

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



**ZEYTİN YAPRAĞINDAN NANOAKTİF KARBON ÜRETİMİ
VE BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FÜSUN MELİS GEYLAN

BALIKESİR, OCAK - 2016

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



**ZEYTİN YAPRAĞINDAN NANOAKTİF KARBON ÜRETİMİ
VE BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FÜSUN MELİS GEYLAN

Jüri Üyeleri : Prof. Dr.Mehmet DOĞAN (Tez Danışmanı)

Prof. Dr. Mahir ALKAN

Prof. Dr. Nalan TEKİN

BALIKESİR, OCAK - 2016

KABUL VE ONAY SAYFASI

FÜSUN MELİS GEYLAN tarafından hazırlanan “ZEYTİN YAPRAĞINDAN NANOAKTİF KARBON ÜRETİMİ VE BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 18.01.2016 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

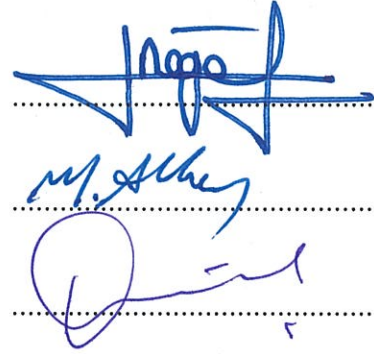
Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof.Dr. Mehmet DOĞAN

Üye
Prof.Dr. Mahir ALKAN

Üye
Prof.Dr. Nalan TEKİN



Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

ÖZET

**ZEYTİN YAPRAĞINDAN NANOAKTİF KARBON ÜRETİMİ VE BAZI
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FÜSUN MELİS GEYLAN
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF.DR. MEHMET DOĞAN)**

BALIKESİR, OCAK - 2016

Bu çalışmada ilk önce zeytin yaprağından kimyasal ve termal aktivasyonla mikron boyutlu aktif karbon örnekleri ve daha sonra aktif karbon örneklerinin kriyojenik ve yüksek devirli tungsten karbür havanlı öğütücüde öğütülmesiyle de nano boyutlu aktif karbon örnekleri sentezlenmiştir. Zeytin yaprağı ve nanoaktif karbon örnekleri X-ışınları kırınımı (XRD), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), taramalı elektron mikroskobu (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET), elemental analiz, fourier transform infrared-attenuated total reflectance spektroskopisi (FTIR-ATR), kalorimetre ve nanozetasizer cihazları kullanılarak karakterize edildiler. TEM, AFM ve nanozetasizer sonuçlarından aktif karbon örneklerinin nano boyutta oldukları; SEM ölçümlerinden nanoaktif karbon örneklerinin üst üste yığılmış gözeneksiz tabakalardan meydana geldiği; XRD analizlerinden aktif karbon örneklerinin amorf yapıya sahip oldukları; BET ölçümlerinden nanoaktif karbon örneklerinin öğütmeden dolayı gözenekli yapısının bozulmasından dolayı düşük yüzey alanlarına sahip oldukları; kalorimetrik ölçümlerden aktif karbon örneklerinin yüksek yanma ısısına sahip oldukları; ve elemental analiz sonuçlarından ise aktivasyonla aktif karbon örneklerinin karbon içeriklerinin arttığı bulundu. Ayrıca, nanoaktif karbonların hidrojen depolama kapasiteleri 77 ve 298 K’de Hiden Marka IMI PSI cihazı kullanılarak incelendi. Sonuçlardan nanoaktif karbon örneklerinin kriyojenik sıcaklıklardaki hidrojen depolama kapasitelerinin oda sıcaklığındakinden daha yüksek olduğu bulundu.

ANAHTAR KELİMELELER: Zeytin yaprağı, aktivasyon, öğütme, nanoaktif karbon, karakterizasyon, hidrojen adsorpsiyonu.

ABSTRACT

PRODUCTION OF NANOACTIVATED CARBONE FROM OLIVE LEAF AND DETERMINATION OF ITS SOME PHYSICAL PROPERTIES

MSC THESIS

FÜSUN MELİS GEYLAN

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMİSTRY

(SUPERVISOR: PROF.DR. MEHMET DOĞAN)

BALIKESİR, JANUARY 2016

In this study, micron-sized samples of activated carbone were firstly synthesized by chemical and thermal activation from olive leaves and then nano sized samples of activated carbon synthesized by grinding of activated carbon samples in cyrogenic and high speed tungsten carbide mortar grinding. Olive leaf and nanoactivated carbon samples were characterized using X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET), elemental analysis, fourier transform infrared-attenuated total reflectance spectroscopy (FTIR-ATR), calorimetry and nanozetasizer devices. It was found that i. activated carbon samples were nanosized from TEM, AFM and nanozetasizer measurements, ii. nano-activated carbon samples occurred from over and over stacked non-porous layers from SEM measurements, iii. nano-activated carbon samples had amorphous structure in the XRD analysis, iv. nano-activated carbon samples had low specifice surface areas from BET analysis, v. from the colorimetric measurements of activated carbon samples they had high combustion heat, and vi. from the results of the elemental analysis the carbon content increased with the activation of the activated carbon samples. In addition, the hydrogen storage capacities of the nano-activated carbons were analyzed using Hiden IMI PSI device at 77 and 298 K temperatures. The hydrogen storage capacity of the nanoactivated carbon at cryogenic temperature was higher than the room temperature.

KEYWORDS: Olive leaf, activation, grinding, nanoactivated carbon, characterization, hydrogen adsorption.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	x
1. GİRİŞ	1
1.1 Aktif Karbon.....	5
1.1.1 Aktif Karbonun Molekül ve Kimyasal Yapısı	5
1.1.2 Aktif Karbonun Tarihçesi	7
1.1.3 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	8
1.2 Aktif Karbon Üretim Yöntemleri	9
1.2.1 Fiziksel Aktivasyon	9
1.2.1.1 Karbonizasyon	9
1.2.1.2 Aktivasyon	10
1.2.2 Kimyasal Aktivasyon.....	10
1.3 Aktif Karbon Türleri	11
1.3.1 Toz Aktif Karbonlar.....	11
1.3.2 Granüler	12
1.3.3 Pellet	12
1.4 Aktif Karbonların Uygulama Alanları.....	12
1.4.1 Gaz Fazı Uygulamaları	12
1.4.2 Sıvı Faz Uygulamaları	13
1.5 Aktif Karbonların Karakteristik Özellikleri	13
1.5.1 Yüzey Alanı	13
1.5.2 Por Boyutu ve Hacmi.....	14
1.6 Literatür Özeti	15
1.7 Amaç	19
2. MATERYEL VE METOD	21
2.1 Materyel.....	21
2.2 Metod.....	21
2.2.1 Aktif Karbon Sentezi	21
2.2.2 Nanoaktif Karbonun Karakterizasyonu	22
2.2.2.1 BET Yüzey Alanı.....	22
2.2.2.2 Kalorimetre Analizleri	23
2.2.2.3 FTIR-ATR Analizleri	24
2.2.2.4 Tane Boyutu Analizleri.....	24
2.2.2.5 SEM Analizleri	25
2.2.2.6 TEM Analizleri	25
2.2.2.7 XRD Analizleri	26
2.2.2.8 Elemental Analiz.....	27
2.2.2.9 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizleri.....	27

2.2.2.10	Hidrojen Depolama Analizleri.....	28
3.	BULGULAR	29
3.1	BET Yüzey Alanı Analizleri	29
3.2	Elementel Analiz	29
3.3	FTIR-ATR Analizi	30
3.4	XRD Desenleri	31
3.5	TEM Analizi.....	34
3.6	AFM Analizi.....	35
3.7	SEM Analizi	37
3.8	Tane Boyutu Analizi	37
3.9	Kalorimetrik Analiz.....	38
3.10	Hidrojen Depolama Analizleri	38
4.	SONUÇ VE TARTIŞMA.....	44
4.1	BET Yüzey Alanı Analizleri	44
4.2	Elementel Analiz	44
4.3	FTIR-ATR Analizi	45
4.4	XRD Desenleri	46
4.5	TEM Analizi.....	46
4.6	AFM Analizi.....	47
4.7	SEM Analizi	47
4.8	Tane Boyutu Analizi	48
4.9	Kalorimetrik Analiz.....	48
4.10	Hidrojen Depolama Analizleri	49
5.	KAYNAKLAR.....	53

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: ABD'nin ulusal hidrojen depolama projesinin yapısı	2
Şekil 1.2: Aktif karbonun gözenek yapısı[14]	7
Şekil 1.3: Farklı depolama metotları için volumetrik ve gravimetrik hidrojen yoğunluğu değerleri.....	16
Şekil 2.1: Paslanmaz çelik reaktör	22
Şekil 2.2: BET yüzey alanı tayin cihazı.....	23
Şekil 2.3: Kalorimetre tayin cihazı	23
Şekil 2.4: FTIR-ATR spektrofotometre cihazı	24
Şekil 2.5: Nanozetasizier cihazı.....	25
Şekil 2.6: Taramalı elektron mikroskobu	26
Şekil 2.7: Geçirimli elektron mikroskobu cihazı.....	26
Şekil 2.8: Philips X'Pert-Pro X-ray diffraktometre cihazı	27
Şekil 2.9: Elementel analiz cihazı.....	28
Şekil 2.10: Atomik kuvvet mikroskobu cihazı	28
Şekil 2.11: Hidrojen depolama sistemi.....	28
Şekil 3.1: Zeytin yaprağı ve aktif karbon örneklerinin FTIR-ATR spektrumları	31

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1: Zeytin yaprağı ve nanoaktif karbonların BET yüzey alanları	29
Tablo 3.2: Zeytin yaprağı ve nanoaktif karbonların elementel analiz sonuçları	30
Tablo 3.3: Zeytin yaprağının XRD verileri	31
Tablo 3.4: AK (0,1 M) örneğine ait XRD verileri	32
Tablo 3.5: AK (0,5 M) örneğine ait XRD verileri	32
Tablo 3.6: AK (1 M) örneğine ait XRD verileri	33
Tablo 3.7: AK (5 M) örneğine ait XRD verileri	33
Tablo 3.8: Aktif karbon örneklerinin tane boyutları	38
Tablo 3.9: Aktif karbon örneklerinin kalori değerleri.....	38
Tablo 3.10: AK (0,1 M) örneğinin hidrojen depolama analiz sonucu	39
Tablo 3.11: AK (0,5 M) örneğinin hidrojen depolama analiz sonucu	40
Tablo 3.12: AK (1 M) örneğinin hidrojen depolama analiz sonucu	41
Tablo 3.13: AK (5 M) örneğinin hidrojen depolama analiz sonucu	42
Tablo 4.1: Sentezlenen aktif karbon örneklerinin ısı değerlerinin diğer yakıtlarınki ile karşılaştırılması.....	49

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans öğrenimimin başından bitimine kadar elinden gelen her imkânı sağlayan, bilgisi, çalışma azmi, performansı ve önerileriyle çalışmalarına yön veren Sayın Hocam Prof. Dr. Mehmet DOĞAN'a en içten dileklerle teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam süresince bilgi ve yardımlarını esirgemeyen tecrübelerinden yararlandığım Sayın Prof. Dr. Mahir ALKAN'a ve Doç. Dr. Yasemin TURHAN'a ayrıca teşekkürlerimi sunarım. Her zaman yardım ve desteklerini gördüğüm çalışma arkadaşlarım Uzman Zeynep BİCİL'e, Uzman Berna KIZILDUMAN'a, beni her konuda destekleyen arkadaşım ve meslektaşım Anıl KARAAĞAÇ'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Yüksek Lisans eğitimim boyunca yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Gülşah İNANIZ'a ,Veli ERÇİN'e ve Ozan Tolgahan YILMAZ'a bir teşekkürü borç bilirim.

Öğrenim hayatım boyunca sürekli yanımda olan ve bu günlere gelmemin en büyük sebebi olan, her türlü maddi ve manevi yardımlarını gördüğüm, canımdan çok sevdiğim ve haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim sevgili annem Nesrin GEYLAN'a, sevgili babam Şaban GEYLAN'a, kıymetli ablacığım Efsun ULUIŞIK'a, değerli eniştem Hamdi ULUIŞIK'a ve bir tanecik yeğenim Baturalp ULUIŞIK'a sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

1. GİRİŞ

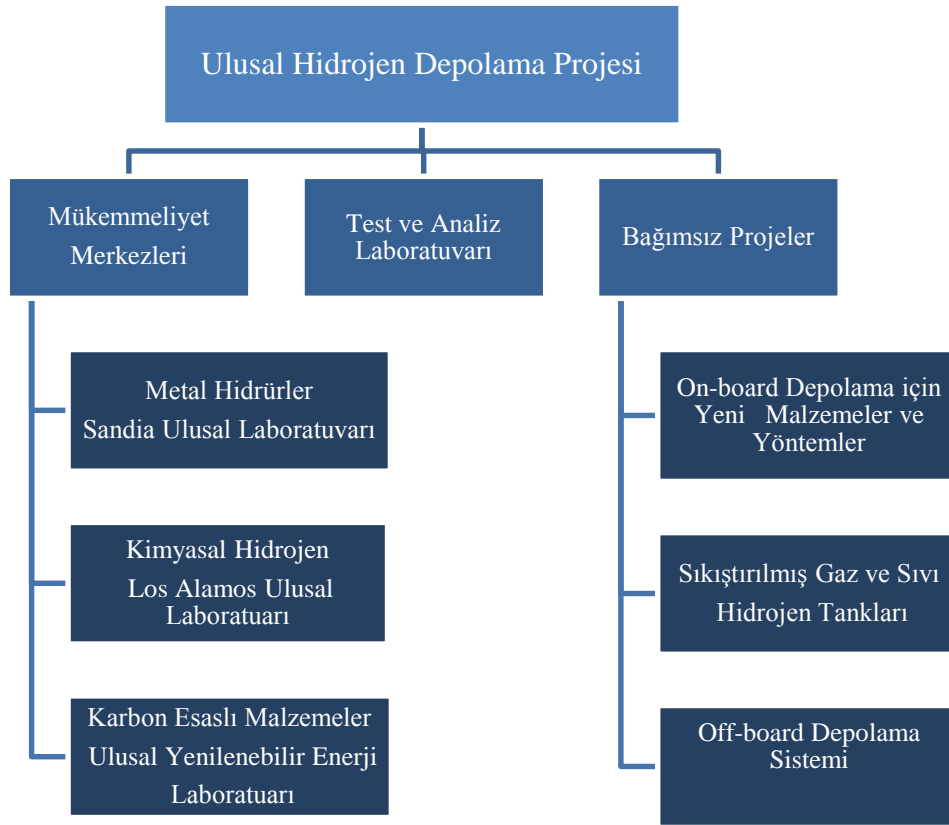
Yerküremizin artan nüfus ve şehirleşme ile paralel olarak enerji ihtiyacı da gün geçtikçe hızlı bir şekilde artmaktadır. Dünya üzerindeki mevcut enerji kaynakları fosil, nükleer ve yenilenebilir şeklinde sınıflandırılmaktadır. Bugün dünya enerji talebinin %88 kadarı fosil yakıtlarından, geri kalan %12'si ise nükleer ve yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanmaktadır. Dünyada enerji ihtiyacının büyük bir kısmının karşılanmasında kullanılan fosil yakıtlar (petrol, doğal gaz, kömür) hızla tükenmektedir. Ayrıca bu yakıtların yanma ürünleri sera etkisi, ozon delinmesi, asit yağmuru, hava kirliliği gibi global problemlere neden olmaktadır. Bu problemler çok ciddi çevresel problemler yaratmaktadır. Ayrıca, fosil yakıtların 40-50 sene gibi çok kısa bir sürede tükeneceği gerçeği göz önüne alındığında alternatif enerji kaynaklarının bulunması gerekmektedir[1,2]. Alternatif ideal bir yakıtta bulunması gereken başlıca özellikler; çevreye zarar vermeyen, yenilenebilir, hafif, yüksek ısıl değerli, güvenli ve temiz şekilde üretilip, depolanıp, kullanılabilen, ekonomik bir yakıt olmasıdır[3]. Otomobil firmaları da alternatif enerjilerle çalışabilecek otomobiller üretmek için her yıl bu konudaki araştırmalara milyonlarca dolar harcamaktadırlar. Farklı araştırma merkezleri, üniversiteler ve firmalar tarafından yapılan araştırmalar içerisinde şuan en ön plana çıkan yakıt hidrojenidir. Hidrojenin en önemli avantajları;

1. Herhangi bir yakıtın ağırlığına göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması,
2. Fosil olmayan çeşitli maddelerden üretilmesi,
3. Suyun ayrışması ile tersinir olarak üretilmesi,
4. Kütle başına kimyasal yakıtlarınkinden yaklaşık 3 kat daha fazla kimyasal enerji yoğunluğuna sahip olmasıdır.

Hidrojen, sahip olduğu bu özellikler ve çevre dostu olma niteliği ile 21. yüzyılın yakıtı olarak düşünülmekte; üretimi, taşınması, depolanması ve kullanılmasına ilişkin teknolojilerin geliştirilmesi için çok kapsamlı programlar yürütülmektedir. Örneğin Şekil 1.1'de görüldüğü gibi Amerikan Enerji Enstitüsü, hidrojen depolamada temel ve uygulamalı araştırmalar için büyük bir çalışma başlatmıştır. Bu kapsamda ulusal enerji araştırma laboratuvarları, üniversiteler, sanayi

kuruluşları ve bağımsız laboratuvarlarla işbirliği yapılarak metal hidrürler, kimyasal hidrojen depolama ve karbon esaslı malzemeler üzerine araştırmalar yapacak hidrojen depolama mükemmeliyet merkezleri kurulmuştur. Ayrıca yeni malzemeler sentezlemek, off-board hidrojen depolama sistemleri geliştirmek ve bu sistemleri analiz etmek için bağımsız projeler oluşturulmuştur. Kısacası ulusal enerji enstitüsü ile birlikte yeni merkezler ve bağımsız projeler, Amerika'nın ulusal hidrojen depolama projelerinin iskeletini oluşturmaktadır[4].

Hidrojenin doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtlarından; biyokütle, su, güneş gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından kimyasal, biyolojik, elektrolitik, fotolitik ve termokimyasal metotlar ile üretimi konusunda önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Hidrojenin son kullanımı ile ilgili teknolojilerde de önemli bir sorunun olmadığı kabul edilmektedir.



Şekil 1.1: ABD'nin ulusal hidrojen depolama projesinin yapısı

Hidrojen birim kütle başına en fazla kimyasal enerjiye sahip bir yakıt olmasına rağmen en hafif madde olması nedeniyle hidrojenin taşınması ve depolanması ile ilgili

problemler, hidrojen enerjisine geçişteki en önemli engeller olarak varlıklarını sürdürmektedirler. Hidrojen depolama genel olarak üç şekilde yapılmaktadır. Bunlar;

- i. Basınçlı tanklarda sıkıştırılmış gaz halinde,
- ii. Sıvılaştırılmış halde özel izolasyonlu tanklarda, ve
- iii. Özel katı maddeler içinde adsorplanılarak depolama[5].

Her ne kadar hidrojenin gaz veya sıvı fazda saklanması, taşınması veya kullanımı mümkünse de gaz fazında saklama veya kullanma çok büyük hacimler gerektirmektedir. Bu da hidrojenin yakıt olarak kullanılmasının düşünüldüğü cihaz ve taşıtların anormal ölçülerde olmasını sağlamaktadır. Ayrıca yüksek basınçtan dolayı kullanılan tanklar çok ağır olmaktadır. Doldurma istasyonunda hidrojen gazının sıkıştırılması için yakıtın enerji içeriğinin % 20'si kadarı da harcanmaktadır[6,7]. Sıvı olarak depolama hem çok yüksek basınca hem de yüksek maliyete neden olduğundan kullanım açısından büyük risk içermektedir. Çünkü hidrojeni sıvı hale getirmek için -252 °C'ye soğutmak gerekir. Böyle bir durumda bu sistemin maliyeti benzinin fiyatından 3-4 kat daha fazla olmaktadır. Daha önemlisi araç çalışmadığı zaman bile sıvı hidrojen soğutulmalı ve kaynaması engellenmelidir [8]. Bu nedenle küçük hacimde yüksek miktarda hidrojen depolayabilen yeni depolama teknolojileri geliştirilmeye çalışılmaktadır. Bu sebeple en emniyetli ve ucuz depolama yöntemi olarak hidrojenin katı maddeler içerisinde depolanması ve taşınması, bütün bu sakıncaları bertaraf ettiği gibi yangın, kaza gibi tehlikeli durumlarda hidrojenin patlama tehlikesini de ortadan kaldırmaktadır. Hidrojen metal hidrürler, organo-metal yapıları bileşikler, zeolitler, nano karbon türevleri gibi katı maddelerde depolanabilmektedir. Ticari amaçlı kullanılabilen birkaç metal hidrür vardır. Bu tür depolamada en önemli dezavantaj depolanan hidrojene kıyasla metal hidrürün fazla ağır bir malzeme olmasıdır[9].

Hidrojenin depolanması için uygun malzemelerin sentezi son zamanlarda birçok araştırmacının, araştırma merkezlerinin ve üniversitelerin ana amacı olmuştur. Karbon yapıları malzemelerde, özellikle aktif karbon da yüksek oranda hidrojenin depolanabileceği tespit edilmiştir.

Bir malzemenin hidrojen depolama kapasitesi, birim ağırlık (gravimetrik kapasite) yada hacim (volumetrik kapasite) başına depolanmış hidrojenin miktarı olarak tanımlanır[5]. Mevcut durumda aktif karbonlar farklı kaynaklardan farklı

yöntemlerle sentezlenmektedir. Ancak literatür incelendiğinde (Web of Science) nano aktif karbon sentezine ait herhangi bir çalışmaya rastlanılmamaktadır.

Projenin amacı zeytin yaprağından kimyasal ve fiziksel aktivasyon, kriyojenik ve yüksek enerjili tungsten karbür havanlı-bilyeli öğütme ve ultrasonik parçalama prosesleri ile nanoaktif karbonu ilk kez sentezleyerek ülke ekonomisine kazandırmaktır.

Yukarıdaki açıklamalardan görüldüğü gibi hidrojenin depolanması için en uygun yöntemin özel katı maddeler içinde adsorplanılarak depolanmasıdır ve bu yöntemde de gelecek vaat eden en önemli adsorbentin nanoaktif karbon olduğu söylenebilir. Literatür özetinden görüleceği gibi zeytin yaprağından sentezlenecek aktif ve/veya nano aktif karbonların hidrojen depolamada hiç kullanılmadığı görülmektedir.

Zeytin (*Olea europaea*), zeytingiller (*Oleaceae*) familyasından meyvesi yenilebilen Akdeniz iklimine özgü çalı veya 10 metreye kadar boyları uzayabilen, dalları sık, geniş tepeli, her zaman yeşil yapraklı bir ağaçtır. Geniş, kıvrımlı, yamru yumru bir gövdesi vardır. Ağaç yaşlandıkça, düzgün gri renkli gövde kabuğu çatlar ve derinleşir. Ağacın tacı (tepesi), yaklaşık olarak artan boy kadar her sene genişler[10].

Zeytin ağacının yapraklarının üst yüzeyi koyu, alt yüzeyi ise gümüş rengine yakındır. Yapraklar bir düzen içerisinde dalın iki tarafından karşılıklı olarak çıkar. Ortalama 40–50 cm genişliğindeki gövde çürümeye karşı çok dayanıklıdır. Ağaç yaşlandığında yumrulardan gelişen yeni uçlar gövdeyi yenilemiş olur. Bir zeytin yaprağının ortalama boyu 4-7 cm ve genişliği ise 1-3 cm arasındadır.

Zeytin ağaçlarının uzun ömürlü olması ve geniş bir alana yayılması zeytin yapraklarının da önemini arttırmaktadır. Zeytin yaprağı, zeytin ağaçlarından gelen bol bir yan üründür. Ayrıca Akdeniz İkliminin hakim olduğu bölgelerde geniş bir yayılım gösteren ağaçlarından budama zamanında oldukça fazla miktarda zeytin yaprağı elde edilir[10]. Günümüzde zeytin yaprağının da bir biyokütle olduğunu düşünürsek, özellikle Akdeniz ikliminin hakim olduğu bölgelerde tükenmez bir kaynak olması, her yerde yetiştirilebilmesi, özellikle tarımsal alanlar için ekonomik gelişmelere yardımcı olması sebebi ile uygun ve önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Yeni ve

yenilenebilir enerji kaynakları arasında en büyük potansiyele sahip olan biyokütle; biyokimyasal ve termokimyasal süreçler ile enerji alanında değerlendirilmektedir[11].

1.1 Aktif Karbon

Aktif karbonlar oldukça gelişmiş görünür yüzey alanı olan gözenekli katı maddeler olarak bilinir[12]. Çok gözenekli, karbonlu maddeler için genel bir terim olan aktif karbon, yapısal formül veya kimyasal analiz ile karakterize edilemeyen karbonlu yapılardır[13].

Aktif karbonlar içerik olarak % 87-97 civarında karbon içermekte olup, geri kalan bileşiminde ise hidrojen, oksijen, kükürt ve azot bulunabilmektedir. Diğer yandan kullanılan hammaddeye ve bu süreçte katılan diğer kimyasal maddelerin içeriğine bağlı olarak daha farklı elementleri de içerebilmektedir. Aktif karbon sıvı ve gaz fazında çeşitli maddelerin adsorpsiyonu için kullanılmaktadır. İdeal formdaki bir aktif karbonda gözenek boyutu $0,2-1,0 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ve yüzey alanı ise $400-1000 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında olmakla birlikte ticari amaçlı üretimlerde bu değer aşılabilmektedir. Gözenek boyutları ise 0,3 ile binlerce nanometre arasında değişiklik göstermektedir[14].

1.1.1 Aktif Karbonun Molekül ve Kimyasal Yapısı

Doğada bulunan karbonun 3 izotopu (^{11}C , ^{12}C , ^{13}C) olmasının yanın da bir de üç allotropu vardır (elmas, grafit, kömür). Elmasta, her karbon atomu komşu dört atoma bağlı iken; grafitte üç atoma bağlıdır. Grafit, tabaka yapısında moleküllerden meydana gelmektedir. Tabakalar arası uzaklık $3,4 \text{ \AA}$ 'dur. Her karbon atomunun üç elektronu tabaka üzerinde bağ yapmakta kullanılırken dördüncü elektron serbestçe hareket edebilecek durumdadır. Grafit yumuşak bir maddedir, bunun nedeni, karbon atomları arasında zayıf bir bağın bulunması ve tabakaların birbiri üzerinden kolayca kayabilmesidir[15].

Aktif karbonun yapısı, grafitteki gibi tabakalar halinde olup tabakalar arası uzaklık $3,0-3,5 \text{ \AA}$ kadardır. Bu tabakalar hegzagonal düzlemler şeklinde mikro kristallerden ibarettir. Ancak düzlemler grafitteki gibi düzenli olmayıp gelişigüzel

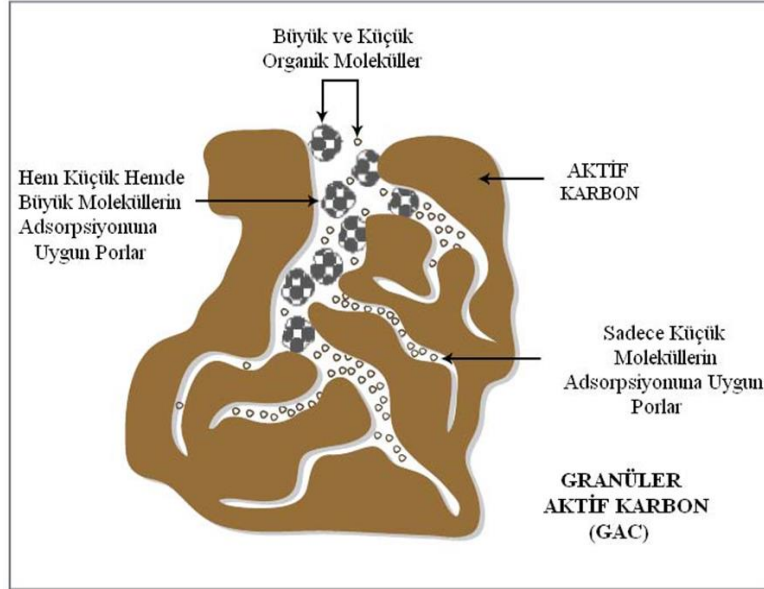
yönelmiştir. Bu düzensiz yapıdan dolayı oluşan boşluklar adsorpsiyon olaylarında büyük bir öneme sahip olan gözenekleri meydana getirmektedir[16]. Aktif karbonların gözeneklilik yapısına bağlı olarak adsorplama özellikleri artar. Aktif karbonların adsorplama kapasitesini kimyasal yapısı da etkiler. Aktif karbonlar iki tip safsızlık içermektedirler. Bunlardan ilki aktif karbona kimyasal olarak bağlanmış olan elementlerdir. Başlangıç maddelerinden türeyen ve tamamlanmamış karbonizasyon sonucu olarak aktif karbonun yapısında kalan veya aktivasyon esnasında yüzeye kimyasal olarak bağlanan oksijen ve hidrojen bu safsızlıklardandır. İkincisi ise ürünün organik kısmı olmayan, inorganik bileşenler içeren kül kısmıdır[14]. Aktif karbonun tanecik boyutlarının dağılımı önemlidir. Adsorplama kapasitesi tanecik boyutu ile ters orantılıdır. Yani küçük tanecikler daha hızlı adsorplama kapasitesine sahiptir[17]. Aktif karbondaki gözenek boyut dağılımı ve toplam gözenek hacmi büyük ölçüde piroliz ve aktivasyon şartlarına göre değişmektedir[18].

Mikro gözenekler, çapları genel olarak 18-20 Å ve daha küçük olan gözeneklerdir. Mikro gözenekler karbonun toplam yüzey alanının yaklaşık %95'ini oluşturur. Mikro gözenekler adsorpsiyon işlemlerinde büyük öneme sahiptir. Şekil 1.2'de aktif karbonun genel yapısı verilmektedir. Kapiler kondenzasyonun meydana geldiği gözenekler mezo gözenek gruplarını oluşturur. Bu gözeneklerin çapları 20-500 Å arasında değişmekte ve toplam yüzey alanının ancak %5'ini oluşturmaktadır. Çapları 500 Å'dan büyük olan gözenekler kapiler kondenzasyonla doldurulamayacak kadar büyük olup makro gözenek olarak isimlendirilmiştir. Makro gözenekler büyük boşluklara sahip olduklarından difüzyonu kolaylaştırır ve adsorplanacak maddenin, karbonun mezo ve mikro gözeneklerine ulaşmasını sağlar. Bununla beraber, granüle aktif karbonların mukavemetini azaltır[18].

Aktif karbonun yapısı, paralel hegzagonal yığınlar, tabakalar ve yaygın olarak çapraz bağlı ve tetrahedral bağlı karbon atomlarından oluşur. Karbon matriksi, birçok heteroatomu (oksijen, hidrojen ve diğerleri), yapısında tek atom veya fonksiyonel gruplar halinde bulundurulur. Oksijen, karbon matriksinde baskın heteroatomdur ve fonksiyonel gruplar, örneğin; karbonil, karboksilik, fenol, enoller, laktonlar, ve kinonları barındırdığı varsayılır[19].

The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre üçe ayırmıştır. Bunlar;

- 1) Makro gözenekler ($r > 50$ nm)
- 2) Mezo gözenekler ($2 < r < 50$ nm)
- 3) Mikro gözenekler ($r < 2$ nm)
 - i. Süper- mikro gözenekler ($1 < r < 2$ nm)
 - ii. Ultra- mikro gözenekler ($r < 0,5$ nm)[18].



Şekil 1.2: Aktif karbonun gözenek yapısı

Karbona adsorplama özelliğini kazandıran yapılar mikro ve mezo gözeneklerdir. Mikro ve mezo gözenekler aktivasyon süresi boyunca oluşur. Aktivasyon, basit olarak kimyasal işlemler yardımıyla gözeneksiz ham maddeden gözenekli yapılar oluşturmaktır[20]. Biyokütle aktivasyonu için fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki yöntem, rapor edilmiştir[21]. Her iki aktivasyon yöntemi ile farklı gözenekli yapıları oluşur[20].

1.1.2 Aktif Karbonun Tarihçesi

Karbon tarih öncesinde char coal formunda keşfedilmiştir. 1772 yılında, Antoine Lavoisier elmasın karbon formunda bir yapı olduğunu göstermiştir. Elmas ve karbon örneklerini yakarak her iki numuneden de gram başına salınım yapan CO_2 miktarının aynı, her iki numunede de su çıkışının olmadığını gözlemlemiştir[14]. Eski

çağlarda karbon sadece yakıt olarak değil farklı amaçlar için de kullanılmıştır. Mısır papirüslerinde karbonun tıbbi amaçlarla kullanıldığına rastlanmıştır (MÖ1500)[22]. Sümerler ve Mısırlılar odun kömürlerinden elde ettikleri aktif karbonları bronz yapımında, bakır ve çinkonun indirgenmesinde kullanmışlardır.

Aktif karbonun adsorban özelliği ilk çağdan beri bilinmektedir. Hippocrates kötü kokuların odun kömürü tozu kullanılarak giderilebileceğini önermiştir. Endüstriyel amaçlı aktif karbon kullanımı 18.yy sonlarında İsveçli Kimyager Karl Wilhelm Scheele tarafından gazların odun kömürü kullanılarak adsorbe edilmesi ile başlatılmıştır. On beş yıl sonra ise Rus akademisyen Lovits'in organik madde içeren tartarik asit çözeltisinin rengini gidermek için odun kömürü kullandığını görmekteyiz. Sanayi uygulaması 1794 yılında İngiltere'de şeker sanayisinde renk giderici olarak kullanılması ile başlamıştır[11].

1900 ve 1901'de Ostrejko, modern ticari aktif karbonun patentini almıştır. Ostrejko'nun ürettiği aktif karbondaki bitkisel kaynaklı maddeler metal klorürlerle karıştırılıp uygun sıcaklıkta karbonize edilmiştir. İlk ticari toz aktif karbon ise, 1909'da Ostrejko'un patenti göz önünde bulundurularak odundan hazırlanmıştır.

Aktif karbonun başlıca uygulama alanı sudan tat, koku, renk verici ve istenmeyen organik kirliliklerin giderilmesi işlemidir. Birçok ecza ve kimya ürünlerinin saflaştırılmasında gaz faz uygulaması olarak karşımıza çıkmaktadır. Son yıllarda aktif karbonun hidrometalurji alanında altın, gümüş ve molibdenin geri kazanılmasındaki kullanımları giderek artmaktadır. Günümüzde ise aktif karbonlarla ilgili çalışmalar giderek artmakta ve gündelik yaşamın bir parçası haline gelmektedir[22].

1.1.3 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Aktif karbon üretiminde kullanılacak olan hammaddeler bazı özellikler göz önünde bulundurularak seçilir. Bu özellikler, kullanılacak olan üretim prosesi, adsorplanacak madde ve ekonomik maliyeti olarak sıralanabilir. Elde edilen aktif karbonun gözenek boyutu ve yapısının yanı sıra başlangıç materyalinin de yapısı önemlidir[19]. Hammaddenin uçucu madde içeriği ve yoğunluğu, elde edilen aktif karbonun özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir[23]. Yeterli miktarda karbon

içeriği olan, kolay elde edilebilen ve düşük maliyete sahip hemen hemen her madde, aktif karbon hammaddesi olarak kullanılabilir. Kullanılacak olan hammaddenin seçme kriterleri şunlardır [24];

- Seçilen hammaddeden üretilen aktif karbon veriminin iyi olması,
- Seçilen hammaddenin içerisindeki inorganik maddelerin az olması,
- Maliyetinin düşük ve kolay elde edilebilir olması,
- Depolama süresinde bozulmamalı,
- Kolay aktive olabilmelidir.

Aktif karbon üretiminde kullanılan başlıca hammaddeler odun[25], lignin[26], atık çay[27], elma küspesi[28], fındık kabuğu[29], hindistan cevizi kabuğu[30], kiraz çekirdeği[31], mısır koçanı[32], palmye ağacı çekirdeği[33], pamuk sapı[34], pirinç kepeği[35], şeftali çekirdeği[36], üzüm sapı[37], zeytin çekirdeği[38], polimer atığı[39], katran atığı ve kömürdür[40].

1.2 Aktif Karbon Üretim Yöntemleri

Aktif karbon fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki farklı yöntemle üretilmektedir.

1.2.1 Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon ya da diğer adıyla termal aktivasyon, karbonizasyon ve aktivasyon olmak üzere iki basamakta gerçekleştirilir.

1.2.1.1 Karbonizasyon

Karbonizasyon, hammadde içerisinde bulunan nemin ve uçucu maddenin inert ortamda giderilmesi sonucunda gözenekli yapının oluştuğu bir işlemdir[41]. Bu tür aktifleşme işlemi ısısal aktifleşme olarak da düşünülebilir. Hammaddenin karbonlaştırılması işlemi 700oC'yi geçmeyen sıcaklıklarda ve havasız ortamda yapılmaktadır[42]. Karbonizasyon sıcaklığı genellikle 400oC ve 850oC arasındadır[43].

Karbonizasyon sürecinde hammaddenin ısınmaya bağlı olarak bozunması sonucu karbon olmayan elementler (O, H, N) uçucu gazlar halinde ortamdan ayrılır. Geriye kalan elementel halde bulunan karbon atomları gruplanarak çapraz bağlı aromatik tabakalar oluşturmaktadır. Bu tabakalar gelişigüzel bir şekilde düzenlenir ve aralarında serbest yarıklar kalır. Bu yarıklar aktif karbonu iyi bir adsorbent yapan gözenek oluşumuna olanak sağlar[44].

1.2.1.2 Aktivasyon

Aktif karbon üretiminde, karbon içermeyen kısımların bünyeden uzaklaştırılması sırasında, karbon içeren malzemenin de bir kısmı okside olarak uzaklaşmaktadır. Aktivasyon işleminde, düzgün yapıdaki karbon tabakalar, kullanılan kimyasal maddeler tarafından deforme edilerek, gözenek yapısının oluşumu sağlanmaktadır. Aktivasyon sonucu, aktif karbonun yapısında bulunan düzensiz karbon ve katran istemli olarak uzaklaştırılır ve kapalı olan gözenekler açılmış olur. Karbonizasyon aşamasında oluşan aromatik yapı bozundurulularak mevcut gözeneklerin genişlemesi sağlanır. Fiziksel aktivasyonda kullanılan aktive yapıcı maddeler genellikle buhar ve CO₂ ile beraber klor, kükürt buharları, SO₂, amonyak ve diğer bazı gazlardır [41].

1.2.2 Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon yöntemi, yaygın olarak karbon içeren maddelerden aktif karbon üretimi için kullanılır. Kimyasal aktivasyonda, başlangıç malzemesi, bir kimyasal madde ile karıştırılır ve karışım inert atmosferde karbonizasyon için ısıtılır[45,46]. Başlangıç malzemesi ile aktive edici kimyasal maddeye, karbonizasyon sürecinden önce aşağıdaki şekillerde muamele edilebilmektedir:

- Başlangıç maddesi ile aktive edici kimyasal maddenin doğrudan fiziksel olarak karıştırılması,
- Başlangıç maddesi ile aktive edici maddenin belirli bir derişimde fiziksel olarak karıştırılması,

- Başlangıç malzemesi ve aktive edici kimyasalın karıştırılarak homojen bir kıvama geldikten sonra etüvde 110°C’de kurutulmasıdır.

Literatürü incelediğimizde en çok karşımıza çıkan aktivasyon kimyasalları; MgCl₂, CaCl₂, H₃PO₄, H₂SO₄, ZnCl₂, KOH ve K₂CO₃’dür. Bu maddeler aromatik yapıdaki karbon iskeletini parçalayarak gözenekli yapının oluşmasını sağlamaktadır[23,42]. Kimyasal aktivasyonda, belirli miktardaki ham madde, belirli miktarda aktivasyon kimyasalı ile belirli bir süre karıştırılarak ham maddenin aktivasyon maddesini tamamen emmesi sağlanır. Daha sonra aktivasyon maddesi ile tamamen doyurulmuş örnek 400-1000°C’de inert atmosfer ortamında karbonizasyon işleminde tabii tutulur[23]. Kimyasal aktivasyonu etkileyen faktörler şunlardır;

- Karbonizasyon süresi,
- Karbonizasyon sıcaklığı,
- Aktivasyon maddesinin oranı,
- Aktivasyon maddesinin deriřimi,
- Hammaddenin tanecik boyutu.

1.3 Aktif Karbon Türleri

Fiziksel veya kimyasal aktivasyonla uygun hammaddelerden üretilen aktif karbonlar üç türde hazırlanır. Bunlar; toz, granüler ve pellettir [26,27].

1.3.1 Toz Aktif Karbonlar

Genel olarak tanecik boyutu 0,18 mm’den küçük olan, öğütölmüş, uygulama alanı daha çok gaz ve sıvı fazlı ortamlar olan adsorbenttir. Atık suların temizlenmesi işleminde sıkça kullanılırlar. Toz aktif karbonlar muamele edilmesi istenen su içerisine yeterli miktarda katılarak istenmeyen kötü koku, tat ve rengin giderilmesini sağlar. Uygulaması da oldukça kolaydır. Reaksiyon ortamına eklenip mekanik karıştırıcı ile homojen karışım sağlanarak adsorpsiyon gerçekleştirilir.

1.3.2 Granüler

Tanecik boyutu 0,2-5 mm arasında, düzensiz şekilli olan aktif karbonlardır. Toz aktif karbona göre daha büyük tanecik boyutuna sahiptirler. Granüler aktif karbonlar, gaz ve sıvı adsorpsiyon uygulamalarında tercih edilir.

1.3.3 Pellet

Tanecik boyutu 0,8-5 mm arasında olan, basınç uygulanarak pellet haline getirilen silindirik yapılı aktif karbonlardır. Pellet aktif karbonlar gaz fazı uygulamalarında genel olarak gazların saflaştırılmasında kullanılır.

1.4 Aktif Karbonların Uygulama Alanları

Geniş iç gözenek yapısı ve büyük yüzey alanına sahip olmasından dolayı yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip aktif karbonlar gıda, ilaç, kimya, petrol, nükleer enerji ve otomobil sektörü gibi endüstrinin birçok alanında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Aktif karbonların kimyasal doğası, onun adsorptif, elektrokimyasal, katalitik ve diğer özelliklerini önemli bir biçimde etkilemektedir. Genel olarak, asidik yüzeyli aktif karbonlar, bazik gaz adsorpsiyonlarında kullanılırken, bazik yüzeyli aktif karbonlar ise asidik gaz adsorpsiyonları için uygun olmaktadır[28].

1.4.1 Gaz Fazı Uygulamaları

Aktif karbonlar adsorben olarak, hava kirliliği kontrolünde, özellikle sanayi baca gazları, sigara filtrelerinde, geniş mikroporları ve büyük yüzey alanlarından dolayı gaz saflaştırılması, ayrılmasında ve koku gideriminde katalitik olarak kullanılır. Trafiğin yoğun olduğu yerlerde kapalı alanlarda SO_x, NO_x gazlarının tutulmasında da kullanılmaktadır. Havanın temizlenmesi için, 10 ppm'in altındaki kirlilik konsantrasyonlarında levha şeklindeki karbon fiberler kullanılmaktadır. Bu filtrelerle uzun süre çalışılabilmektedir. Fakat rejenarasyonu pahalıdır. Hava kirlilik kontrolü, kirlilik konsantrasyonu arttıkça farklı adımlarla gerçekleştirilir. Etkinliğini kaybeden

karbonlar buhar, hava veya toksik olmayan gazlarla rejene edilebilmektedir. Bu iki uygulama farklı gözenekli yapıya sahip karbonları gerektirmektedir. Mikro gözenekliği yüksek karbonlar, yaşam alanlarındaki düşük kirlilik konsantrasyonuna sahip havanın temizlenmesi için uygundur. Atmosferdeki kirliliğin kontrol için kullanılan aktif karbonlarda 10-150 ppm arasında değişen konsantrasyonlarda yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip karbonlar kullanılmalıdır. Bu karbonların gözenek yarıçaplarını belirlemek zordur. Fakat, mezo ve süpermezo gözenek dağılımı tercih edilmektedir[47].

1.4.2 Sıvı Faz Uygulamaları

Sıvı faz uygulaması özellikle atık su arıtma ve içme suyu arıtma tesislerinde kullanılmaktadır. İçme sularında fenoller hoş olmayan tada ve kokuya sebep olup biyolojik proseslerde istenmeyen negatif etkiye sebep olmaktadır. Yine içme suyu dezenfeksiyonunda kullanılan klor gazı yüzey sularında bulunan organik maddelerle reaksiyona girip kanserojen bileşenlere dönüşmektedir. Burada da aktif karbonlar yüzey sularındaki bu organik maddelerin adsorpsiyonunda kullanılmaktadır. Metilen mavisi adsorpsiyonu, sıvı faz uygulamalarında adsorpsiyon kapasitesini belirlemede önemli yer tutmaktadır. Sulu çözeltilerde metilen mavisi gideriminde H_3PO_4 ile aktive edilmiş aktif karbonlar (200-400 mg/g) önemli bir yer tutmaktadır[28]. Aktif karbonlar fenollerin, fenolik bileşiklerin, ağır metallerin, boyaların, metal iyonların ve cıvanın sulu çözeltilerden gideriminde de kullanılmaktadır.

1.5 Aktif Karbonların Karakteristik Özellikleri

1.5.1 Yüzey Alanı

Aktif karbonların yüzey alanları çok önemlidir. Çünkü, diğer karakteristik özellikleri gibi yüzey alanı, kömürün kömürleşme davranışını ve reaktivitesini çok güçlü bir şekilde etkilemektedir. 400 °C'nin üzerindeki piroliz sıcaklıklarında yüksek yüzey alanlı aktif karbonlar elde edilmektedir[30,31]. Ancak, piroliz sıcaklığının çok yüksek olması ve ham materyalin aktivasyon ajanının içinde uzun süre tutulması yüzey alanının düşmesine sebep olmaktadır. Piroliz sıcaklığının etkisi ile mikropor yüzdesi

artar ve mikropor yüzdesindeki artışa paralel olarak yüzey alanı da aynı oranda artış gösterir. Ancak piroliz sıcaklığının, belli bir değeri geçmesinden sonra da mikropor hacminin azalmasına ve makropor hacminin artmasına sebep olduğu da gözlemlenmiştir. Bu olay mikropor duvarlarının göçmesinden kaynaklanmaktadır. Mikropor duvarlarının göçerek makroporlara dönüşümündeki kritik piroliz sıcaklığı, aktif karbon eldesinde kullanılacak ham maddenin yapısına göre değişmektedir.

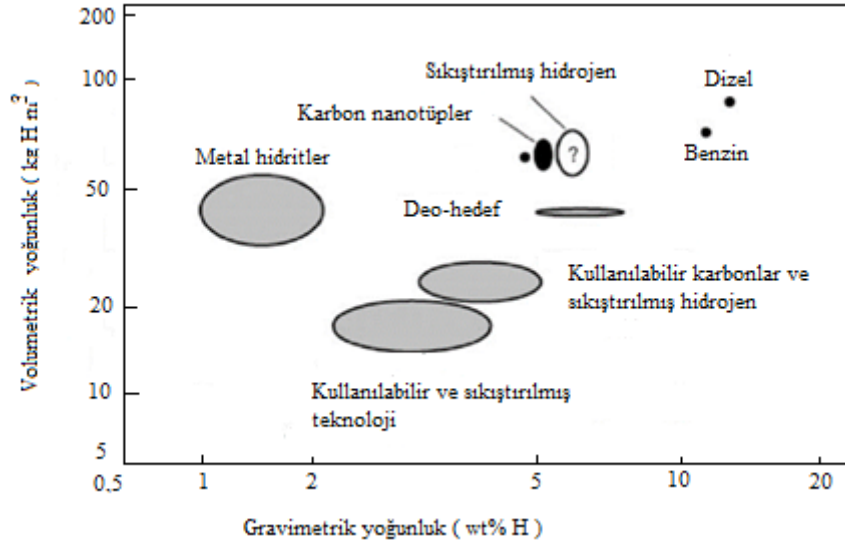
1.5.2 Por Boyutu ve Hacmi

Aktif karbonların adsorptif özelliklerinin belirlenmesinde mikropor, mezopor ve makroporların hem boyutu hem de aktif karbon içindeki dağılımı önemlidir. Çünkü, mikro gözenekler iç yüzeyin önemli bir kısmını teşkil ederler. Makro gözenekler ise adsorpsiyon için nispeten önemli olmamakla birlikte, ancak mikro gözeneklere doğru difüzyonun hızlı olması için iletici olarak gereklidirler. Makro gözenekler molekülün aktif karbon içine girmesini, mezo gözenekler daha iç bölgeler doğru taşınmasını sağlarken mikro gözenekler ise adsorpsiyon olayı için kullanılırlar. Adsorpsiyon için gözenek yapısı, toplam iç yüzeyden daha önemli bir parametredir. Gözeneklerin büyüklükleri, uzaklaştırılacak olan kirliliklerin tanecik çaplarına uygun olmalıdır. Çünkü, karbon ve adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvveti, adsorplanacak molekülün büyüklüğü, gözenek büyüklüğüne yakın olan moleküller arasında daha kuvvetlidir. Literatüre baktığımızda aktif karbonların yüzey alanı ve porların oluşumunda, aktivasyon sıcaklığı ve aktivasyon ajanının konsantrasyonu etkili olmaktadır. Örneğin, Uçar ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada KOH'in sadece mikro gözenek genişlemesine; $ZnCl_2$ 'nin küçük mezo gözeneklerin gelişmesine ve H_3PO_4 'ün ise daha heterojen gözenek dağılımına sebep olduğu belirlenmiştir[32]. Alhamad ve arkadaşları, artan karbonizasyon sıcaklığı ile yüzey ve gözenek hacminin azaldığını ve kullanılan aktivasyon ajanı oranının artışı ile de gözenek hacminin arttığını göstermişlerdir[33].

1.6 Literatür Özeti

Giriş kısmında belirtildiği gibi hidrojen genel olarak tanklarda gaz ve sıvı halde ve katı adsorbentlerde gaz halinde adsorplanılarak depolanmaktadır. Şekil 1.2’de görüldüğü gibi Amerikan Enerji Enstitüsü tarafından yapılan bir çalışmada farklı depolama metotları için volumetrik ve gravimetrik hidrojen yoğunluğu kapasitelerinin sayısal değerleri stratejik hedef olarak belirlenmiştir[9,48]. Hidrojenin gaz olarak basınçlı tanklarda depolanması en bilinen depolama yöntemidir. Hidrojen günümüzde genellikle 50 litrelik silindirik tanklarda, 200-250 atm basınç altında depolanmaktadır. Ancak, yüksek basınçtan dolayı depolama tankları çok ağır olmaktadır. Bu tür tankların ağırlığına ve tipine bağlı olarak ağırlıkça %1-7 oranında hidrojen depolanabilmektedir[49]. Gaz halinde depolama durumunda nispeten düşük olan hacimsel yoğunluğu artırmanın bir yöntemi, gazın daha düşük sıcaklıkta (-253 C) ve oldukça iyi izole edilmiş tankta sıvı olarak depolanmasıdır. Bu yöntem, daha düşük basınçlar gerektirmesi nedeniyle gaz olarak depolamaya göre daha emniyetlidir. Ancak, sıvılaştırma için gerekli enerji küçümsenmeyecek düzeydedir; bu enerji hidrojenin yakıt enerjisinin %20’si civarındadır[49].

Yine aynı enstitü 2015 yılı sonuna kadar ağırlıkça %9 hidrojen depolayabilen malzemeler üretmeyi kendisine stratejik hedef koymuştur. Ancak mevcut çalışmalar ağırlıkça %9 hidrojen depolayabilen malzemelerin henüz istenilen düzeyde sentezlenemediğini göstermektedir. Bu nedenle Amerikan Enerji Enstitüsü bu stratejisini ağırlıkça %5,5 hidrojen depolayabilen malzemelerin sentezlenmesi şeklinde revize etmiştir[9,48]. Hidrojen, adsorbentlerde özellikle de karbon yapılı malzemelerde depolanabilmektedir. Bu yöntem, hidrojeni basınç altında gözenekli nano karbon türevleri yüzeyinde ve/veya gözeneklerinde depolama esasına dayanmaktadır. Güvenilirlikleri ve yüksek oranda hidrojen depolayabilmeleri nedeniyle, bu konuda son yıllarda oldukça fazla sayıda çalışma yapılmaktadır. Aşağıda yapılan bu çalışmalar özetlenmektedir.



Şekil 1.3 : Farklı depolama metotları için volumetrik ve gravimetrik hidrojen yoğunluğu değerleri

Aktif karbon herhangi bir şekilde yapısal formül veya kimyasal analiz ile karakterize edilemeyen, oldukça yüksek gözenek ve iç yüzey yapısına sahip karbonlu malzemeler olarak tanımlanabilmektedir. Aktif karbonların yüksek gözenek ve iç yüzey alanına sahip olması, bu malzemelerin endüstride etkin bir adsorban olarak kullanımını gündeme getirmektedir. Hidrojen, oldukça yüksek gözenek hacmine sahip aktif karbonun mikro gözenekleri arasında depolanmaktadır[49]. Aktif karbonun hidrojen depolanmasında kullanımı ile ilgili gerçekleştirilen ilk çalışmalardan birisi, 1967 yılında Kidnay ve Hiza tarafından yapılmıştır[50]. Hindistan cevizi kabuğundan elde edilmiş aktif karbon numunesinin 76 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. Hidrojenin kriyojenik sıcaklıklarda aktif karbon tarafından ucuz bir şekilde depolanabileceğini araştıran ilk araştırmacılar, Carpetis ve Peshka'dır[51,52]. Yaptıkları çalışmada, farklı tipteki yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon numuneleri için (farklı basınç ve sıcaklıklarda) hidrojen adsorpsiyon izotermelerini elde etmişler ve en yüksek hidrojen adsorpsiyon değerinin, F12/350 isimli aktif karbon numunesi için (41,5 atm ve 65 K'de) %5,2 (ağırlıkça) olduğunu bulmuşlardır. Daha yüksek ve açık gözenek yapısına sahip karbonlu malzemelerin daha yoğun karbon içeren malzemelere oranla daha fazla hidrojen adsorpladığı sonucuna da varmışlardır[52]. 1980'lerin sonundan itibaren Syracuse

Universitesi'nde Schwarz ve arkadaşları hidrojenin aktif karbonda depolanması konusunda oldukça yoğun çalışmalar yapmışlardır[53,54]. 87 K sıcaklık ve 59 atm basınçta aktif karbon tarafından ağırlıkça %4,8 hidrojen ve aynı koşullarda aktif karbonun içinde bulunduğu basınca dayanıklı karbon fiber malzemeyle kaplanmış depolama tankında ilave olarak %4,3 (ağırlıkça) hidrojen adsorplanabildiğini tespit etmişlerdir[55]. Bu yüzden, hidrojen adsorpsiyonunda basınç, sıcaklık ve aktif karbonun özellikleri yanında aktif karbonun bulunduğu depolama tankı ve bu tankın malzemesi de önem arz etmektedir. Bir depolama tankına aktif karbon ilave edilmesi, belirli bir basınç ve sıcaklıkta toplam hidrojen enerji depolanma yoğunluğunu artırabilmektedir. Chahine ve Bénard, bu hidrojen depolanma yoğunluğundaki artışı yaptıkları deneysel çalışma ile kazanç (artış) parametresi şeklinde tanımlamışlardır[56]. Benzer çalışma Hynek tarafından da yapılmış, düşük sıcaklık ve basınçta bu kazancın maksimum olduğu tespit edilmiştir. Maksimum kazancın büyüklüğü, yüzey alanı ve mikrogözenek hacmi tarafından kontrol edilmektedir[57]. Carpetis-Peshka ve Schwarz ise, düşük sıcaklık ve yüksek basınçta, yüksek mikrogözenek hacmine sahip aktif karbon içeren depolama tanklarının maksimum seviyede hidrojen adsorpladıklarını belirtmişlerdir[52]. Hynek ve arkadaşları, çeşitli karbon yapıları malzemeler kullanarak (aktif karbon, karbon siyahı, karbon aerojel ve karbon moleküler elek) farklı sıcaklıklarda (300 K, 190 K ve 80 K) hidrojen depolama tanklarının kapasitelerinin ne kadar değiştiğini tespit etmişlerdir[58]. Poirier ve arkadaşları ise, çok düşük sıcaklıklarda ve 45-60 atm basınç aralığında aktif karbonlu yapıya ~%5 kadar hidrojen depolanabildiğini deneysel olarak belirlemişler, oda sıcaklığında ve 60 atm basınçta bu değer % 0,5'e düştüğünü göstermişlerdir. Gözenekli ve toz şeklindeki karbonun hidrojen adsorpsiyonu karbonla hidrojen atomlarının ilgisinden kaynaklanmaktadır[59]. Chahine ve Bernard, 5 atm basınç ve 77 K sıcaklığında aktif karbonun ağırlıkça %10-15 hidrojen adsorplayabildiğini belirlemişlerdir[56]. Schwarz, yaptığı çalışmada, aktif karbon içeren bir deponun %4 hidrojen adsorpladığını, bu adsorpsiyonun 20 dakikadan daha kısa bir sürede gerçekleştiğini tespit etmiş ve adsorpsiyon süresinin hidrojen depolamada önemli bir parametre olduğunu vurgulamıştır[60]. Gonzalez-Navarro ve arkadaşları, Afrika palmiye ağacı kabuklarını ilk önce LiOH ile kimyasal ve daha sonra mikrodalga prosesi ile fiziksel olarak aktive ederek aktif karbonlar sentezlemişler. Sentezledikleri aktif karbonun yüzey alanını $1350 \text{ m}^2/\text{g}$ ve hidrojen depolama kapasitesini de ağırlıkça % 6,5 olarak bulmuşlardır[61]. Jorda-Beneyto ve arkadaşları kimyasal olarak aktive

edilmiş bir seri aktif karbon örneklerinin farklı sıcaklık ve basınçlarda hidrojen depolama kapasitelerini ölçmüşler. 298 K'de aktif karbonun hidrojen depolama kapasitesini hem mikrogözenek hacimine hemde mikrogözenek boyut dağılımına bağlı olduğunu bulmuşlardır. Kimyasal olarak aktive edilmiş aktif karbonun 298 K'de 20 ve 50 bar basınçta ki hidrojen depolama kapasitesini sırasıyla ağırlıkça % 1,2 ve 2,7 olarak bulmuşlardır. Diğer taraftan aktif karbonun 77 K'deki hidrojen depolama kapasitesinin hem yüzey alanına hem de toplam mikrogözenek hacmine bağlı olduğu bulunmuştur. Deneysel sonuçlardan aktif karbonun 77 K ve 4 bar'daki hidrojen depolama kapasitesinin ağırlıkça %5,6 olduğu belirlenmiştir[62]. Weinberger ve Lamari, iki farklı aktif karbon (AX21 ve AC35) ve bir de zeolit (13X) örneği kullanarak yüksek basınç (50 bar) ve düşük sıcaklıkta (77 K) adsorbentlerin hidrojen depolama kapasitelerini belirlemişler. Bu adsorbentler içinde en yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip örneğin AX21 olduğunu bulmuşlardır (77 K ve 2,9 bar da ağırlıkça %5,2). AX21 örneğinin daha yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip olmasını yüzey alanına, mikrogözenek hacmine ve bulk yoğunluğuna bağlı olarak açıklamışlardır[63]. Jimenez ve arkadaşları, aktif karbon ve karbon nano fiberleri içeren çeşitli karbon örneklerinin hidrojen adsorpsiyon kapasitelerini basınç ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelemişler. Oda sıcaklığında ve 10 bar basınçta elde ettikleri adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin ağırlıkça %0,1'den daha küçük olduğunu, ve soğutma ve basınca bağlı olarak 77 K ve 10 bar'da en yüksek hidrojen adsorpsiyon kapasitesinin ağırlıkça %2,02 olduğunu belirlemişlerdir[64]. Akasaka ve arkadaşları, kahve çekirdeğinin KOH aktivasyonu ile mikrogözenekli karbon örnekleri sentezlemişler. 298 K'de örneklerin hidrojen adsorplama kapasitesinin artan yüzey alanı ile doğrusal olarak arttığını, ve 2070 m²/g yüzey alanlı örneğin 298 ve 77 K'deki hidrojen adsorplama kapasitesini sırasıyla %0,6 ve 4 olarak ölçmüşlerdir[65]. Wrobel-Iwaniec ve çalışma arkadaşları, karbon kaynağı olarak düşük maliyetli ve bol bulunan çitosanı kullanarak KOH-aktivasyonu ile 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[66].

1.7 Amaç

Yerküremizin artan nüfus ve şehirleşme ile paralel olarak enerji ihtiyacı gün geçtikçe hızlı bir şekilde artmaktadır. Dünyada enerji ihtiyacının büyük bir kısmının karşılanmasında kullanılan fosil yakıtların çok kısa bir sürede tükeneceği gerçeği göz önüne alındığında alternatif enerji kaynaklarının bulunması gerekmektedir. Farklı araştırma merkezleri, üniversiteler ve özel firmalar tarafından yapılan araştırmalar içerisinde şuan en ön plana çıkan yakıt hidrojendir. Hidrojen birim kütle başına en fazla kimyasal enerjiye sahip bir yakıt olmasına rağmen en hafif madde olması nedeniyle hidrojenin taşınması ve depolanması ile ilgili problemler, hidrojen enerjisine geçişteki en önemli engeller olarak varlıklarını sürdürmektedirler. Hidrojen i. basınçlı tanklarda sıkıştırılmış gaz halinde, ii. sıvılaştırılmış halde özel izolasyonlu tanklarda, ve iii. özel katı maddeler içinde adsorplanılarak depolanmaktadır. Her ne kadar hidrojenin gaz veya sıvı fazda saklanması, taşınması veya kullanımı mümkünse de gaz fazında saklama veya kullanma çok büyük hacimler ve sıvı olarak depolama ise hem çok yüksek basınç hem de yüksek maliyet gerektirmektedir. Bu nedenle en emniyetli ve ucuz depolama yöntemi olarak hidrojenin katı maddeler içerisinde depolanması ve taşınması, bütün bu sakıncaları bertaraf ettiği gibi yangın, kaza gibi tehlikeli durumlarda hidrojenin patlama tehlikesini de ortadan kaldırmaktadır. Hidrojen metal hidrürler, organo-metal yapıli bileşikler, zeolitler, nano karbon türevleri gibi katı maddelerde depolanabilmektedir. Bu adsorbentler içinde gözenekli yapısı ve yüksek yüzey alanından dolayı karbon türevlerinin en uygun depolama malzemesi olduğu söylenebilir. Aktif karbon gazların saflaştırma ve arıtımında, karışımların ayrımında, gıda sanayisinde saflaştırma işlemlerinde, su ve atık su arıtımında, metal sanayinde karbon katkısı, savunma sanayinde koruyucu giysi yapımında, silah sanayinde patlayıcı ve elektronik sistemleri susturmak için bomba yapımında ve sağlık sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak ülkemizde ticari olarak üretilmeyen ve ithal edilen bu maddenin büyük döviz kaybına yol açmasının yanı sıra, günümüzde savunma sanayi için oldukça uygun kullanım alanlarına sahip olmasından dolayı ülkemizin geleceği açısından stratejik olarak ayrı bir önem göstermektedir.

Bu nedenle projenin amacı zeytin yaprağının kimyasal ve fiziksel aktivasyonu, kriyojenik ve yüksek enerjili tungsten karbür havanlı-bilyeli öğütme ve ultrasonik parçalama prosesleri ile nanoaktif karbonu ilk kez sentezleyerek ülke ekonomisine

kazandırmaktır. Bu kapsamda projede zeytin yaprağının kimyasal ve termal aktivasyon prosesleri ile granül aktif karbon ve granül aktif karbonun kriyojenik ve yüksek enerjili tungsten karbür havanlı-bilyeli öğütme sistemleri ile ayrı ayrı öğütölüp ultrasonik parçalanmasıyla da nanoaktif karbon sentezlenmiştir. Sentezlenen nano carbon türevleri BET, XRD, TEM, FTIR-ATR, SEM, AFM, Kalorimetre, Elementel Analiz ve Nanozetasizer cihazları kullanılarak karakterize edilmiştir. Nano boyutta sentezlenen nano karbon türevlerinin hidrojen depolama kapasiteleri ise Hiden marka IMI PSI cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

2. MATERİYEL VE METOD

2.1 Materyel

Deneysel çalışmalarda bitkisel materyal olarak zeytin yaprağı yaş olarak Altınoluk'dan temin edilmiştir. Zeytin yaprağı 3-4 defa saf su ile yıkandıktan sonra 110°C'de etüvde 3 gün süreyle kurutulmuştur. Kurutulan zeytin yaprağı örnekleri Retsch marka bilyeli öğütücüde öğütülmüş ve 50 µm'lik elekten elenmiştir. Öğütülmüş zeytin yaprakları, Şekil 2.1'de gösterilen paslanmaz çelik reaktörde piroliz edilmiştir. Örneklerin kimyasal aktivasyonu için kullanılan H₂SO₄, Sigma-Aldrich firmasından ve pH ayarlaması için kullanılan NaOH, Emir Kimya'dan temin edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan diğer tüm kimyasallar analitik saflıktadır.

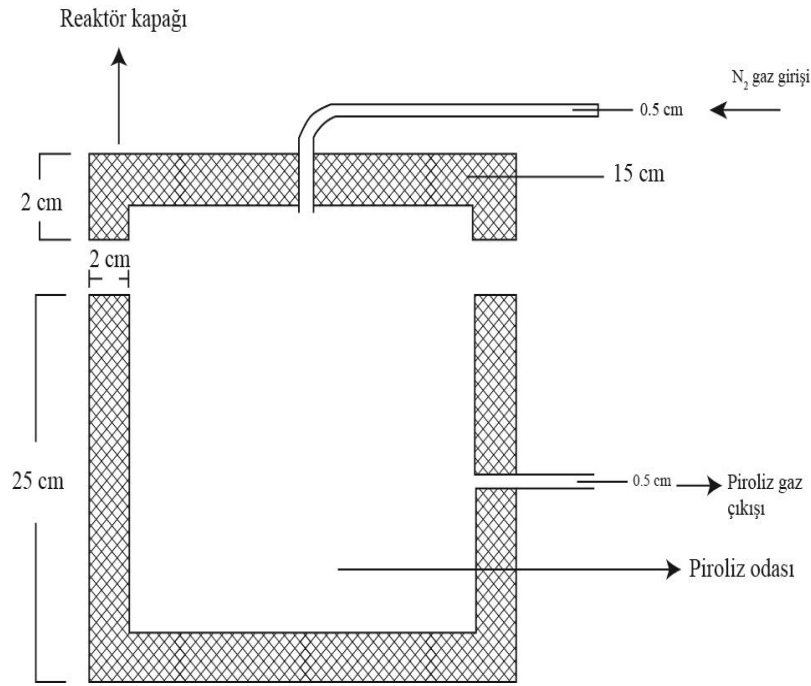
2.2 Metod

2.2.1 Aktif Karbon Sentezi

Deneylerde kullanılan aktif karbonlar, zeytin yaprağının H₂SO₄ ile kimyasal aktivasyonu ile sentezlenmiştir. Bu aktivasyon işlemine ait prosedür aşağıda verilmiştir.

Kurutulmuş, öğütülmüş ve 0-50 µm'den elenen 50 gramlık zeytin yaprağı örnekleri 0,1 M, 0,5 M, 1 M ve 5 M'lık H₂SO₄ çözeltilerinin 100 mL'si ile ıslatılarak 1 gün boyunca oda sıcaklığında bekletilmiştir. Daha sonra aktivasyon ajanı olarak kullanılan H₂SO₄ ile ıslatılan zeytin yaprağı örnekleri etüvde 1 gün boyunca 110°C'de kurutulmuştur. Derişimin optimizasyonu için kurutulan örnekler, Şekil 2.1'de ki paslanmaz çelik reaktör kabında 700°C'de ve 10 psi'lik sabit N₂ gazı akışı altında 2 saat piroliz edimştir. Ardından örnekler yine 10 psi'lik sabit N₂ gazı akışı altında soğutulmuştur. Reaktörden çıkarılan örnekler, H₂SO₄'ün aşırısının nötrleşmesi için 1M'lık NaOH çözeltisi ile yıkanmıştır. Daha sonra örnekler ılık saf suyla 3-4 kez yıkanmış ve etüvde 110°C'de 1 gün boyunca kurutulmuştur. Etüvden çıkarılan örnekler öğütücüde tekrar öğütülüp 0-50 µm tanecik boyutu için elenmiştir. Tanecik boyutu 50 µm ve 50 µm'nin altına düşen aktif karbonlar Retsch marka kriyojenik bilyeli öğütücüde 90 dakika ve Fritsch marka yüksek enerjili tungsten karbür havanlı bilyeli öğütücüde 30 dakika öğütülmüştür. Öğütülen aktif karbonlar Sonic marka ultrasonik homojenizatörde tanecik dağıtılmasına tabii tutulmuş ve böylece dört tane nano aktif karbon sentezlenmiştir. 0,1 M, 0,5 M, 1 M ve 5 M H₂SO₄ çözeltileri ile

sentezlenen aktif karbon örnekleri sırasıyla AK (0,1 M), AK (0,5 M), AK (1 M) ve AK (5 M) olarak adlandırılmıştır[67,68].



Şekil 2.1: Paslanmaz çelik reaktör

2.2.2 Nanoaktif Karbonun Karakterizasyonu

Zeytin yaprağının H_2SO_4 ile kimyasal aktivasyonundan elde edilen nano aktif karbon örneklerinin karakterizasyonu BET yüzey alanı tayin cihazı, Kalorimetre, FTIR-ATR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi), Nanozetasizer, SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu), XRD (X-ışınları kırınımı), AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu), Elementel Analiz ve Hidrojen Depolama cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.2.2.1 BET Yüzey Alanı

Nanoaktif karbon örneklerinin BET yüzey alanı ölçümlerinde Quantachrome Nova 2200e serisi cihaz kullanılmıştır (Şekil 2.2). Analizler yapılmadan önce örnekler

300°C’de 24 saat degaz edilerek, yüzey alanı ölçümleri sıvı azot ortamında (77 K) saf azot gazının adsorbent olarak kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.2: Bet yüzey alanı tayin cihazı

2.2.2.2 Kalorimetre Analizleri

Nanoaktif karbon örneklerinin kalorimetre ölçümleri, IKA ANALYSENTECHNIK C5000 control cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3: Kalorimetre tayin cihazı

2.2.2.3 FTIR-ATR Analizleri

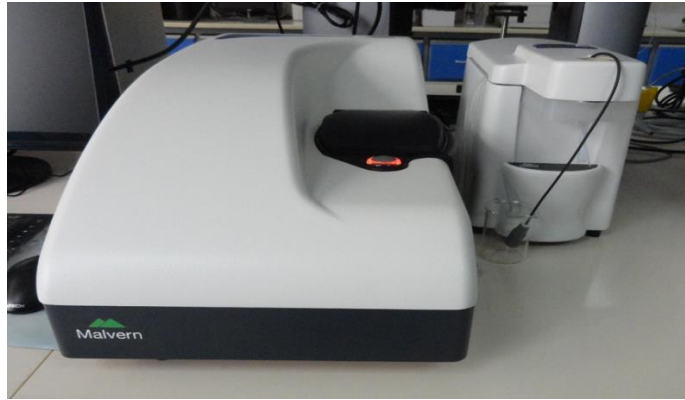
Zeytin yaprağı ve nanoaktif karbon örneklerinin FTIR-ATR spektrumları, 4000-650 cm^{-1} dalga boyu aralığında PerkinElmer Spektrum 100 spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4: FTIR-ATR tayin cihazı

2.2.2.4 Tane Boyutu Analizleri

Aktif karbon örneklerinin tane boyutu ölçümleri, Malvern marka nanozetasizer cihazı ile cam küvet kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.5). Tanecik boyutunu belirlemek için aktif karbon örnekleri hem su hemde aseton ortamında disperse edilmiştir



Şekil 2.5: Nanozetasizer tayin cihazı

2.2.2.5 SEM Analizleri

Nanoaktif karbon örneklerinin yüzey morfolojisi Zeiss EVO LS 10 marka taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.6). Örneklerin morfolojisi incelenmeden önce, zeytin yaprağı ve nanoaktif karbon, iletken karbon bant üzerine sabitlenerek 20 μ A akım altında 15 saniye tutularak Au-Pd kaplama yapılmıştır.



Şekil 2.6: Taramalı elektron mikroskobu cihazı

2.2.2.6 TEM Analizleri

Nanoaktif karbon örneklerinin geçirimli elektron mikroskobu görüntüleri JEOL TEM-1400-EDX marka cihazla incelenmiştir. Numuneler karbon grit üzerinde hazırlanarak görüntüleri alınmıştır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7: Geçirimli electron mikroskobu cihazı

2.2.2.7 XRD Analizleri

Nano aktif karbon örneklerinin XRD ölçümleri Analytical Philips X’Pert-Pro X-ray diffraktometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bakır katot kullanılan ve monokromatör olarak dalga boyu $\lambda=1,54$ nm olan cihazda $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızıyla 30 mA ve 40 kV’de $5-80^\circ$ arasında analiz yapılmıştır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8: X-Ray diffraktometre cihazı

2.2.2.8 Elemental Analiz

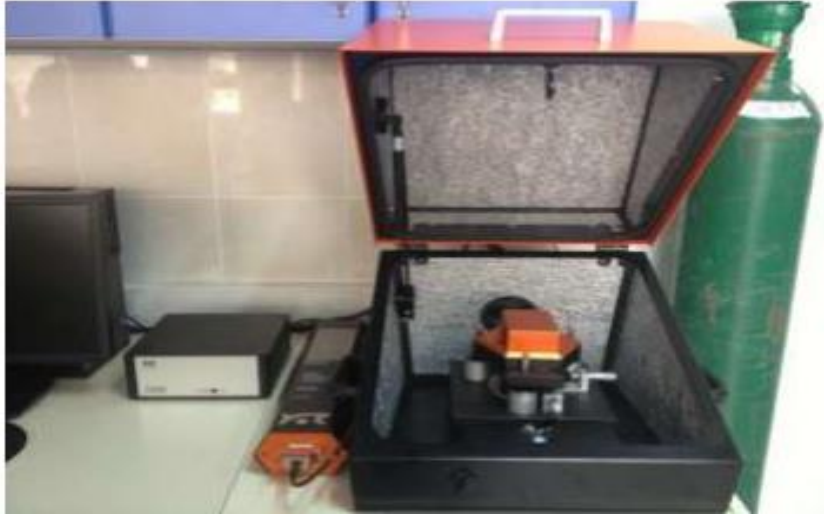
Nano aktif karbon örneklerinin C, H, N ve S analizleri, Leco CHNS 628 marka elemental analiz cihazı ile yapılmıştır (Şekil 2.9)



Şekil 2.9: Elementel analiz tayin cihazı

2.2.2.9 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizleri

Nanoaktif karbon örneklerinin atomik kuvvet mikroskobu görüntüleri Nanosurf EasyScan 2 STM marka AFM cihazı ile incelendi. Örneklerin AFM analizleri 40 mV sabit genlik ile “tapping” mod probu kullanılarak oda şartlarında gerçekleştirildi. Örnekler kullanılan prob ile 48 N/m alan 190 kHz frekans ile analiz edildi (Şekil 2. 10).



Şekil 2.10: Atomik kuvvet mikroskobu cihazı

2.2.2.10 Hidrojen Depolama Analizleri

Nanoaktif karbon örneklerinin hidrojen gaz adsorpsiyon ölçümleri Hiden marka IMI PSI hidrojen depolama cihazı ile -198°C ve 25°C 'de yapılmıştır (Şekil 2.11). Ayrıca örneklerin BET ölçümlerini karşılaştırmak için hidrojen depolama cihazı ile 300°C 'de 24 saat degaz sonrasında yüzey alanı analizi yapılmıştır.



Şekil 2.11: Hidrojen depolama sistemi

3. BULGULAR

Çalışmanın bu kısmında zeytin yaprağından kimyasal ve fiziksel aktivasyon ve daha sonra kriyojenik ve yüksek devirli tungsten-karbür havanlı öğütme sistemleri ile hazırlanan nanoaktif karbonların karakterizasyonuna ve bu nanoaktif karbonların hidrojen depolama kapasitelerine ait deneysel sonuçlar verilmektedir.

3.1 BET Yüzey Alanı Analizleri

Zeytin yaprağı ve nanoaktif karbonların BET yüzey alanı sonuçları Tablo 3.1’de verilmiştir. Nanoaktif karbonların yüzey alanlarının beklenenden daha düşük olduğu görülmektedir.

Tablo 3.1: Zeytin yaprağı ve nanoaktif karbonların BET yüzey alanları

Örnekler	Spesifik yüzey alanı (m ² /g)
Zeytin yaprağı	10
AK (0,1 M)	96
AK (0,5 M)	186
AK (1 M)	228
AK (5 M)	318

3.2 Elementel Analiz

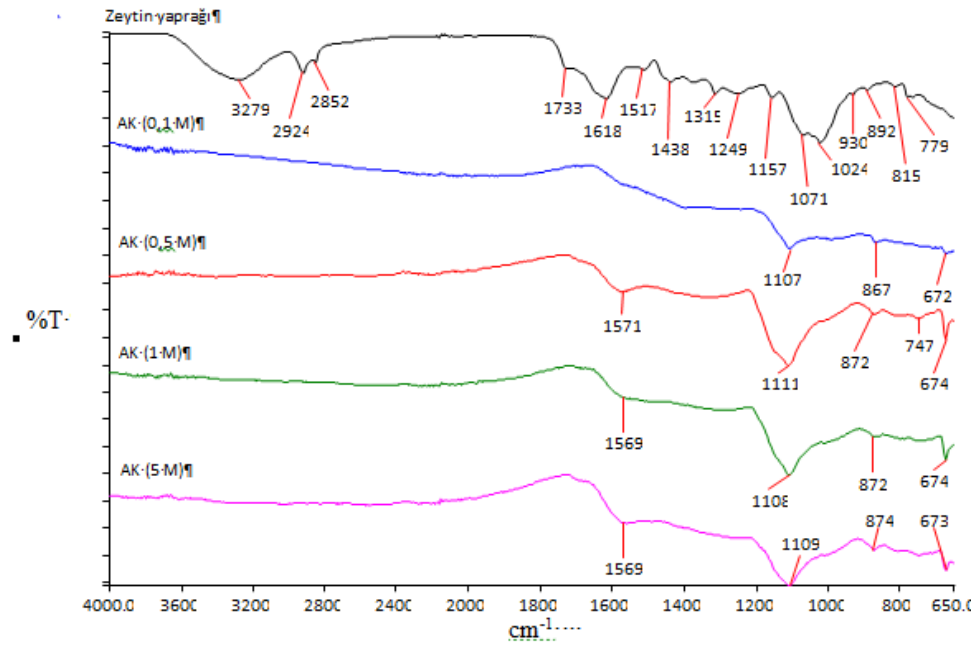
Nanoaktif karbon örneklerinin elementel analiz sonuçları Tablo 3.2’de verilmektedir. Tablo’den görüldüğü gibi aktivasyon için kullanılan sülfürik asitin artan konsantrasyonu ile aktif karbon örneklerinin karbon içeriklerinin arttığı bulunmuştur.

Tablo 3.2: Zeytin yaprağı ve nanoaktif karbonların elementel analiz sonuçları

Örnekler	Elementel analiz (%)			
	C	N	H	S
Zeytin yaprağı	48,05	1,54	6,63	0,20
AK (0,1 M)	61,23	2,15	3,06	2,63
AK (0,5 M)	60,54	2,40	2,67	4,17
AK (1 M)	63,13	2,06	2,36	3,76
AK (5 M)	67,03	1,88	2,63	3,12

3.3 FTIR-ATR Analizi

Zeytin yaprağı ve nanoaktif karbon örneklerinin FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.1’de verilmektedir. Spektrumdan görüldüğü gibi zeytin yaprağının kimyasal ve fiziksel aktivasyonu ve daha sonra öğütülmesiyle zeytin yaprağının FTIR-ATR spektrumunda önemli değişimlerin meydana geldiği görülmektedir. Bu durum zeytin yaprağından aktif karbonun sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 3.1: Zeytin yaprağı ve aktif karbon örneklerinin FTIR-ATR spektrumları

3.4 XRD Desenleri

Zeytin yaprağı ve aktif karbon örneklerinin XRD desenlerine ait veriler Tablo 3.3-3.7’de verilmiş olup Şekil 3.2’de grafik edilmiştir.

Tablo 3.3: Zeytin yaprağının XRD verileri

Pozisyon [$^{\circ}$ 2Th.]	Yükseklik [cts]	FWHM [$^{\circ}$ 2Th.]	d-uzaklık [Å]	Rel. Int. [%]
5,5348	227,80	0,8640	15,95427	100,00
23,4086	17,40	0,0480	3,79719	7,64
28,1173	7,87	0,0720	3,17106	3,46
33,7180	11,96	0,0720	2,65604	5,25
33,8805	10,00	0,0720	2,64368	4,39
34,0238	9,47	0,0720	2,63287	4,16
37,0151	7,90	0,1200	2,42668	3,47
45,8124	6,29	0,0960	1,97906	2,76
61,4574	4,27	0,1440	1,50751	1,87
68,7957	5,41	0,1440	1,36352	2,37
71,6331	5,83	0,2880	1,31632	2,56
73,1670	3,28	0,1920	1,29246	1,44
76,3454	3,99	0,0960	1,24637	1,75
77,0655	6,80	0,1200	1,23651	2,98
77,5649	3,51	0,1440	1,22979	1,54
78,1679	5,34	0,2400	1,22181	2,34

Tablo 3.4: AK (0,1 M) örneğine ait XRD verileri

Pozisyon [$^{\circ}$ 2Th.]	Yükseklik [cts]	FWHM [$^{\circ}$ 2Th.]	d-uzaklık[Å]	Rel. Int. [%]
5,4455	246,18	0,2880	16,21588	100,00
25,3770	9,82	0,3840	3,50693	3,99
29,4515	7,16	0,5760	3,03038	2,91
31,0300	5,94	1,1520	2,87972	2,41
39,3604	10,34	0,1200	2,28732	4,20
43,2047	10,72	0,1440	2,09228	4,35
44,8877	4,81	0,7680	2,01766	1,95
47,3336	3,18	0,1200	1,91895	1,29
51,4496	4,85	0,0960	1,77468	1,97
76,0265	6,38	0,0720	1,25080	2,59
76,3271	2,81	0,0480	1,24662	1,14
76,7143	2,60	0,3840	1,24129	1,06

Tablo 3.5: AK (0,5 M) örneğine ait XRD verileri

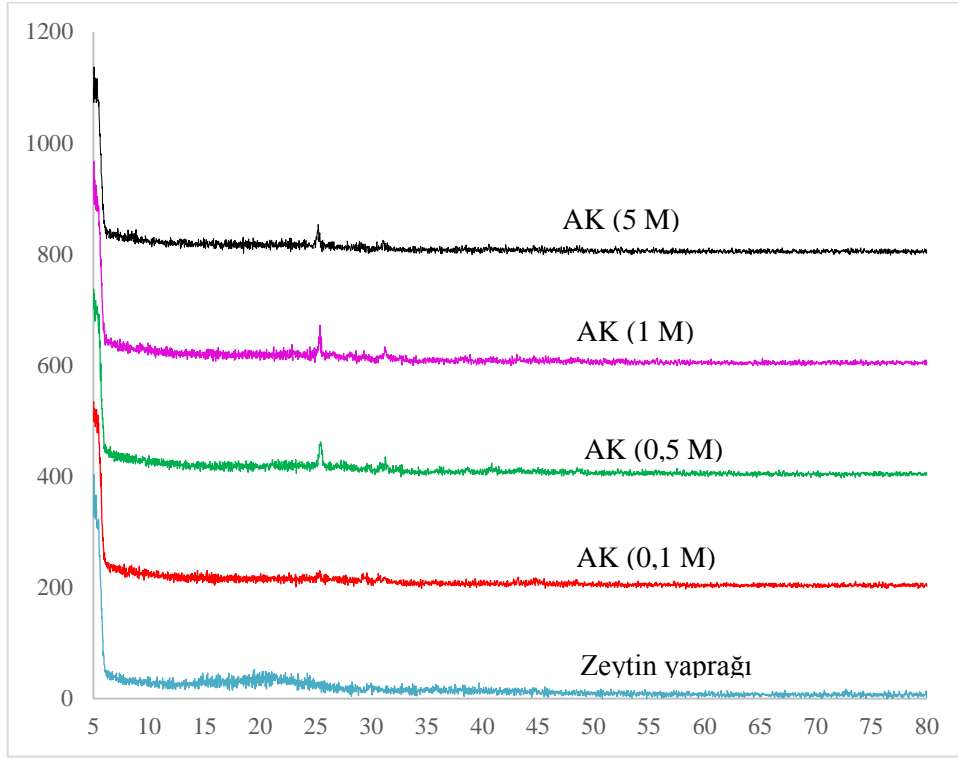
Pozisyon[°2Th]	Yükseklik [cts]	FWHM [°2Th.]	d-uzaklık [Å]	Rel. Int. [%]
5,4640	242,48	0,4800	16,16087	100,00
25,4154	42,12	0,3360	3,50173	17,37
27,0024	3,29	1,1520	3,29940	1,36
31,3412	12,72	0,2880	2,85183	5,25
32,6122	7,01	0,0720	2,74354	2,89
32,7495	12,53	0,0720	2,73234	5,17
38,6681	6,53	0,3840	2,32666	2,69
39,0741	4,46	0,1440	2,30341	1,84
40,8810	6,08	1,1520	2,20568	2,51
48,7166	5,49	0,5760	1,86766	2,26
60,2039	3,43	0,0960	1,53587	1,42
67,0819	5,54	0,0960	1,39412	2,29
71,8442	4,23	0,0720	1,31297	1,74

Tablo 3.6: AK (1 M) örneğine ait XRD verileri

Pozisyon[°2Th]	Yükseklik[cts]	FWHM [°2Th.]	d-uzaklık[Å]	Rel. Int. [%]
5,5195	214,79	0,3840	15,99842	100,00
25,3946	56,70	0,0480	3,50454	26,40
31,2738	19,79	0,2880	2,85783	9,21
38,2643	4,92	0,9600	2,35028	2,29
40,7466	4,81	0,7680	2,21264	2,24
43,2526	1,61	0,5760	2,09007	0,75
52,2452	4,24	0,9600	1,74951	1,97
53,7144	7,19	0,1440	1,70508	3,35
55,7005	6,30	0,1440	1,64889	2,93
57,6764	5,28	0,1440	1,59701	2,46
74,5564	5,11	0,1920	1,27178	2,38

Tablo 3.7: AK (5 M) örneğine ait XRD verileri

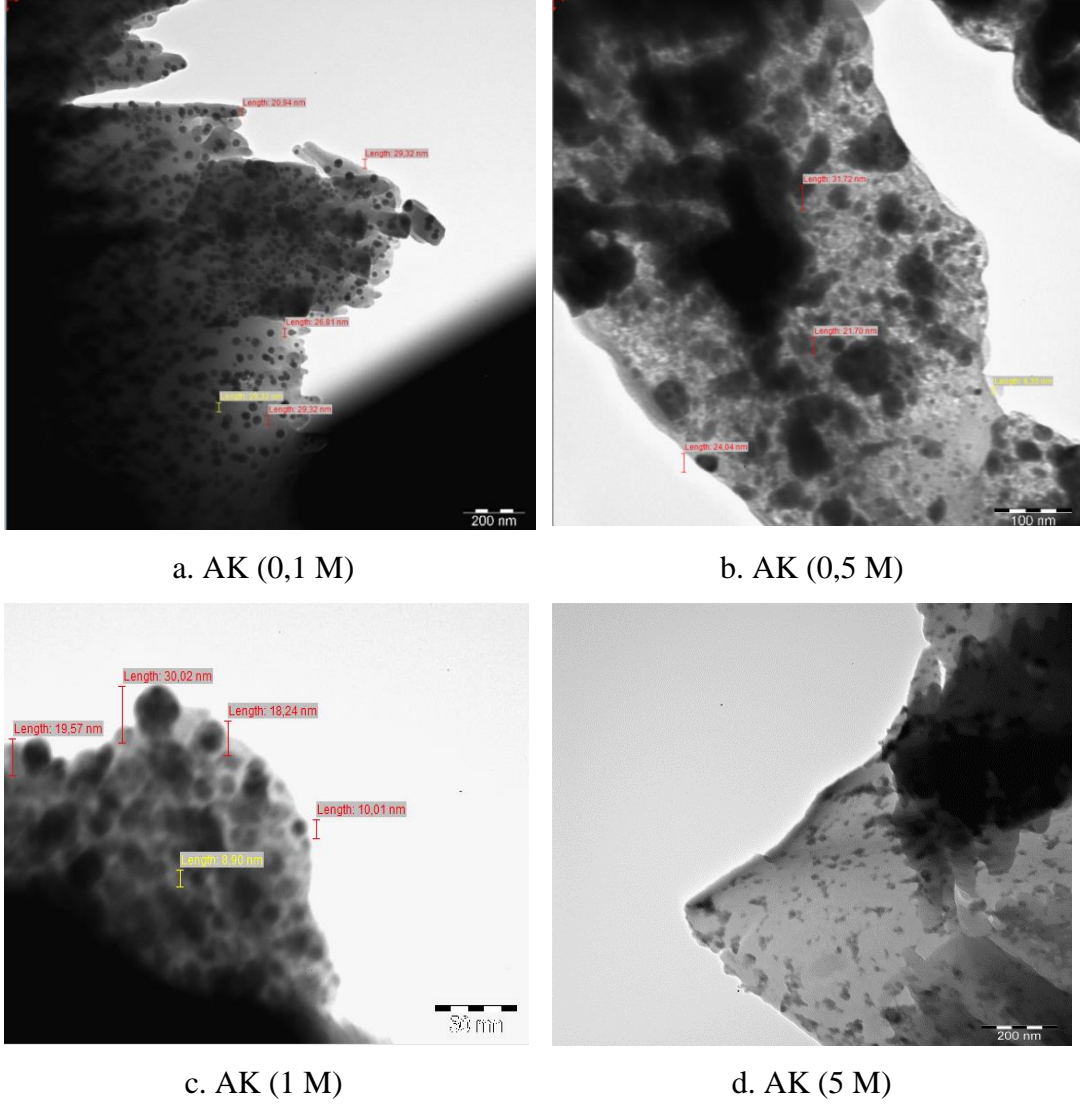
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
5,4460	235,93	0,5760	16,21439	100,00
18,4517	11,50	0,0480	4,80455	4,87
25,1936	31,81	0,2880	3,53204	13,48
31,1051	8,63	0,7680	2,87294	3,66
33,9271	7,34	0,1200	2,64015	3,11
34,4559	7,33	0,1200	2,60084	3,11
37,6088	4,98	0,1200	2,38972	2,11
47,1244	6,42	0,0960	1,92698	2,72
55,6655	4,77	0,1920	1,64984	2,02
75,4682	3,32	0,1440	1,25866	1,41
75,7766	4,36	0,0960	1,25431	1,85



Şekil 3.2: Aktif karbon örneklerinin XRD desenleri

3.5 TEM Analizi

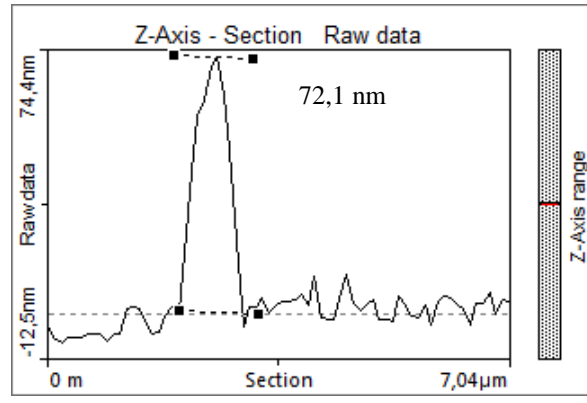
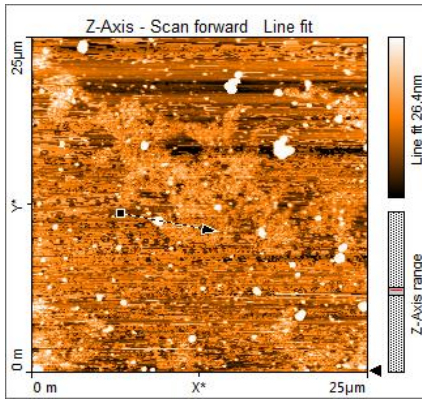
Aktif karbon örneklerinin TEM analiz sonuçları Şekil 3.3’de verilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi aktif karbon örneklerinin nano boyutta olduğu söylenebilir.



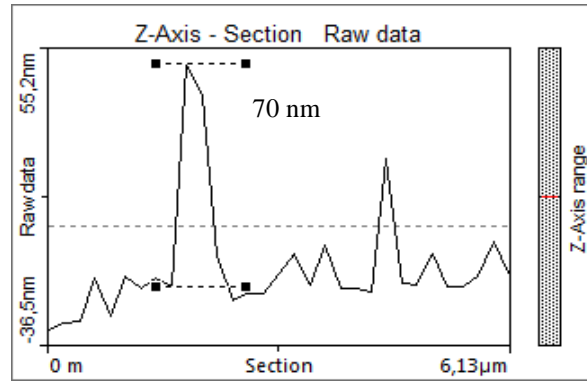
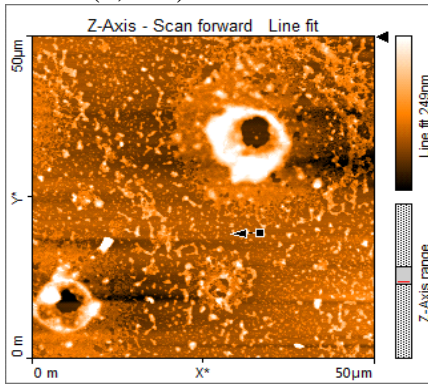
Şekil 3.3: Aktif karbon örneklerinin TEM görüntüleri

3.6 AFM Analizi

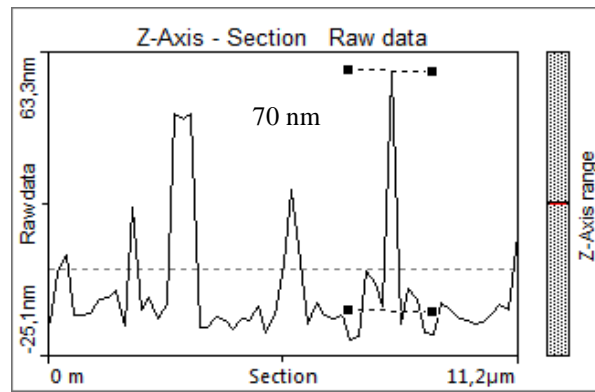
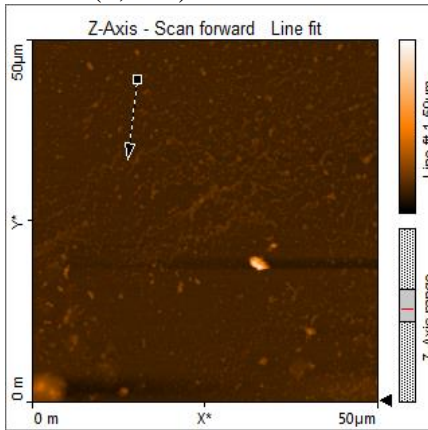
Aktif karbon örneklerinin AFM analiz sonuçları Şekil 3.4’de verilmektedir. Aktif karbon örnekleri için AFM görüntülerinden elde edilen tane boyutu değerlerinin TEM görüntülerinden elde edilen tane boyutları ile oldukça iyi bir uyum içerisinde oldukları söylenebilir.



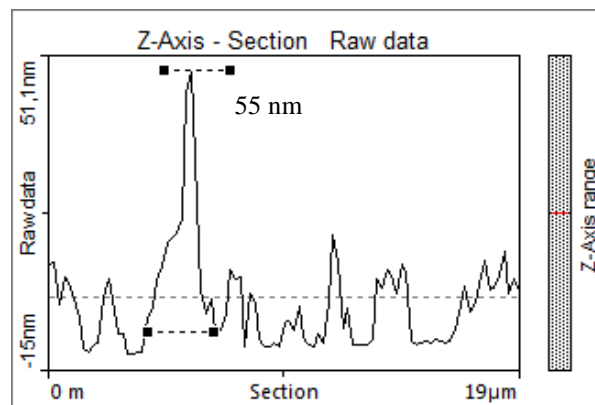
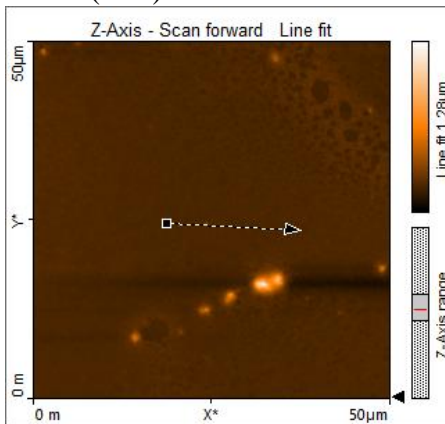
a. AK (0,1 M)



b. AK (0,5 M)



c. AK (1 M)

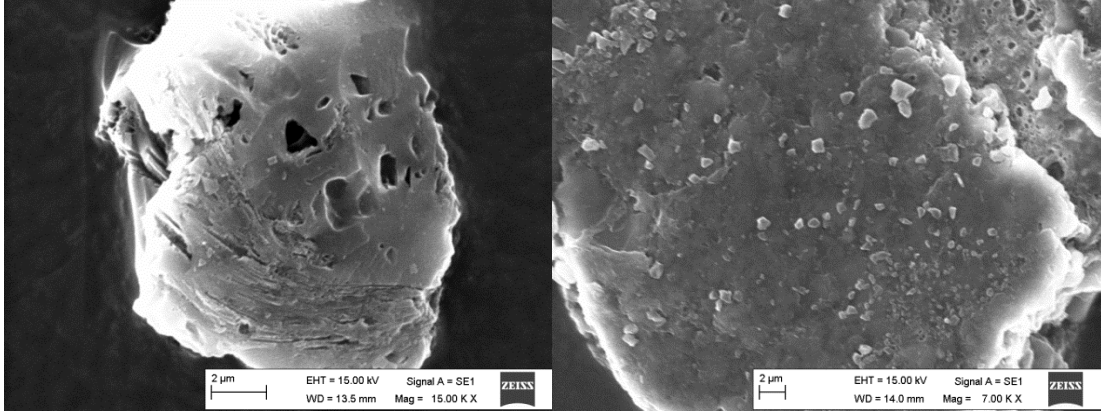


d. AK (5 M)

Şekil 3.4: Aktif karbon örneklerinin AFM görüntüleri

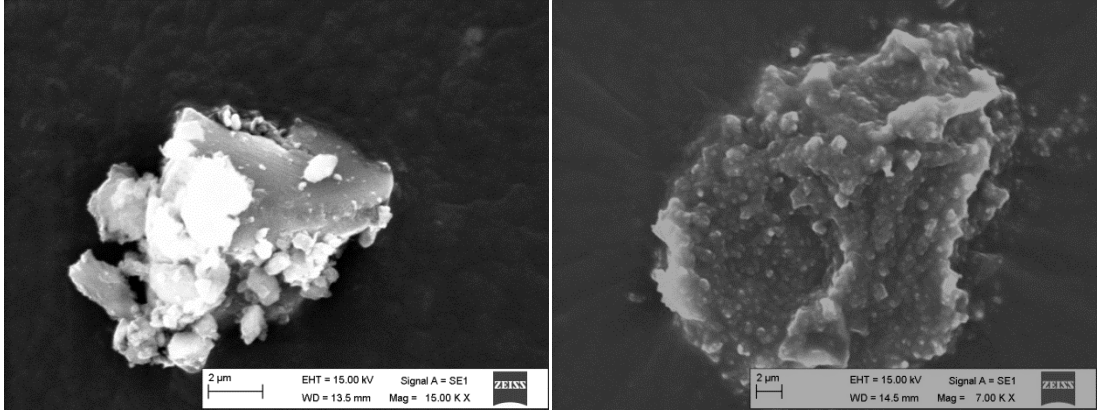
3.7 SEM Analizi

Aktif karbon örneklerinin yüzey morfoloji SEM kullanılarak incelendi. SEM cihazından elde edilen görüntüler, Şekil 3.5’de verilmektedir.



a. AK (0,1 M)

b. AK (0,5 M)



c. AK (1 M)

d. AK (5 M)

Şekil 3.5: Aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri

3.8 Tane Boyutu Analizi

Sentezlenen aktif karbon örneklerinin sulu ve asetonlu ortamda tane boyutlarını belirlemek için nanozetasizer cihazı kullanıldı ve elde edilen ölçüm sonuçları Tablo 3.8’de verilmektedir. Ölçüm sonuçları sentezlenen aktif karbon örneklerinin nano boyutta olduğunu göstermektedir.

Tablo 3.8: Aktif karbon örneklerinin tane boyutları

Örnekler	Tane boyutu (nm)	
	Sulu ortam	Asetonlu ortam
AK (0,1 M)	79	28
AK (0,5 M)	72	70
AK (1 M)	76	42
AK (5 M)	81	84

3.9 Kalorimetrik Analiz

Aktif karbon örneklerinin yakıldığı zaman açığa çıkardığı ısı değerini belirlemek için kalorimetrik ölçümler gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.9'da verilmektedir.

Tablo 3.9: Aktif karbon örneklerinin kalori değerleri

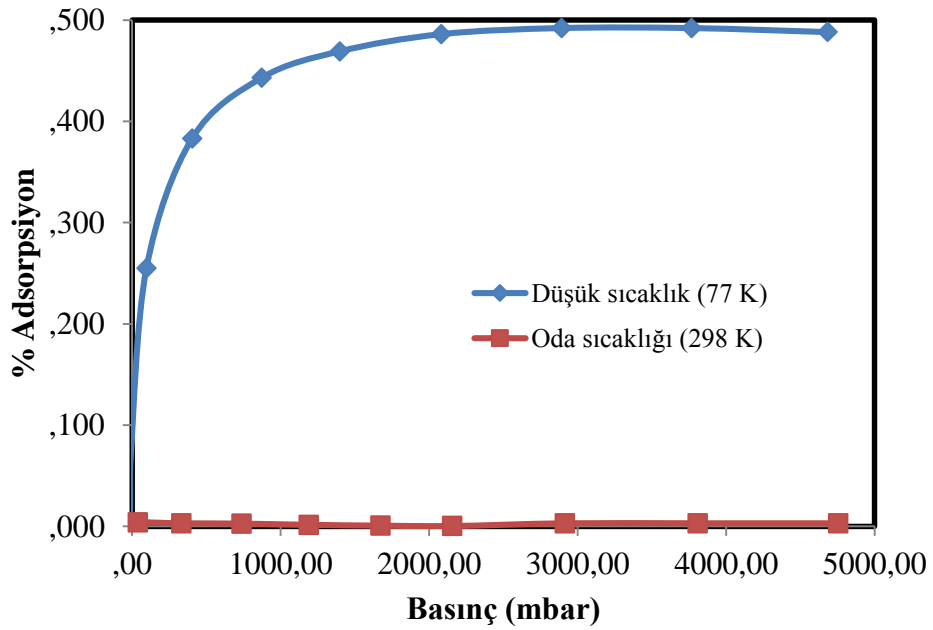
Örnekler	Kalori değeri (kcal/g)
Zeytin yaprağı	4,83
AK (0,1 M)	5,45
AK (0,5 M)	5,53
AK (1 M)	5,22
AK (5 M)	5,93

3.10 Hidrojen Depolama Analizleri

Aktif karbon örneklerinin hidrojen depolama kapasiteleri 1-5 bar basınç aralığında oda sıcaklığında ve 77 K'de ölçüldü. Tablo 3.10-3.13, sırasıyla AK (0,1 M), AK (0,5 M), AK (1 M) ve AK (5 M) örneklerine ait analiz sonuçlarını ve Şekil 3.6-3.9 ise farklı basınçlarda aktif karbon örneklerinin hidrojen depolama miktarlarını göstermektedir.

Tablo 3.10: AK (0,1 M) örneğinin hidrojen depolama analiz sonucu

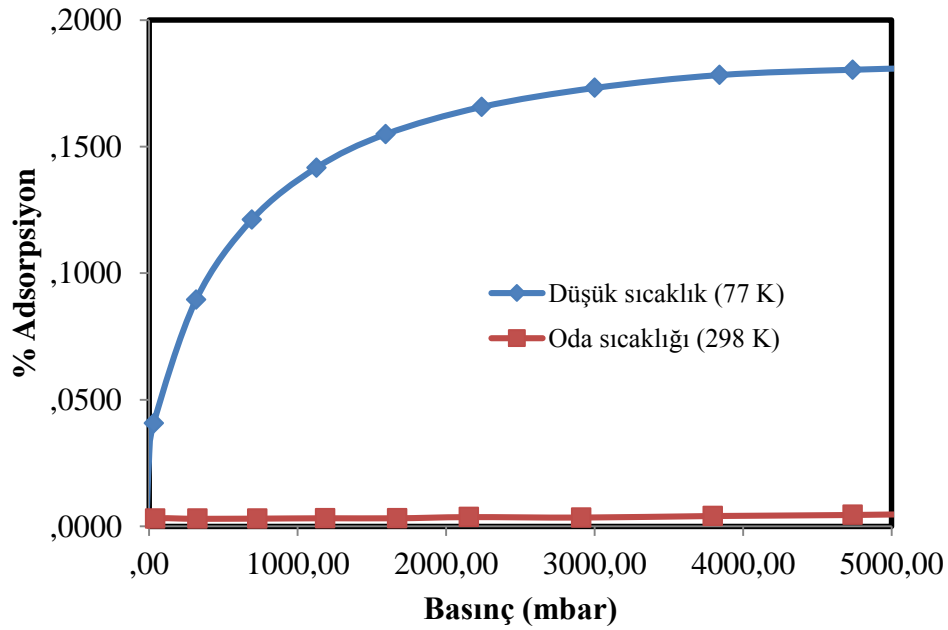
Sıcaklık	Basınç	% ağırlıkça adsorpsiyon
77 K	0,00	0,000
	0,00	0,031
	0,00	0,069
	96,45	0,255
	403,86	0,383
	873,48	0,443
	1397,64	0,469
	2081,58	0,486
	2891,12	0,492
	3766,17	0,492
4682,87	0,488	
298 K	0,00	0,000
	38,07	0,004
	330,69	0,003
	737,44	0,003
	1190,08	0,002
	1672,22	0,001
	2155,25	0,001
	2913,59	0,001
	3807,32	0,001
	4754,19	0,001



Şekil 3.6: AK (0,1 M) örneği için basınç-adsorplanan hidrojen miktarı grafiği

Tablo 3.11: AK (0,5 M) örneğinin hidrojen depolama analiz sonucu

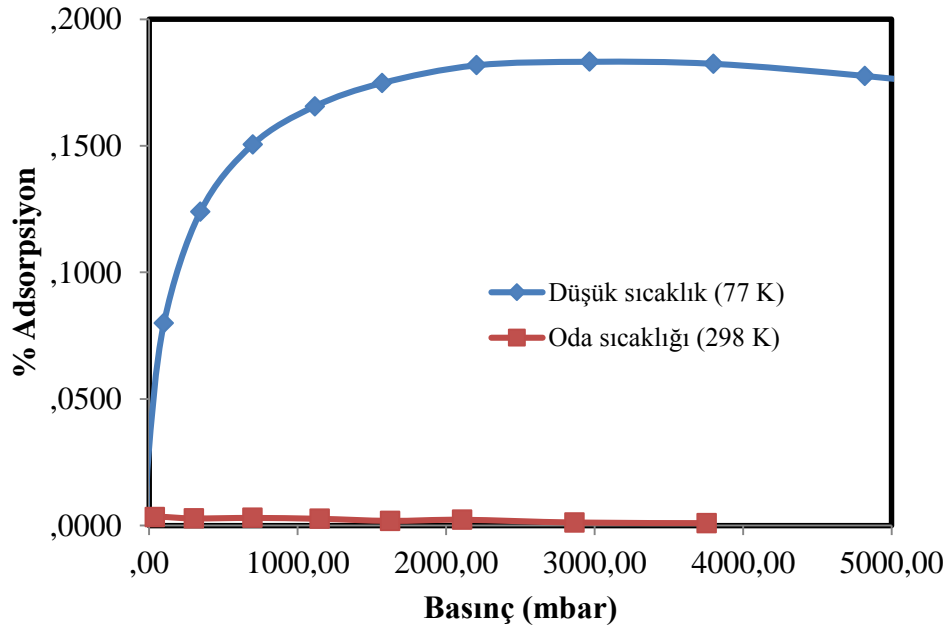
Sıcaklık	Basınç	% ağırlıkça adsorpsiyon
77 K	0,00	0,000
	0,00	0,026
	30,98	0,041
	316,38	0,089
	692,21	0,121
	1127,23	0,142
	1591,57	0,155
	2238,51	0,166
	2999,61	0,173
	3841,24	0,178
4736,49	0,180	
298 K	0,00	0,000
	40,74	0,003
	324,25	0,003
	728,83	0,003
	1184,44	0,003
	1668,85	0,003
	2152,66	0,004
	2909,68	0,004
	3796,28	0,004
	4737,05	0,005



Şekil 3.7: AK (0,5 M) örneği için basınç-adsorplanan hidrojen miktarı grafiği

Tablo 3.12: AK (1 M) örneğinin hidrojen depolama analiz sonucu

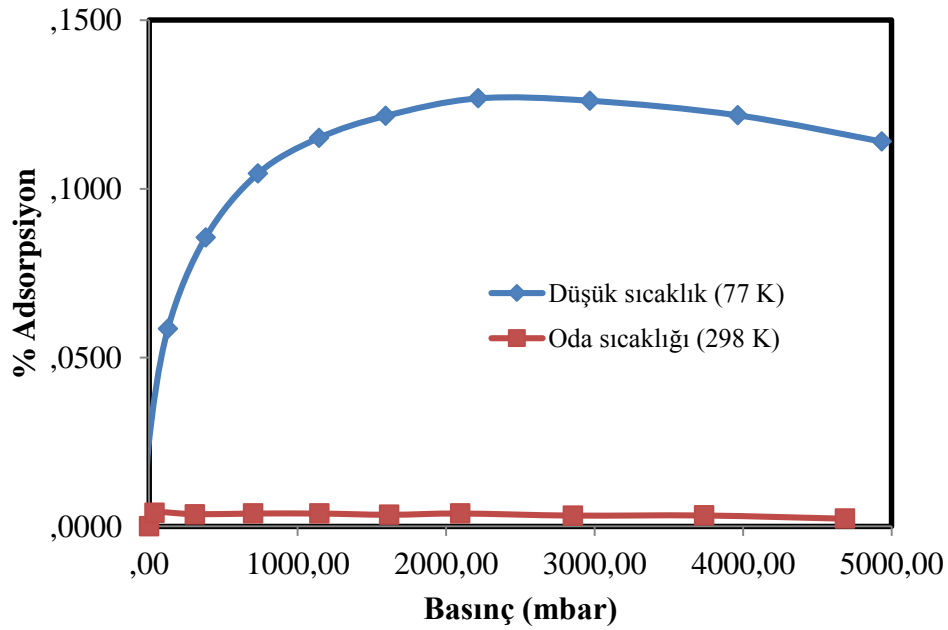
Sıcaklık	Basınç	% ağırlıkça adsorpsiyon
77 K	0,00	0,000
	0,00	0,027
	99,55	0,080
	344,57	0,124
	697,27	0,151
	1115,11	0,166
	1568,63	0,175
	2204,62	0,182
	2964,36	0,183
	3799,88	0,182
	4819,64	0,178
298 K	0,00	0,000
	37,90	0,003
	302,26	0,003
	694,67	0,003
	1148,53	0,003
	1621,78	0,002
	2107,89	0,002
	2864,43	0,001
	3753,93	0,001



Şekil 3.8: AK (1 M) örneği için basınç-adsorplanan hidrojen miktarı grafiği

Tablo 3.13: AK (5 M) örneğinin hidrojen depolama analiz sonucu

Sıcaklık	Basınç	% ağırlıkça adsorpsiyon
77 K	0,00	0,000
	0,00	0,024
	126,07	0,059
	380,30	0,086
	732,24	0,105
	1143,53	0,115
	1592,04	0,122
	2215,16	0,127
	2967,72	0,126
	3962,55	0,122
	4933,78	0,114
298 K	,00	0,000
	35,26	0,004
	307,41	0,004
	699,31	0,004
	1145,39	0,004
	1616,96	0,004
	2095,06	0,004
	2852,33	0,003
	3737,80	0,003
	4685,04	0,002



Şekil 3.9: AK (5 M) örneği için basınç-adsorplanan hidrojen miktarı grafiği

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Çalışmanın bu kısmında zeytin yaprağından kimyasal ve fiziksel aktivasyon ve daha sonra kriyojenik ve yüksek devirli tungsten-karbür havanlı öğütme sistemi ile hazırlanan nano aktif karbonların karakterizasyonuna ve bu nano aktif karbonların hidrojen depolama kapasitelerine ait deneysel sonuçlar tartışılmaktadır.

4.1 BET Yüzey Alanı Analizleri

Aktif karbon üretimi proseslerinde, farklı kimyasal reaktiflerin karbon yapısı üzerine etkisi çeşitli araştırmacılar tarafından geniş bir şekilde incelenmiştir [69-79]. Bu amaçla kullanılan kimyasal reaktifler içerisinde özellikle H_2SO_4 bitkisel materyallerden kimyasal aktivasyonla aktif karbonun hazırlanması çalışmalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Aktivasyon, basit olarak kimyasal reaksiyonlar yardımıyla gözeneksiz ham maddede gözenekler geliştirmektir[80]. Tablo 3.1, zeytin yaprağı ve nanoaktif karbon örneklerinin BET yüzey alanlarını göstermektedir. Çalışmada örneklerin yüzey alanları BET metodu ile Quantachrome NOVA 2200e serisi volumetrik gaz adsorpsiyon cihazı ile analiz edilmiştir. Analize numuneler verilmeden önce belli sıcaklıklarda vakum altında ısıl işlem uygulanarak nem ve çeşitli etkenlerden dolayı kapanmış olabilecek gözeneklerin açılması sağlanmıştır. Analiz edilmek üzere numuneler cihazın özel kuvars tüpleri içerisine yerleştirilmiş ve tüpler, içerisinde sıvı azot bulunan Dewar kabı içerisine yerleştirilerek cihaza bağlanmıştır. Analizler 77 K sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi aktivasyon için kullanılan sülfürik asitin artan konsantrasyonu ile sentezlenen nano-karbon türevlerinin zeytin yaprağına göre yüzey alanlarının arttığı bulundu. Bu, gözenekli yapının oluşumunda asit konsantrasyonunun önemini ortaya koymaktadır.

4.2 Elementel Analiz

Tablo 3.2, zeytin yaprağı ve zeytin yaprağından sentezlenmiş aktif karbon örneklerinin elementel analiz sonuçlarını göstermektedir. Aktif karbon sentezi ile örneklerin karbon ve kükürt yüzdeleri artarken, hidrojen yüzdesi azalmaktadır. Ancak

azot yüzdesinde önemli bir değişimin olmadığı söylenebilir. Örneklerin hidrojen yüzdelilerindeki azalma hidrojenin yapıdan oksijenle birleşerek su şeklinde uzaklaşmasından dolayı olabilir. Yine kimyasal aktivasyon için artan asit konsantrasyonu ile aktif karbon örneklerinin karbon içeriklerinin arttığı da görülmektedir. Bu artan asit aktivasyonu ile aktivasyonun daha iyi gerçekleştiğini ve yapıdan karbon içermeyen bazı grupların uzaklaştığını göstermektedir. Yine aktif karbon durumunda örneklerin kükürt içeriğinde de bir artmanın olduğu gözlenmiştir. Bu asitle aktivasyon sonucunda yıkama prosesi sonucunda yapıda uzaklaşmadan kalan sülfat gruplarından dolayı olabilir[81].

4.3 FTIR-ATR Analizi

FTIR-ATR, bir maddenin yapısındaki fonksiyonel grupları karakterize etmek için kullanılır ve fonksiyonel grubun türü, özelliği ve bağ türü hakkında bilgi verir[82]. Şekil 3.1, zeytin yaprağı ve zeytin yaprağından sentezlenen nanoaktif karbon örneklerinin FTIR-ATR spektrumlarını göstermektedir. Zeytin yaprağının FTIR-ATR spektrumundaki 3600-3200 cm^{-1} aralığındaki geniş absorpsiyon bandı, aktif karbonun yapısındaki karboksil, fenol veya alkol ve su tarafından oluşturulmuş hidrojen bağlı hidroksil gruplarının gerilim titreşimlerinden kaynaklanır. 2800-3000 cm^{-1} 'deki band, alifatik $-\text{CH}$ geriliminin varlığını; 1733 cm^{-1} 'deki band, karbonil gruplarının $\text{C}=\text{O}$ titreşim bandını; 1618 cm^{-1} 'de gözlenen band, zeytin yaprağının yapısındaki $\text{C}=\text{C}$ gerilim titreşimini; ve 1024 cm^{-1} 'deki band, alifatik $>\text{CH}-\text{OH}$ gruplarını gösterir[83]. Şekilde zeytin yaprağı, aktif karbonlara göre daha fazla fonksiyonel gruplara sahiptir. Aktif karbon durumunda zeytin yaprağının birçok pikinin kaybolduğu gözlenmiştir. Bu, karbonizasyon ve aktivasyon süresince yapıdan hidroksil gruplarının uzaklaştığını ve grafit benzeri yapının oluştuğunu göstermektedir. Zeytin yaprağında 2800-3600 cm^{-1} aralığında bulunan hidroksil ve alifatik $-\text{CH}$ bandları; 1733 cm^{-1} 'deki karbonil bandı; ve 1618 cm^{-1} 'deki $\text{C}=\text{C}$ titreşim gerilimi bandı aktif karbon örneklerinin FTIR-ATR spektrumunda gözükmemektedir. Aktif karbon örneklerindeki 1571 cm^{-1} 'de ki band, aromatik ($\text{C}=\text{C}$) titreşim pikine aittir. Örneklerin artan asit konsantrasyonu ile piroliz edilmesi, yapıdaki fonksiyonel grupların, uçucu CO_2 ve CO 'a dönüşerek uzaklaşmasına ve sonuçta, aktif karbonun yapısında elementel karbonların kalmasına neden olmaktadır. Fonksiyonel grupların yüksek sıcaklıklarda CO ve CO_2 'ye

dönüşerek yapıdan ayrılmasının aktif karbonun yüzey asidikliğinin düşmesine ve yüzey bazikliğinin artmasına sebep olduğu söylenebilir. Benzer durum Kalavathy ve arkadaşlarının kauçuk ağacından H₃PO₄ yöntemi ile sentezledikleri ve sulu çözeltilerden Ni ve Zn gideriminde kullandıkları aktif karbon örneklerinde gözlemlenmiştir[84]. Bu çalışmada FTIR-ATR spektrumundan aktif karbonun yapısında genelde elementel karbonun kaldığı belirlenmiştir. Çünkü, elementel analiz sonuçlarından diğer elementlerin miktarının azaldığı görülmektedir. Lua ve arkadaşları, Antep fıstığı kabuğundan KOH aktivasyonu ile sentezledikleri aktif karbonların kimyasal ve yapısal özellikleri üzerine sıcaklığın etkisini araştırmışlardır. Yukarıdaki sonuçlara benzer olarak sıcaklık artışı ile yapıdaki fonksiyonel gruplara ait piklerin kaybolduğunu gözlemlemiştirler[85].

4.4 XRD Desenleri

2 saat süre ile 700 °C'de azot atmosferinde aktive edilerek sentezlenen aktif karbon örneklerinin XRD desenleri karşılaştırılmalı olarak Şekil 3.2'de gösterilmektedir. Zeytin yaprağının XRD deseninde herhangi bir yansıma gözükmemektedir. Ancak Şekil 3.2'den görüldüğü gibi aktif karbon örnekleri hemen hemen aynı XRD desenlerine sahip olmalarına rağmen $2\theta=25^{\circ}$ civarında zeytin yaprağında olmayan yeni bir pike sahiptir. 002 düzlemindeki bu pik aktif karbon örneklerinin amorf yapılı çok sayıda birbirine yapışmış tabakalardan meydana geldiğini göstermektedir[83].

4.5 TEM Analizi

Şekil 3.3, farklı asit konsantrasyonlarında hazırlanan nanoaktif karbon örneklerinin TEM analiz sonuçlarını göstermektedir. Sonuçlar başarılı bir şekilde nano boyutta karbon içeriği yüksek nanoaktif karbonların elde edildiğini göstermektedir. Genelde sentezlenen aktif karbon örneklerinin tane boyutunun 10-50 nm aralığında olduğu görülmektedir. TEM analizinden elde edilen tane boyutu ile nanozetasizer analizinden elde edilen tane boyutu analizleri arasında küçük de olsa bir uyumsuzluğun olduğu görülmektedir. Bunun sebebinin Lazer Işığı Saçılımı metodu

kullanılarak parçacık boyutu belirlenmeye çalışılırken parçacıkların hızlı bir şekilde aglomere olmasından ve parçacık boyutlarının olduğundan çok daha büyük görünmesine neden olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Bu durum TEM fotoğraflarında da açıkça görülmektedir. TEM fotoğraflarındaki koyu bölgelerde aktif karbon taneciklerinin üst üste gelerek tabakalar oluşturduğu, bunların TEM'e örnek hazırlarken disperse ortamda iyi bir şekilde dağılmadığı ve olması gerekenden daha büyük tane boyutlarının elde edildiği söylenebilir.

4.6 AFM Analizi

Atomik kuvvet mikroskobu çok yüksek çözünürlüklü bir taramalı kuvvet mikroskobu olup nano boyutta görüntüleme, ölçme ve malzeme işleme konusunda en gelişmiş araçlardan biridir. Ulaşılmış çözünürlük birkaç nanometre ölçeğinde olup optik tekniklerden en az 1000 kat fazladır[82]. Şekil 3.4, aktif karbon örneklerinin atomik kuvvet mikroskobu görüntülerini ve tane boyutu değerlerini göstermektedir. Tane boyutu değerlerini veren grafikler incelendiğinde en büyük taneciklerin tane boyutu ölçülmüştür. Grafiklerde daha küçük taneciklerin sayısının daha fazla olduğu görülmektedir. Bu sonuç TEM analiz sonuçları ile örtüşmektedir.

4.7 SEM Analizi

Taramalı elektron mikroskobu ile biyolojik, organik, inorganik tüm malzemelerin, 600.000 defa büyütme ile nanometre seviyesine kadar yüzey görüntüleri alınabilir. Malzemelerin kimyasal yapı incelenmesinde, element ve fazların belirlenmesinde ve hassas tane boyutu ölçümünde kullanılmaktadır. Yüzey pürüzlülüğü, kaplama kalınlığı, kırılma, çatlak vb. hasar analizlerinin incelenmesinde de kullanılmaktadır[86]. Aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri Şekil 3.5'de gösterilmektedir. Genelde aktif karbon örnekleri yüksek yüzey alanına (1000-2000 m²/g gibi) ve yüksek gözenek boyutuna sahiptirler. Şekil 3.5'deki örneklerin SEM görüntüleri incelendiğinde öğütmeden dolayı aktif karbon örneklerinin gözenekli yapısının bozulduğu ve birbiri üzerine yığılmış gözeneksiz tabakalardan meydana geldiği gözükmektedir.

4.8 Tane Boyutu Analizi

Sentezlenen nanoaktif karbonların sulu ve asetonlu ortamdaki tane boyutu dağılım analizleri karşılaştırmalı olarak Tablo 3.8’de verilmiştir. Her iki disperse ortamdaki aktif karbon örneklerinin tane boyutları 100 nm’nin altındadır. Yine aseton ortamında disperse olan aktif karbon örneklerinin tane boyutu sulu ortamdakinden daha düşük elde edilmiştir. Bu sonuç sulu ortamda aktif karbon örneklerinin kısmen de olsa aglomera olduklarını göstermektedir. Aseton ortamında ölçülen tane boyutu ölçüm sonuçlarının TEM analiz sonuçları ile daha uyumlu olduğu görülmektedir.

4.9 Kalorimetrik Analiz

Zeytin yaprağı ve sentezlenen aktif karbon örneklerinin gram başına kalori değerleri, Tablo 3.9’da verilmektedir. Tablodan görüldüğü gibi aktif karbon örneklerinin kalori değerleri zeytin yaprağından daha yüksektir. Yine zeytin yaprağının kimyasal aktivasyonu için kullanılan sülfürik asit konsantrasyonu arttıkça aktif karbon örneklerinin kalori değerlerinin de arttığı görülmektedir. Bu, yüksek asit konsantrasyonlarında aktifleşmenin daha iyi olduğunu göstermektedir. Elde edilen bu sonuçlar elementel analiz sonuçları ile oldukça iyi bir uyum içerisindedir. Elementel analiz sonuçları kimyasal aktivasyon için kullanılan sülfürik asit konsantrasyonun artması ile karbon içeriğinin arttığını göstermektedir. Aktif karbon örneklerinin kalori değerleri incelendiğinde tek başına yakıt olarak kullanılabilmesi gibi düşük kalorili linyit kömürü gibi diğer yakıtlarla birlikte karıştırılarak da yakılabilir. Aktif karbon örneklerinin ısı değeri diğer yakıtlarla karşılaştırılması Tablo 4.1’de görülmektedir[87]. Tablodan görüldüğü gibi sentezlenen aktif karbon örneklerinin kalori değerinin fuel-oil hariç diğer yakıt kaynaklarından daha yüksek olduğu söylenebilir.

Tablo 4.1: Sentezlenen aktif karbon örneklerinin ısı değerlerinin diğer yakıtlarınki ile karşılaştırılması

Örnekler	Kalori değeri (kcal/g)	Referanslar
Zeytin yaprağı	4,83	Bu çalışma
AK (0,1 M)	5,45	Bu çalışma
AK (0,5 M)	5,53	Bu çalışma
AK (1 M)	5,22	Bu çalışma
AK (5 M)	5,93	Bu çalışma
Kömür	2,40-4,20	[87]
Fuel-oil	9,70	[87]
Yağlı pirina	4,29	[87]
Yağsız pirina	4,13	[87]

4.10 Hidrojen Depolama Analizleri

Şekil 3.6-3.9, 1-5 bar basınç aralığında oda sıcaklığı ve kriyojenik sıcaklıkta nanoaktif karbon örneklerinin hidrojen depolama izoterm eğrilerini göstermektedir. Şekiller incelendiğinde oda sıcaklığında çok düşük miktarlarda hidrojenin adsorplandığı görülmektedir. Genel olarak hidrojen depolama sistemlerinde hidrojenin adsorban yüzeyine fiziksel kuvvetlerle tersinir olarak adsorplanması istenir. Fiziksel sorpsiyon, hidrojen molekülünün adsorban yüzeyine zayıf van der Waals etkileşimleri ile bağlandığı bir prosestir. Bu proseste hidrojen molekülleri, moleküler formlarını korurlar ve ayrışma gibi kimyasal bir reaksiyona katılmazlar. Bu nedenle fiziksel sorpsiyon oldukça hızlı ve tamamen tersinir bir prosestir. Oda sıcaklığı ve üzerindeki sıcaklıklarda adsorbent ve hidrojen arasındaki van der Waals etkileşimlerinin oldukça zayıf olmasından dolayı nanoaktif karbon örneklerinin hidrojen depolama kapasitelerinin düşük olduğu söylenebilir. Adsorban ve hidrojen arasındaki van der Waals etkileşimlerini arttırmak için deneylerin düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle deneylerde örnekler, hava geçirmez ölçüm hücresi içerisine konarak vakum altında sıvı azotla doldurulmuş Dewar kabına daldırılarak gerçekleştirilmiştir. Çünkü, büyük oranda hidrojenin depolanabilmesi için hidrojen

moleküllerini bir arada tutan zayıf etkileşimler, kriyojenik sıcaklıklarda (77 K) ve/veya yüksek basınçlarda daha önemli hale gelmektedir. Şekiller incelendiğinde düşük sıcaklıkta (77 K) gerçekleştirilen deneylerde aktif karbon örneklerinin hidrojen depolama kapasitelerinin oda sıcaklığındakinden daha yüksek olduğu bulunmuştur. İdeal gaz yasasına göre adsorplanmış hidrojenin miktarı, basınç farkından hesaplanabilir. Hidrojen kapasitesi ise % ağırlık olarak ifade edilen gravimetrik giderimden bulunabilir. Adsorbanın kütlesi m_s ve adsorplanmış hidrojenin kütlesi de m_{H_2} olarak alındığında hidrojenin ağırlıkça adsorplanmış yüzdesi,

$$\% \text{ ağırlık} = \frac{m_{H_2}}{(m_{H_2} + m_s)} \cdot 100 \quad (4.1)$$

denkleminde hesaplanabilir. Aktif karbon örnekleri yüzeyinde hidrojenin adsorplanmış miktarını gösteren izotermeler incelendiğinde düşük basınçlarda adsorplanmış miktarın arttığı ancak yüksek basınçlarda aktif karbon örneklerinin hidrojen depolama kapasitelerinin bir düzlüğe eriştiği görülmektedir. Hidrojen basıncı arttırılmaya devam edildiğinde depolama kapasitesinde daha fazla artış gözlenmemiştir. Aksine artan basınçla aktif karbon örneklerinin depolama kapasiteleri azalmıştır. Literatürde çoğu zaman "aşırı adsorpsiyon kapasitesi" terimi kullanılır. Aşırı adsorpsiyon izotermi, yüksek basınçta bir düzlüğe sahip değildir fakat bir maksimuma sahiptir ve hidrojen basıncının daha fazla artması ile aşırı giderim azalır. Bu olay, gözeneklere gazın dolduğu fakat aynı zamanda dış gaz yoğunluğunun da hala arttığı durumlarda meydana gelir. Böylece aşırı depolama kapasitesi, belli sıcaklık ve basınçta depolanmış gazın miktarındaki fark olarak tarif edilir. Sonuç olarak yüksek basınçlarda aktif karbonun gözeneklerindeki hidrojenin yoğunluğunun artmasından dolayı depolama kapasitesi azalır[88,89].

Bir adsorbentın hidrojen depolama kapasitesine etki eden en önemli parametrelerden birisi de o adsorbentın spesifik yüzey alanıdır. Yüzey alanı yüksek olan adsorbentların hidrojen depolama kapasitelerinin yüksek olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada ilk önce zeytin yaprağından kimyasal ve termal aktivasyon ile granül aktif karbon sentezlenmiştir. Daha sonra granül aktif karbonlar kriyojenik ve yüksek devirli bilyeli öğütücüde öğütülerek nano boyuta getirilmiştir. SEM fotoğraflarından görüldüğü gibi granül aktif karbon örneklerinin öğütülmesi ile aktif karbon örneklerinin gözenekli yapısının bozulduğu ve birbiri üzerine yapışmış tabakalardan

meydana geldiği görülmektedir. Literatürde farklı kaynaklardan sentezlenmiş aktif karbon örneklerinin hidrojen depolama kapasiteleri belirlenmiştir. Örneğin; Carpetis ve Peshka, yaptıkları çalışmada, farklı tipteki yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon numuneleri için (farklı basınç ve sıcaklıklarda) hidrojen adsorpsiyon izotermelerini elde etmişler ve en yüksek hidrojen adsorpsiyon değerinin, F12/350 isimli aktif karbon numunesi için (41,5 atm ve 65 K'de) %5,2 (ağırlıkça) olduğunu bulmuşlardır. Daha yüksek ve açık gözenek yapısına sahip karbonlu malzemelerin daha yoğun karbon içeren malzemelere oranla daha fazla hidrojen adsorpladığı sonucuna da varmışlardır[52]. 1980'lerin sonundan itibaren Syracuse Üniversitesi'nde Schwarz, hidrojenin aktif karbonda depolanması konusunda oldukça yoğun çalışmalar yapmıştır[54]. 87 K sıcaklık ve 59 atm basınçta aktif karbon tarafından ağırlıkça %4,8 hidrojen ve aynı koşullarda aktif karbonun içinde bulunduğu basınca dayanıklı karbon fiber malzemeyle kaplanmış depolama tankında ilave olarak %4,3 (ağırlıkça) hidrojen adsorplanabildiğini tespit etmiştir[55]. Poirier ve arkadaşları ise, çok düşük sıcaklıklarda ve 45-60 atm basınç aralığında aktif karbonlu yapıya ~%5 kadar hidrojen depolanabildiğini deneysel olarak belirlemişler, oda sıcaklığında ve 60 atm basınçta bu değer % 0,5'e düştüğünü göstermişlerdir[59]. Jorda-Beneyto ve arkadaşları kimyasal olarak aktive edilmiş bir seri aktif karbon örneklerinin farklı sıcaklık ve basınçlarda hidrojen depolama kapasitelerini ölçmüşler. 298 K'de aktif karbonun hidrojen depolama kapasitesini hem mikrogözenek hacimine hemde mikrogözenek boyut dağılımına bağlı olduğunu bulmuşlardır. Kimyasal olarak aktive edilmiş aktif karbonun 298 K'de 20 ve 50 bar basınçta ki hidrojen depolama kapasitesini sırasıyla ağırlıkça % 1,2 ve 2,7 olarak bulmuşlardır[62]. Jimenez ve arkadaşları, aktif karbon ve karbon nano fiberleri içeren çeşitli karbon örneklerinin hidrojen adsorpsiyon kapasitelerini basınç ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelemişler. Oda sıcaklığında ve 10 bar basınçta elde ettikleri adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin ağırlıkça %0,1'den daha küçük olduğunu, ve soğutma ve basınca bağlı olarak 77 K ve 10 bar'da en yüksek hidrojen adsorpsiyon kapasitesinin ağırlıkça %2,02 olduğunu belirlemişlerdir[64]. Akasaka ve arkadaşları, kahve çekirdeğinin KOH aktivasyonu ile mikrogözenekli karbon örnekleri sentezlemişler. 298 K'de örneklerin hidrojen adsorplama kapasitesinin artan yüzey alanı ile doğrusal olarak arttığını, ve 2070 m²/g yüzey alanlı örneğin 298 ve 77 K'deki hidrojen adsorplama kapasitesini sırasıyla %0,6 ve %4 olarak ölçmüşlerdir[65]. Genelde mikron boyutlu aktif karbonların hidrojen depolama kapasiteleri bu çalışmada elde edilenden daha yüksektir. Bunun nedeni öğütme ile aktif

karbonun gözenekli yapısının bozulması ve bunun sonucunda da BET yüzey alanının azalmasıdır. Düşük sıcaklıklarda çoğu zaman 77 K'de hidrojen molekülleri, Langmuir izotermini veya IUPAC sınıflandırmasına göre Tip 1 izotermine uygun olarak adsorbentler yüzeyinde tek tabaka halinde adsorplanır. Bu nedenele bu tür çalışmalarda çok büyük yüzey alanlı malzemeler tercih edilir.

5. KAYNAKLAR

- [1] Barbir, F. Hydrogen. International association for hydrogen energy. www.ihae.org. Son Erişim Tarihi: 22 Haziran 2015.
- [2] Mormillan, M., Veziroglu, T.N. (2002). Current status of hydrogen energy, 6(1-2), 141-179.
- [3] Tabakoğlu, F.Ö., Kurtuluş, G., Türe, E. (2006). Hidrojen enerjisi ve Türkiye için sodyum borhidrürün önemi, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Türkiye, 10. Enerji Kongresi, 467-474.
- [4] Bouza, A., Petrovic, J., Read, C., Satyapal, S., Milliken, J. (2004). The national hydrogen storage project. *ACS Division of Fuel Chemistry*, 49(2), 839.
- [5] Yang, J., Sudik, A., Wolverton, C., Siegel, D.J. (2010). High capacity hydrogen storage materials: attributes for automotive applications and techniques for materials discovery, *Chemical Society Reviews*, 39, 656-675.
- [6] Mat, M.D. (2003). Hidrojen depolama teknikleri, II. Ulusal Hidrojen Kongresi, 123-155.
- [7] Dinçer, İ. (2003). Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 265-285.
- [8] Ewald, R. (1998). Requirements for advanced mobile storage systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(9), 803-814.
- [9] Strobel, R., Garche, J., Moseley, P.T., Jorissen, L., Wolf, G. (2006). Hydrogen storage by carbon materials. *Journal of Power Sources*, 159, 781-801.
- [10] Saygın, B. (2009). Zeytin yaprağındaki başlıca fenolik bileşikler ve bunların antioksidan kapasiteleri üzerine araştırmalar. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği, İzmir.
- [11] Erülken, Y. (2011). *Euphorbia rigida*'dan Aktif karbon Eldesi ve Mikro Gözenekli Yapının Oluşumunda Aktivasyon Yönteminin Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim dalı, Eskişehir.
- [12] Upare, D.P., Yoon, S., Lee, C.W. (2010). Nano-structured porous carbon materials for catalysis and energy storage. *Korean J. Chem. Eng.* 3(28), 731.
- [13] McDougall, G.J. (1991). The physical nature and manufacture of activated carbon. *J. S. Afr. Inst. Min. Metal.*, 4 (91), 109.

- [14] Özcan, Ö. (2013). Biyokütlenin yavaş piroliz yöntemiyle bozundurulması ve aktif karbon eldesi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim dalı, Eskişehir.
- [15] Şamdan, C.A. (2013). Kabak çekirdeği kabuğundan kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi boya ve ağır metal gideriminde değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim dalı, Eskişehir.
- [16] Tanyıldız, M.Ş. (1999). Şekerpancarı Küspesinden aktif karbon elde edilmesi, karakterizasyonu ve Cu (II) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılması, Yüksek lisans tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [17] [17] Sarıcı, Ç. (2001). Bazı Türk Linyitlerinden Aktif Karbon Hazırlanabilirliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim dalı, Malatya.
- [18] Özbaş, F. (2008). Piridin ve bazı piridin türevlerinin (α -pikolin, β -pikolin ve γ -pikolin) aktif karbon, manyetik aktif karbon ve moleküler elek ile uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim dalı, İstanbul.
- [19] Özdemir, Ç. (2008). Çeşitli polimerik temelli atıklardan yüksek yüzey alanlı aktif karbon eldes, karakterizasyonu ve uygulama alanları. Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim dalı, Malatya.
- [20] Küçükgül, Y.E. (2004), Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen ve Mühendislik Dergisi. 6(3), 41-56.
- [21] Shoaib, M., Al-Swaidan, H.M. (2014). Optimization and characterization of sliced activated carbon prepared from date palm treefronds by physical activation. *Elsevier biomass and bioenergy*, 73, 124-134.
- [22] Örkün, Y. (2011). Fındık kabuğundan fiziksel ve kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, İstanbul. 3-4.
- [23] Türkyılmaz, A. (2011). Bazı bitkisel atıklardan aktif karbon eldesi ve yüzey özellikleri. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim dalı, Balıkesir.
- [24] Uzun, I. (2008). Kavak ağacı artıklarından aktif karbon üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim dalı, Eskişehir, 9-11.
- [25] Yorgun, S., Yıldız, D. (2015). Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H₃PO₄. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 53, 122-131.

- [26] Guocheng, H., Jiao, H., Liu, L., Hongwen, M., Qinfang, F., Limei, W., et al. (2011). The adsorption of phenol by lignite activated carbon. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19(3), 380-381.
- [27] Gurten, I., Özmak, M., Yağmur, E., Aktaş, Z. (2012). Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea using K_2CO_3 . *Elsevier Biomass and Bioenergy*, 37, 73-74.
- [28] Suarez-Garcia, F., Martinez-Alonso, A., Tascon, J.D.M. (2001). Pyrolysis of apple pulp: chemical activation with phosphoric acid. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63, 283-284.
- [29] Hayashi, J., Horikawa, T., Takeda, I., Muroyama, K., Ani, F. N. (2002). Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K_2CO_3 . *Pergamon Carbon*, 40, 2381.
- [30] Yang, K., Peng, J., Srinivasakannan, C., Zhang, L., Xia, H., Duan, X. (2010). Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. *Bioresource Technology*, 101, 6163.
- [31] Nowicki, P., Kazmierczak, J., Pietrzak, R. (2015). Comparison of physicochemical and sorption properties of activated carbons prepared by physical and chemical activation of cherry stones. *Powder Technology*, 269, 312.
- [32] Nethaji, S., Sivasamy, A., Mandal, A.B. (2013). Preparation and characterization of corn cob activated carbon coated with nano-sized magnetite particles for the removal of Cr(VI). *Bioresource Technology*, 134, 94.
- [33] Guo, J., Lua, A.C. (1999). Textural and chemical characterisations of activated carbon prepared from oil-palm stone with H_2SO_4 and KOH impregnation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 32, 111.
- [34] Nahil, M.A., Williams, P.T. (2012). Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks. *Biomass and Bioenergy*, 37, 142.
- [35] Suzuki, R.M., Andrade, A.D., Sousa, J.C., Rollemberg, M.C. (2007). Preparation and characterization of activated carbon from rice bran. *Bioresource Technology*, 98, 1985.
- [36] Torrellas, S. A., Lovera R. C., Escalona, N., Sepulveda, C., Sotelo, J. L., Garcia, J. (2015). Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 279, 788.

- [37] Ozdemir, I., Şahin, M., Orhan, R., Erdem, M. (2014). Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. *Fuel Processing Technology*, 125, 200.
- [38] Alslaibi, T.M., Abustan, I., Ahmad, M.A., Faul, A.A. (2013). Cadmium removal from aqueous solution using microwaved olive stone activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 589.
- [39] Lian, F., Chang, C., Du, Y. Zhu, L., Xing, B., Liu, C. (2012). *Journal of Environmental Sciences*, 24(9), 1549.
- [40] Acevedo, B., Barriocanal, C., Lupul, I., Gryglewicz, G. (2015). Properties and performance of mesoporous activated carbons from scrap tyres, bituminous wastes and coal. *Fuel*, 151, 83.
- [41] Akyıldız, H. (2007). H₃PO₄ Aktivasyonu ile zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim dalı, İstanbul, 19.
- [42] Döngel, B. (1997). Zonguldak kömürlerinden aktif karbon üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Kara Elmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim dalı, Zonguldak.
- [43] Yahya, M. A., Al-Qodah, Z., Zanariah Ngah, C. W. (2015). Agricultural bio-waste materials a potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy*, 46, 218.
- [44] Ozmak, M. (2010). Biyokütle atıklardan aktif karbon üretimi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim dalı, Ankara.
- [45] Yorgun, S., Yıldız, D. (2015). Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H₃PO₄. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 53, 122.
- [46] Sudaryanto, Y., Hartono, S.B., Irawaty., Hindarso, H., Ismadji S. (2006). High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. *Bioresource Technology*, 97, 794.
- [47] Açıkyıldız, M. (2011). Bitkisel atıklardan aktif karbon üretiminin optimizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin karakterizasyonu. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Erzurum.
- [48] Lim, K.L., Kazemian, H., Yaakob, Z., Daud, W.R.W. (2010). Solid-state materials and methods for hydrogen storage: a critical review. *Chemical Engineering & Technology*, 33 (2), 213-226.

- [49] Karatepe, N., Özyüğüran, A., Yavuz, R. (2006). Karbon yapıları malzemelerin hidrojen depolanmasında kullanımı. Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Türkiye 10. Enerji Kongresi, 407-416.
- [50] Kidnay, A.J., Hiza, M.J. (1966). High pressure adsorption isotherms of neon, hydrogen, and helium at 76⁰K. *Advances in Cryogenic Engineering*, 12, 730-740.
- [51] Carpetis, C., Peschka, W. (1976). On the storage of hydrogen by use of cryo-adsorbents. *1st World Hydrogen Energy Conference*, 3, 9C-45 – 9C-54.
- [52] Carpetis, C., Peschka, W. (1980). A study on hydrogen storage by use of cryo-adsorbents. *International Journal of Hydrogen Energy*, 5 (5), 539-554.
- [53] Noh, J.S., Agarwal, R.K., Schwarz, J.A. (1987). Hydrogen storage systems using activated carbon. *International Journal of Hydrogen Energy*, 12(10), 693-700.
- [54] Schwarz, J.A. (1994). DOE\NREL, *Hydrogen Program Review*.
- [55] Schwarz, J.A. (1993). DOE\NREL, *Hydrogen Program Review*, 89-102.
- [56] Chahine, R., Benard, P. (1998). Hydrogen energy progress XII. Editörler: Bolcich, J.C., Veziroglu, T.N. Buenos Aires: *International Association for Hydrogen Energy*, 979-986.
- [57] Hynek, S., Fuller, W., Bentley, J., McCullough, J. (1994). Hydrogen energy progress X. Editörler: Block, D.L., Veziroglu, T.N. USA: *International Association for Hydrogen Energy*, 986-1000.
- [58] Hynek, S., Fuller, W., Bentley, J. (1997). Hydrogen storage by carbon sorption. *International Journal of Hydrogen Energy*, 22(6), 601-610.
- [59] Poirier, E., Chahine, R., Bose, T.K. (2001). Hydrogen adsorption in carbon nanostructures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26(8), 831-5.
- [60] Schwarz, J.A. (1994). Final report for the tasks XC-1-1108-1 and XAE-3-13346-01, DOE\NREL, *Hydrogen Program Review*.
- [61] Gonzalez-Navarro, M.F., Giraldo, L., Moreno-Pirajan, J.C. (2014). Preparation and characterization of activated carbon for hydrogen storage from waste African oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 107, 82-6.
- [62] Jorda-Beneyto, M., Suarez-Garcia, F., Lozano-Castello, D., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A. (2007). Hydrogen storage on chemically activated carbons and carbon nanomaterials at high pressures. *Carbon*, 45(2), 293-303.

- [63] Weinberg, B., Lamari, F.D. (2009). High pressure cryo-storage of hydrogen by adsorption at 77 K and up to 50 MPa. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(7), 3058-3064.
- [64] Jimenez, V., Sanchez, P., Diaz, J.A., Valverde, J.L., Romero, A. (2010). Hydrogen storage capacity on different carbon materials. 485(1-3), 152-5.
- [65] Akasaka, H., Takahata, T., Toda, I., Ono, H., Ohshio, S., Himeno, S., Kokubu, T., Saitoh, H. (2011). Hydrogen storage ability of porous carbon material fabricated from coffee bean wastes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(1), 580-5.
- [66] Wrobel-Iwaniec, I., Diez, N., Gryglewicz, G. (2015). Chitosan-based highly activated carbons for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 5788-5796.
- [67] Türkyılmaz, A., Doğan, M., Alkan, M. (2013). Surface and Adsorptive properties of activated carbon prepared from pomegranate shell. *Fresenius Environmental Bulletin*, 22(11A), 3317-3325.
- [68] Türkyılmaz, A., Doğan, M., Alkan, M. (2014). Characterization and adsorptive properties of activated carbon prepared from olive stone. *Fresenius Environmental Bulletin*, 23(7A), 1585-1593.
- [69] Mozammela, H.M., Masahiroa, O., Bhattacharya S.C. (2002). Activated charcoal from coconut shell using $ZnCl_2$ activation. *Biomass Bioenergy*, 22, 397-400.
- [70] Yavuz, R., Akyildiz, H., Karatepe, N., Çetinkaya, E. (2010). Influence of preparation conditions on porous structures of olive stone activated by H_3PO_4 . *Fuel Processing Technology*, 91(1).
- [71] Zhang, H., Yan, Y., Yang, L. (2010). Preparation of activated carbon from sawdust by zinc chloride activation. *Adsorption*, 16, 161-166.
- [72] Ahmadpour, A., Do, D.D. (1997). The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation. *Carbon*, 35, 1723-1732.
- [73] Hsu, L.Y., Teng, H. (2000). Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbon from bituminous coal. *Fuel Process. Technol.*, 64, 155-166.
- [74] Guo, J., Lua, A.C. (2002). Textural and chemical characterizations of adsorbent prepared from palm shell by potassium hydroxide impregnation at different stages. *J Colloid Interface Sci.*, 254, 227-33.
- [75] Mohanty, K., Jha, M., Meikap, B.C., Biswas, M.N. (2005) Removal of malachite green (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from Terminalia arjuna nuts activated with zinc chloride. *Chemical Engineering Science*, 60, 3049-3059.

- [76] Mohanty, K., Das, D., Biswas, M.N. (2005). Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl₂ activation. *Chemical Engineering Journal*, 115, 121–131.
- [77] Çuhadaroglu, D., Uygun, O.A. (2008). Production and characterization of activated carbon from a bituminous coal by chemical activation. *African Journal of Biotechnology*, 7(20), 3703.
- [78] Gong, G-Z., Xie Q., Zheng, Y-F., Ye S-F, Chen, Y-F. (2009). Regulation of pore size distribution in coal-based activated carbon. *New Carbon Materials*, 24(2), 141–146.
- [79] Kubota, M., Hata, A., Matsuda, H. (2009). Preparation of activated carbon from phenolic resin by KOH chemical activation under microwave heating. *Carbon*, 47, 2805–2811.
- [80] Norit. (1983). Activated carbon. Main grades of norit activated carbon and their applications. Amersfoort, *The Netherlands*.
- [81] Chang, Y-M., Tsai, W-T., Li, M-H. (2015). Characterization of activated carbon prepared from chlorella-based algal residue. *Bioresource Technology*, 184, 344–348.
- [82] Karaağaç, A. (2015). Endüstriyel bor atıklarından borun geri kazanımı ve nanoboroksit eldesi. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir.
- [83] Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Matinez-Alonso A., Suarez-Garcia F., Tascon J. M. D. (2002) Characterization of synthetic carbon activated with phosphoric acid, applied surface science 200, 196-202.
- [84] Kalavathy, H., Karthik, B., Miranda, L.R. (2010). Removal and recovery of Ni and Zn from aqueous solution using activated carbon from *Hevea brasiliensis*: Batch and column studies. *Colloids and Surface B: Biointerfaces*, 78, 291.
- [85] Lua, A.C., Yang, T. (2004). Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell. *Journal of Colloid and Interface Science*, 274, 594.
- [86] Gerçekler, F. (2013). Light and scanning electron microscopic observation of bacteriaepithelial cell interactions. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- [87] Abu-Quadis, M., Okasha, G. (1996). Diesel fuel and olive cake slurry: Atomization and combustion performance. *Applied Energy*, 54, 315-326.
- [88] Züttel, A.B., Schlapbach, L. (2008). Hydrogen as a future energy carrier. Wiley-VCH: Weinheim.

- [89] Grzech, A. (2013). Hydrogen storage in porous materials and magnesium hydrides. Master of Science in Physics, Poznan University of Technology, Czarnkow, Poland.