

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



**HİDROJEN DEPOLAMA İÇİN MANDALİNA KABUĞUNDAN
AKTİF KARBON ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PINAR SABAZ

BALIKESİR, TEMMUZ - 2018

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



**HİDROJEN DEPOLAMA İÇİN MANDALİNA KABUĞUNDAN
AKTİF KARBON ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PINAR SABAZ

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

Doç. Dr. Yasemin TURHAN

Dr. Öğr. Üyesi Aydın TÜRKYILMAZ

BALIKESİR, TEMMUZ - 2018

KABUL VE ONAY SAYFASI

Pınar SABAZ tarafından hazırlanan “**HİDROJEN DEPOLAMA İÇİN MANDALİNA KABUĞUNDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 13.07.2018 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
Doç. Dr. Yasemin TURHAN

Üye
Dr. Öğr. Üyesi Aydın TÜRKYILMAZ

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

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

ÖZET

**HİDROJEN DEPOLAMA İÇİN MANDALİNA KABUĞUNDAN AKTİF
KARBON ÜRETİMİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
PINAR SABAZ
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF.DR.MEHMET DOĞAN)

BALIKESİR, TEMMUZ - 2018

Bu çalışmada mandalina kabuğundan kimyasal ve fiziksel aktivasyonla aktif karbon örnekleri üretilmiştir. Üretilen aktif karbonlar fourier transform infrared-attenuated total reflectance spektroskopisi (FTIR-ATR), taramalı elektron mikroskobu (SEM), Brunauer- Emmett- Teller (BET), diferansiyel termal analiz-termogravimetri (DTA/TG) cihazları kullanılarak karakterize edilmiştir. SEM ölçümlerinden aktif karbon örneklerinin gözenekli yapıda oldukları, BET ölçümlerinden aktif karbonların yüzey alanlarının arttığı, FTIR-ATR ölçümlerinden üretilen aktif karbonların karbon atomlarından meydana gelen bir yapıya dönüştükleri, ve DTA/TG ölçümlerinden ise sentezlenen aktif karbonların rezidü miktarlarının azaldıkları belirlenmiştir. Ayrıca, aktif karbon örneklerinin hidrojen depolama kapasiteleri 77 ve 298 K'de Hiden marka IMI PSI cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Sonuçlardan kriyojenik sıcaklıklarda aktif karbonların hidrojen depolama kapasitelerinin daha yüksek olduğu, artan aktivasyon ajanı konsantrasyonu ile üretilen aktif karbonların daha yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip oldukları ve $ZnCl_2$ ile üretilen aktif karbonların KOH ile üretilen aktif karbonlardan daha yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip oldukları belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Mandalina kabuğu, aktivasyon, aktif karbon, karakterizasyon, hidrojen depolama.

ABSTRACT

ACTIVATED CARBON PRODUCTION FROM MANDARIN SHELL FOR HYDROGEN STORAGE

MSC THESIS

PINAR SABAZ

BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. MEHMET DOĞAN)

BALIKESİR, JULY 2018

In this study, activated carbon samples were produced from chemical and physical activation of mandarin shell. The activated carbons produced were characterized using fourier transform infrared-attenuated total reflectance spectroscopy (FTIR-ATR), scanning electron microscopy (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET), differential thermal analysis-thermogravimetry (DTA / TG). It was determined that the activated carbon samples from the SEM measurements were porous, those from the BET measurements increased the surface areas, those from the FTIR-ATR measurements turned into a structure that was formed from carbon atoms, and those from the DTA / TG measurements decreased the residual amounts. In addition, the hydrogen storage capacities of activated carbon samples were measured at 77 and 298 K using the Hiden IMI PSI instrument. The results showed that hydrogen storage capacities of activated carbons were higher at the cryogenic temperatures, that the activated carbons produced by the increasing concentration of activation agents had higher hydrogen storage capacity, and that the activated carbon produced by $ZnCl_2$ had higher hydrogen storage capacity than the activated carbon produced by KOH.

KEYWORDS: Mandarin shell, activation, active carbon, characterization, hydrogen storage.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ.....	vi
ÖNSÖZ.....	vii
1.GİRİŞ.....	1
1.1 Enerji	1
1.2 Hidrojen.....	2
1.3 Hidrojenin Depolanması.....	4
1.3.1 Basınçlı Tankta Sıkıştırılmış Gaz Halinde Depolama	5
1.3.2 Sıvılaştırılmış Halde Özel İzolasyonlu Tanklarda Depolama	6
1.3.3 Özel Katı Maddeler İçinde Absorblatılarak Depolama	6
1.4 Aktif Karbon.....	7
1.5 Aktif Karbonun Tarihçesi.....	9
1.6 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Ham Maddeler	9
1.7 Aktif Karbon Üretim Metotları	10
1.7.1 Fiziksel Yöntem.....	10
1.7.2 Kimyasal Yöntem	12
1.8 Aktif Karbonun Kullanım Alanları	14
1.8.1 Granüler Aktif Karbon.....	14
1.8.2 Toz Aktif Karbon.....	15
1.8.3 Pellet Aktif Karbon.....	15
1.9 Literatür Özeti	16
1.10 Çalışmanın Amacı	19
2. MATERYAL VE METOD.....	21
2.1 Materyal.....	21
2.2 Metod.....	21
2.2.1 Aktif Karbon Sentezi	21
2.2.2 Aktif Karbonun Karakterizasyonu.....	22
2.2.2.1 BET Yüzey Alanı	23
2.2.2.2 FTIR-ATR Analizi	23
2.2.2.3 SEM Analizi.....	24
2.2.2.4 DTA/TG Analizi	24
2.2.2.5 Hidrojen Depolama Analizleri	25
3. BULGULAR.....	26
3.1 BET Yüzey Alanı Analizleri	26
3.2 FTIR-ATR Analizi	26
3.3 SEM Analizi	28
3.4 DTA/TG Analizleri	31
3.5 Hidrojen Depolama Analizleri	34
4. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	45
4.1 BET Yüzey Alanı Analizleri	45
4.2 FTIR-ATR Analizi	46
4.3 SEM Analizi	47

4.4 DTA/TG Analizleri	48
4.5 Hidrojen Depolama Analizleri	49
4.5.1 Aktif Karbonların Hidrojen Depolama Kapasiteleri	49
4.5.1.1 ZnCl ₂ ile Aktifleştirilerek Üretilen Aktif Karbonlar	50
4.5.1.2 KOH ile Aktifleştirilerek Üretilen Aktif Karbonlar	53
4.6 Sonuçlar	55
5. KAYNAKLAR.....	57

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1:Diğer enerji taşıyıcıları ile hidrojenin gravimetrik enerji yoğunluklarının karşılaştırılması	3
Şekil 1.2:Diğer enerji taşıyıcıları ile hidrojenin volumetrik enerji yoğunluklarının karşılaştırılması	4
Şekil 1.3: Hidrojenin depolanma şekilleri	5
Şekil 1.4: Aktif karbonun gözenek yapısı.....	8
Şekil 1.5: Fiziksel yöntemle göre aktif karbon sentez basamakları.....	12
Şekil 1.6: Kimyasal yöntemle göre aktif karbon sentez basamakları.....	14
Şekil 2.1: Aktif karbon sentezinde kullanılan a. sistem ve b. reaktör	22
Şekil 2.2: BET Yüzey Alanı Tayin Cihazı	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.23
Şekil 2.3: FT-IR Tayin Cihazı	24
Şekil 2.4: SEM Cihazı	24
Şekil 2.5: DTA/TG Cihazı	25
Şekil 2.6: Hidrojen Depolama Sistemi	26
Şekil 3.1: ZnCl ₂ ile sentezlenen aktif karbonun FTIR-ATR analizi.....	28
Şekil 3.2: KOH ile sentezlenen aktif karbonun FTIR-ATR analizi	29
Şekil 3.3: ZnCl ₂ ile sentezlenen aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri ...	30
Şekil 3.4: KOH ile sentezlenen aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri....	31
Şekil 3.5: Mandalina kabuğunun TG/d[TG] termogramı	32
Şekil 3.6: ZnCl ₂ ile aktive edilmiş aktif karbona ait termogram	34
Şekil 3.7: KOH ile aktive edilmiş aktif karbona ait termogram	35
Şekil 3.8: Oda sıcaklığında ZnCl ₂ ile sentezlenen aktif karbon örnekleri için basınç- % H ₂ grafikleri	40
Şekil 3.9: Kriyojenik sıcaklıkta ZnCl ₂ ile sentezlenen aktif karbon örnekleri için basınç- % H ₂ grafikleri	40
Şekil 3.10: Oda sıcaklığında KOH ile sentezlenen aktif karbon örnekleri için basınç- % H ₂ grafikleri	45
Şekil 3.11: Kriyojenik sıcaklıkta KOH ile sentezlenen aktif karbon örnekleri için basınç-% H ₂ grafikleri	45

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 3.1: Aktif karbon örneklerinin BET yüzey alanı analizi sonuçları.....	27
Tablo 3.2: Bitkisel materyallere ait TG termogramlarından elde edilen veriler	33
Tablo 3.3: ZnCl ₂ aktivasyon ajanıyla üretilen aktif karbon örneklerinin oda sıcaklığındaki hidrojen depolama verileri.....	36
Tablo 3.4: ZnCl ₂ aktivasyon ajanıyla üretilen aktif karbon örneklerinin kriyojenik sıcaklıktaki hidrojen depolama verileri.....	38
Tablo 3.5: KOH aktivasyon ajanıyla üretilen aktif karbon örneklerinin oda sıcaklığındaki hidrojen depolama verileri.....	41
Tablo 3.6: KOH aktivasyon ajanıyla üretilen aktif karbon örneklerinin kriyojenik sıcaklıktaki hidrojen depolama verileri.....	43

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans öğrenimimin başından sonuna kadar elinden gelen her imkânı sağlayan, bilgisi, çalışma azmi, performansı ve önerileri ile 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. Serap DOĞAN'a ve Doç.Dr. Yasemin TURHAN'a ayrıca teşekkürlerimi sunarım. Çalışma arkadaşlarım Öğr. Gör. Zeynep BİCİL'e, Öğr. Gör. Berna KOÇER KIZILDUMAN'a, ve Fatih PEHLİVAN'a yapmış oldukları katkılardan dolayı teşekkürü borç bilirim.

Yüksek Lisans çalışmalarım esnasında her türlü kolaylığı sağlayan Şehit Prof.Dr. İlhan Varank Bilim ve Sanat Merkezi Müdürü Muzaffer ÇAKIR'a ve Müdür Yardımcısı Turgut KIVANÇ'a, bu süreçte bana güç ve destek veren sevgili arkadaşlarım Figen ERDOĞAN, Mine UÇAK, Bilge KIZILKAYA ve Yasemin KIVANÇ'a yürekten teşekkür ederim.

Doğduğum günden beri benim için her türlü fedakârlığı yapan, gelmiş olduğum noktada çok büyük emeği olan ve hakkını asla ödeyemeyeceğim biricik annem Nuray ERDİN'e, bana asla pes etmemeyi öğreten canım babam Zeki ERDİN'e, en zor anlarımda yanımda olan, desteğini hep arkamda hissettiğim güzel kardeşim Elif MERT'e, sonsuz sevgileriyle bana ışık tutan, teyzenin anne yarısından çok daha fazlası olduğunu hissettiren kıymetli teyzelerim Nurcan TİRYAKİ ve Nuran TİRYAKİ'ye sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım esnasında bana göstermiş olduğu sabır ve anlayıştan dolayı kıymetli eşim, hayat arkadaşım Taha Başar SABAZ'a en kalbi teşekkürlerimi sunarım.

1.GİRİŞ

1.1 Enerji

Dünyanın, artan nüfusuna ve şehirleşmeye bağlı olarak enerji kaynaklarına duyulan ihtiyaç da hızla artış göstermektedir. Basit olarak enerji, iş yapabilme kapasitesi ya da yeteneği olarak tanımlanabilir (Kürker, 2007). Ve modern insanın gündelik yaşamını sürdürebilmesi için temel gereksinimlerindedir. Endüstriyel çağdan önce enerji ihtiyaçları doğada bulunan odun, rüzgar, su gibi temel kaynaklardan, insan ve hayvanın kas gücünden karşılanırken, kömürle çalışan buhar makinelerinin keşfi kullanılan enerji kaynaklarını tamamen değiştirmiştir (Soylu ve Türkay, 2005).

Yerkürede bulunan enerji kaynakları; nükleer enerji kaynakları, fosil yakıtlar (kömür, doğal gaz ve petrol) ve yenilenebilir (güneş, rüzgar, dalga, jeotermal ve biyokütle gibi) enerji kaynakları olarak gruplandırılmaktadır. Günümüzde, dünyanın enerji ihtiyacının %88'i fosil yakıt kaynaklarından, geriye kalan kısmı da nükleer ve yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanmaktadır. Fakat, fosil yakıtların çevresel problemlere neden olması ve rezervlerinin oldukça sınırlı olmasından dolayı bilim dünyası ve gelişmiş ülkeler yenilenebilir enerji kaynaklarının daha etkili bir biçimde kullanılmasını önermektedir (Mormillan ve Veziroğlu, 2002; Karatepe, Özyuğuran ve Yavuz, 2006). Alternatif ideal bir yakıtta bulunması gereken en önemli özellikler çevre dostu, yüksek kalorili, hafif, üretimi ve taşınması kolay ve ekonomik olmasıdır. (Tabakoglu, Kurtuluş ve Türe, 2006). Otomobil firmaları da alternatif enerjilerle çalışabilecek otomobiller üretmek için her yıl bu konudaki araştırmalara milyonlarca dolar harcamaktadırlar. Farklı bilim insanları, mühendisler, araştırma merkezleri, üniversiteler ve firmalar bu global probleme çözüm olarak şu anda kullanılan fosil yakıtların yerini hidrojen enerjisinin alması gerektiği konusunda görüş birliği içerisinde. Hidrojenin yanma ürünlerinin sera etkisi, ozon tabakasını delme, asit yağmuru, hava kirliliği gibi etkileri yoktur. Hidrojen, bugün kullanılan sistemler ile maliyet, çevresel etkiler ve kullanım verimliliği açısından karşılaştırıldığında 21.

yüzyılın sonunda fosil yakıt sistemlerinin yerini alabilecek en önemli alternatif enerji taşıyıcısı olarak dikkat çekmektedir (Kantürk,2006).

1.2 Hidrojen

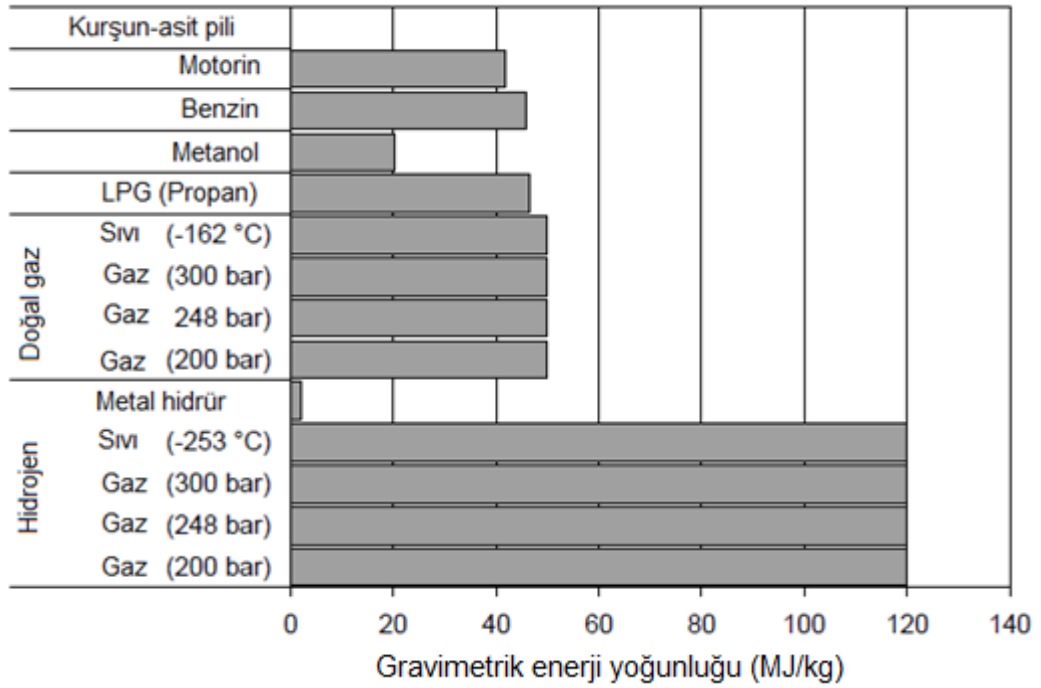
Hidrojeni 1520’de ilk defa Paracelsus kullandı, element olarak keşfi ise 1766 yılında İngiliz fizikçi Henry Cavendish tarafından gerçekleştirildi. Antoine-Laurent de Lavoisier, bu elemente 1781’de, havada yandığı zaman su meydana geldiğinden Yunanca su anlamına gelen ‘hidro’ ile oluşum anlamındaki ‘genes’ terimlerinin birleştirilmesiyle ‘hidrojen’ adını verdi ve ilk hidrojen gazı 1782’de Jacques Charles tarafından üretildi (Geylan, 2016).

Sadece bir proton ve elektrondan oluşan en basit konfigürsayona sahip olan hidrojen, evrendeki atomların %90’ından fazlasını ve toplam kütleinin dörtte üçünü oluşturmaktadır. Yeryüzünde gaz olarak çok az bulunmasına rağmen diğer elementler ile bileşik yapmaktadır. Oksijen ile su formunu oluşturmakta ve okyanus, göl, nehirlerde yüksek oranda; ayrıca petrol, doğal gaz ve metanol gibi birçok organik maddelerde de bulunmaktadır (Noyan, 2003).

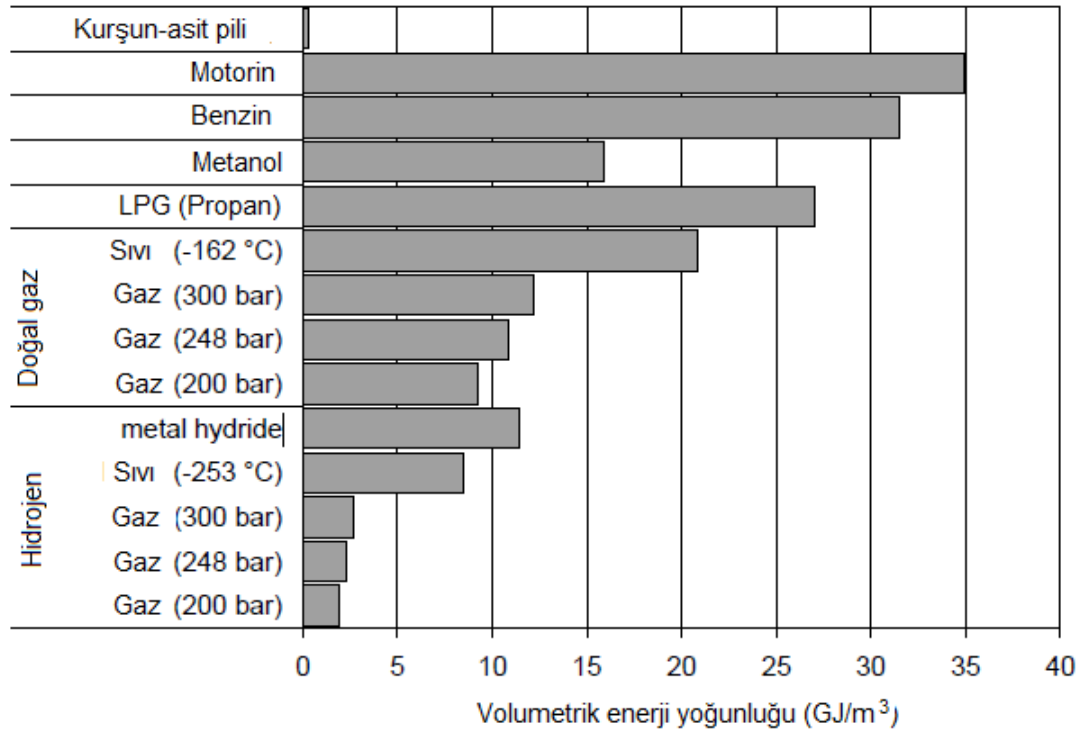
Hidrojen birçok önemli özelliklere sahiptir. Bunlardan bazıları yenilenebilir olması, farklı enerji türlerine dönüştürülebilmesi, yanma ürününün atığının su olması, çevre dostu bir yakıt olması, karbon içermemesi, ekonomik ve hafif olmasıdır. Bu özelliklerinden dolayı hidrojen gelecekte fosil yakıtlarının yerini alabilecek en önemli enerji taşıyıcısıdır. 21. Yüzyıla, hatta güneş ömrü olarak kestirilen gelecek 5 milyar yıla damgasını vuracak bir enerji kaynağı olarak değerlendirilmektedir (Mormillan ve Veziroğlu, 2002; Karatepe ve arkadaşları, 2006). Hidrojen benzinden 3 kat daha fazla gravimetrik enerji yoğunluğuna sahiptir (Şekil 1.1). Bununla birlikte volumetrik enerji içeriği benzinin gaz halinin düşük yoğunluğundan dolayı nispeten düşüktür (Şekil 1.2) (McEnaney, 2003; Blackman, 2005). Hidrojen doğal bir yakıt kaynağı değildir, ancak birincil enerji kaynaklarından faydalanarak doğal gaz, kömür, benzin, metanol veya biyokütleden ısıyla; bakteriler ve alglerden fotosentezle; elektrik veya güneş ışığıyla suyu parçalayarak üretilen sentetik bir yakıttır (Mormillan ve Veziroğlu, 2002). Günümüzde hidrojen üretiminin çoğu fosil hammaddelerden yapılır. Dünya hidrojen üretiminin %48’i doğal gazdan (%90’dan

fazlası metandır), %30'u rafineri ürünlerinden, %18'i kömürden ve kalan %4'ü de suyun elektroliziyle elde edilmektedir. Bunların dışında geliştirilmiş ve geliştirilmekte olan yeni hidrojen üretim prosesleri de vardır (Geylan,2016).

Elektrik enerjisinin depolanamaması, hidrojeni bir depolama aracı olarak da gündemde tutmaktadır. Hidroelektrik enerji kaynağı bol olan Kanada ve Yeni Zelanda gibi ülkeler bu doğrultuda programlar başlatmışlardır (Kruger, Blakeley ve Leaver, 2003). Bu ülkeler hidroelektrik santrallerinden üretilen ve kullanılmayan fazla enerjiyi suyun elektrolizi ile hidrojene dönüştürerek depolamakta ve daha sonra Avrupa ülkelerine ihraç etmektedirler (Drolet, Gretz, Kluskens, Sandmann ve Wurster, 1996). Ülkemizde ve Dünyada enerji kaynaklarının sınırlı olması ve giderek azalması sonucunda yenilenebilir enerji kaynakları ve üretilen hidrojen enerjisinin depolanması çok büyük önem arz etmektedir. Hidrojen çok değişik formlarda depolanabilmektedir.



Şekil 1.1: Diğer enerji taşıyıcıları ile hidrojenin gravimetric enerji yoğunluklarının karşılaştırılması (McEnaney, 2003; Blackman, 2005).

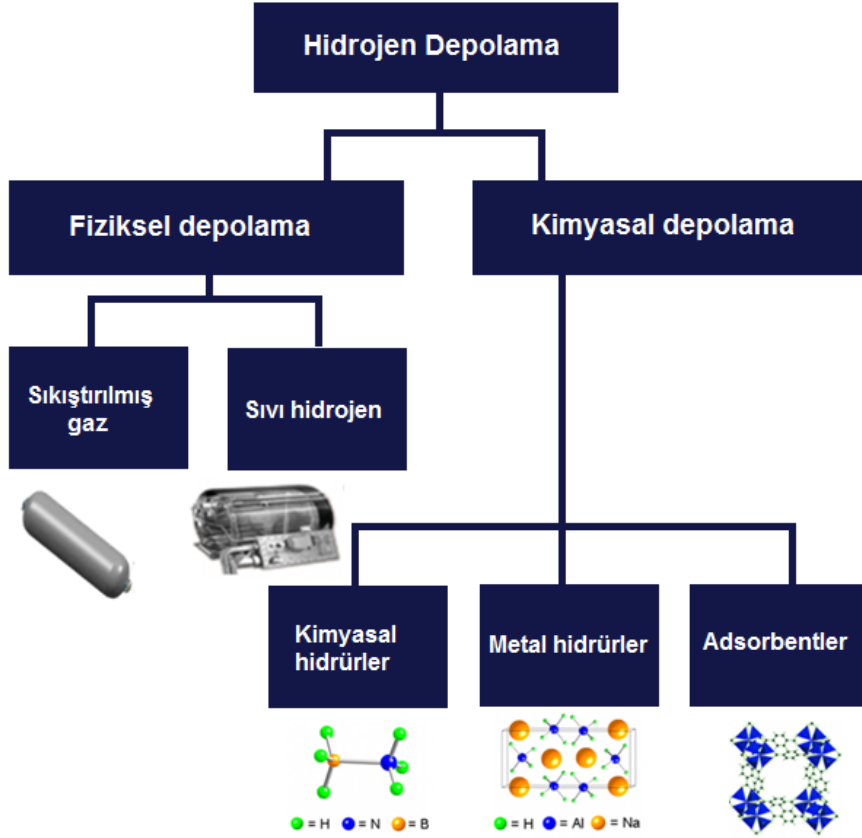


Şekil 1.2: Diğer enerji taşıyıcıları ile hidrojenin volumetrik enerji yoğunluklarının karşılaştırılması(McEnaney, 2003; Blackman, 2005).

1.3 Hidrojenin Depolanması

Mevcut yakıtlar içerisinde kalorisi en yüksek yakıt olan hidrojenin hafifliğinden dolayı taşınması ve depolanması ile ilgili problemler, hidrojen enerjisine geçişteki en önemli engeller olarak varlıklarını sürdürmektedirler. Hidrojen depolama Şekil 1.3'den görülebileceği gibi genel olarak üç şekilde yapılabilir;

- Basınçlı tankta sıkıştırılmış gaz halinde depolama,
- Sıvılaştırılmış halde özel izolasyonlu tanklarda depolama,
- Özel katı maddeler içinde absorblatılarak depolama (Yang, Sudik, Wolverton ve Siegel, 2010).



Şekil 1. 3: Hidrojenin depolanma şekilleri

1.3.1 Basınçlı Tankta Sıkıştırılmış Gaz Halinde Depolama

Hidrojenin gaz halinde, basınçlı tanklarda depolanması en bilindik depolama şeklidir. Hidrojen gazının 1 gramının atmosferik basınçta 11 litre hacim kapladığı göz önüne alınırsa; gaz olarak depolama çok büyük hacimler gerektirmektedir. Bu da hidrojenin yakıt olarak kullanılmasının düşünüldüğü cihaz ve taşıtların anormal ölçülerde olmasını sağlamaktadır. Hidrojen genellikle 200-250 atm basınçta dayanıklı 50 litrelik silindirik tanklarda depolanmaktadır. Yüksek basınçtan dolayı bu tanklar oldukça ağır olmaktadır (Mat, 2003). Bu durum hidrojenin taşınması ve depolanması sırasında önemli sorunlar oluşturmaktadır. Bu sorun tank malzemesi olarak kompozit malzemelerin kullanılmasıyla giderilebilmektedir. Tankın kütlesine ve türüne göre ağırlıkça %1-7 arasında hidrojen depolanabilirken, kompozit malzeme kullanılan tanklarda bu oran %11,3'e kadar çıkmabilmektedir. Doldurma

istasyonunda hidrojen gazının sıkıştırılması için yakıtın enerji içeriğinin % 20'si kadarı da harcanmaktadır (Dinçer, 2003).

1.3.2 Sıvılaştırılmış Halde Özel İzolasyonlu Tanklarda Depolama

Gaz halinde depolamada nispeten daha düşük olan hacimsel yoğunluğu arttırmak için kullanılan yöntemlerden biri gazın daha düşük sıcaklıkta (-253°C) ve izolasyonlu tanklarda sıvı halinde depolamaktır. 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 (Ewald, 1998).

Sıvı hidrojen uzay teknolojisi ve yüksek enerjili nükleer fizik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Sherif, Barbir ve Veziroğlu, 2005). Bu teknikte hidrojen atmosfer basıncında 20 K'de oldukça iyi izole edilmiş tankta depolanmaktadır. Sıvılaştırma işlemi 20,25 K'de gerçekleştiğinden dolayı sıvı depolarının ısı yalıtımı ön plana çıkmaktadır. Ayrıca hidrojenin bu sıcaklığa kadar soğutulması için çok uzun zaman ve enerji gerektirmektedir (Mat, 2003). Tank ve izolasyon dahil toplam ağırlığın en fazla % 16'sı kadar hidrojen depolanabilir. Sıvılaştırma için yakıt, enerji içeriğinin % 40'ı kadarı harcanmaktadır (Dinçer, 2003). Bu nedenle küçük hacimde yüksek miktarda hidrojen depolayabilen yeni depolama teknolojileri geliştirilmeye çalışılmaktadır.

1.3.3 Özel Katı Maddeler İçinde Absorblatılarak Depolama

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. Sıvı olarak depolama hem çok yüksek basınca hemde yüksek maliyete neden olduğundan kullanım açısından büyük risk içermektedir. 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 yapıli bileşikler, zeolitler, 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 (Strobel, Garche, Moseley, Jorissen ve Wolf, 2006). Hidrojenin depolanması için uygun malzemelerin sentezi son zamanlarda birçok araştırmacının, araştırma merkezlerinin ve üniversitelerin ana amacı olmuştur. Karbon yapıli malzemelerde, özellikle aktif karbonda yüksek oranda hidrojenin depolanabileceği tespit edilmiştir.

1.4 Aktif Karbon

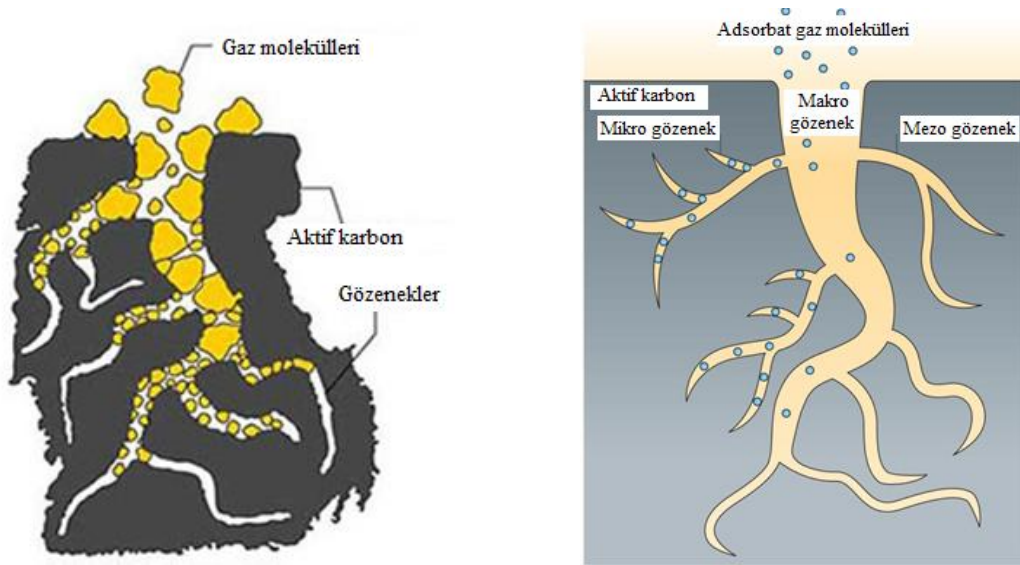
Aktif karbon, kimyasal ya da fiziksel aktivasyon yöntemleri ile karbon bakımından zengin organik veya lignoselülozik çok çeşitli hammaddelerden inert atmosfer şartlarında yüksek sıcaklıkta işlenmesiyle elde edilen geniş iç yüzey alanı ve yüksek gözenekliliğe sahip katı bir karbon kütesidir (Karacan ve Karacan, 2014; Bansal, Donnet ve Stoeckli, 1998; Lozano-Castello, Lillo-Rodenas, Cazorla-Amoros ve Linares-Solano, 2001; Jankowska, Swiatkowski ve Choma, 1991). Aktif karbonların yapısını kimyasal formülle ifade etmek mümkün değildir. Aktif karbonun bileşiminin %87-97'ini karbon, kalan kısmını ise hidrojen, oksijen, kükürt ve azot elementleri oluşturmaktadır. Diğer yandan kullanılan hammadde ve üretim aşamasında ortama ilave edilen ajanlara göre farklı elementleri de içerebilmektedir (Thcoboglanous, 1991; Jankowska ve arkadaşları, 1991).

Aktif karbonun gözenek hacmi tipik olarak 0,20-0,60 cm³/g aralığında değişir, ancak bazı durumlarda bu değerin 1 cm³/g kadar olduğu da bulunmuştur. Aktif karbonun en önemli özellikleri yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapısıdır. Genelde farklı kaynaklardan farklı yöntemlerle üretilen aktif karbonların yüzey alanları 400-1500 m²/g aralığında değişmektedir. Ancak literatürde 3000 m²/g'dan daha büyük yüzey alanına sahip aktif karbon örneklerinede rastlanmaktadır. (Mc Dougall ve Handcock, 1980; Sayın, Kumaş ve Ergül, 2016; Morgan ve Fink, 1989;

Jankowska ve arkadaşları, 1991). Yüzey alanları çoğunlukla gözenek çapları 2 nm'den daha küçük mikro gözenekleri içerir. Bu üstün özellikler, aktif karbonu birçok uygulama için popüler bir adsorban yapar (Jankowska ve arkadaşları, 1991). Herhangi bir aktif karbon partikülünde farklı boyutlara sahip gözenekler bulunur. Şekil 1.4, herhangi bir aktif karbon taneciği için olası gözenek çeşitlerini göstermektedir. IUPAC'a göre gözenekler şu şekilde sınıflandırılmaktadır (Patrick, 1995):

- Yarı çapı 1 nm'den küçük olan gözenekler mikro gözenekler,
- Yarı çapı 1-25 nm arasında olanlar mezo gözenekler,
- Yarıçapı 25 nm'den büyük olanlar makro gözenekler olarak adlandırılmaktadır.

Aktif karbonlara adsorplama özelliği kazandıran yapılar mikro ve mezo gözeneklerdir. (Norit, 1983).



Şekil 1.4: Aktif karbonun gözenek yapısı

1.5 Aktif Karbonun Tarihçesi

Aktif karbonun yararlı özellikleri Mısırlıların mangal kömürünü tıbbi amaçlı ve saflaştırma amaçlı adsorbent olarak kullandıkları M.Ö. 1500 yılına kadar uzanmaktadır. M.Ö. 420 yıllarında Hippocrates, odun kömürü tozu kullanarak kötü kokuların giderilebileceğini savunmuştur. Eski Hint toplumları sularını aktif karbon filtrelerden geçirerek görece saflaştırmışlardır (Bansal ve Goyal, 2005). Endüstride aktif karbon İsveçli Kimyager Karl Wilhelm Scheele tarafından 18. yüzyılın sonlarında odun kömürü ile gazların gideriminde kullanılmıştır. Bu çalışmadan yaklaşık on beş yıl sonra Lovits, tartarik asitin rengini odun kömürü kullanarak gidermiştir (Stoekli ve Kraehenbuehl, 1984; Küçükgül, 2004). Aktif karbonların sanayideki uygulamaları İngiltere’de, 1794 yılında şeker fabrikalarında renk giderici olarak kullanılması ile başlamıştır (Kadlec, 1979). Endüstriyel boyutlarda aktif karbon üretmek için ilk tesis 20. yüzyılın başlarında Almanya’daki şeker rafineri endüstrisinde kullanılmak üzere tesis edilmiştir. Birinci Dünya Savaşı sırasında tehlikeli gazlara ve buharlara karşı koruma sağlamak için gaz maskelerinde aktif karbonlar kullanılmıştır. Günümüzde aktif karbonlar, ilaç ve gıda ürünlerinden renk gidermek için, endüstriyel ve otomobil egzozu için hava kirliliğini kontrol eden cihazlar olarak, kimyasal saflaştırma için ve pillerde elektrotlar olarak kullanılmaktadır. Dünyada yılda 500.000 ton aktif karbon üretilmektedir (Jankowska ve arkadaşları, 1991). Bunun % 80’i, sıvı faz uygulamaları için, ve % 20’si katı faz uygulamaları için kullanılmaktadır (Bansal ve Goyal, 2005).

1.6 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Ham Maddeler

Aktif karbon sentez çalışmalarındaki temel amaç uygun hammadde, uygun aktifleştirme yöntemi, uygun aktifleyici kimyasal madde ve reaksiyon parametrelerinin seçimini yaparak kontrollü bir şekilde maksimum gözenek ve yüzey kimyası sağlamak ve ayrıca kimyasal ve termal aktivasyon kimyasını ve mekanizmasını öğrenmektir (Karacan ve Karacan, 2014). Aktif karbon, karbon içeriğine sahip kömürden Hindistan Cevizi kabuğuna, meyve çekirdeğinden fındık kabuğuna kadar çeşitli malzemelerden üretilmektedir. Kullanılacak hammadde için bir sınırlama olmamasına rağmen, düşük inorganik, yüksek karbon içeriğine

sahip ucuz hammaddeler, aktif karbon üretimi için tercih edilmektedir (Sayın ve arkadaşları, 2016). Dünya’da ve Türkiye’de farklı kaynaklardan aktif karbon üretimine yönelik yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu malzemelerin bazıları Hindistan Cevizi (Kirubakaran, Krishnaia ve Seshadri, 1991; Mozammela Masahiroa ve Bhattacharya, 2002), fındık (Hayashi, Horikawa, Takeda, Muroyama ve Ani, 2002), palmiye (Adinata, Daud ve Aroua, 2007) gibi bitkilerin kabukları, zeytin (Yavuz, Akyıldız, Karatepe, ve Çetinkaya, 2010), erik, kayısı, şeftali (Leimkuehler, 2010) gibi meyvelerin çekirdekleri, kestane ağacı (Gomez-Serrano, Cuerda-Correa, Fernandez-Gonzalez, Alexandre-Franco ve Macias-Garcia, 2005) gibi odunsu malzemeler, asfalt, metal karbürler, karbon siyahı, polimer atık malzemeleri vs gibi maddelerdir. Gözenekli yapıda karbon formunda mevcut olan farklı kömür türleri de aktif karbon üretmek için kullanılabilir (Leimkuehler, 2010). Ancak, kömürden aktif karbon eldesi üzerine yapılan çalışmalar daha azdır.

1.7 Aktif Karbon Üretim Metotları

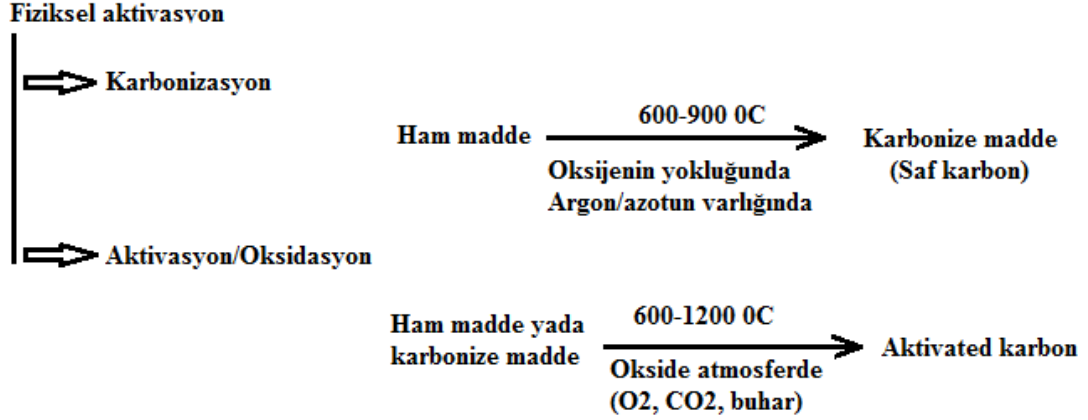
Aktif karbon üretim prosesinde gerek aktivasyon işleminin türü gerekse seçilen başlangıç maddesinin türü elde edilen aktif karbonun yüzey alanı, gözenek boyut ve dağılımının belirlenmesinde önemli rol oynar (Mozammela ve arkadaşları, 2002). Karbon içeren malzemelerden aktif karbon üretimi işlemi olarak tanımlanan aktifleştirme işlemi fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki şekilde yapılır. Her iki yöntem de başlangıç maddesinin bozunmasını içerir (Karacan, Özden ve Karacan, 2007; Hayashi ve arkadaşları, 2000; Yalçın ve Sevinç, 2000; Ahmadpour ve Do, 1997; Guo, Yu, Wang ve Xu, 2000). Bu yöntemler aşağıda verilmektedir.

1.7.1 Fiziksel Yöntem

Fiziksel yöntem karbonizasyon ve aktivasyon/oksidasyon olmak üzere iki basamakta gerçekleşir (Şekil 1.5). Karbonizasyon, hammadde içerisindeki nemin ve uçucu maddenin inert ortamda giderilmesi sonucunda temel gözenek yapısının oluştuğu bir işlemdir. Karbonizasyon sonucunda, ürünün karbon içeriği ve mineral maddenin özelliğine göre kül içeriği göreceli olarak artmaktadır (Akyıldız, 2007).

Karbonizasyon prosesinde ham madde karbon atomlarından meydana gelen grafit benzeri yapılara piroliz edilir (Küçükgül, 2004). Karbonizasyon, uçucu maddenin içeriğini en aza indirgeyerek ve maddenin karbon içeriğini artırarak ham maddeleri karbona dönüştüren 600-900 °C aralığındaki bir ısıl işlemdir (Leimkuehler, 2010). Karbonizasyon koşullarının ayarlanması, nihai ürünü önemli ölçüde etkiler. Artan karbonizasyon sıcaklığı reaktiviteyi artırır, fakat aynı zamanda mevcut gözenek hacmini de azaltır. Bu nedenle, istenen karbonizasyon ürününe dayalı doğru proses sıcaklığını seçmek önem kazanmaktadır. Karbonizasyon prosesinde karbonun aktifleştirilmesi için gerekli olan ilk gözenekli yapı oluşur (Jankowska, 1991).

Aktivasyon işleminde, karbonizasyon süresinde oluşmuş olan gözeneklerin hacmi ve yarıçapı artar ve yeni gözenekler oluşur. Gözeneklerin yapısını ve gözeneklerin boyut dağılımını karbonizasyonun koşulları ve hammaddenin yapısı belirler (Akyıldız, 2007). Bu adımda kalıntı karbonun yaklaşık %50'si tüketilmiş olur. İlk gözenekli yapı karbonizasyon ile oluşturulduktan sonra, mikro gözenekler oluşturmak için aktivasyon olarak adlandırılan bir oksidasyon gerçekleştirilir (Beguin ve Frackowiak, 2010). Bu basamakta oksitleyici gaz olarak karbondioksit, buhar, hava veya bunların karışımı kullanılır. Buhar aktivasyonu gibi oksitleyici gazlar ile aktivasyonda karbon, karbon oksitleri üreten oksitleyici ajan ile reaksiyona girer. Bu oksitler, daha önceden kapatılmış gözenekleri açan kısmi bir gazlaştırma sonucu karbonun dışına difüze olurlar ve sonuçta karbonların iç gözenek yapıları oluşur. Tipik olarak, bu mikro gözeneklerin genişliği 2 nanometreden azdır ve adsorpsiyonun çoğunluğunun gerçekleştiği bu gözeneklerdir. Karbonizasyon basamağına göre bu basamakta sıcaklık daha yüksektir. Oksidasyonda genellikle temiz olması, kolay elde edilebilmesi, 800 °C'de yavaş reaksiyon vermesinden ve kolay kontrol edilebilmesinden dolayı CO₂ tercih edilir. Karbonizasyon sıcaklığı, 600-900 °C ve bazen 1000 °C'ye ulaşırken aktivasyon sıcaklığı, 600-1200 °C aralığındadır (Leimkuehler, 2010).



Şekil 1.5: Fiziksel yöntemle göre aktif karbon sentez basamakları

1.7.2 Kimyasal Yöntem

Bu yöntemde karbon, karbonlu yapıdan hidrojen ve oksijeninin çoğunluğunu gideren dehidrate edici bir ajanla yüksek sıcaklıklarda reaksiyona girer (Şekil 1.6). Bu yöntem sıklıkla karbonizasyon ve aktivasyon basamaklarını birleştirir, ancak bu iki basamak prosese bağlı olarak ayrı ayrı gerçekleştirilebilir (Jankowska, 1991). Kimyasal yöntem, karbon ham maddesini kimyasal olarak aktive etmek için $ZnCl_2$, $CaCl_2$, H_3PO_4 , H_2SO_4 , $MgCl_2$, KOH , K_2CO_3 gibi inorganik bir ajanın kullanımını içerir (McEnaney, 2002). Literatürde yukarıdaki aktivasyon ajanlarından potasyum hidroksit mikroporların genişlemesini sağladığı, çinko klorürün mikroporlara ilaveten mezoporların oluşumuna katkı yaptığı ve fosforik asitin ise daha homojen por dağılımı sağladığı belirtilmektedir (Türkyılmaz, 2011). Karbonizasyonda kullanılan kimyasal malzemeler kömüre destek sağlayarak yapının küçülmesini engeller (Dubinin, 1980; Dubinin, 1996). Sonuç olarak aktivasyon ajanı ile doldurulmuş gözenekli bir yapı oluşur. Aktivasyon ajanının kalıntıları karbonun yıkanmasıyla giderilir. Oldukça düşük proses sıcaklığının bir sonucu olarak, kimyasal yolla aktifleştirilmiş karbon grafitik bazal yüzeyler içermez. Ancak, onun yerine her partikül, kısmen aromatik, kısmen alifatik organik molekül ya da

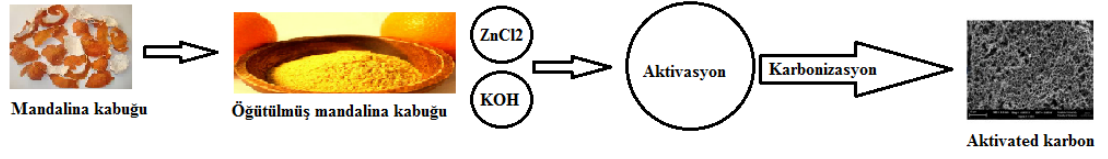
neredeyse sonsuz sayıda farklı monomerlerden oluşan çapraz bağlı polimerler olarak bulunabilir. Böylece mikro gözeneklerdeki duvarlar pürüzlü bir yapıya döndürür ve çok miktarda farklı cinsten atomlar (en fazla oksijen) içerirler (Küçükgül, 2004).

Aktivasyon ajanı ile tamamen doyurulmuş örnek 400-1000 °C'de inert ortamda karbonizasyona tabii tutulur. Kimyasal aktivasyon prosesinin en önemli avantajı fiziksel aktivasyon prosesine göre daha düşük sıcaklıkta ve daha kısa sürede gerçekleşiyor olmasıdır. Ayrıca, daha yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonların üretiliyor olmasıdır (Karacan ve arkadaşları, 2007; Hayashi ve arkadaşları, 2000; Yalçın ve Sevinç, 2000; Ahmadpour ve Do, 1997; Guo ve arkadaşları, 2003). Kullanılan kimyasal aktifleştiricilerin dehidrojenasyon özelliğinin uçucu madde oluşumunu azaltması ve tar oluşumunu engellemesi sebebiyle fiziksel aktivasyona göre daha yüksek karbon verimine ulaşılabilir (Rodriquer–Reinoso ve Molina-Sabio, 1992). Kimyasal yolla aktifleştirilmiş karbonlar, fiziksel yolla aktifleştirilmiş karbonlardan daha az hidrofobiktir, bazik grupların içeriği daha düşüktür, aktivasyon işlemi için tek bir basamak yeterlidir, aktivasyon ajanlarının kullanılıp yapıdaki selülozik kısımlar ortaya çıktığından dolayı daha düşük karbonizasyon sıcaklığı ile karbonizasyon gerçekleştirilebilir (Küçükgül, 2004). Bu yöntemin en önemli avantajları:

- Aktivasyon genel olarak tek basamakta gerçekleştirilmektedir,
- Fiziksel aktivasyona oranla daha düşük aktivasyon sıcaklığı ve aktivasyon süresi gerektirmektedir,
- Daha yüksek verimle katı ürün elde edilir,
- Yüksek mikro gözenek hacimli örnek elde edilir,
- Daha büyük yüzey alan oluşturabilmektedir.

Dezavantajları ise;

- Kullanılan aktivasyon maddesinin çevreye etkisi,
- Aktif karbon içerisinde kullanılan aktivasyon maddesinden kaynaklanan safsızlıklar oluşması,
- Aktivasyon işlemi sonrasında yıkama prosesine gerek duyulmasıdır (Akyıldız, 2007).



Şekil 1. 6: Kimyasal yönteme göre aktif karbon sentez basamakları

1.8 Aktif Karbonun Kullanım Alanları

Her katı madde aynı zamanda bir adsorban olarak düşünülebilir (Jaroniec ve Choma, 1986). Fakat aktif karbon, yüksek yüzey alanı ve zengin gözenek yapısından dolayı mevcut adsorbanlar içerisinde en ilginçidir (Morgan ve Fink, 1997). Endüstrinin farklı alanlarında, çeşitli amaçlar için aktif karbonlar kullanılmaktadır. Aktif karbon, istenmeyen tat, renk ve kokuları giderme özelliğine sahip olmasının yanı sıra organik ve inorganik kirlilikleri adsorplama özelliğinden dolayı su arıtımında yaygın olarak kullanılmakta ve oldukça iyi sonuçlar vermektedir. Gazların arıtımı ve saflaştırılmasında, gıda endüstrisindeki saflaştırma işlemlerinde, karışımların ayrılmasında, savunma sanayisinde koruyucu kıyafet üretiminde, silah endüstrisinde patlayıcı ve elektronik sistemleri etkisiz hale getirmek için bomba yapımında ve sağlık sektöründe oldukça geniş bir alanda aktif karbon kullanılmaktadır. Kısaca, günlük hayatta çeşitli amaçlar için kullandığımız aktif karbon vazgeçilmez bir adsorbenttir (Stoeckli ve Kraehenbuehl, 1984; Jaroniec ve Choma, 1986; Leimkuehler, 2010; Küçükgül, 2004). Piyasadaki ticari aktif karbonlar granüler, pellet ve toz formunda bulunmaktadır. Bu formların boyutları ve kullanım alanları aşağıda açıklanmaktadır.

1.8.1 Granüler Aktif Karbon

0,2-5 mm aralığındaki boyutlardaki düzensiz şekillerdeki partiküllerdir. Sıvı ve gaz fazı uygulamalarında kullanılır. Toz aktif karbona göre daha büyük tanecik boyutu ve daha küçük dış yüzey alanına sahiptir. Gaz ve sıvı adsorpsiyonu

uygulamalarında tercih edilmektedir. Granül boyutu uygulama prosesine göre değişir (Küçükgül, 2004; Akyıldız, 2007; Türkyılmaz, 2011).

1.8.2 Toz Aktif Karbon

Baskın olarak 0,18 mm (US. 45 mesh)'den küçük boyutlardaki öğütülmüş karbonlardır. Başlıca sıvı faz uygulamalarda ve baca gazı arıtımında kullanılır. Bu tip aktif karbonun geniş yüzey alanı ve küçük difüzyon mesafesi vardır. Çözelti fazı adsorpsiyonu için kullanılmaktadır. Kullanımı oldukça kolaydır. Karbon, çözeltiliye eklenir, karıştırılır, kısa bir süre temas ettirilir (5-30 dak.) ve filtrasyonla ayrılır. Bu gruba giren aktif karbonlar, tıbbi amaçlar ve renk giderme için kullanılmaktadır (Küçükgül, 2004; Akyıldız, 2007; Türkyılmaz, 2011).

1.8.3 Pellet Aktif Karbon

Basınçla sıkıştırılmış ve 0,8-5 mm çapında silindirik yapıdadır. Düşük basınç sağlamasından, yüksek mekanik dayanıklılığından ve düşük toz içeriğinden dolayı başlıca gaz fazı uygulamalarında kullanılır (Küçükgül, 2004; Akyıldız, 2007; Türkyılmaz, 2011).

Aktif karbon bulunan ilk adsorbent olarak dikkati çekmesine ve hala endüstride geniş bir kullanım alanına sahip olmasına rağmen hazırlanması için uygun yöntemin geliştirilmesi ve gözenek yapısının anlaşılması yolundaki gelişmeler halen devam etmektedir (Martinez, Torres, Guzman ve Maestri, 2006; Akyıldız, 2007). Aktif karbonu diğer adsorbentlerden ayıran özellikler arasında;

- Ayırma ve saflaştırma gibi endüstriyel prosesler öncesinde nem giderme işlemine gereksinim duymaması,
- Geniş ve girilebilir iç yüzey alanı sayesinde polar olmayan veya çok az polar olan molekülleri adsorplama özelliğine sahip olması,
- Adsorpsiyon temelinin Van der Waals bağlarına dayanması ve bunun sonucu olarak da rejenerasyon için gerekli olan enerji ihtiyacının diğer adsorbentlere oranla düşük olması yer almaktadır (Yang, 2003; Akyıldız, 2007).

1.9 Literatür Özeti

Yukarıda belirtildiği gibi hidrojen genel olarak tanklarda gaz ve sıvı halde ve katı adsorbentlerde gaz halinde adsorplanılarak depolanmaktadır. Hidrojenin gaz halinde depolanması için en bilinen yol, yüksek basınçlı tankların kullanılmasıdır. Hidrojenin depolanması için, genellikle 200-250 atm basınçlı 50 litrelik silindir şeklindeki tanklar kullanılmaktadır. Fakat, basınç yüksek olduğu için bu depolama tanklarının ağırlıkları çok yüksektir. Tankın kütlesine, ve türüne bağlı olarak ağırlıkça %1-7 arasında değişen oranlarda hidrojen depolanması sağlanabilir (Karatepe vd., 2006). Gaz halinde depolamada nispeten daha düşük olan hacimsel yoğunluğu arttırmak için kullanılan yöntemlerden biri gazın daha düşük sıcaklıkta (-253 °C) izolasyonlu tanklarda sıvı halinde depolanmasıdır. Bu yöntem daha düşük basınçlarda gerçekleştiği için gaz halinde depolamaya göre daha güvenlidir. Fakat, sıvılaştırma için gereken enerji hidrojenin yakıt enerjisinin %20'si civarındadır. Bu oran küçümsenemeyecek boyuttadır (Karatepe vd., 2006). Hidrojen adsorbentlerde özellikle de aktif karbonda depolanabilmektedir. Bu yöntem, hidrojenin basınç altında gözenekli karbon türevlerinin yüzeyinde ve/veya gözeneklerinde depolanması ilkesine dayanmaktadır. Güvenilir olmaları ve yüksek oranda hidrojen depolayabilme kapasitesine sahip olmaları nedeniyle, bu konuda son yıllarda oldukça fazla sayıda çalışma yapılmaktadır. Aşağıda yapılan bu çalışmalar özetlenmektedir.

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 sahip oldukları yüksek iç yüzey alanı ve gözenekler, bu malzemelerin sanayide etkin bir adsorban olarak kullanımının artmasına neden olmaktadır. Gözenek hacmi oldukça yüksek olan aktif karbonun mikro gözenekleri arasında hidrojen depolanmaktadır (Karatepe vd., 2006). Hidrojen depolamada aktif karbonun kullanımıyla ilgili yapılan ilk çalışmalardan biri Kidney ve Hiza tarafından gerçekleştirilmiştir. Hindistan cevizi kabuğundan elde edilen aktif karbon örneğinin 76 K sıcaklıkta ve farklı basınçlar altında hidrojen adsorpsiyon izotermi belirlenmiş ve 25 atm'de 20.2 g hidrojenin 1000 g aktif karbon tarafından adsorplandığı ortaya konmuştur. Hidrojenin kriyojenik sıcaklıklarda aktif karbon tarafından ekonomik bir biçimde depolanabileceğini inceleyen ilk araştırmacılar, Carpetis ve Peshka'dır (Carpetis ve Peshka, 1976; Carpetis ve Peshka, 1980). Yapmış oldukları çalışmada farklı türlerdeki yüksek

yüzey alanına sahip aktif karbon örneklerinde farklı sıcaklık ve basınçlarda hidrojen adsorpsiyon izotermelerini elde etmişler ve en yüksek hidrojen adsorpsiyon değerinin, F12/350 isimindeki aktif karbon örneği için (41.5 atm ve 65 K'de) %5.2 (ağırlıkça) olduğunu belirlemişlerdir. Daha yüksek ve daha fazla gözenek yapısına sahip karbon içeren malzemelerin daha yoğun karbon içeren malzemelere göre daha çok hidrojeni adsorbe ettiği sonucuna ulaşmışlardır (Carpatis ve Peshka, 1980). 1980'lerin sonundan itibaren Schwarz ve arkadaşları, Syracuse Üniversitesi'nde hidrojenin aktif karbon gözeneklerinde depolanması ile ilgili oldukça yoğun çalışmalar gerçekleştirmişlerdir (Agarwal, Noh, Schwarz ve Davini, 1987; Noh, Agarwal ve Schwarz, 1987; Schwarz, 1994). 87 K sıcaklık ve 59 atm basınçta aktif karbonun, ağırlıkça %4.8 hidrojen ve aynı koşullarda aktif karbonun içinde bulunduğu basınca dayanıklı karbon fiber malzemeyle kaplanan depolama tankında ilave olarak %4.3 (ağırlıkça) toplamda % 9,1 (ağırlıkça) oranında hidrojen adsorplayabildiğini belirlemişlerdir (Schwarz, 1993). Bu nedenle, hidrojen adsorpsiyonunda sıcaklık, basınç ve aktif karbonun özelliklerine ek olarak aktif karbonun bulunduğu depolama tankı ve bu tankın yapıldığı malzeme de önem taşımaktadır. Bir depolama tankına aktif karbon eklenmesi, belirli bir sıcaklık ve basınçta toplam hidrojen enerji yoğunluğunu artırabilmektedir. Chahine ve Bénard, hidrojen depolanma yoğunluğundaki artışı yaptıkları deneysel çalışmada kazanç (artış) parametresi şeklinde tanımlamışlardır (Chahine ve Benard, 1998). Buna benzer bir araştırma da Hynek tarafından yapılmış, düşük basınç ve sıcaklıkta bu kazancın en yüksek değerine sahip olduğu kanıtlanmıştır. Yüzey alanı ve mikrogözenek hacmi maksimum kazancın büyüklüğünü belirlemektedir (Hynek, Fuller, Bentley ve McCullough, 1994). Carpatis-Peshka ve Schwarz ise, yüksek basınç ve düşük sıcaklıkta yüksek mikrogözenek hacmine sahip aktif karbon içeren depolama tanklarının hidrojen adsorplama seviyelerinin maksimum olduğunu ifade etmişlerdir (Carpatis ve Peshka, 1980). Hynek ve arkadaşları, çeşitli karbon içerikli malzemelerle (karbon siyahı, aktif karbon, karbon aerojel ve karbon moleküler elek) farklı sıcaklık değerlerinde (300 K, 190 K ve 80 K) hidrojen depolama tanklarının adsorpsiyon kapasitelerinin değişimini tespit etmişlerdir (Hynek, Fuller, Bentley, 1997). Poirier ve arkadaşları ise, 45-60 atm basınç aralığında ve çok düşük sıcaklıklarda aktif karbonlu yapıya yaklaşık olarak %5 kadar hidrojen depolanabildiğini deneysel olarak tespit etmişler, oda sıcaklığında ve 60 atm basınç altında bu değer % 0.5'e kadar düştüğünü belirlemişlerdir (Poirier, Chahine ve

Bose, 2001). Gözenekli yapıda ve toz halindeki karbonun hidrojen adsorpsiyonu hidrojenle karbon atomlarının arasındaki etkileşimlerden dolayıdır (Poirier vd., 2001). Chahine ve Bernard (1998) ile Young (1991, 1992) 77 K sıcaklık ve 5 atm basınçta aktif karbonun ağırlıkça %10-15 oranında hidrojen adsorplayabildiğini belirlemişlerdir. Schwarz, yapmış olduğu çalışmada, aktif karbon içeren bir deponun %4 oranında hidrojen adsorpladığını ve bu adsorpsiyon olayının 20 dakikadan daha az bir zamanda gerçekleştiğini belirlemiş ve adsorpsiyon süresinin hidrojen depolama için önemli bir parametre olduğunu vurgulamıştır (Schwarz, 1994). 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 (Gonzalez-Navarro, Giraldo ve Moreno-Pirajan, 2014). 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 mikro gözenek hacimine hemde mikro gözenek 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 olduğunu bulunmuştur. Deneysel sonuçlardan aktif karbonun 77 K ve 4 bar'daki hidrojen depolama kapasitesinin ağırlıkça %5.6 olduğu belirlenmiştir (Jorda-Beneyto, Suarez-Garcia, Lozano-Castello, Cazorla-Amoros ve Linares-Solano, 2007). Weinberger ve Lamari, iki farklı aktif karbon (AX21 ve AC35) ve bir 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 (Weinberg ve Lamari, 2009). 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 (Jimenez, Sanchez, Diaz, Valverde ve Romero, 2010). Akasaka ve arkadaşları, kahve çekirdeğinin KOH aktivasyonu ile mikro gözenekli 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 (Akasaka vd., 2011). Wrobel-Iwaniec ve çalışma arkadaşları (2015) 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 (Wrobel-Iwaniec, Diez ve Gryglewicz, 2015).

1.10 Çalışmanın Amacı

Dünyamızın artan nüfus ve şehirleşme ile paralel olarak enerji ihtiyacı gün geçtikçe hızlı bir şekilde artmaktadır. Yerkürede 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 çok ön plana çıkan yakıt hidrojendir. Hidrojen birim kütle başına en fazla kimyasal enerjiye sahip bir yakıt olmasına rağmen en hafif madde olması nedeniyle birçok avantaja sahiptir. Ancak 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 kullanımını 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 yapıllı bileşikler, zeolitler, karbon türevleri gibi katı maddelerde depolanabilmektedir. Bu adsorbentler içinde gözenekli yapısı ve yüksek yüzey alanından dolayı aktif karbonun en uygun depolama malzemesi olduğu söylenebilir. Bu tezin amacı, mandalina kabuğundan fiziksel ve kimyasal yöntemlerle aktif karbon üretmek, üretilen aktif karbonu BET, FTIR-ATR, SEM ve DTA/TG ile karakterize etmek ve karakterize edilen aktif karbonların oda ve kriyojenik sıcaklıklarda hidrojen depolama kapasitelerini Hiden marka IMI PSI cihazı kullanılarak belirlemektir.

2. MATERYAL VE METOD

2.1 Materyal

Deneysel çalışmalarda ham madde olarak kullanılan mandalina kabuğu Balıkesir Havran'dan temin edilmiştir. Mandalina kabukları 3-4 defa saf suyla yıkandıktan sonra 110 °C etüvde 2 gün kurutulmuştur. Kurutulan mandalina kabuğu örnekleri Retsch PM100 model bilyalı değirmende öğütülmüş ve Retsch AS200 marka eleme cihazında 500 µm'lik elekten elenmiştir. Öğütülmüş mandalina kabukları Şekil 2.1a'da gösterilen paslanmaz çelik reaktör kabında piroliz edilmiştir. Örneklerin kimyasal aktivasyonu için kullanılan KOH ve ZnCl₂ Sigma-Aldrich firmasından; yıkama işleminde kullanılan HCl, Merck firmasından; ve NaOH, Emir Kimya'dan temin edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan diğer tüm kimyasallar analitik saflıktadır.

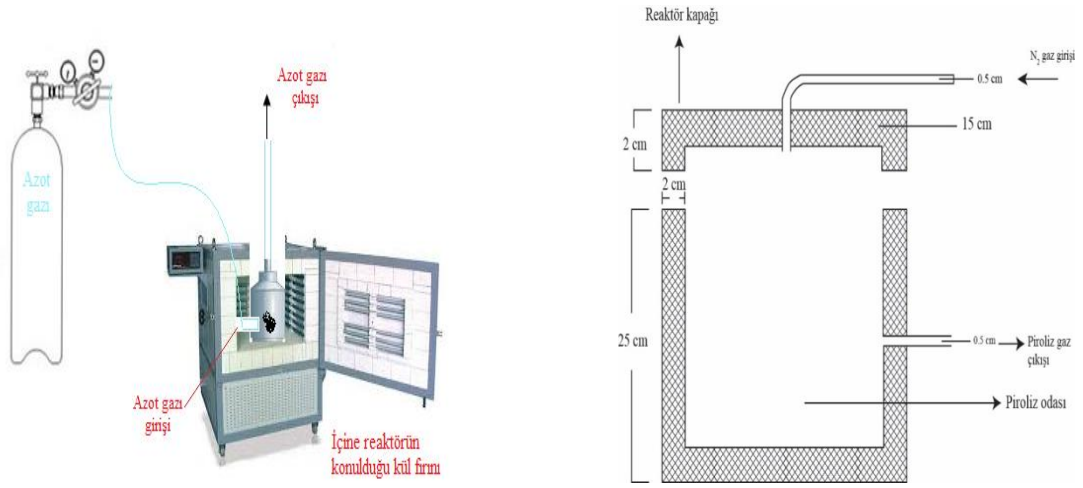
2.2 Metod

2.2.1 Aktif Karbon Sentezi

Deneysel çalışmalarda kullanılan aktif karbonlar, mandalina kabuğunun KOH ve ZnCl₂ ile kimyasal ve fiziksel aktivasyonu ile sentezlenmiştir. Bu aktivasyon işlemine dair prosedür aşağıda verilmiştir.

Kurutulup, öğütülmüş ve 100-500 µm tane boyutuna sahip 25'er gramlık mandalina kabuğu örnekleri 0,1 M, 0,5 M, 1 M ve 5 M'lık KOH ve ZnCl₂ çözeltilerinin 50 mL'si ile ıslatılarak 1 gün süre ile oda sıcaklığında bekletilmiştir. Çalışmada aktivasyon ajanı olarak KOH ve ZnCl₂'nin seçilmeleri, mikro ve mezo gözenekli aktif karbonlar sentezleyebilmek içindir. Daha sonra aktivasyon ajanı ile ıslatılmış mandalina kabuğu örnekleri 110 °C'de etüvde 1 gün kurutulmuştur. Kurutulan örnekler, derişimin optimizasyonu için 700 °C'de piroliz edilmiştir. Paslanmaz çelik reaktör kabında 10 psi'lık sabit N₂ azot akışı altında 2 saat piroliz

edildikten sonra örnekler yine 10 psi'lık sabit N₂ azot akışı altında soğumaya bırakılmıştır (Şekil 2.1b). Soğutulan örnekler, reaktörden çıkarılarak aktivasyon ajanlarının aşırısının nötralleşmesi için 1 M'lık NaOH çözeltisi ile ve aşırı klorür iyonlarının giderilmesi için de 0,5 M'lık HCl çözeltileri ile yıkama işlemine tabii tutulmuşlardır. Daha sonra örnekler ılık distile su ile 3-4 defa yıkanarak 110 °C'de etüvde 1 gün kurutulmuştur. Bu şekilde aktif karbon sentezi gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon sentezinde kullandığımız sistem, Şekil 2.1a'da gösterilmektedir. Sentezlenen aktif karbon örnekleri sırasıyla AK (0,1M ZnCl₂), AK (0,5M ZnCl₂), AK (1M ZnCl₂), AK (5M ZnCl₂), AK (0,1M KOH), AK (0,5M KOH), AK (1M KOH), AK (5M KOH) şeklinde adlandırılmıştır.



Şekil 2.1: Aktif karbon sentezinde kullanılan a. sistem ve b. reaktör

2.2.2 Aktif Karbonun Karakterizasyonu

Mandalina kabuğunun KOH ve ZnCl₂ ile kimyasal aktivasyonundan elde edilen aktif karbon örneklerinin karakterizasyonu BET yüzey alanı tayin cihazı, FTIR-ATR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), DTA/TG (Diferansiyel Termal Analiz-Termogravimetri) ve Hidrojen Depolama cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.2.2.1 BET Yüzey Alanı

Aktif karbonların BET yüzey alanı ölçümlerinde Quantachrome Nova 2200e serisi cihaz kullanılmıştır (Şekil 2.2). Analizler yapılmadan önce örnekler 250 °C’de 24 saat degaz edilmiştir. Degaz edilen örneklerin yüzey alanı ölçümleri sıvı azot ortamında (77 K) saf azot gazının adsorbat olarak kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2. 2: BET yüzey alanı tayin cihazı

2.2.2.2 FTIR-ATR Analizi

Örneklerin FTIR-ATR spektrumları, PerkinElmer Spektrum 100 cihazı kullanılarak 650-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında alınmıştır (Şekil 2.3).



Şekil 2. 3: FTIR-ATR cihazı

2.2.2.3 SEM Analizi

Örneklerin SEM görüntüleri, Zeiss EVO LS 10 model cihaz kullanılarak alınmıştır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4: SEM cihazı

2.2.2.4 DTA/TG Analizi

Aktif karbon örneklerinin termal özellikleri PerkinElmer marka Diamond DTA/TG cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5: DTA/TG cihazı

2.2.2.5 Hidrojen Depolama Analizleri

Aktif karbon örneklerinin hidrojen gaz adsorpsiyon ölçümleri Hiden marka IMI PSI hidrojen depolama cihazı ile $-198\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ de yapılmıştır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6: Hidrojen depolama sistemi

3. BULGULAR

Çalışmanın bu kısmında mandalina kabuğundan kimyasal ve fiziksel aktivasyon ile hazırlanan aktif karbonların karakterizasyonuna ve bu aktif karbonların hidrojen depolama kapasitelerine ait deneysel sonuçlar verilmektedir.

3.1 BET Yüzey Alanı Analizleri

Farklı kimyasal ajanlarla sentezlenen aktif karbonların BET yüzey alanı sonuçları Tablo 3.1’de verilmiştir. Sonuçlardan görüldüğü gibi artan aktivasyon ajanı konsantrasyonu ile aktif karbonların BET yüzey alanları artmaktadır.

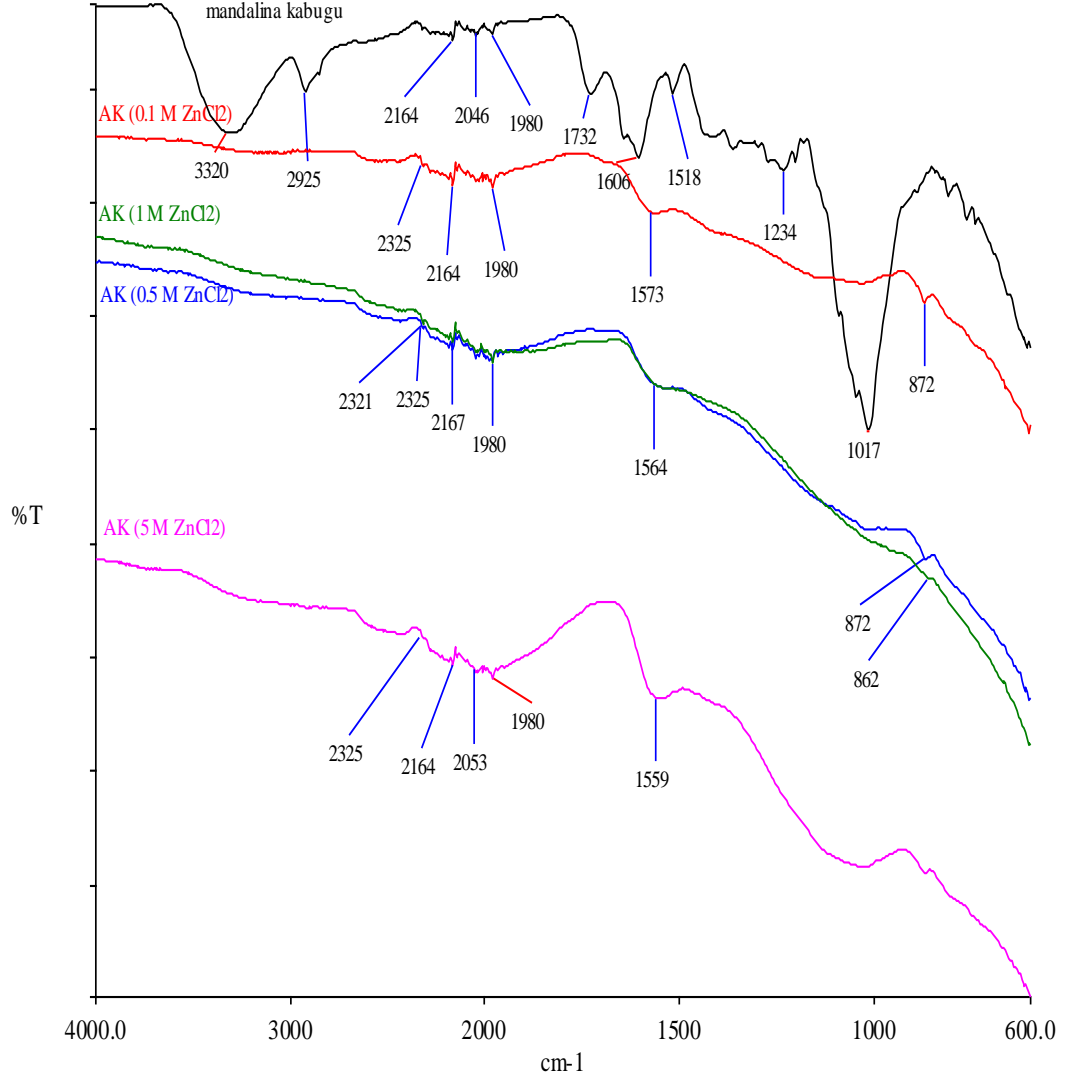
Tablo 3.1: Aktif karbon örneklerinin BET yüzey alanı analizi sonuçları

Kimyasal ajanlar	Termal aktivasyon sıcaklığı (°C)	Kimyasal ajanların konsantrasyonları (M)			
		0.1	0.5	1.0	5.0
ZnCl ₂	700	84	137	208	1230
KOH	700	55	60	168	447

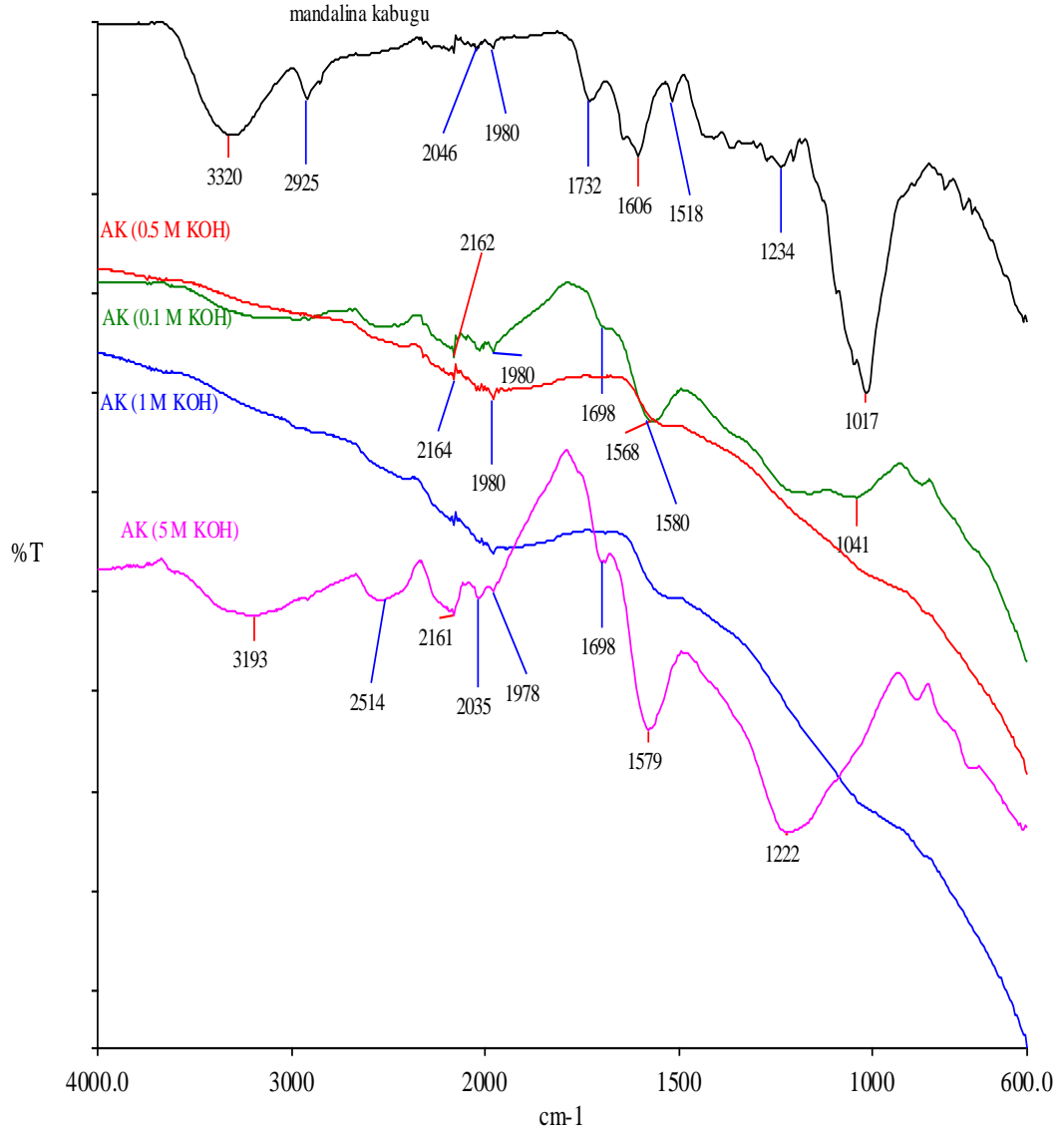
3.2 FTIR-ATR Analizi

Örneklerin FTIR-ATR analizleri Perkin Elmer Spektrum 100 spektrofotometresi ile 4000-650 cm⁻¹ dalga boyu aralığında geçirgenlik modunda gerçekleştirildi. Mandalina kabuğu ve mandalina kabuğunun farklı ajanlarla pirolizi ile sentezlenerek hazırlanan aktif karbon örneklerinin FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.1 ve 3.2’de verilmektedir. Şekil 3.1, mandalina kabuklarının farklı konsantrasyonlarda KOH ile, Şekil 3.2 ise ZnCl₂ ile pirolizi sonucu hazırlanan aktif karbon örneklerine aittir. Aktif karbonların karakterizasyonunda, FTIR-ATR spektroskopisi ile yapıdaki karboksilik asit, laktonik asit, fenolik asit gibi yüzey

fonksiyonel grupları; ve bu yüzey fonksiyonel gruplarına karşılık gelen dalga sayısı aralıkları belirlenir (Türkyılmaz, 2011).



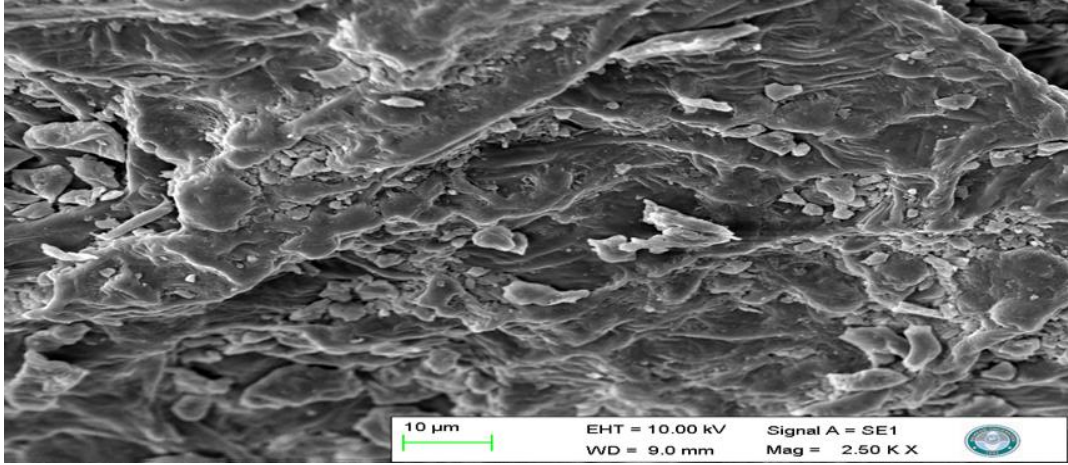
Şekil 3.1: Mandalina kabuğu ve ZnCl₂ ile sentezlenen aktif karbonların FTIR-ATR analizi sonuçları



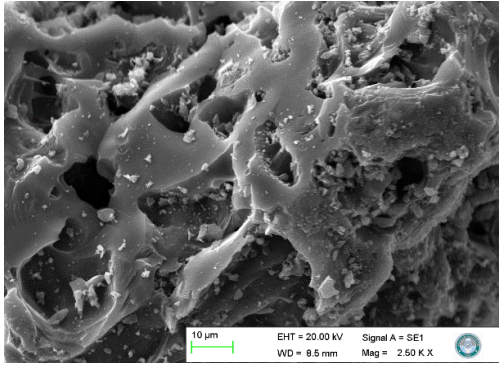
Şekil 3.2: Mandalina kabuğu ve KOH ile sentezlenen aktif karbonların FTIR-ATR analizi

3.3 SEM Analizi

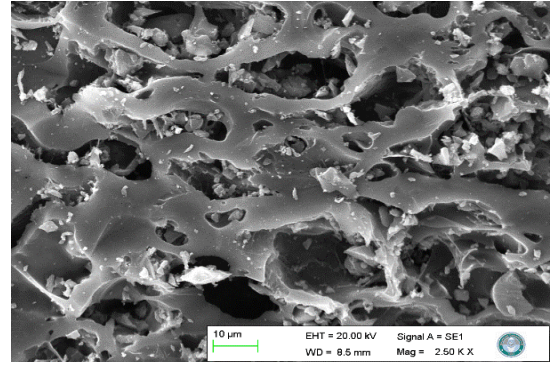
KOH ve ZnCl₂ aktivasyon ajanları kullanılarak sentezlenen aktif karbon örneklerinin ve mandalina kabuğunun yüzey morfolojisi SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) kullanılarak incelenmiştir. SEM cihazından elde edilen görüntüler Şekil 3.3 ve 3.4’de verilmektedir. Görüntülerden sentezlenen aktif karbonların daha gözenekli bir yapıya dönüştüğü görülmektedir.



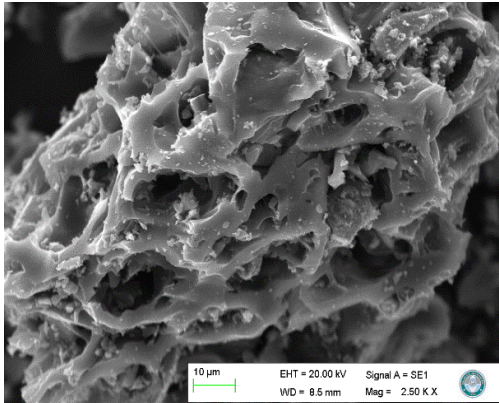
a. Mandalina Kabuğu



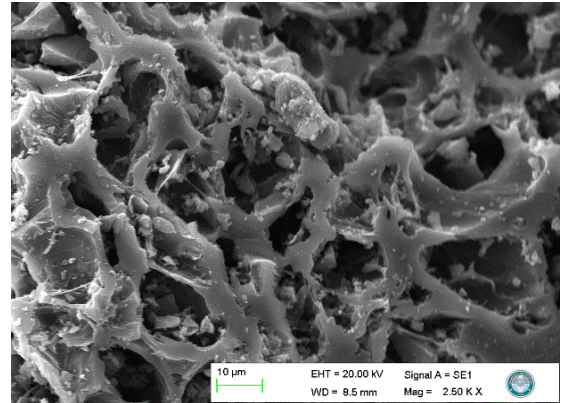
b. AK (0,1 M ZnCl₂)



c. AK (0.5 M ZnCl₂)

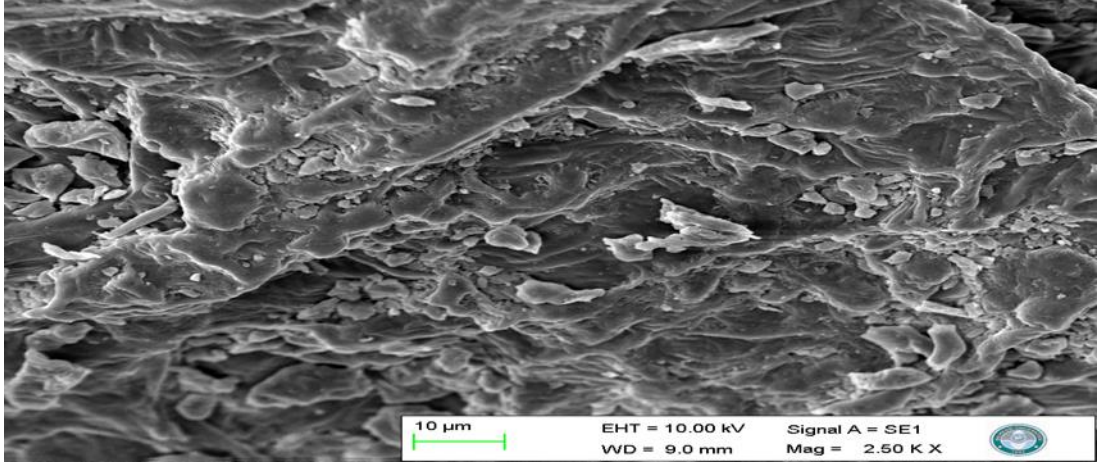


d. AK (1 M ZnCl₂)

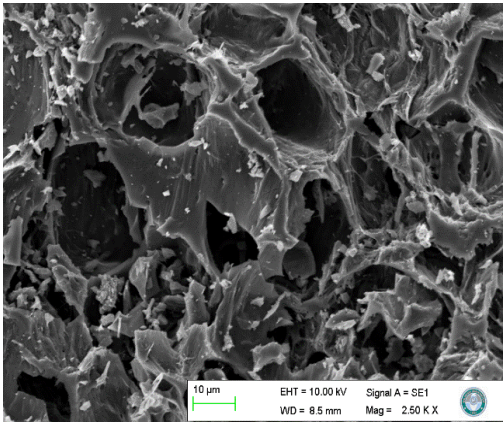


e. AK (5 M ZnCl₂)

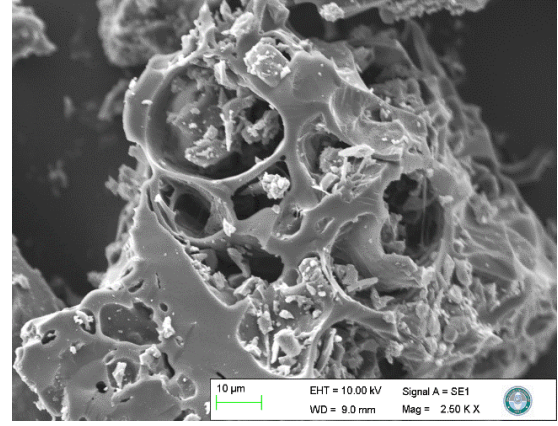
Şekil 3.3: Mandalina kabuğu ve ZnCl₂ ile aktive edilmiş aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri



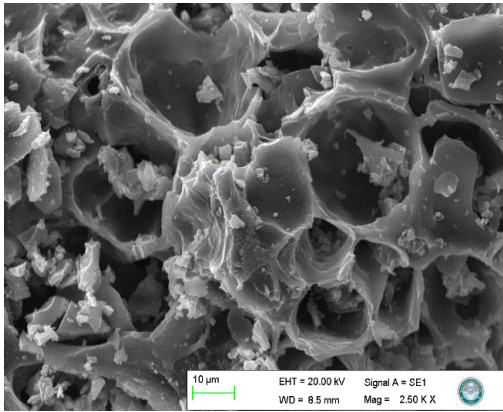
a. Mandalina kabuğu



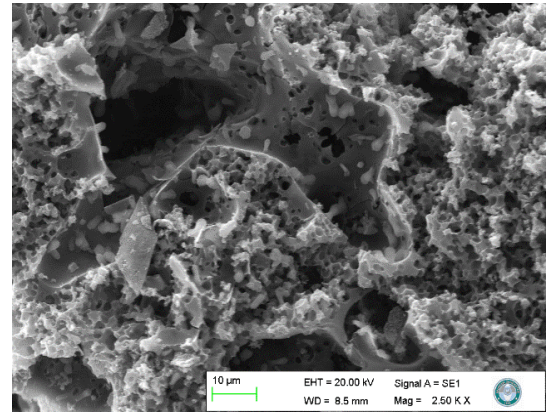
b. AK (0,1 M KOH)



c. AK (0,5 M KOH)



d. AK (1 M KOH)

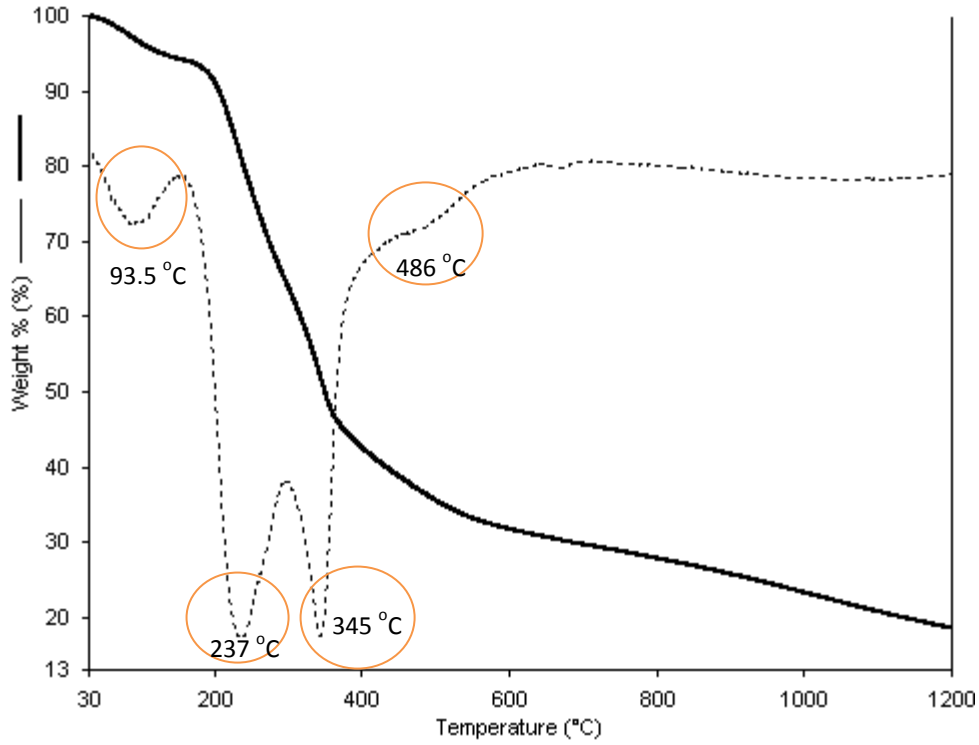


e. AK (5 M KOH)

Şekil 3.4: Mandalina kabuğu ve KOH ile aktive edilmiş aktif karbon örneklerinin SEM görüntüleri

3.4 DTA/TG Analizleri

Mandalina kabuğu ve sentezlenen aktif karbon örneklerinin termal özellikleri, PerkinElmer marka Diamond DTA/TG cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.5-3.7’de verilmektedir. Şekillerden görüldüğü gibi aktif karbonların sıcaklığa bağlı kütle kayıpları mandalina kabuğuna göre oldukça düşüktür.



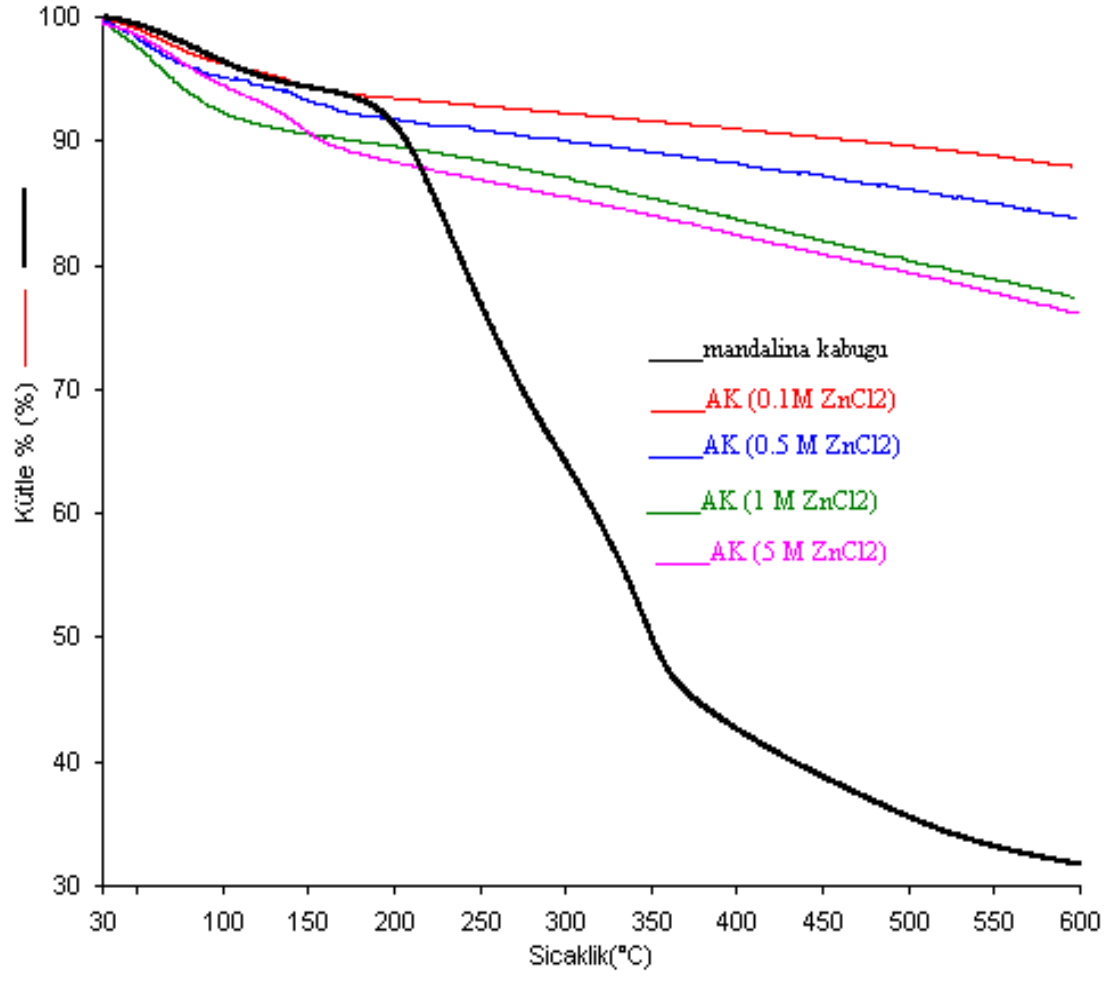
Şekil 3. 5: Mandalina kabuğunun TG/d[TG] termogramı

Bitkisel materyal olan mandalina kabuğunun ve mandalina kabuğundan elde edilen aktif karbon örneklerinin termal özelliklerinin ve bozunma sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla termal gravimetrik analizleri yapıldı. Bu analizler sonucunda <500µm tane boyutuna sahip mandalina kabuğuna ait TG/d[TG] termogramı, Şekil 3.5’de verilmektedir. Ayrıca bu eğriden elde edilen veriler, Tablo 3.2’de gösterilmektedir. Tabloda verilen T_x değerleri %18,51’lik kütle kaybının olduğu sıcaklık değerlerini ve % rezidü ise analiz sonunda 600 °C’de kalan madde miktarını ifade etmektedir. Termogramlardan ve tablodan görüldüğü üzere mandalina kabuğu, 30-160 °C aralığındaki sıcaklıkta % 3.69’lık, 160-300 °C aralığındaki sıcaklıkta % 30 ve 300-600 °C aralığındaki sıcaklıkta ise %32.30’luk bir kütle kaybına uğramıştır.

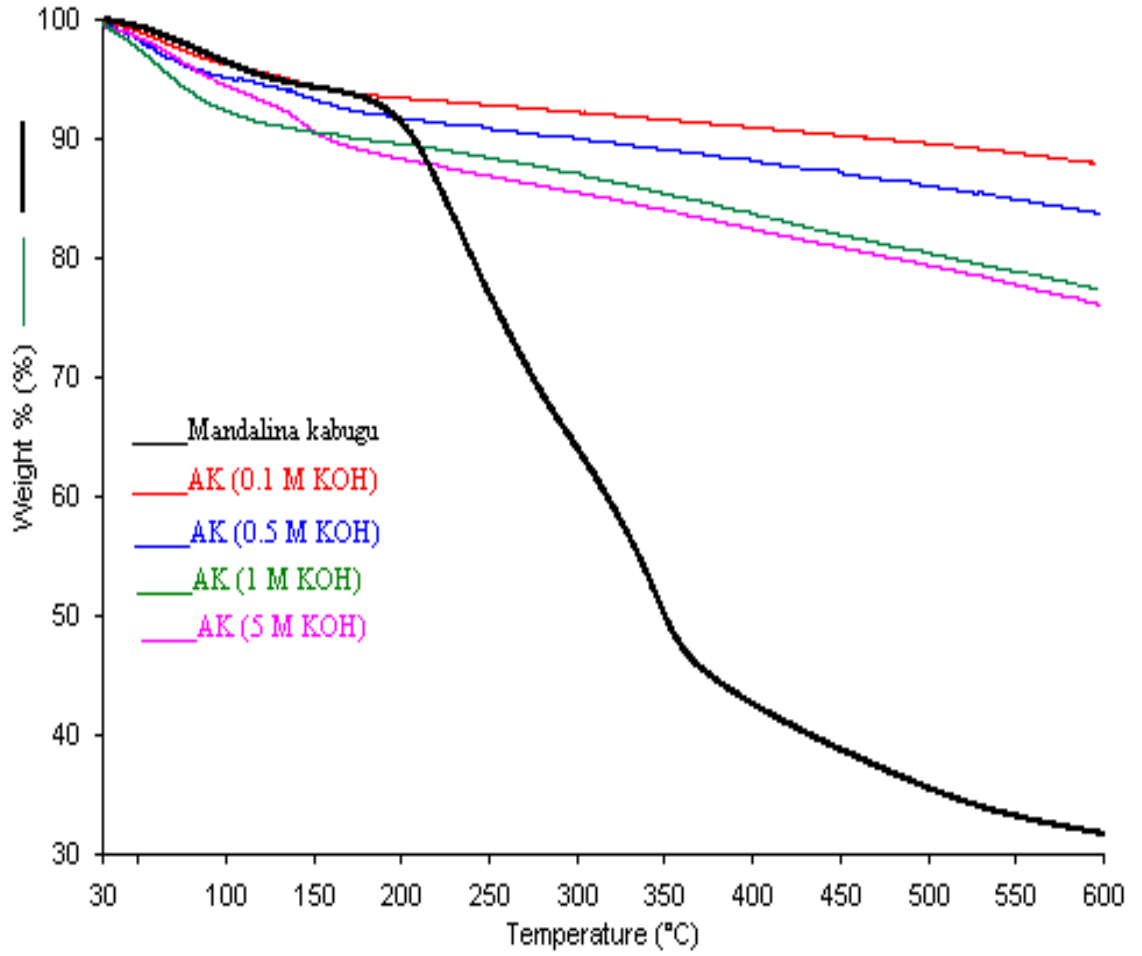
600 °C’de kalan madde miktarı %31.70 ve 1200 °C’de kalan madde miktarı % 18,51’dir.

Tablo 3.2: Mandalina kabuğu ve aktif karbon örneklerine ait TG termogramlarından elde edilen veriler.

Örnekler	T _{max1} (°C)	Delta Y ₁ (%)	T _{max2} (°C)	Delta Y ₂ (%)	T _{max3} (°C)	Delta Y ₃ (%)	Rezidü (%) 600 °C
Mandalina kabuğu (<500 µm)	93.5	3.69	237	30	345	32.30	31.69
AK (0.1 M ZnCl ₂)	60	3.82	---	6.13	---	---	90.04
AK (0.5 M ZnCl ₂)	63	3.69	---	3.60	---	---	92.71
AK (1 M ZnCl ₂)	70.78	7.78	---	6.20	---	---	86.06
AK (5 M ZnCl ₂)	66.5	4.09	---	8.54	---	---	87.38
AK (0.1 M KOH)	71.69	2.87	140.59	7.81	---	---	87.94
AK (0.5 M KOH)	61.36	4.95	146.50	11.28	---	---	83.79
AK (1 M KOH)	77.60	6.47	142.56	17.43	---	---	76.17
AK (5 M KOH)	64.31	6.83	140.34	13.79	---	---	77.44



Şekil 3.6: Mandalina kabuğu ve ZnCl₂ ile aktive edilmiş aktif karbonlara ait termogramlar



Şekil 3.7: Mandalina kabuğu ve KOH ile aktive edilmiş aktif karbonlara ait termogramlar

3.5 Hidrojen Depolama Analizleri

Aktif karbon örneklerinin hidrojen depolama kapasiteleri düşük ve yüksek basınç aralığında oda sıcaklığında ve 77 K'de ölçülmüştür. Tablo 3.3-3.6, AK (0,1M ZnCl₂), AK (0,5M ZnCl₂), AK (1M ZnCl₂), AK (5M ZnCl₂), AK (0,1M KOH), AK (0,5M KOH), AK (1M KOH), AK (5M KOH) örneklerine ait analiz sonuçlarını ve Şekil 3.8-3.11 ise farklı basınçlarda aktif karbon örneklerinin hidrojen depolama miktarlarını göstermektedir.

Tablo 3.3: ZnCl₂ aktivasyon ajanıyla üretilen aktif karbon örneklerinin oda sıcaklığındaki hidrojen depolama verileri

Örnekler	Basınç (mbar)	% H ₂ (w/w)	Örnekler	Basınç (mbar)	% H ₂ (w/w)
	58,48	0,0000		699,22	0,000
	95,76	0,0005		1212,60	0,003
	371,65	0,0013		1728,23	0,005
	812,86	0,0037		2241,82	0,008
	1276,93	0,0056		3012,85	0,012
	1761,29	0,0075		3901,34	0,018
	2249,53	0,0106		4851,71	0,022
	3022,98	0,0130		5820,75	0,028
	3909,58	0,0181		6807,21	0,033
AK (0,1 M ZnCl ₂)	4852,04	0,0222	AK (0,5 M ZnCl ₂)	7799,83	0,039
	5829,09	0,0276		8795,44	0,045
	6811,93	0,0320		10591,59	0,055
	7796,93	0,0372		12751,28	0,066
	8795,16	0,0420		15094,31	0,077
	10592,78	0,0495		17524,98	0,088
	12759,68	0,0591		23970,36	0,115
	15109,57	0,0682		32286,96	0,149
	17537,53	0,0780			
	23986,49	0,1007			
	32290,38	0,1351			

Tablo 3.3'ün devamı

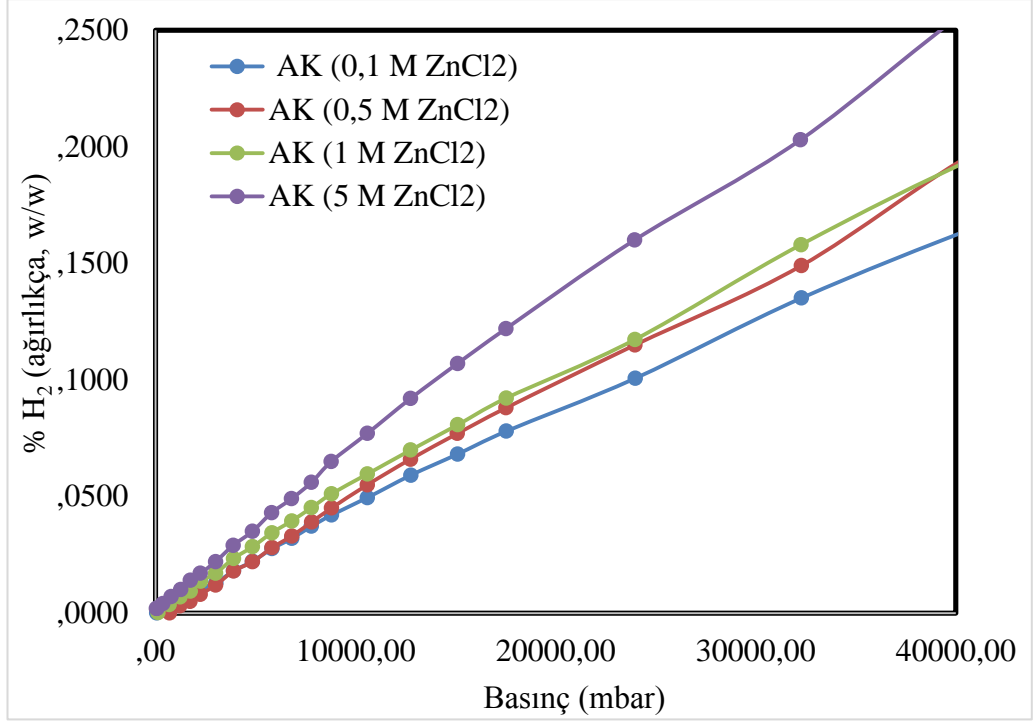
Örnekler	Basınç (mbar)	% H ₂ (w/w)	Örnekler	Basınç (mbar)	% H ₂ (w/w)
	132,36	0,0002		53,14	0,002
	691,77	0,0036		83,50	0,002
	1226,33	0,0069		359,74	0,004
	1748,23	0,0094		790,52	0,007
	2247,04	0,0136		1263,08	0,010
	3013,50	0,0171		1749,35	0,014
	3902,66	0,0234		2242,19	0,017
	4847,53	0,0284		2998,91	0,022
	5815,02	0,0344		3882,84	0,029
AK (1 M ZnCl ₂)	6807,89	0,0395	AK (5 M ZnCl ₂)	4840,23	0,035
	7795,08	0,0452		5808,75	0,043
	8793,83	0,0511		6797,95	0,049
	10586,00	0,0596		7794,03	0,056
	12754,36	0,0699		8790,47	0,065
	15102,39	0,0807		10585,06	0,077
	17530,87	0,0922		12748,04	0,092
	23961,79	0,1173		15095,48	0,107
	32264,15	0,1580		17523,39	0,122
				23949,69	0,160
				32246,71	0,203

Tablo 3.4: ZnCl₂ aktivasyon ajanıyla üretilen aktif karbon örneklerinin kriyojenik sıcaklıktaki hidrojen depolama verileri.

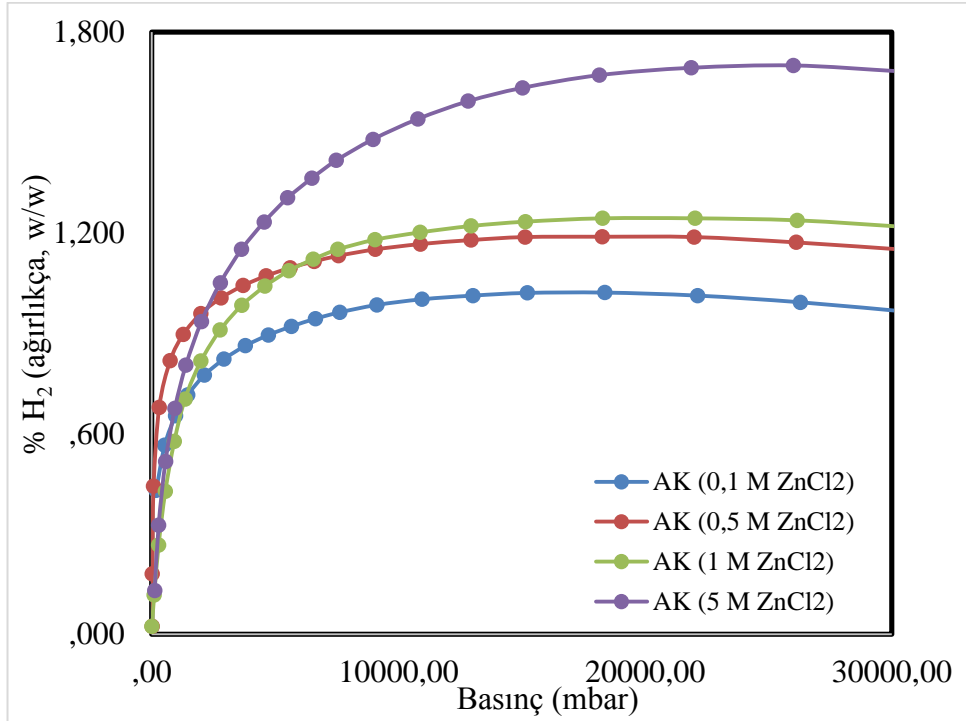
Örnekler	Basınç (mbar)	% H ₂ (w/w)	Örnekler	Basınç (mbar)	% H ₂ (w/w)
	181,47	0,430		18,52	0,023
	527,62	0,565		25,49	0,180
	971,35	0,653		75,62	0,442
	1461,41	0,715		304,77	0,678
	2130,39	0,774		748,14	0,817
	2926,32	0,822		1279,73	0,896
	3798,18	0,862		1988,82	0,958
	4724,13	0,894		2811,24	1,005
	5671,11	0,920		3708,66	1,042
	6642,74	0,943		4644,48	1,071
AK (0,1 M ZnCl ₂)	7626,68	0,962	AK (0,5 M ZnCl ₂)	5609,66	1,095
	9125,08	0,984		6586,15	1,114
	10960,58	1,001		7571,53	1,131
	13022,97	1,012		9061,40	1,150
	15231,27	1,020		10893,62	1,166
	18375,93	1,021		12947,60	1,178
	22138,01	1,012		15144,16	1,187
	26304,64	0,992		18269,07	1,188
	30739,06	0,963		21995,08	1,187
				26126,10	1,171
				30539,54	1,149

Tablo 3.4'ün devamı

Örnekler	Basınç (mbar)	% H ₂ (w/w)	Örnekler	Basınç (mbar)	% H ₂ (w/w)
	6,61	0,023		120,22	0,130
	101,82	0,117		281,19	0,326
	279,79	0,266		558,60	0,516
	552,36	0,427		938,64	0,675
	916,54	0,576		1386,82	0,804
	1350,10	0,703		2014,28	0,934
	1996,27	0,816		2781,45	1,050
	2777,04	0,909		3641,55	1,150
	3655,27	0,983		4558,17	1,232
	4592,52	1,040		5513,84	1,304
AK (1 M ZnCl ₂)	5559,65	1,086	AK (5 M ZnCl ₂)	6493,67	1,363
	6550,92	1,121		7484,75	1,416
	7547,60	1,150		8968,41	1,479
	9051,92	1,179		10790,32	1,540
	10888,26	1,201		12834,31	1,593
	12950,11	1,220		15034,52	1,633
	15153,66	1,233		18148,69	1,671
	18282,84	1,243		21875,73	1,693
	22025,57	1,243		26010,23	1,700
	26168,55	1,237		30411,47	1,682
	30586,18	1,217			



Şekil 3.8 : ZnCl₂ ile üretilen aktif karbon örneklerinin oda sıcaklığındaki basınç-% H₂ grafikleri



Şekil 3.9: ZnCl₂ ile üretilen aktif karbon örneklerinin kriyojenik sıcaklıktaki basınç-% H₂ grafikleri

Tablo 3.5: KOH aktivasyon ajanıyla üretilen aktif karbon örneklerinin oda sıcaklığındaki hidrojen depolama verileri

Örnekler	Basınç (mbar)	% H ₂ (w/w)	Örnekler	Basınç (mbar)	% H ₂ (w/w)
	58,48	0,0000		699,22	0,000
	95,76	0,0005		1212,60	0,003
	371,65	0,0013		1728,23	0,005
	812,86	0,0037		2241,82	0,008
	1276,93	0,0056		3012,85	0,012
	1761,29	0,0075		3901,34	0,018
	2249,53	0,0106		4851,71	0,022
	3022,98	0,0130		5820,75	0,028
	3909,58	0,0181		6807,21	0,033
AK (0,1 M KOH)	4852,04	0,0222	AK (0,5 M KOH)	7799,83	0,039
	5829,09	0,0276		8795,44	0,045
	6811,93	0,0320		10591,59	0,055
	7796,93	0,0372		12751,28	0,066
	8795,16	0,0420		15094,31	0,077
	10592,78	0,0495		17524,98	0,088
	12759,68	0,0591		23970,36	0,115
	15109,57	0,0682		32286,96	0,149
	17537,53	0,0780			
	23986,49	0,1007			
	32290,38	0,1351			

Tablo 3.5'in devamı

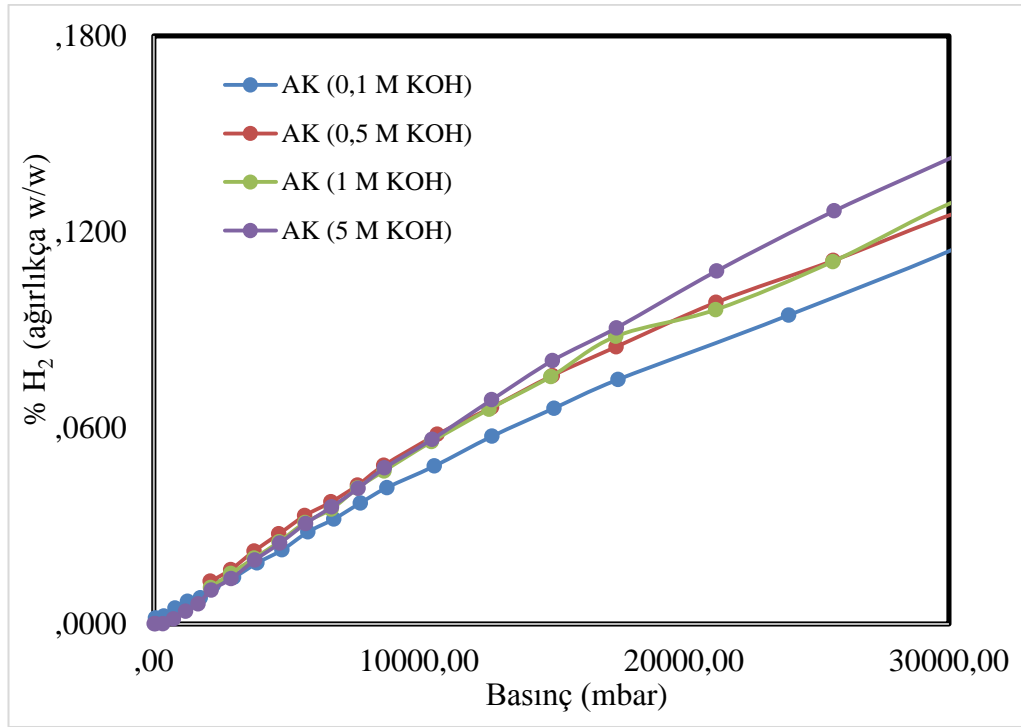
Örnekler	Basınç (mbar)	% H ₂ (w/w)	Örnekler	Basınç (mbar)	% H ₂ (w/w)
	132,36	0,0002		53,14	0,002
	691,77	0,0036		83,50	0,002
	1226,33	0,0069		359,74	0,004
	1748,23	0,0094		790,52	0,007
	2247,04	0,0136		1263,08	0,010
	3013,50	0,0171		1749,35	0,014
	3902,66	0,0234		2242,19	0,017
	4847,53	0,0284		2998,91	0,022
	5815,02	0,0344		3882,84	0,029
AK (1 M KOH)	6807,89	0,0395	AK (5 M KOH)	4840,23	0,035
	7795,08	0,0452		5808,75	0,043
	8793,83	0,0511		6797,95	0,049
	10586,00	0,0596		7794,03	0,056
	12754,36	0,0699		8790,47	0,065
	15102,39	0,0807		10585,06	0,077
	17530,87	0,0922		12748,04	0,092
	23961,79	0,1173		15095,48	0,107
	32264,15	0,1580		17523,39	0,122
				23949,69	0,160
				32246,71	0,203

Tablo 3.6: KOH aktivasyon ajanıyla üretilen aktif karbon örneklerinin kriyojenik sıcaklıktaki hidrojen depolama verileri

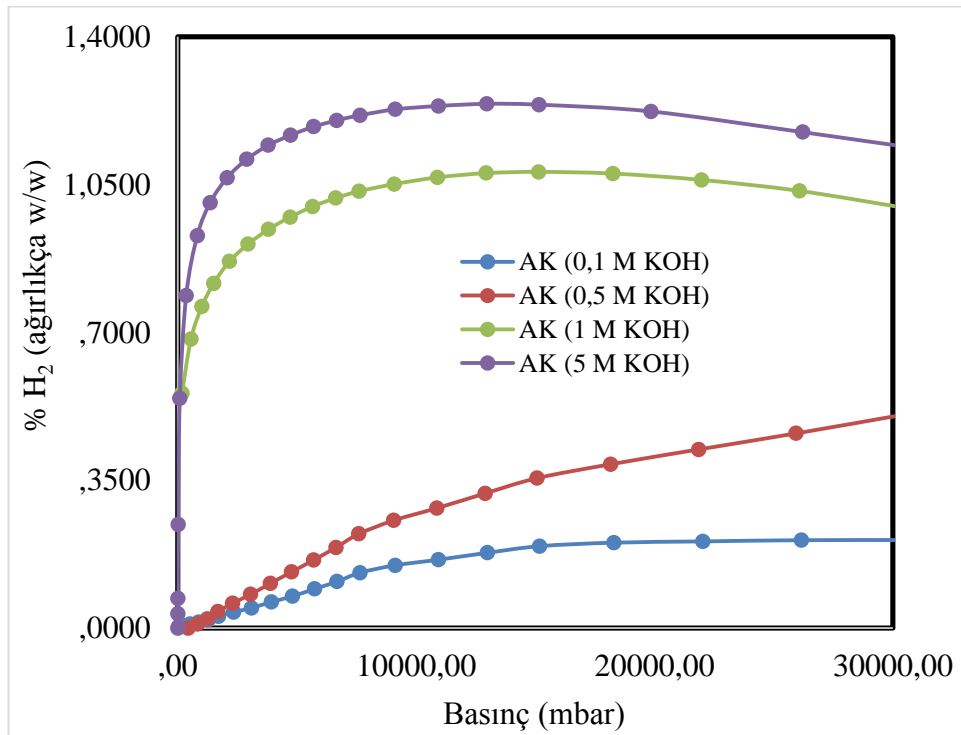
Örnekler	Basınç (mbar)	% H ₂ (w/w)	Örnekler	Basınç (mbar)	% H ₂ (w/w)
	181,47	0,430		18,52	0,023
	527,62	0,565		25,49	0,180
	971,35	0,653		75,62	0,442
	1461,41	0,715		304,77	0,678
	2130,39	0,774		748,14	0,817
	2926,32	0,822		1279,73	0,896
	3798,18	0,862		1988,82	0,958
	4724,13	0,894		2811,24	1,005
	5671,11	0,920		3708,66	1,042
	6642,74	0,943		4644,48	1,071
AK (0,1 M KOH)	7626,68	0,962	AK (0,5 M KOH)	5609,66	1,095
	9125,08	0,984		6586,15	1,114
	10960,58	1,001		7571,53	1,131
	13022,97	1,012		9061,40	1,150
	15231,27	1,020		10893,62	1,166
	18375,93	1,021		12947,60	1,178
	22138,01	1,012		15144,16	1,187
	26304,64	0,992		18269,07	1,188
	30739,06	0,963		21995,08	1,187
				26126,10	1,171
				30539,54	1,149

Tablo 3.6'nın devamı

Örnekler	Basınç (mbar)	% H ₂ (w/w)	Örnekler	Basınç (mbar)	% H ₂ (w/w)
	6,61	0,023		120,22	0,130
	101,82	0,117		281,19	0,326
	279,79	0,266		558,60	0,516
	552,36	0,427		938,64	0,675
	916,54	0,576		1386,82	0,804
	1350,10	0,703		2014,28	0,934
	1996,27	0,816		2781,45	1,050
	2777,04	0,909		3641,55	1,150
	3655,27	0,983		4558,17	1,232
AK (1 M KOH)	4592,52	1,040	AK (5 M KOH)	5513,84	1,304
	5559,65	1,086		6493,67	1,363
	6550,92	1,121		7484,75	1,416
	7547,60	1,150		8968,41	1,479
	9051,92	1,179		10790,32	1,540
	10888,26	1,201		12834,31	1,593
	12950,11	1,220		15034,52	1,633
	15153,66	1,233		18148,69	1,671
	18282,84	1,243		21875,73	1,693
	22025,57	1,243		26010,23	1,700
	26168,55	1,237		30411,47	1,682
	30586,18	1,217			



Şekil 3.10: KOH ile üretilen aktif karbon örneklerinin oda sıcaklığındaki basınç-% H₂ grafikleri



Şekil 3.11: KOH ile üretilen aktif karbon örneklerinin kriyojenik sıcaklıktaki basınç-% H₂ grafikleri

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Çalışmanın bu kısmında mandalina kabuğunun fiziksel ve kimyasal aktivasyonu ile sentezlenen aktif karbon örneklerinin karakterizasyonuna ve bu aktif karbonların hidrojen depolama kapasitelerine ait deneysel sonuçlar tartışılmaktadır.

4.1 BET Yüzey Alanı Analizleri

Aktif karbon üretimi proseslerinde, farklı kimyasal reaktiflerin karbon kalitesi üzerine etkisi çeşitli araştırmacılar tarafından geniş bir şekilde çalışılmıştır (Mozammela ve arkadaşları, 2002; Yavuz ve arkadaşları, 2010; Zhang, Yan ve Yang, 2010; Ahmadpour ve Do, 1997; Hsu ve Teng, 2000). Bu amaçla kullanılan kimyasal reaktiflerin içerisinde özellikle $ZnCl_2$ ve KOH, aktif karbonun hazırlanması çalışmalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu ajanlarla kimyasal aktivasyon işlemi gözeneklilik gelişiminde ve karbon veriminin daha yüksek olmasında oldukça etkilidir (Hsu ve Teng, 2000). Aktivasyon, basit ifadeyle kimyasal reaksiyonlar yardımıyla gözeneksiz ham maddede gözenekler oluşturmaktır (Norit, 1983). Bu tür aktif karbonlar özellikle gaz depolama amacıyla kullanılmaktadırlar (Stavropoulos, 2005). Bu nedenle bu çalışmada $ZnCl_2$ ve KOH kimyasal reaktif olarak seçilmiştir. Tablo 3.1, mandalina kabuğundan üretilen aktif karbon örneklerinin BET yüzey alanı sonuçlarını göstermektedir. Sonuçlar artan çinko klorür ve KOH konsantrasyonu ile üretilen aktif karbonların BET yüzey alanlarının da arttığını göstermektedir. Bu durum artan konsantrasyonla kimyasal ajanların mandalina kabuğunun iç kısımlarına daha iyi nüfuz ederek daha gözenekli bir yapı oluşturduğunu göstermektedir. Yine her iki ajanla üretilen aktif karbonların BET yüzey alanları karşılaştırıldığında çinko klorürle üretilen aktif karbonların BET yüzey alanlarının daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuç mandalina kabuğundan aktif karbon üretiminde çinko klorürün daha etkin bir kimyasal ajan olduğunu göstermektedir.

4.2 FTIR-ATR Analizi

Ham mandalin kabuğuna ait FTIR-ATR spektrumunda 3320 ve 1017 cm^{-1} 'de çıkan band hidroksil grubundaki (O-H) titreşimine; 2925, 2046 ve 1980 cm^{-1} 'deki bandlar alken ve alkil gruplarındaki (C-H) titreşimlerine; 1732 cm^{-1} 'deki band karbonil grubundaki (C=O) titreşimine; 1606 ve 1518 cm^{-1} 'deki bandlar aromatik gruptaki (C=C) titreşimlerine; 1359 cm^{-1} 'deki band karboksilat grubundaki (C-O) titreşimlerine; 1234 cm^{-1} civarındaki bandlar ise C-N ve CO gerilme titreşim bantlarına; ve 816 cm^{-1} 'deki band benzen halkasındaki (C-H) titreşimlerine aittir. Elde edilen bu band değerleri literatürdeki biyokütle örneklerinin FTIR spektrumları ile kıyaslandığında aşağıdaki bilgiler elde edilmiştir.

3300 cm^{-1} civarında bulunan geniş band, yapısında selüloz, hemiselüloz ve lignin bulunan mandalina kabuğunun ihtiva ettiği çok miktarda hidrojen bağı içeren fonksiyonel hidroksil gruplarına ait-OH gerilme titreşimlerine atfedilebilir (Stuart,1996). Ayrıca ~2925 cm^{-1} 'de bulunan band alifatik karbonun C-H gerilmesine; ve ~1732 cm^{-1} 'deki band, selüloz, hemiselüloz ve lignindeki karbonil C-O gerilme frekanslarına bağlı olabilir. 1606-1518 cm^{-1} bandındaki çoklu pikler aromatik gruptaki C=C titreşimlerini göstermektedir. ~1017 cm^{-1} civarındaki kuvvetli band eter, fenol ve alkol grubundaki bağların C-O gerilme titreşimlerine ve CH-OH gruplarına karşılık gelir. Son olarak, ~816 cm^{-1} civarındaki band benzen türevindeki C-H titreşimlerine atfedilmektedir (Burneau ve Carteret, 2000; Simon ve Clerc, 1966; Sharma ve Uma, 2010).

Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'den de görüldüğü gibi farklı konsantrasyonlardaki ZnCl_2 ve KOH ile piroliz edilen mandalina kabuklarından sentezlenen aktif karbon örneklerinin FTIR-ATR spektrumlarında önemli değişiklikler meydana gelmektedir. Mandalina kabuğunda bulunan bandların büyük bir çoğunluğunun kaybolduğu bu spektrumlardan gözükmemektedir. Bu durumun nedeni yüksek sıcaklıklara çıkıldığında ham mandalina kabuğunun yapısında bulunan fonksiyonel grupların sıcaklığın etkisi ile yapıdan uzaklaşmasıdır. Mandalin kabuğunda bulunan 3320 cm^{-1} 'deki -OH ve 1723 cm^{-1} 'deki karbonil bandı, ZnCl_2 ve KOH'in etkisiyle tamamen kaybolmuştur. Saf materyale ait 1516 cm^{-1} 'deki band, aromatik (C=C) titreşim bandına aittir. Bu band farklı konsantrasyondaki ZnCl_2 ve KOH pirolizi ile 1572-1557 cm^{-1} bandlarına kaymaktadır. Çünkü materyallerin yüksek sıcaklıkta piroliz edilmesi, yapıdaki

fonksiyonel grupların, uçucu CO₂ ve CO'a dönüşerek yapıdan ayrılmasına ve sonuçta, aktif karbonun yapısında elementel karbonların kalmasına neden olmaktadır. CO₂ ve CO oluşumunu yine aktif karbonlara ait FTIR-ATR spektrumlarındaki 2300-1900 cm⁻¹ civarındaki piklerin gözlenmesi doğrulamaktadır.

Sonuç olarak fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemi ile elde edilen aktif karbonların FTIR spektrumları incelendiğinde aromatik yapılarda bulunan C=C titreşimlerinden ve C=O titreşimlerinden kaynaklı 2000-1600 cm⁻¹ aralığında band sayılarının ve şiddetlerinin arttığı görülmektedir. Ayrıca aktif karbonlara ait spektrumlarda ham mandalina kabuğunda 3400-3300 cm⁻¹ arasında görülen O-H titreşim bandına rastlanmamaktadır. Karbonizasyon ile birlikte ham maddede bulunan oksijenin uzaklaştırıldığı ve aromatik yapıların kırılarak karbon ağırlıklı bir katı ürünün geriye kaldığı düşünülürse bu beklenen bir sonuçtur (Luh, 2001).

4. 3 SEM Analizi

Taramalı elektron mikroskobu ile biyolojik, organik, inorganik gibi farklı malzemelerin farklı büyütme oranları ile nanometre seviyesine kadar yüzey görüntüleri alınabilmektedir. Taramalı elektron mikroskobu, örneklerin yüzey morfolojisi, gözeneklilik yapısı, yüzeyde meydana gelen değişimler vs. gibi özellikler hakkında önemli bilgiler verir (Gerçekler, 2013). Bu çalışmada SEM, mandalina kabuğundan farklı kimyasal ajanlarla farklı konsantrasyonlarda üretilen aktif karbonların yüzeyinde meydana gelen değişimleri özellikle gözenekli yapının oluşup oluşmadığını incelemek için kullanılmıştır. Şekil 3.3 ve Şekil 3.4 mandalina kabuğunun, çinko klorür ve potasyum hidroksit ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbonların sabit büyütme oranlarındaki taramalı elektron mikroskobu fotoğraflarını göstermektedir. Şekillerden görüldüğü gibi çinko klorür konsantrasyonunun artması ile aktif karbon örnekleri daha gözenekli bir yapıya dönüşmektedirler. Bu durum çinko klorür konsantrasyonunun artması ile çinko klorür moleküllerinin bitkisel materyallerin iç kısımlarına daha fazla nüfus etmelerinin ve bitkisel materyallerin iç kısımlarında daha fazla gözenekli bir yapının oluşmasının sonucu olabilir. Tablo 3.1, çinko klorür konsantrasyonunun artması ile aktif karbon örneklerinin BET yüzey alanlarının arttığını göstermektedir. Bu sonuca göre BET analizleri ile SEM analizlerinin oldukça uyumlu oldukları söylenebilir. Çünkü yüzey alanının artması genelde daha gözenekli

bir yapının oluşmasına neden olur. SEM analiz sonuçları artan çinko klorür konsantrasyonu ile aktif karbonların daha gözenekli bir yapıya dönüştüklerini göstermektedir.

Mandalina kabuğu ve farklı KOH konsantrasyonlarında aktive edilerek üretilen aktif karbonların SEM analiz sonuçları, Şekil 3.4’de verilmektedir. Şekillerden görüldüğü gibi mandalina kabuğundan üretilen aktif karbon örneklerinin daha gözenekli bir yapıya dönüştükleri söylenebilir. Yine Tablo 3.1’deki BET yüzey alanları incelendiğinde KOH konsantrasyonunun artmasıyla üretilen aktif karbonların yüzey alanlarının arttığı görülmektedir. Bu sonuç SEM analizlerine paralel olarak aktif karbon örneklerinin daha gözenekli bir yapıya dönüştüğünü göstermektedir.

4.4 DTA/TG Analizleri

Aktif karbon elde etmek için kullanılacak olan <500 µm tane boyutlarına sahip başlangıç mandalina kabuğunun termal analizleri, sıcaklığa bağlı olarak gerçekleşen bozunma davranışları hakkında bilgi vermektedir. Biyokütlelerin termal davranışları; kimyasal bileşimine, kimyasal bağ yapısına ve içerdiği kül/inorganik maddelerin katalitik etkisine bağlı olarak açıklanabilmektedir. Mandalina kabuğunun termal analizi inert (N₂) ortamda 20 °C/dk ısıtma hızı ile 30-1200 °C aralığında gerçekleştirilmiştir. Bu analize ait termogram incelendiğinde bozunma 4 basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamakta, ortalama 50-100 °C aralığında örneğin yapısında bulunan su/nem uzaklaşmaktadır ve yaklaşık % 3.69 oranında bir kütle kaybı meydana gelmektedir. Elde edilen TG eğrisi 150-300 °C aralığında ikinci bozunmanın ve 300-400 °C aralığında üçüncü bozunmanın meydana geldiğini göstermektedir. Maksimum bozunmanın gerçekleştiği bu sıcaklık aralıklarında başlangıç materyalinin kütlesinde ortalama % 60 oranında azalma olduğu görülmektedir. Bitkisel materyallerin kütlesinde meydana gelen bu azalma, mandalina kabuğunun yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin yapılarının bu sıcaklık aralıklarında bozunmaya uğraması ve böylece bozunma esnasında yapıdan uçucu bileşenlerin ve gaz ürünlerinin uzaklaşmasına atfedilebilir (Ghetti, Ricca ve Angelini, 1996 ; Strezov, Moghtaderi ve Lucas, 2003).

Literatürde mandalina kabuğu ile yapılmış az sayıda çalışma bulunurken aktif karbon sentezine ait çalışmalara rastlanmamıştır. Ayrıca mandalina kabuğunun

karakterizasyonuna ait herhangi bir bulguya da rastlanmamıştır. Bu nedenle turunçgillerden olan portakal kabuğuna ait literatürde bulunan veriler mandalina kabuğuna ait bu çalışmadaki analizler ile kıyaslandığında benzer davranışlar göstermektedir.

Mechatia ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, portakal kabuğuna ait TG eğrisinde 4 adet bozunma basamağı gözlenmiştir. %4.8'lik ilk kayıp suyun buharlaşmasına ilaveten 194 °C (20.9 wt%), 222 °C (10.45 wt%) ve 315 °C (31.4 wt%) sıcaklıklarında kütle kaybına rastlanmıştır (Mechatia, Boucheltaa, Medjrama, Benrabaab ve Ammouchic, 2015). Benzer kütle kayıpları mandalina kabuğu içinde söz konusudur ve literatürde bu kütle kayıpları şöyle açıklanmıştır: 200-260 °C aralığında pektin bağları kopmaktadır, daha sonra 190-270 °C aralığında hemiselülöz yapısı, sonrasında selülöz bozulmakta ve son olarak 270-500 °C aralığında ise lignin yapısı parçalanmaktadır. (Djilani, Zaghoudi, Modarressi, Rogalski, Djazi ve Lallam, 2012; Ozdemir, Şahin, Orhan ve Erdem, 2014)

Şekil 3.6 ve Şekil 3.7'de aktif karbon örneklerinin TG analizlerine ait termogramlar ve Tablo 3.2'de bu eğrilerden elde edilen veriler yer almaktadır. Bu sonuçlar incelendiğinde rezidü miktarının yüksek olduğu, düşük sıcaklıklarda kütle kaybı olduğu ve bu kütle kayıplarının su buharı olduğu düşünülmektedir. Çünkü biyokütle aktif karbona dönüştüğünde pirolizden dolayı yapıda fonksiyonel grup kalmamaktadır. Tablo 3.2 incelendiğinde ve mandalina kabuğunun farklı konsantasyonlardaki ZnCl₂ ile aktivasyonuna ait Şekil 3.6 ve mandalina kabuğunun farklı konsantasyonlardaki KOH ile aktivasyonuna ait Şekil 3.7 kıyaslandığında bozunma mekanizmasındaki basamak sayısının farklı olması dikkat çekmektedir. ZnCl₂ ile aktivasyon ile elde edilen aktif karbon örnekleri tek basamakta bozunma gösterirken KOH ile aktivasyon ile elde edilen aktif karbon örneklerinin TG eğrilerinde 2 basamak gözlenmektedir. Bu basamaklardaki kütle kaybı miktarları (ΔY) ve maksimum bozunma sıcaklıkları Tablo 3.2'de verilmektedir.

4.5 Hidrojen Depolama Analizleri

4.5.1 Aktif Karbonların Hidrojen Depolama Kapasiteleri

4.5.1.1 ZnCl₂ ile Aktifleştirilerek Üretilen Aktif Karbonlar

Aktif karbonlar, grafen bazal düzlem tabakaları içeren hidrofobik noktalardan ve fonksiyonel gruplar içeren hidrofilik noktalardan oluşan amorf yapılı bir malzemedir. Hidrofobik grafen tabaka yüzeyleri, hidrojen gibi nötr türlerin adsorpsiyonunda ve hidrofilik oksijen fonksiyonel gruplar ise polar türlerin adsorpsiyonunda önemli fonksiyonlara sahiptirler (Strobel ve arkadaşları, 1999). Aktif karbonlar farklı fiziksel özelliklerinden dolayı farklı gazların ve kirliliklerin adsorpsiyonunda uzun yıllardır kullanılmaktadır. Adsorpsiyon esnasında farklı gözenek boyutlarına sahip aktif karbonlarla adsorplanan adsorbatlar arasında farklı etkileşimler meydana gelebilmektedir. Aktif karbonun atık durumundaki farklı başlangıç maddelerinden üretilmesi, ucuz olması, gözenekli olması ve yüzey alanının yüksek olmasından dolayı hidrojenin bu yapılarda depolanmasına imkan sağlamaktadır.

Bu çalışmada mandalina kabuğundan farklı şartlar altında üretilen aktif karbon örneklerinin hidrojen depolama kapasiteleri oda ve kriyojenik sıcaklıklarda düşük ve yüksek basınçlarda Hiden IMI PSI cihazı kullanılarak ölçülmüştür. 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,

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

denkleminde hesaplanabilir. Şekil 3.8, 0.1 M, 0.5 M, 1 M ve 5 M ZnCl₂ konsantrasyonlarında üretilen aktif karbonların oda sıcaklığında düşük ve yüksek basınçlardaki hidrojen depolama kapasitelerini göstermektedir. Şekilden artan ZnCl₂ konsantrasyonu ile üretilen aktif karbonların hidrojen depolama kapasitelerinin arttığı görülmektedir. Yine artan basınçla da üretilen aktif karbonların hidrojen depolama kapasiteleri artmaktadır. 0,1 M; 0,5 M; 1 M ve 5 M ZnCl₂ konsantrasyonlarında üretilen aktif karbonların oda sıcaklığında 30 bar'daki ağırlıkça yüzde hidrojen depolama kapasiteleri sırasıyla 0,13; 0,15; 0,16 ve 0,20 olarak ölçüldü. Aktif karbon örneklerinin hidrojen depolama kapasiteleri hem artan ZnCl₂ konsantrasyonu hemde basınçla artmasına rağmen oldukça düşüktür. Adsorpsiyon esnasında farklı gözenek

boyutlarına ve yüzey alanlarına sahip aktif karbonla adsorplanan hidrojen arasında farklı etkileşimler meydana gelebilmektedir. Hidrojen molekülleri kovalent bağlar ile karbon atomlarına bağlanabilmektedir. Ancak aktif karbonlar düzgün bir kristal yapıya sahip olmayıp amorf yapılı malzemelerdir. Amorf yapıda sp^2 hibritleşmesi yapan 3 karbon atomuyla bağ yapan bütün karbon atomlarının boşta kalan bir Π bağı bulunmaktadır. Bu durumda karbon atomu, bir hidrojenle kimyasal bağ yapma kapasitesine sahiptir (Cabria, Lopez ve Alonso, 2006). Hidrojenin kimyasal adsorpsiyonu için gerekli olan aktivasyon enerjisi (~ 3.5 eV) fiziksel adsorpsiyona göre (~ 30 meV (Oral, 2005)) çok yüksek olduğundan kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşme eğilimi daha düşüktür. Yüksek bağ enerjisi sebebiyle, kimyasal adsorpsiyonla tutunan hidrojenin desorpsiyonu için yüksek sıcaklık değerleri (500°C) gereklidir (Cabria ve arkadaşları, 2006; Banerjee, Murad ve Puri, 2006). Teorik çalışmalar, kimyasal adsorpsiyon miktarının özellikle oda sıcaklığı ve atmosferik basınçlarda meydana gelme olasılığının oldukça düşük olduğunu göstermektedir (Yoo ve arkadaşları, 2004). Bu nedenle aktif karbonla hidrojen arasındaki etkileşimlerin kimyasal etkileşim olmadığı söylenebilir. Genelde hidrojen depolama sistemlerinde hidrojenin adsorban yüzeyine fiziksel kuvvetlerle tersinir olarak adsorplanması istenmektedir. 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 (Geylan, 2016). Bu proseste hidrojen, karbon ve hidrojen arasındaki zayıf Van der Waal's etkileşimi ile aktif karbonun gözeneklerinde yada yüzeyinde fiziksel olarak adsorbe olur. Fiziksel olarak adsorplanacak hidrojen miktarında, adsorpsiyonun çok katlı olabilmesi nedeniyle, sınır yoktur. Fakat teorik çalışmalarda (Blackman, 2005) oda sıcaklığı ve atmosfer basıncında gerçekleşen fiziksel adsorpsiyonun sadece tek tabakalı olduğu gözlenmiştir. Deneysel sonuçlarımız incelendiğinde oda sıcaklığında aktif karbon gözeneklerinde ve yüzeyinde adsorplanan hidrojenin miktarının düşük olmasından dolayı üretilen aktif karbondaki hidrojenin tek tabaka halinde fiziksel olarak adsorplandığı söylenebilir. Fiziksel adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametreden birisi de adsorbentlerin yüzey alanıdır (Cabria ve arkadaşları, 2006). Tablo 3.1' de verilen BET yüzey alanları incelendiğinde mandalina kabuğundan elde edilen aktif karbon örneklerinde artan ZnCl_2 konsantrasyonu ile üretilen aktif karbonların yüzey alanlarının arttığı

görülmektedir. Artan $ZnCl_2$ konsantrasyonu ile üretilen aktif karbon örneklerinin hidrojen depolama kapasitelerinin artması, artan BET yüzey alanlarından dolayı olduğu söylenebilir. Ancak bununla birlikte KOH aktivasyon ajanı ile sentezlenen örneklerin BET yüzey alanlarında önemli bir artış gözlemlenmemesine rağmen hidrojen depolama kapasitelerinde ciddi değişimler olmuştur. Bu durum yapıdaki mikro ve mezo gözeneklerden kaynaklanmaktadır. Ayrıca oda sıcaklığı ve üzerindeki sıcaklıklarda adsorbent ve hidrojen arasındaki Van der Waals etkileşimlerinin oldukça zayıf olmasından dolayı aktif karbon örneklerinin hidrojen depolama kapasitelerinin düşük olduğu söylenebilir.

Adsorban ve hidrojen arasındaki Van der Waals etkileşimlerini artırmak 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. Şekil 3.9, üretilen aktif karbon örneklerinin kriyojenik sıcaklık ve düşük ve yüksek basınçlardaki hidrojen depolama kapasitelerini göstermektedir. Şekil incelendiğinde oda sıcaklığında elde edilen sonuçlara paralel olarak artan $ZnCl_2$ konsantrasyonu ile üretilen aktif karbon örneklerinin hidrojen depolama kapasiteleri artmaktadır. Ancak deneysel sonuçlar Şekil 3.8'deki sonuçlarla karşılaştırıldığında kriyojenik sıcaklıklardaki aktif karbon örneklerinin hidrojen depolama kapasitelerinin oldukça yüksek olduğu söylenebilir. 0,1 M; 0,5 M; 1 M ve 5 M $ZnCl_2$ konsantrasyonlarında üretilen aktif karbonların kriyojenik sıcaklıkta 30 bar'daki ağırlıkça yüzde hidrojen depolama kapasiteleri sırasıyla 0,96; 1,15; 1,22 ve 1,67 olarak ölçüldü. Süperkritik gazların fiziksel adsorpsiyonu için iki temel kural vardır. Bunlar tek tabakalı adsorpsiyon mekanizması ve adsorpsiyonun artan sıcaklık ile üstel olarak azalmasıdır. Sonuçlarımıza paralel olarak yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesi düşüktür. Bir malzeme üzerinde hidrojen adsorpsiyon kapasitesi malzemenin spesifik yüzey alanına bağlıdır. Hidrojen artan sıcaklık ile desorbe olur. Sonuçta artan sıcaklıkla aynı malzemenin aynı şartlardaki hidrojen depolama kapasitesi azalır.

Aktif karbon örnekleri yüzeyinde hidrojenin adsorplanmış miktarını gösteren izotermeler incelendiğinde (Şekil 3.8 ve Şekil 3.9) düşük basınçlarda adsorplanmış

miktarın arttığı ancak yüksek basınçlarda aktif karbon örneklerinin hidrojen depolama kapasitelerinin bir düzliğe eriştiği görülmektedir. Hidrojen basıncı artırılmaya devam edildiğinde depolama kapasitesinde daha fazla artış gözlenmemiştir. Aksine artan basınçla aktif karbon örneklerinin depolama kapasiteleri hafif bir şekilde azalmıştır. Literatürde çoğu zaman "aşırı adsorpsiyon kapasitesi" terimi kullanılır. Aşırı adsorpsiyon izotermi, yüksek basınçta bir düzliğe 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 (Züttel ve Schlapbach, 2008; Grzech, 2013).

4.5.1.2 KOH ile Aktifleştirilerek Üretilen Aktif Karbonlar

Aktif karbon üretiminde kullanılan en önemli kimyasal ajanlardan birisi KOH'dur. KOH ile aktive edilerek üretilen aktif karbonların genelde mikro gözenekli oldukları bulunmuştur. Farklı konsantrasyonlu KOH çözeltileri kullanılarak üretilen aktif karbonların oda ve kriyojenik sıcaklıklarda düşük ve yüksek basınçlardaki hidrojen depolama kapasiteleri Şekil 3.10 ve Şekil 3.11'de verilmektedir. Her iki şekilden görüldüğü gibi artan KOH konsantrasyonu ile üretilen aktif karbonların hidrojen depolama kapasiteleri de artmaktadır. Bu artan KOH aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların BET yüzey alanlarının da artmasından dolayıdır. Örneklerin yüzey alanlarının artması daha gözenekli bir yapının oluşması anlamına gelir. Bu da adsorplanacak gazın miktarının artmasını sağlar. Yine her iki grafik incelendiğinde kriyojenik sıcaklıklarda aktif karbon örneklerinin hidrojen depolama kapasitelerinin daha yüksek olduğu bulundu. 0,1 M; 0,5 M; 1 M ve 5 M KOH konsantrasyonlarında üretilen aktif karbonların oda ve kriyojenik sıcaklıklarda 30 bar'daki ağırlıkça yüzde hidrojen depolama kapasiteleri sırasıyla 0,12; 0,13; 0,13 ve 0,14; ve 0,21; 0,50; 1,00 ve 1,11 olarak ölçüldü. Bu sonuç düşük sıcaklıklarda aktif karbon ve hidrojen arasında Van der Waals etkileşimlerinin arttığını ve sonuçta

hidrojenin aktif karbon gözeneklerinde ve yüzeyinde daha fazla adsorplandığını göstermektedir.

Şekil 3.8, Şekil 3.9, Şekil 3.10 ve Şekil 3.11 karşılaştırıldığında çinko klorürle aktive edilmiş aktif karbon örneklerinin hidrojen depolama kapasitelerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Tablo 3.1, $ZnCl_2$ ve KOH ile aktifleştirilerek sentezlenen aktif karbon örneklerinin BET yüzey alanlarını göstermektedir. Tablodan çinko klorürle sentezlenen aktif karbonların BET yüzey alanlarının KOH ile sentezlenen aktif karbonların BET yüzey alanlarından oldukça yüksektir. Yine Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde mandalina kabuğundan artan çinko klorür ve KOH konsantrasyonu ile üretilen örneklerin daha gözenekli bir yapıya sahip oldukları görülmektedir. Adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitesine etki eden en önemli parametrelerden birisi adsorbentin BET yüzey alanıdır. Çinko klorürle üretilen aktif karbonların BET yüzey alanlarının daha yüksek olmasından dolayı hidrojen depolama kapasitelerinin daha yüksek olduğu söylenebilir.

Literatür özetinden görüldüğü gibi farklı kaynaklardan farklı yöntemlerle üretilen aktif karbon örneklerinin hidrojen depolama kapasitelerinin de değiştiği görülmektedir. Kidnay ve Hiza, Hindistan cevizi kabuğundan elde ettikleri aktif karbon örneğinin 76 K sıcaklıkta ve farklı basınçlar altında hidrojen adsorpsiyon izotermelerini belirlemişler ve 25 atm'de 20.2 g hidrojenin 1000 g aktif karbon tarafından (ağırlıkça % 0,0202) adsorplandığını belirlemişlerdir (Kidnay ve Hiza, 1966). 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 olduğunu belirlemişler (Jorda-Beneyto vd., 2007). Jimenez ve arkadaşları, aktif karbon ve karbon nano fiberleri içeren çeşitli karbon örneklerinin hidrojen adsorpsiyon kapasitelerini basınç ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelemişlerdir. Oda sıcaklığında ve 10 bar basınçta elde ettikleri adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin ağırlıkça %0,1'den daha küçük olduğunu, soğutma ve basınca bağlı olarak 77 K ve

10 bar'da en yüksek hidrojen adsorpsiyon kapasitesinin ağırlıkça %2.02 olduğunu belirlemişlerdir (Jimenez vd., 2010). 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 (Akasaka vd., 2011). Yukarıda bahsedilen çalışmalardan görüldüğü gibi bu çalışmada üretilen aktif karbonların kriyojenik sıcaklıklardaki hidrojen depolama kapasiteleri literatürdeki çalışmalara oldukça benzerdir.

4.6 Sonuçlar

Bu çalışmada mandalina kabuğundan kimyasal ve fiziksel yöntemlerle üretilen aktif karbonların karakterizasyonu ve hidrojen depolama kapasitelerine ait elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmektedir:

1. FTIR-ATR analizi üretilen aktif karbonda mandalina kabuğunda bulunan farklı fonksiyonel grupların bulunmadığını ve karbon atomlarından meydana gelen bir yapının oluştuğunu,
2. BET analizleri artan ZnCl₂ ve KOH konsantrasyonu ile aktif karbonların yüzey alanlarının arttığını ve ZnCl₂ ile sentezlenen aktif karbonların daha yüksek yüzey alanına sahip olduklarını,
3. DTA/TG analizleri mandalina kabuğundan farklı sıcaklıklarda farklı yapıların uzaklaştığını ve 600 °C'de karbon atomlarından meydana gelen bir rezidünün oluştuğunu,
4. SEM analizleri mandalina kabuğundan artan ZnCl₂ ve KOH konsantrasyonu ile üretilen aktif karbonların BET analizlerine paralel olarak daha gözenekli yapıya dönüştüklerini,
5. Hidrojen depolama analizleri;
 - i. Aktif karbonların kriyojenik sıcaklıklarda daha yüksek hidrojen depolama kapasitelerine sahip olduklarını,
 - ii. ZnCl₂ ile sentezlenen aktif karbonların hidrojen depolama kapasitelerinin KOH ile sentezlenen aktif karbonların hidrojen depolama kapasitelerinden daha yüksek olduğunu,
 - iii. Artan kimyasal aktivasyon ajanı aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların hidrojen depolama kapasitelerinin de arttığı,

- iv. Hidrojen ve aktif karbon arasındaki etkileşimlerin Van der Waals etkileşimleri olduğu bulunmuştur.

5. KAYNAKLAR

Adinata, D., Daud, M.A., Aroua, M.K.(2007), Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K_2CO_3 . *Bioresour Technol.*, 98, 145-149.

Agarwal, R.K., Noh, J.S., Schwarz, J.A. and Davini P. (1987). Effect of surface acidity of activated carbon on hydrogen storage, *Carbon*, 25(2), 219-226.

Ahmadpour, A., Do, D.D., (1997). The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation, *Carbon*, 35, 1723–1732.

Akyıldız, H. (2007). H_3PO_4 aktivasyonu ile zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul-Türkiye.

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.

Bansal, R.C. and M. Goyal, (2005). *Activated Carbon Adsorption*. Boca Raton, FL: CRC Press.

Bansal, R.C., Donnet, J.B. and Stoeckli H.F. (1988). *Active carbon*, New York: Marcel Dekker.

Banerjee S., Murad S. and Puri I. K. (2006). Hydrogen Storage in Carbon Nanostructures: Possibilities and Challenges for Fundamental Molecular Simulations, *Proceedings of the IEEE*, 94(10), 1806-1814.

Beguin, F., Frackowiak, E. (2010). *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems*. CRC Press.

Blackman, J.M. (2005) High pressure hydrogen storage on carbon materials for mobile applications. PhD thesis, University of Nottingham, England.

Burneau, A. and Carteret, C. (2000). Near infrared and ab initio study of the vibrational modes of isolated silanol on silica. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2, 3217.

Cabria I., Lopez M. J., Alonso J. A. (2006). Density functional calculations of hydrogen adsorption on boron nanotubes and boron sheets. *Comput. Mater. Sci.*, 35, 238–242.

Carpetis, C. and Peschka, W. (1980). A study on hydrogen storage by use of cryoadsorbents, *International Journal of Hydrogen Energy*, 5 (5), 539-554.

Carpetis, C. and Peschka, W. (1976). On the storage of hydrogen by use of cryo-adsorbents. *1st World Hydrogen Energy Conference*, 3, 9C-45 – 9C-54.

Chahine, R. and Benard, P. (1998). Hydrogen Energy Progress XII. (eds: Bolcich, J.C., Veziroglu, T.N.) *Buenos Aires: International Association for Hydrogen Energy*, 979-986.

Dinçer, İ. 2003. Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 265-285.

Djilani, C., Zaghdoudi, R., Modarressi, A., Rogalski, M., Djazi F. and Lallam, A. (2012). Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste, *Chem. Eng. J.* 189–190, 203–212, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.059>.

Drolet, B., Gretz, J., Kluyskens, D., Sandmann, F. and Wurster, R. (1996). The euro-québec hydro-hydrogen pilot project [EQHHPP]: demonstration phase. *Int. J. Hydrogen Energy*, 21(4), 305-316.

Dubinin M. M. (1980). *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim*, 22.

Dubinin M. M. (1966). *Chemistry and Physics of Carbon* M. Dekker, New York.

Ewald, R. (1998). Requirements for advanced mobile storage systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(9), 803-814.

Gerçekler, F. (2013). Light and scanning electron microscopic observation of bacteriaepithelial cell interactions. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.

Geylan, F.M. (2016). Zeytin Yaprağından Nano-Aktif Karbon Üretimi Ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir-TÜRKİYE.

Ghetti, P., Ricca, L. and Angelini, L. (1996). Thermal Analysis Of Biomass And Corresponding Pyrolysis Products, *Fuel*, 75 (5), 565-573.

Gomez-Serrano, V., Cuerda-Correa, E.M., Fernandez- Gonzalez, M.C., Alexandre-Franco, M.F. and Macias-Garcia, A. (2005). Preparation of activated carbons from chestnut wood by phosphoric acid-chemical activation. *Study of microporosity and fractal dimension. Mater. Lett*, 59, 846-853.

Gonzalez-Navarro, M.F., Giraldo, L. and 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.

Grzech, A. (2013). Hydrogen storage in porous materials and magnesium hydrides. MSc Thesis, Poznan University of Technology, Czarnkow, Poland.

Guo, Y., Yu, K., Wang, Z. and Xu, H. (2003). Effects of activation conditions on preparation of porous carbon from rice husk, *Carbon*, 41, 1645-87.

Hayashi, J., Horikawa, T., Takeda, I., Muroyama, K. and Ani, F. N. (2002). Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K_2CO_3 . *Carbon*, 40, 2381-6.

Hayashi, J., Kazehaya, A., Muroyama, K. And Watkinson, A.P. (2000). Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. *Carbon* 38, 1873-8.

Hsu, L. Y. and Teng, H. (2000). Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbon from bituminous coal. *Fuel Process. Technol*, 64, 155-166.

Hynek, S., Fuller, W. and Bentley, J. (1997). Hydrogen storage by carbon sorption. *International Journal of Hydrogen Energy*, 22(6), 601-610.

Hynek, S., Fuller, W., Bentley, J. and McCullough, J. (1994). Hydrogen Energy Progress X. (eds: Block, D.L., Veziroglu, T.N.) USA: *International Association for Hydrogen Energy*. 986-1000.

Jankowska, H., A. Swiatkowski, and J. Choma. (1991). *Active Carbon*. Ellis Horwood Limited.

Jaroniec M. and Choma J. (1986) . *Materials Chem. Phys*, 15, 521

Jimenez, V., Sanchez, P., Diaz, J.A., Valverde, J.L. and Romero, A. (2010). *Hydrogen storage capacity on different carbon materials* , 485(1-3), 152-5.

Jorda-Beneyto, M., Suarez-Garcia, F., Lozano-Castello, D., Cazorla-Amoros, D. and Linares-Solano, A. (2007). Hydrogen storage on chemically activated carbons and carbon nanomaterials at high pressures. *Carbon*, 45(2), 293-303.

Kadlec O. (1979). The Characterization of Porous Solids. *Proceeding Swiss-British Symp. SCI*, London.

Kantürk A., (2006) Borakstan Sodyum Borhidrür Üretimi ve Üretimi Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Y.T.Ü Kimya Mühendsiliği Bölümü.

Karacan, F. ve Karacan, S. (2014). Production and characterization of activated carbon from Çanakkale-Çan Lignite by KOH and ZnCl₂. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 20(1), 1-8.

Karacan F., Özden Ü. ve Karacan S. (2007). Optimization manufacturing conditions for activated carbon from Turkish Lignite by chemical activation using response surface methodology. *Applied Thermal Engineering*, 27, 1212-1218.

Karatepe, N., Özyuğuran, A. ve Yavuz, R. (2006). Karbon yapılı malzemelerin hidrojen depolanmasında kullanımı, *Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Türkiye 10. Enerji Kongresi*, 407-416.

Kidnay, A.J. and Hiza, M.J. (1966). High pressure adsorption isotherms of neon, hydrogen, and helium at 76 °K. *Advances in Cryogenic Engineering*, 12, 730-740.

Kirubakaran, C.J., Krishnaiah,K. and Seshadri, S.K. (1991). Experimental study of the production of activated carbon from coconut shells in fluidized bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res*, 27, 2411–2416.

Kruger, P., Blakeley, J. and Leaver, J (2003). Potential in New Zealand for use of hydrogen as a transportation fuel. *Int. J. Hydrogen Energy*, 28(8), 795-802.

Küçükgül, E.Y. (2004). Production of the commercial activated carbon and determination of the properties. *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6(3), 41-56.

Kükreler, B. (2007). Hidrojen enerjisinin gelişme potansiyeli ve Türkiye ekonomisi açısından değerlendirilmesi. Yüksek Lisans tezi, Eskişehir, Türkiye.

Leimkuehler, E.P. (2010). Production, characterization, and applications of activated carbon. MSc Thesis, University of Missouri, Columbia, USA.

Lozano-Castello, D., Lillo-Rodenas, M.A., Cazorla-Amoros, D. and Linares-Solano, A. (2001). Preparation of activated carbons from Spanish anthracite I. Activation by KOH, *Carbon*, 39, 741-749

Luh, B. S. (2001). *Rice Production, Cereal Processing Technology*. Wood head Publishing, Canada.

Martinez, M. L., Torres M. M., Guzman C. A. and Maestri D.M. (2006). Preparation and characteristics of activated carbon from olive Stones and walnut shells. *Industrial Crops and Products*, 23, 23–28.

Mat, M.D. (2003). Hidrojen depolama teknikleri, *II. Ulusal Hidrojen Kongresi*, 123-155.

Mc Dougall, G.J. and Handcock, R.D. (1980). Activated Carbons and Gold-A Literature Survey. *Minerals Science Engineering*, 12(2), 85-99.

McEnaney, B. (2003) Go further with H₂. *Chemistry in Britain*, 39, 24-26.

McEnaney, B. (2002). Properties of activated carbons. (eds: F., Sing, K. S. W., Weitkamp, J.) *Handbook of porous solids*. Weinheim, Wiley-VCH.

Mechatia, F., Boucheltaa, C. Medjrama, S.M., Benrabaab, R. and Ammouchic, N. (2015). Effect of hard and soft structure of different biomasses on the porosity development of activated carbon prepared under N₂/microwave radiations. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 1928–1938.

Morgan I. and Fink C. E. (1989). Activated Carbon Production. *Chem. Ind. Eng.*, 2, 219.

Mormillan, M. and Veziroglu, T.N. (2002). Current Status of Hydrogen Energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6, 141-179.

Mozammela, H.M., Masahiroa, O. and Bhattacharya S.C. (2002). Activated charcoal from coconut shell using $ZnCl_2$ activation, *Biomass Bioenergy*, 22, 397–400.

Noh, J.S., Agarwal, R.K. and Schwarz, J.A. (1987). Hydrogen storage systems using activated carbon. *International Journal of Hydrogen Energy*, 12(10), 693-700.

Norit (1983). *Activated Carbon Main Grades of Norit Activated Carbon and their Applications*, Amersfoort, The Netherlands.

Noyan, Ö.F., (2003). Hidrojenin Özellikleri, *II.Ulusal Hidrojen Kongresi*, 9 Temmuz 2003, Ankara,41-55.

Oral A. (2005). Taramalı Uç Mikroskobu: Atomlarda Magnetik Girdaplara Görüntüleme, *Bilim Teknik*.

Ozdemir, I., Şahin, M., Orhan R. ve Erdem, M. (2014). Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation, *Fuel Process Technol.* 125 (2014) 200–206, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.04.002.

Patrick, J.W. (1995) *Porosity in Carbons*. Edward Arnold, London.

Poirier, E., Chahine, R. and Bose, T.K. (2001). Hydrogen adsorption in carbon nanostructures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26(8), 831-5.

Rodriquez–Reinoso F. and Molina-Sabio M. (1992). *Carbon*, 30 (7), 1111-8.

Sayın, Z.E., Kumaş, C. ve Ergül, B. (2016). Activated carbon production from hazelnut shells. *Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering*, 16, 409-419.

Schwarz, J.A. (1994). Final Report for the Tasks XC-1-1108-1 and XAE-3-13346-01, DOE\NREL, *Hydrogen Program Review*.

Schwarz, J.A. (1993). DOE\NREL, *Hydrogen Program Review*, 89-102.

Sharma, Y.C. and Uma. J. (2010). Optimization of parameters for adsorption of methylene blue on a low-cost activated carbon. *Chem Eng Data*, 55:435.

Sherif,S.A., Barbir, F. ve Veziroğlu, T.N. (2005). Towards a Hydrogen Economy, *The Electricity Journal*,18:62-76.

Soylu, A. ve Türkay, M. (2005). Yenilenebilir Enerji Kaynaklarına Geçiř Sürecinin Planlanmasında Doğrusal En İyileme Tekniđinin Kullanılması, 3. *Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*, İstanbul.

Stavropoulos, G.G. (2005). Precursor materials suitability for super activated carbons production. *Fuel Processing Technology*, 86, 1165– 1173,

Stoeckli H. F. and Kraehenbuehl F. (1984). The External Surface of Microporous Carbons, derived from Adsorption and Immersion Studies, *Carbon*, 22, 297.

Strezov, V., Moghtaderi, B. and Lucas, J.A. (2003). Thermal Study Of Decomposition Of Selected Biomass Samples. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol.72, 1041-1048.

Strobel, R., Garche, J., Moseley, P.T., Jorissen, L. and Wolf, G. (2006). Hydrogen storage by carbon materials. *Journal of Power Sources*, 159, 781-801.

Stuart, B. (1996). *Modern Infrared Spectroscopy*, Wiley, Chichester, UK.

Tabakođlu, F.Ö., Kurtuluş, G. ve Türe, E. (2006). Hidrojen enerjisi ve Türkiye için sodyum borhidrürün önemi, *Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Türkiye 10. Enerji Kongresi*, 467-474.

Thcoboglanous W.M. (1991). Wastewater Engineering Treatment-Disposal-Reuse. 3rd. Ed. *McGraw-Hill Int.*, USA.

Türkyılmaz, A. (2011). Bazı bitkisel atıklardan aktif karbon eldesi ve yüzey özellikleri. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir-Türkiye.

Simon,W. and Clerc, T. (1966). *Structural Analysis Of Organic Compounds By Spectroscopic Methods*, American Elsevier Publishing Company, Inc., New York, P. 3.

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.

Wrobel-Iwaniec, I., Diez, N. and Gryglewicz, G. (2015). Chitosan-based highly activated carbons for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 5788-5796.

Yalçın, N. ve Sevinç, V. (2000). Studies of the surface area and porosity of activated carbons prepared from rice husk, *Carbon*, 38, 1943-45.

Yang, J., Sudik, A., Wolverton, C. and Siegel, D.J. (2010). High capacity hydrogen storage materials: attributes for automotive applications and techniques for materials discovery. *Chemical Society Reviews*, 39, 656-675.

Yang, T. Y. (2003). *Adsorbents: Fundamentals And Applications*. A John Wiley&Sons Inc Publications, New Jersey.

Yavuz, R., Akyildiz, H., Karatepe, N. ve Çetinkaya, E. (2010). Influence of preparation conditions on porous structures of olive stone activated by H₃PO₄. *Fuel Processing Technology*, 91 (1).

Yoo E., Gao L., Komatsu T., Yagai N., Arai K., Yamazaki T., Matsuishi K., Matsumoto T. and Nakamura J. (2004). Atomic Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes Promoted by Metal Catalysts. *J. Phys. Chem., B* 108, 18903.

Young, K.S. (1992). Advanced composites storage containment for hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 17(7), 505-7.

Young, K.S. (1991). Hydrogen fuel storage using activated carbon for vehicles. *Proc. Society of Automotive Engineers*, 911703 (P-245), 69.

Zhang, H., Yan, Y. and Yang, L. (2010). Preparation of activated carbon from sawdust by zinc chloride activation, *Adsorption*, 16, 161–166.

Züttel, A.B. and Schlapbach, L. (2008). *Hydrogen as a future energy carrier*. Wiley-VCH: Weinheim.