- Zhang, Z., Tahir, N., Li, Y., Zhang, T., Zhu, S., and Zhang, Q. (2019). Tailoring of structural and optical parameters of corncobs through ball milling pretreatment. *Renewable Energy*, 141, 298-304.
- Zhou, C., and Szpunar, J. A. (2016). Hydrogen storage performance in Pd/graphene nanocomposites. *ACS applied materials ve interfaces*, 8(39), 25933-25940.
- Zhou, W., Wu, H., Hartman, M. R., and Yildirim, T. (2007). Hydrogen and methane adsorption in metal– organic frameworks: a high-pressure volumetric study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(44), 16131-16137.
- Zohuri, B. (2018). *Hydrogen energy: Challenges and solutions for a cleaner future*. Springer.

Yayın Listesi

Camurlu, P., Bicil, Z., Gültekin, C., and Karagoren, N. (2012). Novel ferrocene derivatized poly (2, 5-dithienylpyrrole) s: Optoelectronic properties, electrochemical copolymerization. *Electrochimica Acta*, 63, 245-250.

Camurlu, P., Gültekin, C., and Bicil, Z. (2012). Fast switching, high contrast multichromic polymers from alkyl-derivatized dithienylpyrrole and 3, 4-ethylenedioxythiophene. *Electrochimica Acta*, 61, 50-56.

Bicil, Z., Camurlu, P., Yucel, B., and Becer, B. (2013). Multichromic, ferrocene clicked poly (2, 5-dithienylpyrrole) s. *Journal of Polymer Research*, 20(9), 1-6.

Camurlu, P., Guven, N., and Bicil, Z. (2016). Ferrocene clicked polypyrrole derivatives: effect of spacer group on electrochemical properties and post-polymerization functionalization. *Designed Monomers and Polymers*, 19(3), 212-221.

Pehlivan, F., Kizilduman, B. K., Bicil, Z., Dogan, M., and Turhan, Y. (2018). Synthesis, characterization and environmental application of polymethyl methacrylate/glass fiber composite. *Fresenius Environmental Bulletin*, 27(11), 7643-7651.

Doğan, M., Sabaz, P., Bicil, Z., Kizilduman, B. K., and Turhan, Y. (2020). Activated carbon synthesis from tangerine peel and its use in hydrogen storage. *Journal of the Energy Institute*, 93(6), 2176-2185.

Doğan, M., Turan, M., Beyli, P. T., Bicil, Z., and Kızılduman, B. K. (2020). Thermal and kinetic properties of poly (vinylacetate)/modified MWCNT nanocomposites. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 1-11.

Bicil, Z., and Doğan, M. (2021). Characterization of Activated Carbons Prepared from Almond Shells and Their Hydrogen Storage Properties. *Energy ve Fuels*, 35(12), 10227-10240. [Tezden tretilmiştir.]

