T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GÖZENEKLİ KARBON METALOKSİT KOMPOZİT MALZEMELERİN KARBONDİOKSİT VE METAN ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Burak Zafer BÜYÜKBEKAR

DOKTORA TEZİ

Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Anabilim Dalı

Mart-2021
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Burak Zafer BÜYÜKBEKAR tarafından hazırlanan "Gözenekli Karbon Metaloksit Kompozit Malzemelerin Karbondioksit ve Metan Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi" adlı tez çalışması 08/03/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Anabilim Dalı'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	**İmza**
Başkan Prof. Dr. Mahmut KUŞ	……..
Danışman Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ	……..
Üye Prof. Dr. Mustafa KARAMAN	……..
Üye Prof. Dr. İmren HATAY PATIR	……..
Üye Prof. Dr. Mustafa ÖZMEN	……..

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Sait GEZGİN
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Selçuk üniversitesi BAP tarafından 18201081 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

BURAK ZAFER BÜYÜKBEKAR

08.03.2021

ÖZET

DOKTORA TEZİ

GÖZENEKLİ KARBON METALOKSİT KOMPOZİT MALZEMELERİN KARBONDİOKSİT VE METAN ADSORBSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Burak Zafer BÜYÜKBEKAR

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

2021, 98 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
Prof. Dr. Mahmut KUŞ
Prof. Dr. Mustafa KARAMAN
Prof. Dr. İmren HATAY PATIR
Prof. Dr. Mustafa ÖZMEN

Aktif karbonlar düşük maliyetli atık biyo malzemelerden elde edilebilen adsorpsiyon kapasiteleri yüksek ve tekrar kullanılabilir malzemelerdir. Bu çalışmada, filtre kahve ve polimer nanoiplik malzemeler kullanılarak aktif karbon formuna geçiş sağlanmış ve bu malzemelerin karbondioksit (CO_2) ve metan gazı (CH_4) adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir. Filtre kahve numuneleri için aktif karbon formuna geçişte $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyon yapılarak 600°C, 700°C ve 800 °C gibi üç farklı sıcaklıkta kalsinasyon denenmiştir. En fazla adsorpsiyon miktarı 800 °C' de kalsine edilen numunelerde ölçülmüştür. Yapılan ölçümler neticesinde bu malzemenin, nispeten yüksek bir yüzey alanına 582,92 m^2g^{-1} ve CO_2 ve CH_4 için 25 °C' de sırasıyla 2,6 mmol g^{-1} ve 1,1 mmol g^{-1} değerinde yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca, metal iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, üretilen aktif karbonlara Fe^{+3} metal iyonlarının yüklenmesiyle karbondioksit ve metan adsorpsiyonu analizi yapılarak karşılaştırılmıştır. Yapılan ölçümlerde beklendiği gibi demir iyonu bulunan malzemelerin bulunmayanlara oranla yüzey alanı ve adsorpsiyon miktarı olarak daha verimli olduğu görülmüştür. 800 °C' de karbonize edilmiş Fe^{+3} yüklü aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi, CO_2 için 3,1 mmol g^{-1} ve 25 °C' de CH_4 için 1,2 mmol g^{-1} olduğu görülmüştür.

Nanoiplik numuneleri için, poliakrilonitril (PAN) polimeri kullanılmıştır. Bu polimer elektro-eğirme metoduyla nanoiplik formuna dönüştürülmüştür. Bu çalışmada metal oksit içeren ve içermeyen numunelerin adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda demir oksit nanoparçacık içeren (ACNF/Fe_2O_3) numunesinde yüzey alanı 212,2 m^2g^{-1} kobalt (III) oksit nanoparçacık içeren (ACNF/Co_3O_4) numunesinin yüzey alanı 185,1 m^2g^{-1} olarak ölçülmüştür. CO_2 ve CH_4 adsorpsiyon kapasiteleri ise 25 °C' de ACNF/Fe_2O_3 için sırasıyla 1,17 mmol g^{-1} ve 0,33 mmol g^{-1} ACNF/Co_3O_4 için sırasıyla 1,614 mmol g^{-1} ve 0,437 mmol g^{-1} dir. Demir oksit nanoparçacık içermeyen (ACNF) numunesindeki yüzey alanı 270,2 m^2g^{-1} olarak ölçülmüştür. Ayrıca 25 °C'de sırasıyla 2,17 mmol g^{-1} ve 0,83 mmol g^{-1} CO_2 ve CH_4 adsorpsiyon kapasiteleri göstermiştir.

Üretilen her bir malzeme UV-Vis, XRD, TGA, FTIR, SEM, EDX ve BET analizleri ile karakterize edilmiş olup optik, morfolojik ve yapısal özellikleri incelenmiştir.

Ayrıca isosterik ısı hesaplamaları yapılarak adsorpsiyon türü ve kararlılık testleri yapılmıştır. Yapılan ölçümlerde isosterik ısı değerleri 0-35 °C sıcaklık aralığında CO_2 ve CH_4 için sırasıyla 20-35 kJ mol^{-1} ve 18-23 kJ mol^{-1} aralığında hesaplanmıştır. Sonuç olarak, biyo-tabanlı aktif karbonlar farklı gaz moleküllerini yakalamak için etkili ve alternatif bir adsorban olarak kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Aktif karbon, Karbon Nanoiplik, Karbondioksit, Metan

ABSTRACT

Ph.D THESIS

INVESTIGATION OF CARBONDIOXIDE AND METHANE ADSORPTION PROPERTIES OF POROUS CARBON METALOXIDE COMPOSITE MATERIALS

Burak Zafer BUYUKBEKAR

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE / DOCTOR OF PHILOSOPHY IN NANOTECHNOLOGY AND ADVANCED MATERİALS

Advisor: Prof. Dr. Mustafa ERSOZ

2021, 98 Pages
Jury
Prof. Dr. Mustafa ERSOZ
Prof. Dr. Mahmut KUS
Prof. Dr. Mustafa KARAMAN
Prof. Dr. İmren HATAY PATIR
Prof. Dr. Mustafa OZMEN

Activated carbons are materials that can be obtained from low-cost waste biomaterials, with high adsorption capacities and reusable materials. In this study, the transition to activated carbon form has been achieved by using filter coffee and polymer nanofibre materials, and the carbon dioxide and methane gas adsorption capacities of these materials have been investigated. In the transition to the activated carbon form for filter coffee samples, chemical activation with $ZnCl_2$ was performed by calcining at three different temperatures such as 600 °C, 700 °C and 800 °C. The maximum amount of adsorption was measured in samples calcined at 800 °C. As a result of the measurements, it has been observed that this material has high adsorption capacities of 2.6 mmol g^{-1} and 1.1 mmol g^{-1}, respectively at 25 °C for CO_2 and CH_4 at a relatively high surface area of 582.92 m^2 g^{-1}. Moreover, in order to examine the effect of metal ions on adsorption capacity, carbon dioxide and methane adsorption analysis was performed by loading Fe^{+3} metal ions to the activated carbon. As expected, the materials with iron ions were found to be more efficient in terms of surface area and amount of adsorption than those without. The adsorption capacity of Fe^{+3} loaded activated carbon, which is calcined at 800 °C, was found to be 3.1 mmol g^{-1} for CO_2 and 1.2 mmol g^{-1} for CH_4 at 25 °C.

Polyacrylonitrile (PAN) polymer was used for nanofiber samples. This polymer has been converted to nanofiber form by the electrospinning method. In this study, adsorption capacities of samples with and without iron oxide were compared. As a result of the measurements, the surface area of the sample (Fe-ACNF) including iron oxide nanoparticle was measured as 212.2 m^2 g^{-1}. CO_2 and CH_4 adsorption capacities are 1.17 mmol g^{-1} and 0.33 mmol g^{-1} at 25 °C, respectively. The surface area of the iron oxide nanoparticle-free (ACNF) sample was measured as 270.2 m^2 g^{-1}. It also showed adsorption capacities of 2.17 mmol g^{-1} and 0.83 mmol g^{-1} CO_2 and CH_4, at 25 °C, respectively.

Each material was characterized by UV-Vis, XRD, TGA, FTIR, SEM, EDX and BET analysis and its optical, morphological and structural properties were examined. In addition, adsorption type and stability tests were performed by making isosteric heat calculations. In the measurements made, isosteric heat values were calculated between 20-35 kJ mol^{-1} and 18-23 kJ mol^{-1} for CO_2 and CH_4 in the 0-35 °C temperature range, respectively. When stability tests were performed, a 2% reduction in the amount of adsorption was observed after 6 cycles. As a result, bio-based activated carbons can be used as an effective and alternative adsorbent to capture different gas molecules.

Keywords: Adsorption, Activated carbon, Carbon nanofiber, Carbon dioxide, Methane

ÖNSÖZ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Doktora tezi olarak sunulan bu çalışmada, aktif karbon malzemelerin karbondioksit ve metan adsorpsiyon kapasiteleri deneysel olarak incelenmiştir.

Öncelikle bilim yolundaki zorlu Doktora süreci boyunca danışmanlığımı üstlenen, değerli bilgilerini benden esirgemeyen ve her zaman destek olan çok değerli hocam ve bilim insanı Sn. Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ' e beni daima bu alanda cesaretlendirdiği için teşekkürü bir borç bilirim.

Doktora çalışmalarım boyunca sağladığı 100/2000 öncelikli alanlar doktora burs programı gibi burs ve imkânlardan dolayı YÖK, TÜBİTAK ve Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na,

Doktora eğitimim boyunca değerli bilgilerini, yardımlarını ve katkılarını benden esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Mahmut KUŞ ve doktora çalışmalarım ve tezim için gece gündüz yardımını esirgemeyen, bu çalışmaların oluşmasında büyük katkıları olan değerli hocam Doktor Öğretim Üyesi Çisem KIRBIYIK KURUKAVAK'a

Tezimin yazımı sırasında teknik destek sağlayan değerli dostum İlker KADIOĞLU'na

Çalışmalarım boyunca fikirlerinden ve becerilerinden sıkça yararlandığım, arkadaşlıklarıyla her zaman yanımda olan Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi ekibi ve özellikle ekipten değerli öğürüm kader ortağım Hüseyin ŞAKALAK ve Bilal İSTANBULLU' ya

Son olarak en önemli teşekkürü hayatım boyunca her türlü maddi ve manevi desteği benden esirgemeyen ve yanımda olan canım ailem Seyit BÜYÜKBEKAR, Ferhunde BÜYÜKBEKAR, Alihan BÜYÜKBEKAR ve dayım Kerim MUTLUAY'a sonsuz teşekkür ederim.

Burak Zafer BÜYÜKBEKAR
KONYA-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Adsorpsiyon 2
1.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon 5
1.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon 8
1.1.3. İyonik Adsorpsiyon 9
1.1.4. CO_2 Adsorpsiyonu 9
1.2. Adsorpsiyon İzotermleri 10
1.2.1. Langmuir izotermi 10
1.2.2. BET izotermi 12
1.2.3. Dubinin- Radushkevitch (D-R) izotermi 13
1.2.4. Barrett, Joyner, Halenda (BJH) Method (BJH) izotermi 14
1.3. Adsorbentler 15
1.3.1. Zeolitler 16
1.3.2. Metal organik çerçeveler 17
1.3.3. Aktif karbonlar 18
1.3.3.1 Aktif karbonların tarihsel gelişimi ve uygulama alanları 25
1.3.3.2 Biokütle tabanlı aktif karbonlar 23
1.3.3.3 Biyo tabanlı aktif karbonların CO_2 ve CH_4 adsorpsiyonu 24
1.4. Nanolifler 25
1.4.1. Elektro eğirme teknikleri 26
1.4.2. Elektro eğirme sistemine etki eden faktörler 27
1.4.3. Karbon Fiberler 28
1.4.4. Karbon fiber sentezi 29

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **30**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **38**

3.1. Kullanılan Malzemeler Ve Aletler 38
3.2. Aktif Karbonların Hazırlanması 38
3.3. Aktif Karbon Nanoipliklerin Hazırlanması 39
3.4. Malzeme Karakterizasyonu 41
3.5. CO_2 ve CH_4 Adsorpsiyon-Desorpsiyon Deneyleri 42
3.6. Kararlılık ve Geri Kazanılabilirlik Deneyleri 42

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **43**

4.1. Karakterizasyon 43
4.2. CO_2 and CH_4 Adsorpsion-Desorpsion 61
4.3. Adsorpsiyon İzosterik Isısı 69
4.4. Kararlılık Testleri 73

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 75

5.1 Sonuçlar 75
5.2 Öneriler 77

KAYNAKLAR 78

ÖZGEÇMİŞ 87

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C : Santigrat derece
K : Adsorpsiyon-desorpsiyon oranı
k : Boltzman sabiti
P : Basınç
P_0 : Doyma basıncı
Q : Adsorpsiyon ısısı
R : Gaz sabiti
T : Mutlak sıcaklık
α : Adsorpsiyon ve desorpsiyon sabiti
β : Adsorpsiyon ve desorpsiyon sabiti
□□□□ : Denge yüzey alanı

Kısaltmalar

AC : Aktif karbon
ACNF : Aktif karbon nanoiplik
ACNF/Fe_2O_3 : Demir oksit içeren aktif karbon nanoiplik
ACNF/Co_3O_4 : Kobalt oksit içeren aktif karbon nanoiplik
BET : Brunner Emmet Teller İzotermi
BJH : Barrett, Joyner, Halenda izotermi
CO_2 : Karbon dioksit
CH_4 : Metan
DMF : Dimetilformamid
Fe^{+3} : Demir +3 iyonu
FTIR : Fourier transform infrared
GC : Atık kahve
GCAC : Atık kahve tabanlı aktif karbon
IUPAC : Uluslarası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
MOF : Metal organik çerçeve
PAN : Poliakrilo nitril
SEM : Taramalı elektron mikroskobu
XRD : X ışını difraktometresi
$ZnCl_2$: Çinko klorür

1. GİRİŞ

Modern toplumların gelişimi sanayi devrimi ile birlikte daha fazla enerjiye ihtiyaç duyar hale gelmiştir. Bu enerjiyi elde etmenin en kolay yollarından biri fosil yakıtlardır. Bu yakıtlar enerji elde etmek için doğada nispeten kolay bulunabilir olsalar da, yüksek miktarda kullanımında karbon dioksit, metan vb. yaşamın devamı için zararlı birçok yan ürün ortaya çıkmaktadır. Özellikle son yüzyılda doğadaki karbondioksit emisyon oranının artması bunun en büyük örneğidir (IEA, 2019). Dünya Meteoroloji Örgütü raporuna göre, küresel ısınma ve su kaynaklarının asitliği açısından önemli rol oynayan sera gazlarının konsantrasyonları 2015 yılında kritik seviyelere çıkmıştır. Bu raporda, CO_2, CH_4 ve N_2O gazlarının küresel miktarının sırasıyla 400 ppm, 1845 ppb ve 328 ppb olduğunu bildirilmiştir. (WMO, 2016). Karbondioksit emisyonun yükselmesi ve buna bağlı olarak küresel ısınma, sera gazlarının miktarının artması, iklim değişikliği ve deniz seviyelerindeki artış uzun süredir bilinen ve önlem alınmaya çalışılan bir konudur. Küresel ısınma çevre için ciddi bir tehdittir ve bu nedenler, gaz emisyonları ile ilgili düzenlemeler gittikçe daha katı hale gelmektedir.

Devletler ve Birleşmiş Milletler gibi topluluklar ve hatta Dünya Sağlık Örgütü (WHO) bu konuya ilgi çekmeye çalışmaktadır. Öyle ki Hükümetler Arası İklim Değişikliği Paneli (IPCC) tarafından düzenlenen Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi (UNFCCC) 1977 Tokyo protokolü veya taraflar konferansında (COP21) 2015 Paris anlaşması gibi uluslararası anlaşmalar, bu konudaki küresel kaygıyı ortaya koymaktadır.

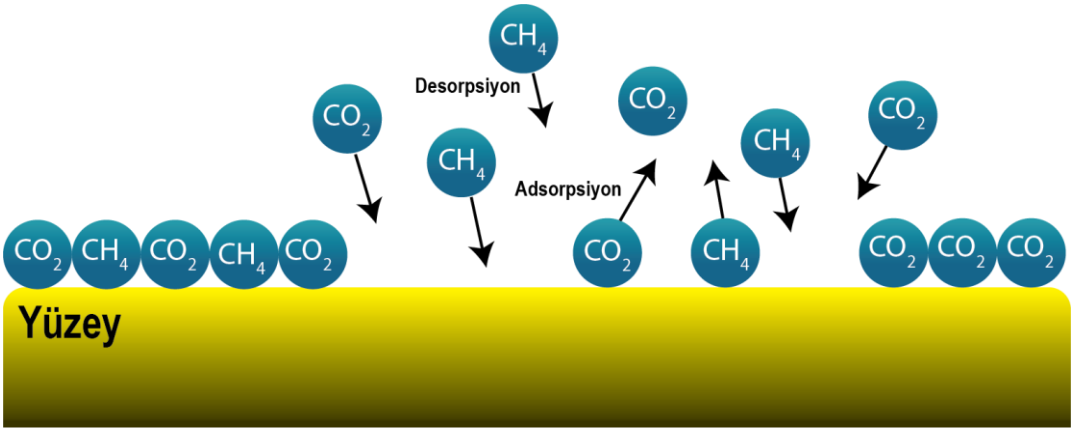
Fosil yakıt kullanan enerji santralleri endüstriyel tesisler sera gazı üretim tesisi gibi çalışmaktadır. Ortaya çıkan ürünün yakalanması ve depolanması için ise karbon yakalama ve depolama sistemleri bu çevresel sorunun çözümü açısından en uygun yöntem olarak kabul edilmektedir. Bu yöntemler arasında, yanma sonrası süreç mevcut tesislere kolay kurulum, tüm hidrokarbon tabanlı enerji nesillerine uygulanabilirlik ve diğer yöntemlere kıyasla ekonomik avantajlarından dolayı en pratik yöntemdir. Karbondioksiti bir gaz akışından uzaklaştırmak için adsorpsiyon işlemleri, 50 yıldan uzun bir süredir endüstriyel ölçekte uygulanmaktadır. Bir sorbentin, CO_2 tutumu genelde ekzotermik reaksiyona dayanır. Reaksiyon daha sonra oldukça yüksek sıcaklıklarda bir rejenerasyon işleminde tersine çevrilir. Emilim prosesinin diğer prosesler arasında en yüksek karbon tutunum oranına rağmen, bazı dezavantajları vardır. Düşük enerji verimliliği, rejenerasyon için yüksek sıcaklık gereksinimi, daha

yüksek kurulum ve işletme maliyetleri ve yüksek basınçlarda verimli bir performansa sahip olamaması nedeniyle, emilim için alternatif bir yöntem geliştirilmesi gerekmektedir (Samanta ve ark., 2012).

Gaz adsorpsiyonu birçok seçenek arasından, aktif karbonlar (AC), adsorbent olarak diğerlerinden daha ön plana çıkmaktadır. Aktif karbon' lar yüksek adsorpsiyon kapasitesi, hızlı kinetik, geniş yüzey alanı, daha iyi gözenek boyutu dağılımı ve ısıya dayanıklılık gibi özelliklere sahiptir (Sun ve Shi, 1998; Rashidi ve ark., 2020). Ek olarak üretimleri ucuzdur ve nemden etkilenmezler. Gazların veya buharların aktif karbonlar üzerinde adsorpsiyonu, gazların ayrılması ve saflaştırılması, gaz depolama sistemleri, adsorpsiyon tabanlı ısıtma ve soğutma sistemleri ve enerji depolama sistemleri gibi farklı uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Rashidi ve ark., 2020).

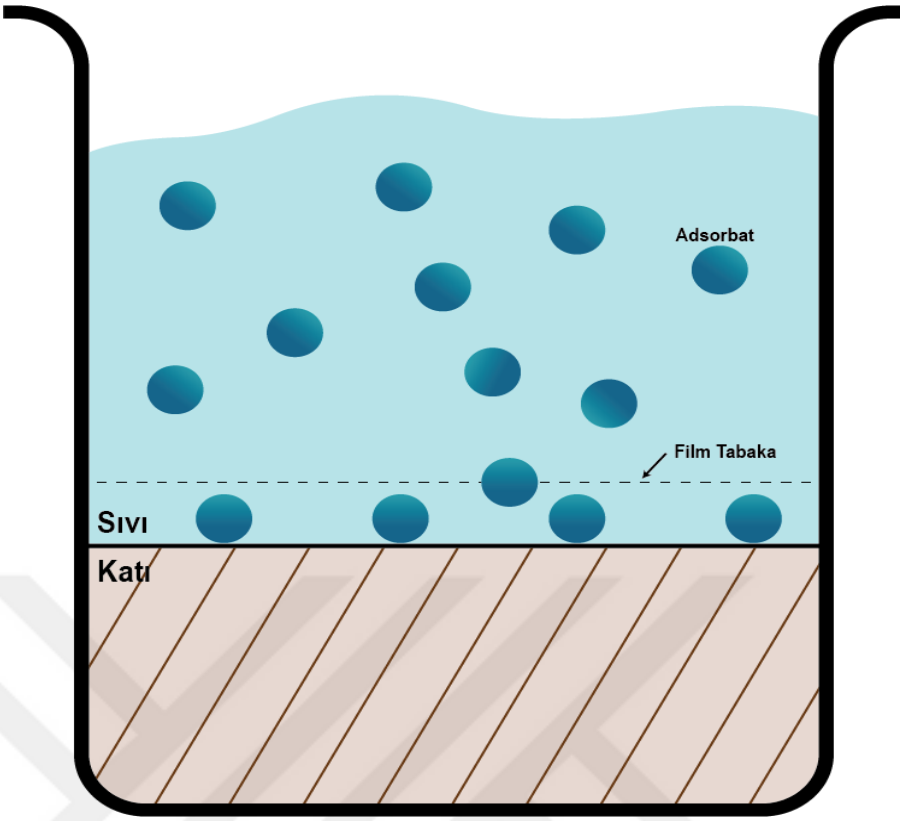
1.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon kelime anlamı olarak tutunma demektir. Katı ya da sıvı yüzeyler ile temas halinde olan gazlar ya da çözünen maddelerin bu yüzeylere tutunmalarına verilen isimdir. Bu maddeleri yüzeyinde tutan faza adsorplayıcı (adsorbent) ve ayrıca adsorpsiyona uğrayan maddeye ise adsorplanan (adsorbat) denir. Çeşitli maddelerin bir fazın yüzeyinde değilde özümlenerek o fazın yapısı içine girmesine ise absorpsiyon denir. Her iki olay birlikte oluyor ve ayırt edilemiyorsa bu kez sorpsiyon terimi kullanılır. Adsorpsiyonun tersi olan olaya desorpsiyon denir. Adsorbent ile adsorbat arasında gerçekleşen adsorpsiyon işlemi genel olarak adsorbent ile adsorbat molekülleri arasında meydana gelen kimyasal bağlanma, elektrostatik ve fiziksel etkileşimler ile yüzey gerilimi nedeniyle oluşan çözücü itici gücünün bir sonucu olarak gerçekleşir (Arslan, 2004).



Şekil 1.1. Adsorpsiyon şematik gösterimi (Portal, 2017)

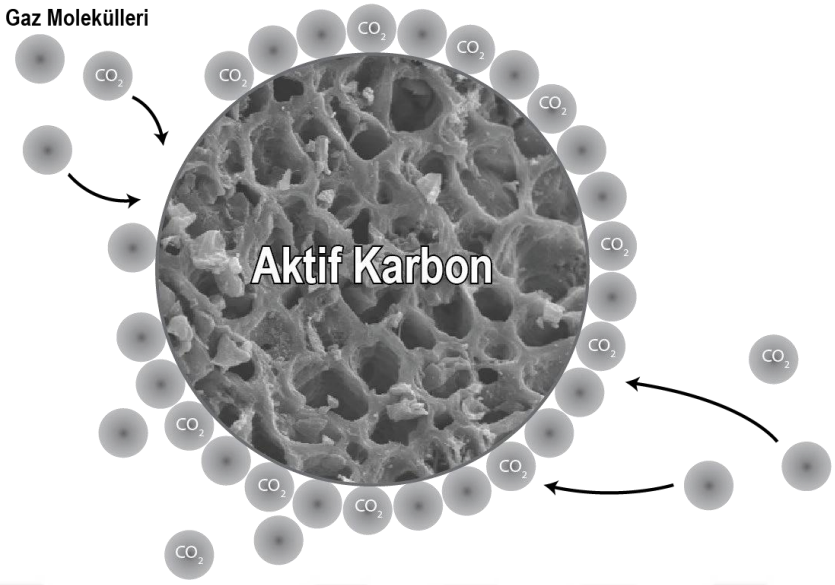
Adsorbent ile adsorbat arasındaki adsorpsiyon işlemi şu olayların gerçekleşmesini gerektirir: (i) Öncelikli olarak adsorbat tanecikleri adsorbent yüzeyindeki sıvı film içerisinden geçmelidir (film difüzyonu). (ii) Bunu film difüzyonu sonucunda adsorbent yüzeyine ulaşan adsorbat taneciklerinin, adsorbent gözeneklerinin iç kısımlarına doğru hareket etmesi izler (partikül difüzyonu). (iii) Son olarak adsorbent gözenek iç yüzeylerine ulaşan adsorbat taneciklerinin, iç yüzey ile kimyasal, elektrostaitik ve fiziksel etkileşimlere maruz kalması sonucunda, adsorbent ile adsorbat arasında adsorpsiyon şartları sağlanmış olur.



Şekil 1.2. Katı Sıvı içerisinde Adsorpsiyon gösterimi (Portal, 2017)

Önceki yöntemlerin göz ardı edilemeyen tüm dezavantajları göz önüne alındığında, adsorpsiyon, diğerleri arasında en umut verici karbon yakalama yöntemidir. Ayrıca membran sistemleri ile de uyum içerisinde çalışır. Adsorpsiyonun diğer tekniklere göre avantajları, CO_2 ayırmanın maliyetinin düşürülmesi, karbon kapasitesi artışları, düşük rejenerasyon enerji gereksinimleri, basınç düşüşünün azaltılması, güç veya endüstriyel tesislere ekleme kolaylığıdır (Wilcox, 2012).

CO_2' in sıvı bir çözücü içine çözündüğü, adsorpsiyon işleminde moleküller arasındaki etkileşime bağlı olarak, CO_2 partikülleri katı gözenekli bir adsorbent içinde hapsolur. Adsorpsiyonda karbondioksit molekülleri, fizisorpsiyon olarak adlandırıldığı için zayıf moleküller arası kuvvetler tarafından gevşek bir şekilde veya kemisorpsiyon olarak da bilinen kovalent bağlarla güçlü bir şekilde bağlanabilir. Genel bir kural olarak, 10-15 kcal mol^{-1} veya daha az adsorpsiyon ısısı için fizisorpsiyon gerçekleşirken, daha yüksek değerler için kemisorpsiyon meydana gelir (Wilcox, 2012).



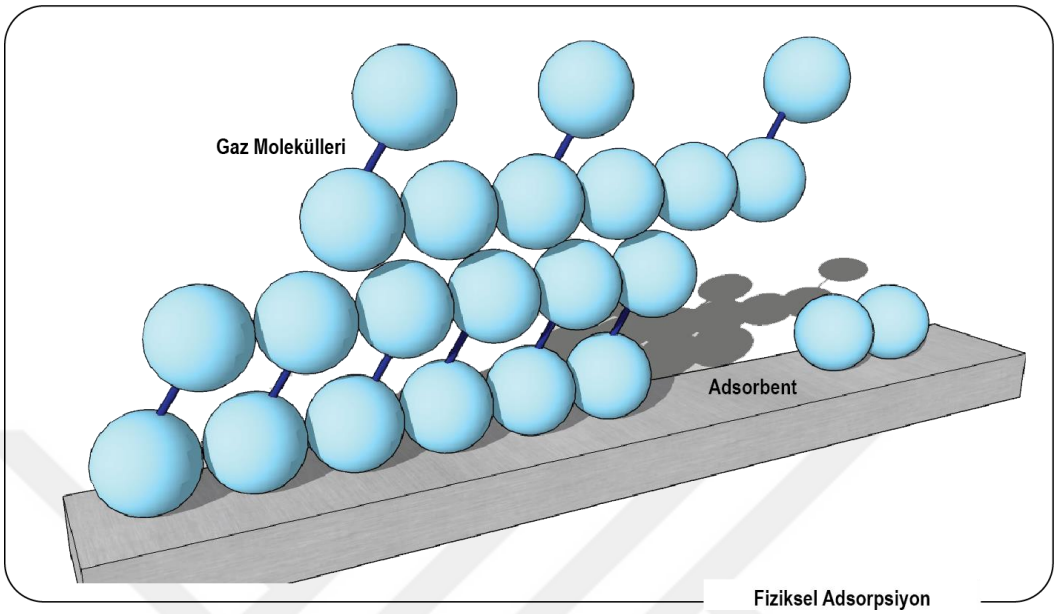
Şekil 1.3. Fiziksel Adsorpsiyon şematik gösterimi (Portal, 2017)

Adsorpsiyon işlemi; aynı cins fazlar (sıvı-sıvı) arasında meydan gelebildiği gibi farklı türden fazlar (gaz-sıvı, gaz-katı ve sıvı-katı) arasında da gerçekleşebilmektedir. Adsorbat taneciklerinin adsorbent yüzeyine olan adsorpsiyonu, taneciklerin yüzeye olan yüksek orandaki ilgisinden kaynaklanmaktadır. Bu ilginin şekli ve şiddeti; tanecikler ile yüzey arasında etkili olan fiziksel, kimyasal ve iyonik etkileşim kuvvetlerine bağlı olarak farklılık arz etmektedir. Adsorbat tanecikleri ile yüzey arasındaki etkileşim kuvvetlerinin cinsine bağlı olarak temelde fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç çeşit adsorpsiyon meydana gelebilmektedir.

1.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

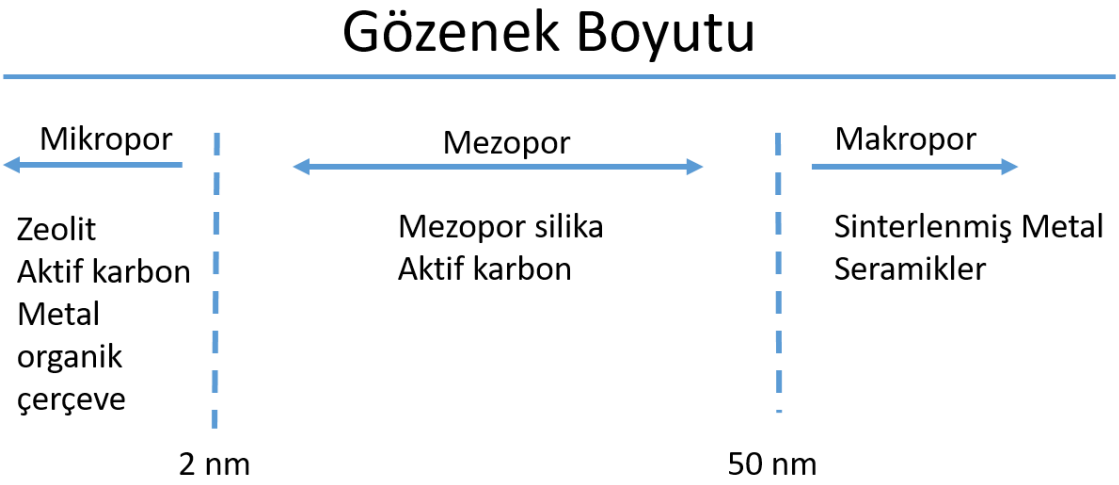
Fiziksel adsorpsiyon veya fizisorpsiyon esas olarak van der Waals kuvvetleri veya dispersiyon itme kuvvetleri ile bağlantılıdır. Adsorbent miktarı ve yüzeyindeki adsorbat miktarı arasındaki ilişki, adsorpsiyon izotermleri olarak bilinen bir dizi grafikle ifade edilir. İzotermlerin şekli birçok faktöre bağlıdır, bileşenlerinin gözenek boşluğu ile etkileşimi, bileşenlerin gözenek boyutları ile etkileşimi ve ayrıca mikro gözenek durumunda gözeneklerin birbirleri ile etkileşimi bu izotermlerin şeklini etkileyen faktörlerdir. Aynı zamanda yüzeyde birikmiş olan tanecikler, birden fazla molekül kalınlığında gevşek yapılı bir tabaka oluşturur. Adsorpsiyon esnasında açığa çıkan ısı

29,4–73,5 kJ mol^{-1} 'dür. Adsorpsiyon sonucunda aktivitesi kaybolan adsorbentin rejenerasyonu oldukça kolay bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir. (Wilcox, 2012).



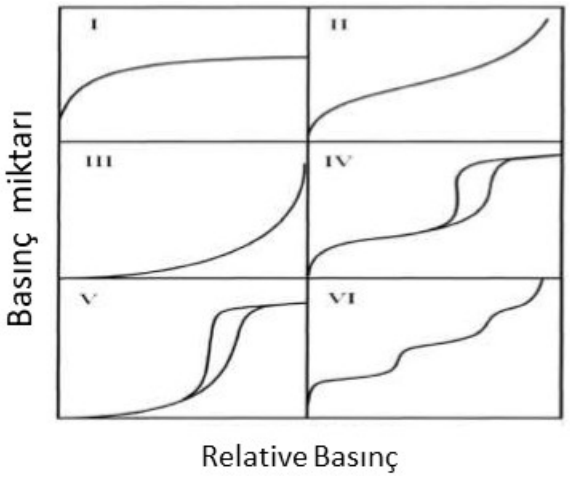
Şekil 1.4. Fiziksel Adsorpsiyon şematik gösterimi (Portal, 2017)

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) gözenekleri boyutlarına göre sınıflandırmıştır.



Şekil 1.5. Gözenek boyutu sınıflandırması (Rackley, 2017)

1985 yılında IUPAC, adsorpsiyon izotermlerini altı grupta sınıflandırmıştır. Geçtiğimiz yıllarda, izotermlere bazı farklılıklar ve güncellemeler eklenmiş olsa da, temeller değişmemiştir (K. Sing, 1985).



Şekil 1.6. Fiziksel Adsorpsiyon İzoterm Sınıflandırmaları (K. Sing, 1985)

Tip I izotermler, nispeten küçük dış yüzey alanına sahip tek tabakalı mikro gözenekli katıların, (örn. moleküler zeolitlerin veya aktif karbonların) izotermlerine örnektir. Bu tür izotermlere sahip olan malzemeler adsorbat tutumu için sınırlayıcı bir değere sahiptir. Bu sınırlayıcılık yüzey alanından ziyade mikro gözenek hacmi ile belirlenir. Mikro gözenekli malzemelerde adsorbent ve adsorbatın düşük kısmi basınçlarda (P/P_0) adsorbe edilen miktarda dik bir artış vardır. Tip I izotermler, esas olarak dar mikro gözeneklere (<1 nm) veya daha geniş bir mikro gözenek aralığı ve belki dar mezo gözeneklere (<2,5 nm) sahip malzemeler tarafından verilir.

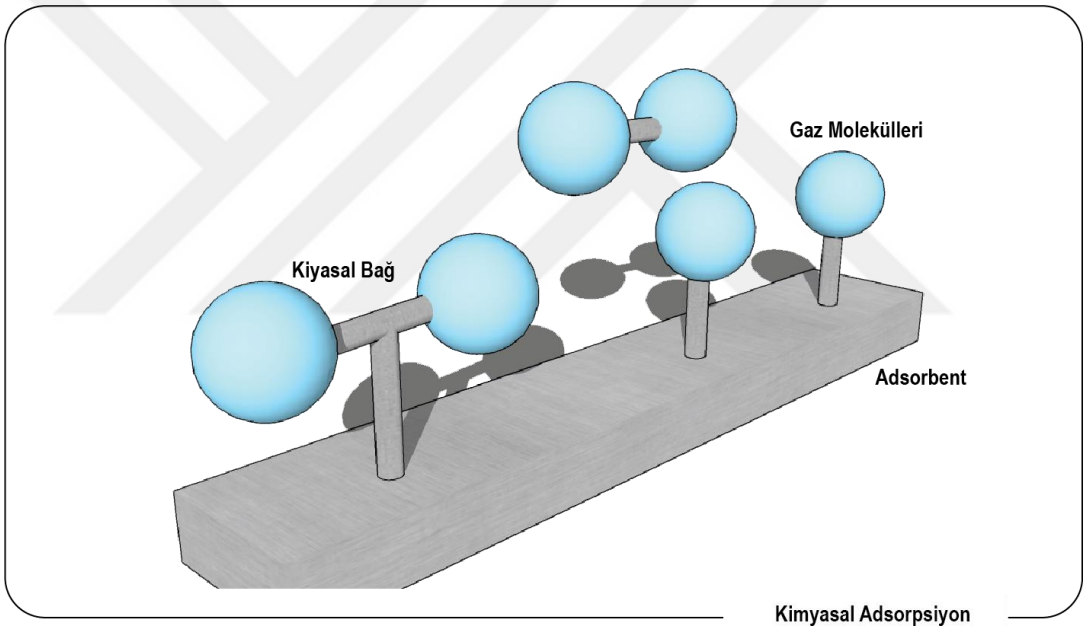
Tip II izotermler, gözeneksiz ve makro gözenekli malzemelere adsorpsiyonla oluşur. Grafiklerin şekli, yüksek nispi basınç değerlerine kadar sınırsız tek tabakalı, çok tabakalı adsorpsiyon ile sonuçlanır. İzotermdeki eğim, tek tabakalı alanın tamamlandığını gösterir. Adsorbent üzerinde tanımlanabilir herhangi bir tek tabakalı kısmın olmaması, tip III izotermlerini verir. Bu izotermlerde, bileşenlerin etkileşimi nispeten düşüktür ve adsorbe edilmiş partiküller, gözeneksiz veya makro gözenekli malzemelerin yüzeyi üzerinde kümelenir.

Tip IV izotermler, adsorbent ve adsorbat etkileşimi ve ayrıca moleküllerin yoğunlaşmış durumdaki etkileşimi ile belirlenen mezopor malzemeler üzerinde adsorpsiyonu temsil eder. Mezopor malzeme yüzeyindeki ilk tek tabakalı-çok tabakalı adsorpsiyonu gözenek yoğunlaşması izler. Bu tip izotermlere, gözenek genişliği kritik bir değeri aştığında meydana gelen bir histereizis eşlik eder. Tip V izotermleri temel olarak bir histerezis eşliğinde Tip III adsorpsiyonlardır.

Tip VI izotermlerde, oldukça homojen gözeneksiz bir yüzey üzerinde katman katman adsorpsiyon gerçekleşir. Grafikteki her eğim, bir katmanın dolgu tamamlanmasını temsil eder (Thommes ve ark., 2015).

1.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon veya kemisorpsiyon durumunda, adsorbent ve adsorbat molekülleri arasında yüzeyde güçlü kovalent bağlar oluşur. Bazik organik gruplar (amin) ve inorganik metal oksitler (alkali metaller veya alkali-toprak metaller) bu reaksiyon için en popüler yüksek yüzey alanlı gruplardır. Amin bazlı adsorbentler, absorpsiyon işleminde kullanılan sulu amin çözeltilerinden ziyade düşük rejenerasyon ısısı nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 1.7. Kimyasal Adsorpsiyon şematik gösterimi (Portal, 2017)

Kimyasal adsorpsiyon olayı belli bir aktivasyon enerjisi (147–735kJ/mol) gerektirdiği için adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre oldukça düşüktür. Bu nedenle sıcaklık yükselmesiyle, kimyasal adsorpsiyonun hızında önemli oranda artış meydana gelmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda, tanecikler ile yüzey arasında kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için adsorpsiyon tersinmez olup rejenerasyonu oldukça güç ve yüksek sıcaklıklara kadar ısıtma gibi işlemler gerektirdiği içinde oldukça maliyetlidir. Ayrıca, düşük karbondioksit kapasiteleri ve yüksek maliyetleri, ticarileşme ve endüstriyel ölçekte uygulama için en büyük dezavantajlardır (Cheng-Hsiu Yu, 2012).

1.1.3. İyonik adsorpsiyon

Çözelti ortamındaki iyonik karakterli adsorbat taneciklerin, yüzey üzerindeki yüklü bölgelere elektrostatik kuvvetler aracılığıyla çekilmesi neticesinde, iyonik karakterli adsorpsiyon işlemi gerçekleşir.

Yüzeye tutunmuş iyonlara, yük bakımından eşdeğer olan başka iyonların, aynı anda yüzeyi terk etmesi durumunda, iyon değişimi olayı gerçekleşmiş olur. Bu adsorpsiyon türünde, elektriksel olarak zıt yüklü adsorbent yüzeyi ile adsorbat taneciğinin birbirlerini çekmesi söz konusu olduğu için küçük çaplı ve elektriksel yükü daha fazla olan adsorbat tanecikleri, daha iyi adsorbe olurlar (Shin-Ichiro Wada, 1991).

1.1.4. CO_2 adsopsiyonu

Karbondioksit adsorpsiyonu hem kimyasal adsorpsiyon hem de fiziksel adsorpsiyon şeklinde olabilir. Yüksek gaz hacmi nedeniyle rejenerasyon için gerekli olan enerjiyi en aza indirmek için fiziksel adsorpsiyon, malzeme, kurulum ve tasarım açısından en uygun yöntem olarak düşünülmektedir. Ayrıca, karbondioksit adsorpsiyonunun kendiliğinden ve ekzotermik bir yapıya sahip olduğu belirtilmelidir (Wilcox, 2012).

Karbondioksit adsorpsiyonunun tip I izotermlerine dayandığı ve Langmuir adsorpsiyon denklemi veya Langmuir izotermleri ile tanımlanabileceği bilinmektedir (Rackley, 2017). İzotermler genel olarak adsorbent başına adsorbe edilmiş miktar ile basınç değişiminin arasındaki ilişkiyi temsil eder. Langmuir denklemi şu şekilde ifade edilebilir:

$$\theta_{eq} = \frac{KP}{1 + KP} \tag{1.1}$$

Burada □□□□□ denge yüzey alanı ve P denge basıncıdır. Adsorpsiyon-desorpsiyon oranı K, ise şu şekilde tanımlanır:

$$K = \frac{\alpha e^{Q/RT}}{\beta (2\pi mkT)^{1/2}} \tag{1.2}$$

Burada α ve β adsorpsiyon ve desorpsiyon sabitleridir. Q adsorpsiyon ısısı, T mutlak sıcaklık, m adsorbatın kütlesi, R gaz sabiti, k ise Boltzman sabitidir.

Basınç salınımı adsorpsiyonu (PSA) ve sıcaklık salınımı adsorpsiyonu (TSA), fiziksel adsorpsiyon yoluyla karbon yakalama ve depolama için ana yöntemlerden ikisidir. Her iki durumda da, karbon alım oranı kısmi basınca, sıcaklığa, adsorbentin gözenek boyutuna ve CO_2 ile adsorbent arasındaki etkileşim kuvvetlerine bağlıdır (Aaron ve Tsouris, 2005).

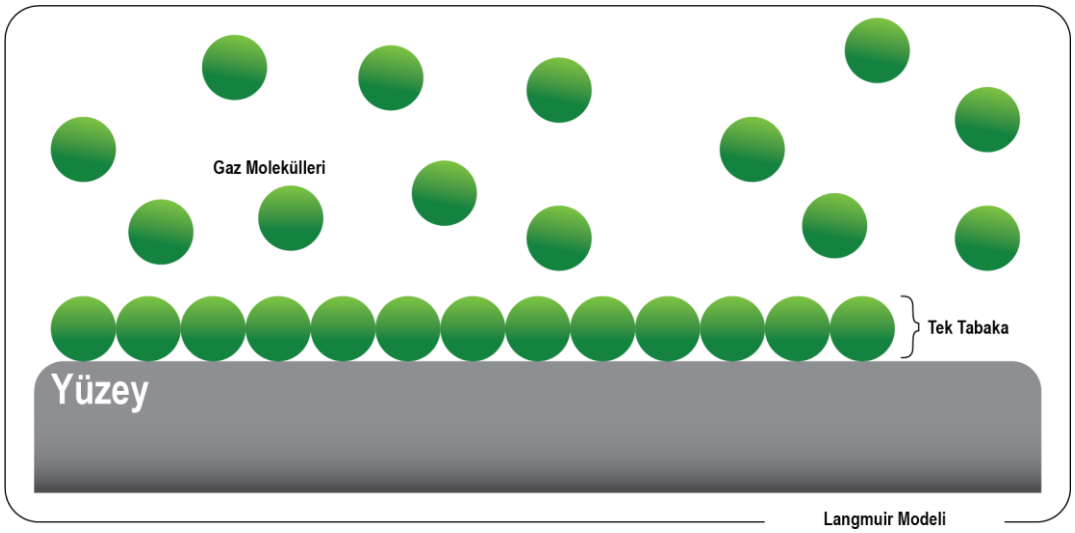
1.2. Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorbat tanecikleri ile adsorbent yüzeyi arasında meydana gelen tutunma olayının anlaşılmasında, çeşitli adsorpsiyon izotermlerinden faydalanılır. Adsorbat tanecikleri ile adsorbent yüzeyi arasında meydana gelen adsorpsiyon mekanizması izotermlerden kolayca anlaşılabilir. Bir adsorbentin yüzey alanının ve gözenekliliğinin ölçülmesi için adsorpsiyon izotemlerinden faydalanılır.

Adsorbat tanecikleri ile yüzey arasında gerçekleşen adsorpsiyon olayı, yüzeyde biriken adsorbat konsantrasyonu ile çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar sürer. Burada söz konusu olan denge, dinamik dengedir. Çünkü adsorbat taneciklerinin, adsorbent yüzeyine adsorplanma hızı ile desorplanma hızı birbirine eşit olur. Dengede, hem adsorbentin yüzeyindeki hem de çözeltideki adsorbat konsantrasyonunda değişme olmaz. Denge izotermleri, modellerin oluşturulmasında ve adsorpsiyon sistemlerinin tasarlanmasında önemli rol oynamaktadır (Ng ve ark., 2003).

1.2.1. Langmuir izotermi

Langmuir denklemi teorik olarak geliştirilen ilk adsorpsiyon izotermidir. Diğer birçok denklem ya Langmuir konseptinden esinlenmiştir ya da bu denkleme dayanmaktadır. Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyon işleminin, sınırlı sayıda özdeş bölgeye sahip bir yüzeye tek katmanlı adsorpsiyon olduğunu varsayarak, homojen bir yüzey üzerinde gerçekleştiği varsayımına dayanmaktadır. Bu nedenle adsorbent yüzeyi üzerinde doygunlukta tek katmanlı bir adsorbat tabakası oluştuğu varsayılmaktadır (Langmuir, 1916).



Şekil 1.8. Tek tabaka Langmuir adsorpsiyon modeli (Portal, 2017)

Langmuir modeli tip I' dir ve bazı teorik varsayımlara dayanmaktadır. Adsorbe edilen maddeler (atomlar, moleküller veya iyonlar) belirli sınırlandırılmış bölgelerde yüzeye tutunulur. Her yapı yalnızca bir adsorbe madde içerir. Adsorbe edilen her bir maddenin enerji durumu, komşu kısımlarda adsorplanan diğer maddelerin varlığından veya yokluğundan bağımsız olarak yüzeydeki tüm bölgelerde aynıdır (Langmuir, 1916).

Bu denklemin teorisi, adsorpsiyon oranının desorpsiyon hızına eşit olmasına dayanmaktadır ve adsorpsiyon için boş alanların sayısı, işgal edilen alanların toplamdan çıkarılmasıyla bulunabilir. Denklemin doğrusallaştırılmış hali aşağıda verildiği gibi elde edilir.

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{bV_m} + \frac{P}{V_m} \tag{1.3}$$

Burada P kısmi basınç, V ise adsorbe edilen hacimdir. V_m adsorbe edilen gazın tek tabakalı hacmidir ve b adsorpsiyon sistemiyle ilişkili bir sabittir. P/V ve P arasında bir grafik kullanarak, tek tabakalı kapsama alanı ve b sabiti hesaplanabilir.

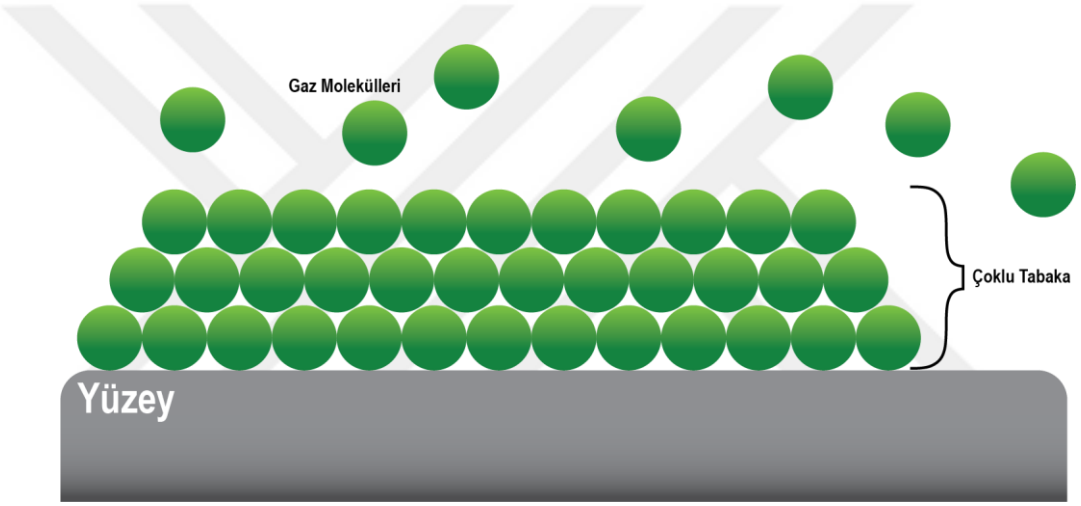
Spesifik yüzey alanı için şu formül kullanılır:

$$S_t = \frac{NA_g V_m}{V} \tag{1.4}$$

Burada N, Avogadro sayısıdır, V referans şartlarda adsorbe edilmiş gazın moleküler hacmidir ve A_g, her adsorbe edilmiş molekülün enine kesit alanıdır.

1.2.2. Brunauer-Emmett Teller (BET) izotermi

BET izotermi, fizisorpsiyon verilerinden yüzey alanını ve toplam gözenek hacmini belirlemek için gözenekli ortamın yüzeysel karakterizasyonunda en yaygın kullanılan yöntemdir. Gazlar hem tek tabakalı hem de çok tabakalı adsorpsiyon davranışında bulunurlar. Çoğunlukla gaz moleküllerinin üst üste yoğunlaştığı ve artan kısmi basınçla çok katmanlı adsorpsiyon oluşturan tip II izoterminde BET analizi uygulanabilir.



Şekil 1.9. Çok tabaka BET adsorpsiyon modeli (Portal, 2017)

BET teorisi, orijinal haliyle, Langmuir teorisinin çok katmanlı adsorpsiyonunun bir uzantısıdır. Teori aynı prensibe dayanmaktadır; dengede, her tabakadaki adsorpsiyon oranı o tabakadan buharlaşma hızına eşittir. Birinci tabakadaki moleküllerin bir dizi eşdeğer yüzey bölgesi üzerinde bulunduğu ve bu moleküllerin ikinci tabaka için sahalar oluşturduğu varsayılmıştır. BET denkleminin türetilmesinde, yanal adsorbat-adsorbat etkileşimleri dikkate alınmaz. BET modelini daha da basitleştirmek için aşağıdaki varsayımlar gereklidir (Brunauer S., 1938).

- İlk katmandan sonraki tüm katmanlarda, adsorpsiyon-desorpsiyon koşulları aynıdır.
- İlk katman dışındaki tüm katmanlarda, adsorpsiyon enerjisi yoğuşmaya eşittir.
- Doyma basıncında ($P=P_0$) çoklu tabakanın sonsuz kalınlığı vardır.

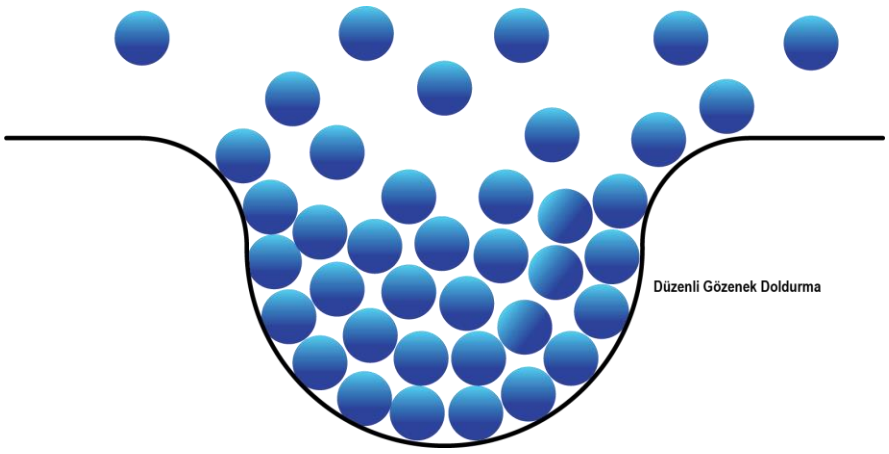
Bu varsayımların yardımıyla (Brunauer S., 1938) şu denklem formlarını oluşturmuştur,

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{cV_m} + \left[\frac{c-1}{cV_m}\right]\frac{P}{P_0} \tag{1.5}$$

Burada V adsorbatın hacmidir (cm^3), P kısmi basınçtır (mmHg), P_0 adsorbatın sistem sıcaklığında (mmHg) doyma basıncı veya buhar basıncıdır. V_m (cm^3) adsorbe edilen gazın çok tabakalı hacmi, c ise gaz katı sisteminin sıcaklığı ve yapısı için sabit olan değerdir.

1.2.3. Dubinin- Radushkevich (D-R) izotermi

D-R denklemi başlangıçta deneysel bir formül olarak önerilmiş olsa da, mikro gözenekli adsorbentlerde adsorpsiyon olaylarını nicel olarak tanımlamak için kullanılmaktadır. Mikro gözeneklerdeki adsorpsiyon mekanizmasının, tabaka yüzey kaplaması yerine gözenek doldurma olduğu varsayımına dayanmaktadır. Denklem, AC' lerin mikrogözenekleri gibi adsorpsiyon davranışını baskın olarak belirleyen sadece Van der Waals kuvvetlerine sahip sistemler için çok yararlıdır. Temelde, D-R denklemi yüksek yüzey alanlı AC malzemelerini tanımlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır (Hutson ve Yang, 1997).



Şekil 1.10. Gözenekli yüzeylerde Dubinin- Radushkevich modeli (Portal, 2017)

D – R izoterm modeli, homojen bir yüzey veya sabit adsorpsiyon potansiyelini dikkate almadığı için Langmuir izoterminden daha üstündür. Dubinin ve Radushkevich, aktif karbonlar için mikro gözeneklerin hacimlerine göre dağılımının Gauss fonksiyonları olarak temsil edilebileceğini şu denklem ile önermiştir.

$$q_e = q_{\max} \exp(-\beta\varepsilon^2) \tag{1.6}$$

Burada q_e (mg g^{-1}) dengedeki adsorbentin birim kütlesi başına adsorbe edilen adsorbat miktarıdır. q_{max} (mg g^{-1}) maksimum adsorpsiyon kapasitesidir. β; (mol^2 kJ^{-2}) adsorpsiyon enerjisi ile ilişkili bir sabittir. ε (mol^{-1} kJ) ise adsorpsiyon potansiyelidir.

Adsorpsiyon potansiyelinin (ε) doğru belirlenmesi, D-R izoterm modelini kullanmanın temel bir ön koşuludur. Adsorpsiyon potansiyeli teorisi, bir birim molar adsorbat kütlesini adsorbe ettikten sonra bir adsorbentin Gibbs serbest enerjisindeki değişikliği yansıtmıştır (Lu ve ark., 2018) ve şu şekilde yazılabilir;

$$\varepsilon = RT \ln\left(\frac{p_s}{p}\right) \tag{1.7}$$

Burada p_s (atm) ve p (atm), adsorbat moleküllerinin sırasıyla T sıcaklığında doyma buhar basıncı ve denge basıncıdır. R evrensel gaz sabiti ve T (K) mutlak sıcaklıktır (Hu ve Zhang, 2019).

1.2.4. Barrett Joyner Halenda Method (BJH) izotermi

BJH yöntemi temel olarak mezo gözenekli malzemede dağılımı, gözenek boyutunu ve gözenek hacmini analiz etmede kullanılan bir izotermdir. Bu yöntem, adsorpsiyon izotermi yerine desorpsiyon izoterminin analizini içerir. Ancak, bu yöntemle yapılan bazı çalışmalar, teorik olarak gerekçelendirilemese de, izotermler hem desorpsiyon hem de adsorpsiyon analizini içerir (Barrett, 1951).

Bu yöntemin eksikliği, kılcal yoğunlaşma üzerindeki akışkan-katı etkileşimlerini dikkate almamasıdır. Ancak yine de uygun bir yöntemdir. Bu model geçerliliği ve sınırlamaları hakkında sorulan sorulara rağmen gözenek boyutu dağılımındaki ana yöntemlerden biri olarak kabul edilmektedir (Ravikovitch ve Neimark, 2001).

1.3. Adsorbentler

Mükemmel bir adsorbent seçmek karmaşık bir süreçtir. İstenilen uygulamaya bağlı olarak birçok adsorbent türü mevcuttur. Adsorbent malzemeler, karbondioksit ve metan gibi zararlı gazları yakalamak ve depolamak için hem ekonomik hem de fonksiyonel olarak verimli bir sistem sağlamak için bazı kriterleri karşılamalıdır. Bunlar;

- Adsorpsiyon kapasitesi: Bir adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon izotermleri ile temsil edilir. Bu değer, kullanılacak hammaddenin ne kadar gaz tutabileceğini belirlediği için özellikle yakalama sisteminin ekonomik yönleri açısından büyük önem taşımaktadır. Yani adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi ne kadar yüksekse o kadar fazla gaz depolayabilir.
- Seçicilik: Bir adsorbentin sera gazı tutum kapasitesinin başka bir bileşenin tutum kapasitesine oranı, adsorbe edilen sera gazı' nın saflığı ve sistemin büyüklüğü üzerinde doğrudan bir etkiye sahiptir. Adsorplanan ürünün saflığı, ayrıştırmanın önemli bir yönüdür. Kullanılacak malzemeye eklenecek fonksiyonel özellikler sayesinde daha saf bir malzeme tutumu mümkün olduğu gibi, aynı zamanda depolanan bu ürünlerin başka alt ürünlere dönüştürülmesindeki maliyet de aynı oranda azalacaktır.
- Adsorpsiyon kinetiği: Hızlı adsorpsiyon (ve desorpsiyon) kinetiği, verimli bir sistem için gereklidir. Adsorpsiyon-desorpsiyon kinetiği, sistemin döngü süresini kontrol eder. Bu değer, karbon dioksitin sorbent içindeki fonksiyonel gruplarla reaksiyon kinetiği ile belirlenir. Bir adsorbent CO_2' i ne kadar hızlı yakalayabilirse, o kadar az miktarda enerji gerekir.
- Mekanik mukavemet: Mikroyapı ve morfolojik kararlılık, adsorpsiyon ve desorpsiyon aşamaları arasındaki çoklu döngü sırasında adsorbent tarafından sağlanmalıdır. Sistemin basınç, sıcaklık, titreşim, yüksek hacimsel debi ve yüksek basınç değişimi gibi çalışma koşulları, adsorbentin yapısında önemli dalgalanmalara neden olmamalıdır.
- Kimyasal kararlılık: Karbondioksit yakalama sistemleri için, adsorbentler oksitleyici bir ortamda stabil kalabilmeli ve sülfür oksit, azot oksit ve ağır metaller gibi gaz akımındaki kirletici maddelere karşı dirençli olmalıdır. Bu bileşenlerin adsorpsiyon aşamasından önce çıkarılması tercih edilir, ancak bu

parçanın eksik olması durumunda, sorbentin bu durumu tolere edebilmesi gerekir.

- Rejenerasyon: Etkili bir yapıya sahip olabilmek için iyi bir adsorbent yenilenebilir olmalıdır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon aşamalarının tekrarlanan aşamaları sırasında adsorbentin bu yönü ayrıca tüm sürecin maliyetini azaltabilir.
- Maliyet: Dikkate alınması gereken en önemli özelliklerden biridir. Adsorbentleri sentezlemek için kilogram başına maliyet ilk akla gelen şeylerden biridir. Sentezlenen malzemenin kilogram başına tuttuğu gaz miktarı bu maliyeti etkileyen bir diğer faktördür.

Literatürde sera gazı tutumu için birçok malzeme kullanılmaktadır. Bunlar arasında, aktif karbon, zeolitler, metal organik çerçeveler (MOF), moleküler elekler, mezopor silika, grafen veya karbon nanotüpler mevcuttur. Bunlar arasında aktif karbon, zeolitler ve metal organik çerçeveler (MOF), diğer malzemelerin yukarıdaki kriterleri karşılayamamaları nedeniyle daha pratiktirler ve sıklıkla tercih edilirler (Adams, 2010).

1.3.1. Zeolitler

Zeolitler, geleneksel olarak gaz ayırma işleminden saflaştırmaya kadar geniş aralıklarda kullanılan mikro gözenekli kristal çerçeve malzemelerdir. Bu malzemeler, bir silikon atomunun bir kısmının alüminyum veya diğer metal atomlarıyla değiştirilmesini içeren silikat çerçevelerine dayanmaktadır. Bu ikame gözenek yapısı içinde normalde sodyum veya alkalin metaller tarafından katyonlarla negatif bir yüke yol açar (Wilcox, 2012). Kristal yapıları nedeniyle, zeolitler 0,5 ila 1,2 nm arasında homojen gözenek boyutlarına sahiptir, bu da molekülleri ayırmak için zeolitleri iyi bir aday haline getirmektedir (Derouane, 2009). Çerçevenin yapısı, çerçevenin bileşimi, moleküllerin büyüklüğü, moleküllerin şekli, saflık, polarite ve katyonik form zeolitler üzerinde gaz adsorpsiyonunu etkileyen faktörlerdir.

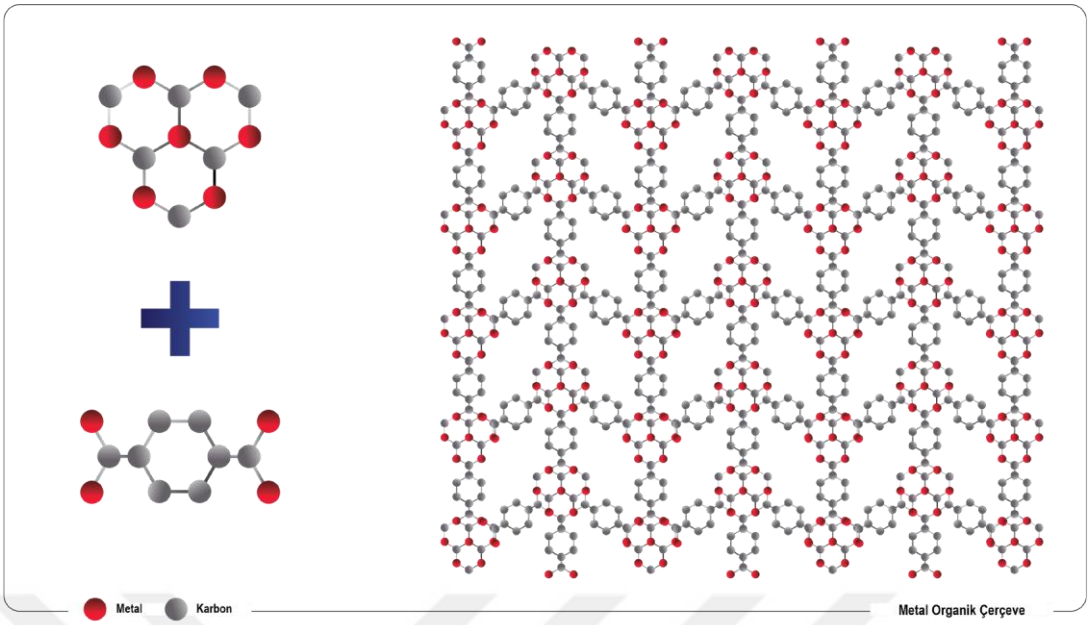


Şekil 1.11. Nem önleyici gözenekli zeolit membran (Anonim)

Zeolitler üzerindeki karbondioksit adsorpsiyonu diğer adsorbentlere kıyasla hızlı bir kinetiğe sahiptir ve birkaç dakika içinde denge kapasitesine ulaşılır. Bununla birlikte, zeolitin karbon tutumu, proses sıcaklığı ve basıncından büyük ölçüde etkilenir. Adsorpsiyon kapasitesi, sıcaklığı ve gaz fazı kısmi basıncını artırarak önemli ölçüde düşer. Ayrıca, baca gazı akımında su moleküllerinin varlığı, kapasiteyi azaltarak zeolitlerin uygulanmasını sınırlar.

1.3.2. Metal organik çerçeveler (MOF)

Organik bağlayıcılarla güçlü bir şekilde bağlanan metalik köşeler, metal organik çerçevelerin (MOF'lar) yapısını içerir. Bu adsorbentler, moleküler boyut bölgesinde dar ve kontrollü gözenek boyutu dağılımına sahiptir. Bağlayıcıları değiştirebilme yeteneği, gözeneklerin boyutunu ve şeklini kontrol etmek için çeşitli seçeneklere ve kinetiği, kapasiteyi ve seçiciliği etkileyen yüzeyin kimyasal potansiyelini ortaya çıkarır. Şekil ve boyuttaki bu esneklik, sentezlenen ve incelenen 20.000'den fazla farklı MOF hazırlanmasını sağlamıştır. Yüzey alanları 1000 ila 10.000 m^2/g aralığında rapor edilmiştir (Furukawa ve ark., 2013). MOF'ların popülaritesi, özellikle H_2 ve CH_4 adsorpsiyonu için yüksek adsorpsiyon kapasitelerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 1.12. Metal Organik Çerçeve şematik gösterimi (Kimya, 2017)

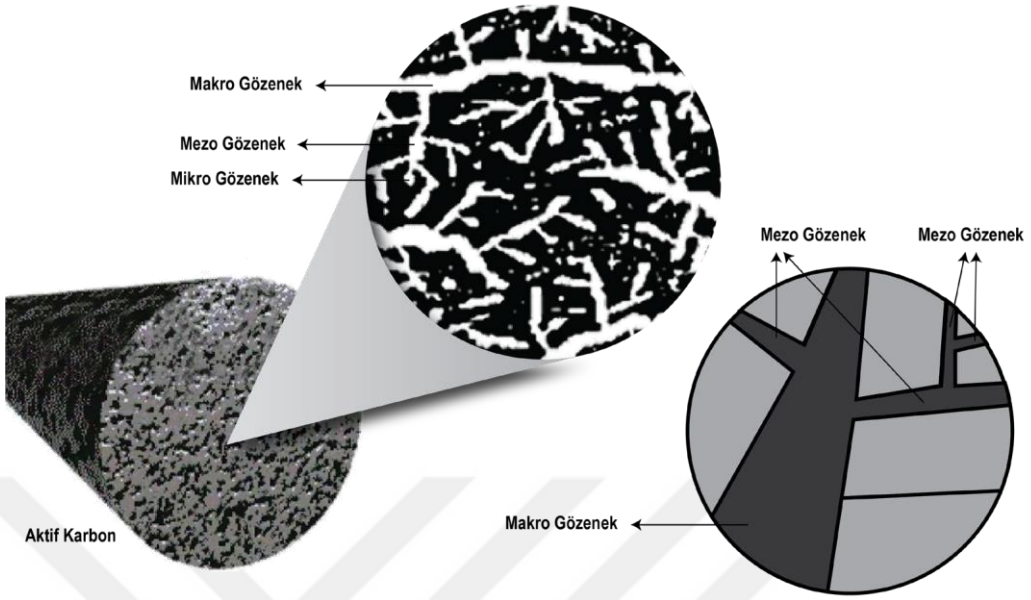
MOF'lar esas olarak karbon yakalama ve depolama için iyi bir aday olmasına rağmen, uygulama amaçları için yararlı MOF materyallerinin seçilmesi hala zordur. Fosil yakıt yanmasından çıkan baca gazı akışı %15 civarında CO_2 ve yüksek N_2 içeriği içerir. Bu durum 1 atm ortam basıncında karbondioksit için düşük kısmi basınca yol açar. Metal organik çerçeveler karbon dioksit yakalama için oldukça yüksek kapasiteye sahiptir. Bununla birlikte, düşük kısmi CO_2 basıncında, diğer adsorbentlere kıyasla zayıf bir yakalama performansı sergilerler (Lee ve Park, 2015). Ayrıca, organik kimyasallar ile metalik bir kompleks olan MOF sentezi birçok durumda pahalıdır ve süreç karmaşıktır.

MOF' lardaki yüksek yüzey alanına rağmen, mekanik mukavemet ve dayanıklılık sorunları bulunmaktadır. Gaz akımındaki nem MOF' un yapısı üzerinde ölümcül etkilere sahiptir, bu nedenle enerji santrallerinde uygulanması sınırlıdır (Cadiau ve ark., 2016). Kararlılık, tekrarlanabilirlik ve seçicilik gibi tartışılan temel özellikleri hedefleyen MOF' ların geliştirilmesi için ek çalışmalara ihtiyaç vardır.

1.3.3. Aktif karbonlar

Yüksek yüzey alanları ve değiştirilebilir yüzey kimyası sayesinde aktif karbon, adsorbent ve katalizör desteği olarak endüstride oldukça kullanılan bir malzemedir. Aktif karbonlar, ana organik maddelerin karbonizasyonu yoluyla hazırlanır.

Hammaddenin kolay bulunabilir olması ve düşük üretim maliyeti aktif karbonları gittikçe daha cazip hale getirmektedir.



Şekil 1.13. Aktif Karbonlarda gözeneklerin şematik gösterimi (Portal, 2017).

Aktif karbon malzemeleri esas olarak ahşap, kömür, linyit, Hindistan cevizi kabuğu ya da meyve çekirdeğine kadar çeşitli malzemelerden üretilebilirler (Cameron ve ark., 1990). Aktif karbonlar uygun başlangıç malzemelerinden kimyasal ve fiziksel aktivasyon ile üretilebilirler. Olgunlaşmamış gözenek yapısına sahip öncü malzemeler, oksijen taşıyan yüzey gruplarına sahip düzensiz gözenek ağına sahip olmak için yakılır ve gazlaştırılır. Kimyasal aktivasyonda, aktivasyon ajanları olarak H_3PO_4, $ZnCl_2$ gibi kimyasallar kullanılarak karbonizasyon ve aktivasyon aşamaları 600-800 °C'de aynı anda gerçekleştirilir. Bununla birlikte, fiziksel aktivasyonda, karbonlu başlangıç maddeleri önce 600-800 °C sıcaklıkta bir havasız ortamda termal olarak ayrıştırılır, bu sırada hidrojen oksijen ve azot gibi karbon olmayan elementlerin çoğu ortamdan uzaklaştırılarak karbon tabanlı gözenekli bir yapı elde edilir. Karbonizasyon aşamasını takiben, elde edilen karbonlu malzemeler 800-1100 °C'de buhar veya CO_2 ile aktive edilebilir, bu da çok yüksek bir yüzey alanlı ürün eldesini sağlayan gözenek yapı ağını genişletir. Aktif karbon, aktivasyon aşamasını takiben kül içeriğini gidermek için saf su veya mineral asitlerle yıkanabilir potansiyel katalizör zehirlerini azaltmak için, aktif karbon katalizör desteği olarak kullanılacaksa ilave bir yıkama aşamasından geçirilir (Cameron ve ark., 1990).

Farklı öncüler, karbonizasyon yöntemleri ve aktivasyon adımları, üreticiler ve bilim adamları tarafından gaz ayrımı, özellikle karbon tutma ve adsorpsiyon için çok çeşitli aktif karbonlar üretmek için kullanılmıştır.

Karbonizasyon ve aktivasyon koşullarını kontrol ederek, aktif karbonların gözenek yapısı kolayca kontrol edilebilir. Benzer şekilde, aktif karbonun yüzeyindeki fonksiyonel gruplar da farklı işlemler veya farklı hammaddeler kullanılarak kontrol edilebilir (Singh ve Kumar, 2017b). Aktif karbonun üretildiği öncüle göre gözenek boyutu dağılımı mikro gözenekten makro gözeneğe kadar değişir (Lee ve Park, 2015). Bu nedenle belirli bir gazın seçici adsorpsiyonu için tüm aktif karbon türlerinin önerilmesi uygun değildir. Aktif karbonların gözenek boyutu dağılımı, kaynak materyalin morfolojisi ve yapısından büyük ölçüde etkilenir. Aktif karbonun morfolojisi, mikro gözenekli alanın oluşmasına izin veren rastgele yönlerde istiflenmiş mikrokristalin grafit bileşenlerine bağlıdır (Wilcox, 2012). Genelde, Hindistan cevizi kabuğundan üretilen AC numuneleri esas olarak mikro gözenekli malzemelerdir, ancak turba tabanlı AC'lar çoğunlukla makro gözeneklidir. Şaşırtıcı bir şekilde, farklı linyit tipleri mezopordan makro gözenekli alanlara kadar farlı gözenek boyutu dağılımına sahip aktif karbon malzemelere dönüşebilir (Ruthven, 1997).

Tablo 1.1. Aktif karbon kaynağına göre gözenek boyutlarında değişiklik (Ruthven, 1997).

Hammadde	**Aktivasyon metodu**	**Gözenek boyutu**		
		Mikropor	**Mezopor**	**Makropor**
Kömür	Buhar	Yüksek	Düşük	Orta
Linyit	Buhar	Orta	Yüksek	Yüksek
Turba	Buhar	Yüksek	Orta	Yüksek
Odun	Kimyasal	Yüksek	Çok yüksek	Yüksek

Mikro gözenek özellikleri nedeniyle aktif karbonlar yüksek yüzey alanına sahiptir ve adsorbent ve katalizör desteği olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Aktif karbonun gözenek boyutu dağılımı ve CO_2 ayrımı üzerindeki etkisi yıllar boyunca araştırılmıştır (Oschatz ve Antonietti, 2018). Gözenek boyutu dağılımının numuneler üzerindeki CO_2 seçiciliği üzerinde büyük etkileri olduğu gösterilmiştir. Düşünüldüğü gibi, sadece karbon yakalama işlemi için mikro gözenekli malzemeye sahip olmak değil, aynı zamanda bu mikro gözenekli alanların büyüklüğü de önemli bir unsurdur. Karbondioksit tutumunda en yüksek seçime sahip olmak için, 0,5 ila 0,7 nm veya daha düşük bir boyuta sahip olan, ultra mikro gözenekler olarak adlandırılan gözeneklere sahip olmak daha iyidir.

Daha önce kullanılan hammaddelere göre, aktif karbonlar CO_2 yakalama için en iyi seçeneklerden biridir. Yüksek yüzey alanına ve CO_2 adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler. Bu malzeme nispeten daha iyi termal ve mekanik stabiliteye sahiptir ve karbon tutma ve depolama sistemlerinin çalışma koşullarına dayanabilir.

AC'lar hem kimyasal hem de fiziksel olarak üretilebilir. Fiziksel aktivasyonda, karbonize edilmiş hammaddeler bir veya daha fazla ısıl işlemden geçer. Yüksek sıcaklıklarda ısıtma numuneden katran benzeri yapıları ortadan kaldırır ve gözenekli alanı açığa çıkarır (Al-swaidan ve Ahmad, 2011).

Aktif karbon üzerindeki CO_2 ve CH_4 adsorpsiyonunun farklı yönleri hakkında birçok araştırma yapılmış ve rapor edilmiştir. (Saxena ve ark., 2014) yılında basit bir karbon yakalama ve depolama sistemi için pratik bir model üzerinde parametrik bir analiz türetmiştir. Sistemin başlangıç sıcaklığı, odanın çapı ve soğutma sıvısının sıcaklığı gibi bazı önemli parametrelerin etkisini incelemişlerdir. Sonuçları, daha dar hazne boyutunun ve daha soğuk çalışma koşullarının CO_2 adsorpsiyon verimliliğini arttırdığını göstermiştir.

Daha önce açıklandığı gibi, temel hammadde ve sentez koşulları ve malzemeleri, aktif karbonlarda geniş bir çeşitliliğe dönüşür. Bu nedenle, aktif karbonlar üzerinde yapılan çok sayıda araştırma ve çalışma vardır. Üretimin farklı yönlerinin etkisi sadece yapılarına ve özelliklerine değil, aynı zamanda karbondioksit yakalama hedefleri için bir adsorban olarak performanslarına da bağlıdır. Ek olarak, farklı AC numuneleri için CO_2 adsorpsiyonunun izotermlerinin incelenmesi, verimli, yetkin ve ekonomik bir karbon yakalama ve depolama sisteminin geliştirilmesine yardımcı olur. Adsorpsiyon sisteminin çalışma elemanlarının ve koşullarının kapasitesi ve verimliliği üzerinde kritik etkileri olduğu bilinmelidir.

1.3.3.1. Aktif karbonların tarihsel gelişimi ve uygulama alanları

Aktif karbonlar ilk kez 1500'lü yıllarda karbonize edilmiş odundan üretilerek ilaç sanayisinde arıtıcı olarak kullanılmıştır. Daha sonraki yıllarda Hindistan'da yine içme suyunun arıtılmasında kullanıldığı rapor edilmiştir. Aktif karbonların adsorplayıcı yetenekleri keşfedildikten sonra, odun kömürleri renk ve kokuların adsorpsiyonu için kullanılmıştır. 19. yüzyılda, genellikle şeker rafinasyonunda sanayide kullanılan toz aktif karbonlar Birinci Dünya Savaşı sırasında gaz maskelerinde kullanılmıştır (Bansal, 1988). Daha sonra, özellikle tekstil endüstrisinde atık sudaki boyaların veya diğer toksik

maddelerin uzaklaştırılması için aktif karbonların kullanıldığı bilinmektedir (Robinson ve ark., 2001).

Buhar ve CO_2 kullanılarak fiziksel aktivasyonla aktif karbon üretimi, 1901 yılında Ostrejko tarafından patentlenmiştir. 1918'den sonra tehlikeli gazların adsorpsiyonunda aktif karbonlar kullanılmış ve aktif karbonların üretimi için farklı hammaddeler araştırılmıştır. Araştırmacılar, bitümlü kömür ve Hindistan cevizi kabuğu gibi farklı hammaddelerden türetilmiş birkaç aktif karbon üretilmesini sağlamışlardır. Farklı malzemelerden üretilen aktif karbonların, farklı yüzey alanı, gözenek boyutu dağılımı, boyut ve şekil gibi farklı özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir.

Literatürde aktif karbon özellikleri ve uygulamaları ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bunlar:

- Adsorpsiyon
- İndirgenme reaksiyonları
- Kataliz
- Kimyasal ve biyolojik safsızlıkların ayrıştırılması

Tablo 1.2. Filtre malzemesi olarak aktif karbonların endüstriyel uygulamaları (Saxena ve ark., 2014)

FİLTRE MALZEMESİ OLARAK AKTİF KARBONLARIN ENDÜSTRİYEL UYGULAMALARI	
UYGULAMA ALANI	**SIVI FAZDAN ADSORPSİYON**
İçme suyu arıtımı	Çözünmüş organik maddelerin uzaklaştırılması, tat ve koku kontrolü, kurşun, klor, renk vb.
Yemek endüstrisi	Sıvı şekerlerin renklendirilmesi (glikoz, maltoz)
Alkolsüz içecekler ve bira	Klor ile dezenfeksiyondan sonra içilebilir sudaki klor ve çözünmüş organik kirleticilerin uzaklaştırılması
Eczacılık	Antibiyotiklerin, vitaminlerin, hormonların vb. Saflaştırılması ve ayrılması.
Yarı iletkenler	Ultra saf su üretimi
Petrokimya	Kazan besleme suyu için geri dönüştürülmüş buhar kondensinden yağ ve hidrokarbon kirliliklerinin giderilmesi
Yeraltı	Endüstriyel kirlenmiş yeraltı suyu rezervlerindeki toplam organik halojenlerin ve adsorbe edilebilir organik halojenlerin azaltılması
Endüstriyel atık su	Çevre mevzuatını karşılamak için proses atıksu arıtımı
Yüzme havuzları	Artık ozonun uzaklaştırılması ve kloramin seviyelerinin kontrolü
UYGULAMA ALANI	**GAZ FAZDAN ADSORPSİYON**
Çözücü geri kazanımı	Buhar emisyonlarının kontrolü ve organik çözücülerin geri kazanımı
Karbondioksit	Fermantasyon işlemlerinden karbondioksitin saflaştırılması
Endüstriyel maskeler	Organik buharların ve inorganik gazların adsorpsiyonu
Atık imhası	Çeşitli atıkların yakılması sırasında oluşan baca gazından ağır metallerin ve dioksinlerin uzaklaştırılması
Sigaralar	Bazı zararlı maddelerin çıkarılması (nikotin ve katran)
Klima	Havaalanlarında, ofislerde, hastanelerde ısıtma, havalandırma ve iklimlendirmeye maruz kalan havadan kirleticilerin uzaklaştırılması
Yarı iletkenler	Ultra saf hava üretimi
Zehirli gaz tutumu	Endüstriyel atık gazların saflaştırılması
Buzdolabı koku gidericileri	Genel gıda kokularının giderilmesi

1.3.3.2. Biokütle tabanlı aktif karbonlar

Aktif karbonlar farklı öncülerden üretilebilir. Genelde tercih edilen tipik malzeme kömürdür, ancak son zamanlarda biyokütleden AC sentezleme girişimleri önemli ölçüde artmıştır. Genellikle biyokütleden elde edilen AC, yüksek yüzey alanı ve daha fazla mikro gözenekli bölgeler sağladığı, bunun da karbon dioksit yakalanması için en önemli etken olduğu bilinmektedir. Yenilenemez kömür bazlı granül numunelere kıyasla, özellikle tarımsal yan ürünler olan biyokütle kaynaklarından elde edilen AC'

lar, daha iyi verimlilik ve daha düşük üretim maliyetleri gibi avantajlar sağlar. Biyokütle, dünyadaki en bol malzemelerden biridir. Kolay bulunabilirliği, tarım endüstrilerinin yan ürünlerini AC sentezi için mükemmel bir hammadde haline getirir. Böylece atık olarak düşünülen bir malzeme tekrar işe yaracağı bir malzemeye dönüşmüş olur.

Son yıllarda, aktif karbon üretimi için alternatif bir madde olarak sanayi ve tarım atık malzemelerinin kullanılabiliyor olması, bu konudaki araştırmaların artmasına sebep olmuştur. Aktif karbonun ticari ölçekte sentezlenmesindeki önemli bir zorluk, uygun bir öncü hammadde bulmaktır. Bu nedenle biyokütle tabanlı aktif karbon üretimine odaklanma kıyaslanamayacak kadar artmıştır (Köseoğlu ve Akmil-Başar, 2015). Aktif karbon için seçilen atık malzeme, belirlenen bölgedeki tarım endüstrisinden farklıdır. Ürünlere bağlı olarak, kullanılan hammadde kahve, mısır göbeği, Hindistan cevizi kabuğu, portakal kabuğu, fındıkkabuğu, mahsulün özü, ağaç dalları gibi diğer birçok seçenek arasından seçilebilir. Her bölgenin kendi hammadde seçimi olabilir.

Kullanılabilecek her tür biyo bazlı atık malzeme sonsuz sayıda aktif karbon üretebilmek için gerekli özellikleri sağlayabildiği gibi bununla ilgili birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmaların büyük çoğunluğu 2. Bölümdeki kaynak araştırması kısmından kolayca incelenebilir.

Aktif karbon üretmek için kullanılan her örneğin amaçları birbirinden farklıdır, ancak hepsinin ortak bir noktası vardır. Biyo bazlı aktif karbonlar piyasada bulunan kömür bazlı aktif karbondan çok daha etkilidir. Düşük üretim maliyeti, daha yüksek yüzey alanı ve daha iyi adsorpsiyon performansı, biyo bazlı aktif karbonu diğer türlere göre daha uygun hale getirmektedir.

1.3.3.3. Biyo tabanlı aktif karbonların CO_2 ve CH_4 adsorpsiyonu

Biyo tabanlı aktif karbonların tipik modeller üzerinde sahip olduğu üstün özelliklerle, karbondioksit ve metanın baca gazı akımlarından ayrılması için biyokütle tabanlı aktif karbon kullanılması yararlı görünmektedir. Bu amaçla birçok çalışma ve test yapılmıştır (Singh ve ark., 2017).

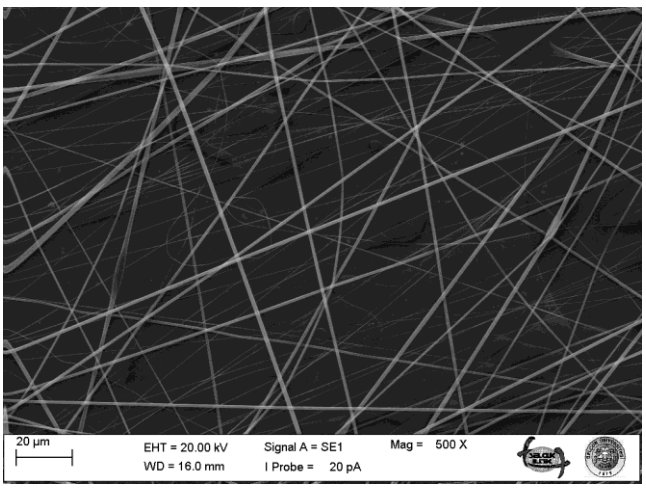
Biyokütle tabanlı aktif karbon üzerine karbon dioksit adsorpsiyonu ile ilgili çok sayıda çalışma arasında, bu tür aktif karbonların karbon yakalama amaçları için en iyi aday olduğu belirtilebilir. Öncüllere ve aktivasyon yöntemlerine bağlı farklılıklara rağmen, tüm biyo tabanlı aktif karbon numuneleri ticari olarak temin edilebilen

örneklerden daha iyi performans göstermiştir. Ayrıca, bu malzemelerin düşük üretim maliyeti göz ardı edilemez. Aktif karbonların daha yüksek seçiciliği ve dayanıklılığı da ortadadır. Tüm bunlar ve daha fazlası, biyo tabanlı aktif karbonu karbondioksit ve metan adsorpsiyonu için mükemmel bir adsorbent yapmaktadır.

1.4. Nanolifler

Elektro-eğirme nanolif üretilmesi için kullanılan yöntemin genel adıdır. Nanolifler kısaca polimer malzemelerin uygun çözücüler içerisinde çözüldükten sonra uygun voltaj uygulandığında oluşturdukları ağımsı yapıya verilen isimdir. Çapları 50-500 nm arasında değişkenlik gösterebilir. Günümüzde çeşitli üretim yöntemleri kullanılarak birçok seramik ve polimer malzemelerden nanoiplik üretimi gerçekleştirilebilmektedir (Ramakrishna, 2009).

Polimerik liflerin, özellikle de fonksiyonel ve akıllı liflerin performanslarını belirleyebilmek için kütle (kimyasal yapı ve morfoloji veya nanoyapı) ve yüzey (kimyasal gruplar, pürüzlülük, yüzey enerjisi) yapılarının çok iyi anlaşılması gerekmektedir. İstenilen performansa sahip, işlevsel ve akıllı liflerin geliştirilebilmesi için kütle ve yüzey özelliklerinin, mümkünse birbirinden bağımsız olarak, çok iyi kontrol edilmesi zorunludur. Optimum özelliklere sahip, çok işlevli liflerin geliştirilmesi için en uygun ve yaygın yaklaşım, aranan kütle özelliklerine sahip polimer malzemelerin yüzey özelliklerinin çeşitli yüzey aktif katkı ve kaplama malzemeleri (oligomerler, polimerler, nanoparçacıklar) ve süreçler (örneğin, elektro-eğirme) kullanılarak değiştirilmesidir.



Şekil 1.14. PVP nanoiplik

Nanolif teknolojisinin sağladığı avantajlardan birisi de, küçülen lif çapları sayesinde ağırlık ya da hacme oranla yüzey alanının artmasıdır. Nanoliflerin geniş yüzey alanına sahip yapılar oluşturmaları, fonksiyonel grupları, iyonları ve çok çeşitli nano seviyedeki partikülleri tutma veya yayma kapasitelerinin yüksek olmasını sağlamaktadır.

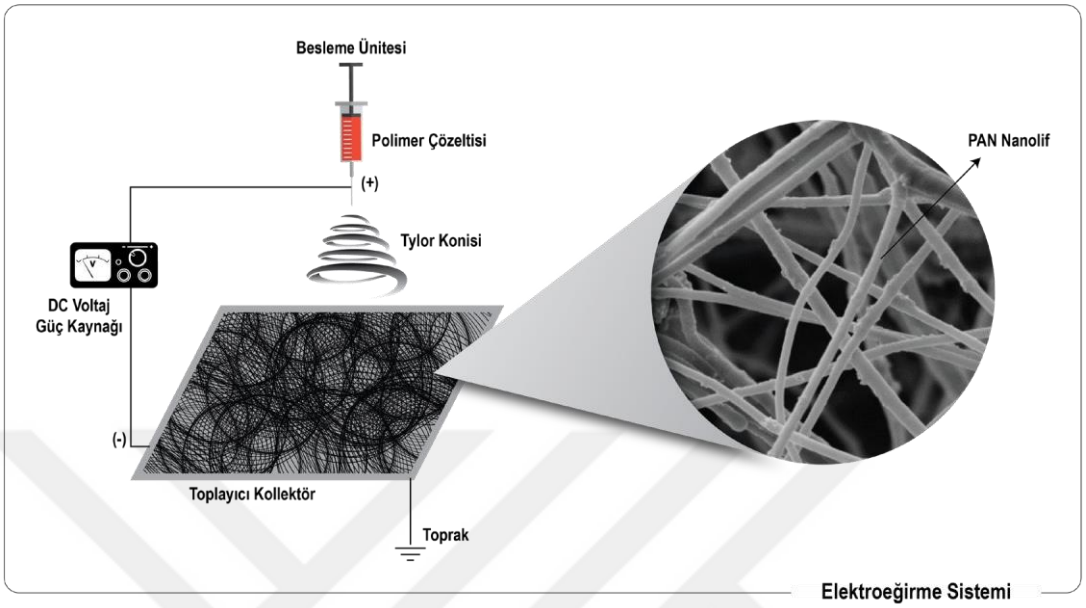
1.4.1. Elektro-eğirme teknikleri

Elektro-eğirme tekniği, nanolif üretim teknikleri arasındaki en avantajlı yöntemdir. Geleneksel lif üretim yöntemleri olarak tanımlanabilecek olan, elektro-eğirme dışındaki tüm diğer lif üretim yöntemleri, lif üretiminde mekanik kuvvetleri esas etken olarak kullanır. Öte yandan elektro-eğirme yöntemi, elektrik alan kuvvetleri yardımı ile polimerden lif oluşumunu sağlamaktadır ve bu yöntemde elde edilen liflerin çapları nanometre boyutundadır. Bu teknik akışkanlar dinamiği, polimer kimyası, temel fizik, elektrik fiziği, makine ve tekstil mühendisliği gibi disiplinleri barındıran disiplinler arası bir yöntemdir. Bunun haricinde lif oluşturmak için çizme, faz ayırma, kendiliğinden tutunma, kimyasal buhar biriktirme, nanokalıp, eriyik püskürtme, lazer buharlaştırma gibi yöntemler kullanılmaktadır (Schorr, 2007).

Bir elektro-eğirme düzeneğinde temel olarak dört ana eleman bulunur. Bunlar; yüksek voltaj güç kaynağı, besleme ünitesi (düze, şırınga, metal iğne vs.), topraklanmış toplayıcı (plaka, silindir, disk, dönen tambur vs.), sıvı formda viskoz bir polimer (eriyik ya da çözelti) dir.

Elektro-eğirme yönteminde genellikle doğru akım kullanılmaktadır. İçerisinde polimer çözeltisi bulunan bir şırınganın ucunda metalik iğne yer almaktadır. Şırınga pompasının kullanımı ile çözelti iğneye doğru sabit ve kontrol edilebilir bir hızla beslenir. Bu besleme hızı süreci etkileyen faktörlerden biridir. Genellikle 5–30 kV arası yüksek gerilim uygulandığı zaman iğne ucunda asılı duran polimer damlacığı elektriklenmekte ve indüklenmiş olan yük damlacık yüzeyine eşit olarak dağılmaktadır (Li ve Xia, 2004). İşlem sırasında iğne ağzından çıkan damlacığa etki eden kuvvetler; yerçekimi, yüzey gerilimi ve elektriksel gerilme kuvvetleridir. Bu kuvvetler birbirini dengeleyerek iğne ucunda Taylor konisini oluşturur ve tüm kuvvetlerin birbirini dengelemesine bağlı olarak damla veya sıvı jet meydana gelmektedir. Bu elektriklenmiş jetin hızla uzaması uzun ve ince ipliksi yapı oluşturmaktadır. Sıvı jetin devamlı uzaması

ve çözücünün buharlaşması sonucunda lif çapı mikrometre seviyesinden 100 nm gibi küçük değerlere düşmektedir. Böylece nanometre mertebesinde sürekli iplikler elde edilebilmektedir (Sigmund ve ark., 2006).



Şekil 1.15. Elektro-eğirme sistemi şematik gösterimi (Li ve Xia, 2004).

1.4.2. Elektro-eğirme sistemine etki eden faktörler

İdeal bir elektro-eğirme işleminde nanoipliklerin çaplarının birbirine yakın olması, yüzeyde oluşacak hatasız yapı ve sürekli lif oluşumu en istenen durumdur. Bu durumu etkileyebilecek bazı parametreler vardır. Bunlar;

- Çözelti parametreleri
- Polimerin moleküler ağırlığı ve viskozitesi
- Yüzey gerilim kuvvetleri
- Çözelti iletkenliği ve pH
- Çözücünün uçuculuğu
- Uygulanan voltaj
- Akış hızı
- Şırınga ucu ve toplayıcı uç arası mesafe
- İğne çapı
- Çözelti sıcaklığı
- Toplayıcı malzeme cinsi
- Nem, basınç ve sıcaklık

1.4.3. Karbon fiberler

Tarihte bilinen ilk karbon nanoiplikler Thomas Edison tarafından 1879’ da ampul için bir filament olarak kullanılmak üzere pamuk ipliğini karbonize ettiği zaman üretilmiştir. Daha sonra verimsiz olduğu görülüp tungsten tel ile değiştirilmiştir.

1950'li yılların sonlarına kadar yüksek mukavemetli karbon fiberler keşfedilmemiştir. Suni ipek, bu modern lifleri yaratmak için kullanılan ilk öncüler olmuştur. Son olarak, poliakrilonitril (PAN) ve zift gibi daha etkili malzemeler keşfedilmiştir (Donnet ve Bansal, 1990).

Karbon fiberler bileşimlerinde yaklaşık %92 karbon içerir. Karbon fiber kompozitler kısa veya sürekli olabilir. Sürekli karbon fiber kompozitler, kısa karbon fiberlerden daha güçlüdür. Ticari karbon fiberler genel amaçlı, yüksek performanslı ve aktif karbon fiber olmak üzere üç kategoriye ayrılabilir. Genel amaçlı tipler düşük gerilme modülü, düşük gerilme mukavemeti, izotropik ve amorf yapıya sahiptir. Yüksek performanslı karbon fiberler yüksek mukavemete ve modüle sahiptir. Aktif karbon fiberlerin çok sayıda açık mikro gözenekleri vardır.

Yüksek performanslı karbon fiber kompozitler, özellikle polimer matrisi olanlar, yüksek mukavemetli, yüksek modüllerinden dolayı havacılık, otomobil, spor malzemeleri ve diğer uygulamalar için avantajlı kompozit malzemeler haline gelmiştir.

Ticari karbon fiberler dört ana kategoriye ayrılabilir: Zift, poliakrilonitril (PAN), suni ipek ve buharla yetiştirilen karbon fiberler. Liflerin zifttten yapılması, PAN' dan daha düşük maliyete sahiptir. Zifttten karbon fiber üretimi piroliz prosesini içerir. Piroliz prosesi, karbon oluşturmaktan daha çok kömürleşmeye benzemektedir. Piroliz ile karbon nanofiber üretimi PAN' dan daha yüksek karbon verimi sağlar. Aktif karbon fiberlerin avantajlarını ve dezavantajlarını şu şeklide sıralayabiliriz (Sonnenschein ve ark., 2016).

Avantajları

- Yoğunluğu düşük
- Termal genleşme katsayısı düşük
- Özellikle asitlere karşı kimyasal kararlılık
- Biyouyumlu
- Yüksek termal iletkenlik

- Düşük elektrik direnci
- Düşük maliyet

Dezavantajları

- Anizotropi
- Basınç dayanımı düşük
- Mukavemet

1.4.5. Karbon fiber sentezi

Edison'un ilk çalışmalarından bu yana, poliakrilonitrilin (PAN) karbon fiberleri üretmek için birçok farklı öncü kullanılmıştır. Bir öncü için ideal gereksinimler, kolayca karbon fibere dönüştürülmesi, yüksek karbon verimi vermesi ve ekonomik olarak işlenmesine izin vermesidir. PAN'ın çekiciliği, polimerin sürekli bir karbon omurgasına sahip olması ve nitril gruplarının, nihai fiberin karbon yapısına doğru ilk aşama olduğuna inanılan bir merdiven polimeri üreterek ideal bir şekilde yerleştirilmesidir. Akrilonitrilin (CH_2=CHCN) karbon içeriği %68'dir ve PAN öncüllerinin yüksek modüllü lifler üretme kabiliyeti ile birlikte yaklaşık %50-55'lik bir karbon verimine sahip olması şaşırtıcı değildir (Morgan, (2005)).

PAN karbon fiberlerinin üretiminde PAN polimeri, ağırlıkça %5-8 ile polimerize edilir. Akrilik asit, metilakrilat veya vinil asetat gibi başka bir monomerin ilavesi polimerin cam geçiş sıcaklığını düşürür ve oksidasyon sırasında polimerin stabilizasyonuna yardımcı olur. Çözelti eğirme işleminde, kopolimer ilk önce bir çözücü içinde çözündürülür. Çözeltinin homojen bir dağılıma sahip olduğu görüldükten sonra şırıngaya çekilerek elektro-eğirme sistemi içerisindeki şırınga pompasına bağlanır. Daha sonra uygun voltaj ve akış hızı ayarlanarak PAN nanoiplikler oluşturulur. Oluşan bu iplikler alüminyum folyo üzerinden çıkarılarak ilk önce 200 °C de 1 saat hava ortamında daha sonra azot ya da argon gazı altında 800 °C de 4 saat boyunca kül fırını içerisinde kalsine edilerek hazırlanır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Dünya Meteoroloji Örgütünün yayınlamış olduğu raporda da görüldüğü üzere, küresel ısınma ve su kaynaklarının asitliği açısından kritik rol oynayan sera gazı konsantrasyonları 2015 yılında yeni seviyelere çıkmıştır. Bu raporda, CO_2, CH_4 ve N_2O gazlarının küresel miktarının normalin çok üzerinde bir artış eğilimine girdiği bildirilmiştir (WMO, 2016). Bu gazların atmosferdeki yoğunluğunun artmasının temel nedeni, fosil yakıtların ulaşım için çokça kullanılması ve enerji talebinin büyük kısmının fosil kaynaklardan karşılanmasıdır (He ve ark., 2016). Enerji talebi arttıkça, antropojenik gaz emisyonu her yıl artmaktadır. Bu nedenle, bu gazların tutulması ve depolanması konusu akademik ve endüstriyel alanlarda büyük dikkat çekmektedir (Plaza ve ark., 2015). Bu nedenle membran kullanımı, kimyasal adsorpsiyon veya fiziksel adsorpsiyon gibi sera gazlarının yakalanması için farklı teknikler yaygın olarak çalışılmıştır (Fujiki ve ark., 2017). Bu tekniklerden adsorpsiyon, kolay uygulanması, düşük maliyeti ve düşük enerji ihtiyacı nedeniyle en umut verici tekniklerden biri olarak değerlendirilmektedir (Heidari ve ark., 2014b).

Adsorpsiyon tekniğinde, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapısı sayesinde aktif karbon en çok araştırılan adsorbanlardan biridir (Sarici-Özdemir ve Önal, 2018). Bununla birlikte, aktif karbon nispeten pahalıdır ve bu durum büyük ölçekli endüstriyel süreçlerde kullanımını sınırlamaktadır (Royer ve ark., 2009). Bu nedenle, aktif karbonun üretim maliyetini düşürmek için yeni düşük maliyetli ve uygulanabilir öncü malzemeleri tanımlamak için birçok çalışma yapılmıştır (Wickramaratne ve Jaroniec, 2013). Petrol fabrikası yan ürünleri, katı ve istenmeyen tarımsal yan ürünler, kömür, atık maddeler vb. birçok farklı doğal materyal, öncül olarak araştırılmış ve farklı adsorpsiyon işlemlerinde değerlendirilmiştir (Namasivayam ve Kadirvelu, 1999; Sarıcı-Özdemir ve ark., 2006; Zhang ve ark., 2007; Baccar ve ark., 2009; Mohan ve ark., 2011; Sarici-Özdemir ve Kiliç, 2018).

Bilindiği gibi, öncül malzemenin doğal kimyasal bileşimi, adsorpsiyon kapasitesi ve aktif karbonun uygulama alanı üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. Özellikle, azot içeren aktif karbon türleri, gaz fazı adsorpsiyon işlemleri için önemlidir (Xiao ve ark., 2009; Kante ve ark., 2012). Öncü malzemenin doğası ve yapısal özelliklerinin önemine ek olarak, aktif karbon yüzeyinin modifikasyonu, gaz adsorpsiyon kapasitesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Modifikasyon prosedürü, arttırılmış gaz adsorpsiyon performansı için afinite ile yüzey fonksiyonel grupları birleştirme fırsatı sunar. Aktif karbon yüzeyindeki metal iyon yükünün gaz

adsorpsiyonu üzerine etkisinin aydınlatabilmesi için daha fazla çalışma yapılması gerekse de, metallerin temel yapısının asidik CO_2 ve CH_4 molekülleri ile etkileşime girebileceği düşünülmektedir. Karbon yüzeyi üzerine azot gibi hetero atomların varlığı, yüzeysel polariteyi ve bazikliği geliştirerek, CO_2 ve CH_4 gibi asidik doğaya sahip adsorbatlarda yüzey ile gaz molekülleri arasındaki etkileşimi artırır. Bu nedenle, atık kahve çekirdekleri (GC) aktif karbon üretmek için öncü olarak seçilmiştir. Bu atığın içerisinde doğal bir azot kaynağı olan kafein ($C_8H_{10}N_4O_2$) bulunmaktadır ve modern yaşamda bu malzeme oldukça fazla üretilmektedir. Boyalar ve fenoller gibi farklı kirleticilerin GC temelli aktif karbon üzerine adsorpsiyonu hakkında birçok çalışma yapılsa da, farklı tipte gaz kirleticilerin adsorpsiyonu konusunda az sayıda çalışma bulunmaktadır (Laksaci ve ark., 2017). Aktif karbonların yüzey alanları ve CO_2 ve CH_4 adsorpsiyon kapasiteleri ile alakalı çalışmalar aşağıda verilmiştir.

(Hao ve ark., 2017) Biyoçamurdan ve bira atığından aktif karbon üretmiştir. Üretilen aktif karbonların yüzey alanları 489 m^2/g ve 622 m^2/g toplam gözenek hacimleri sırasıyla 0,39 cm^3/g ve 0,32 cm^3/g ölçülmüştür. (Younas ve ark., 2016) Palmiye kabuğu kullanılarak elde edilen aktif karbondan 617 m^2/g yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi olarak 0,32 cm^3/g ölçülmüştür. Ayrıca gözenek boyutu olarak 2,09 nm ölçülmüştür. Yine aynı çalışmada palmiye ağacından CO_2 ile aktive edilmiş aktif karbon üretildiğinde yüzey alanı 623 m^2/g toplam gözenek hacmi 0,31 cm^3/g ve gözenek boyutu 2.02 nm ölçülmüştür. (Guo ve Lua, 2002) kimyasal aktivasyonla palmiye kabuğundan aktif karbon üretildiği bir çalışmada yüzey alanı 1208 m^2/g olarak ölçülmüş aynı zamanda NO_2 ve NH_3 adsorplama kapasitesi ise sırasıyla 166 mg NO_2/g ve 73 mg NH_3/g olarak belirlenmiştir. (Hameed ve ark., 2009) palmiye meyvesinin posasından KOH aktivasyonu ile aktif karbon üretimi üzerine yapılan çalışmada, BET yüzey alanı 1141 m^2/g, toplam gözenek hacmi 0,6 cm^3/g olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar gösteriyor ki aynı malzemenin yüzey alanları yapılan aktivasyonlar ile birbirinden farklı sonuçlar vermektedir. Dolayısıyla yüzey alanı için malzemede yapılacak aktivasyon cinsi çok önem arz etmektedir.

(Guo ve Lua, 2002) yaptığı çalışmada; palmiye kabuğundan üretmiş olduğu aktif karbon numunelerini KOH ve NaOH ile kimyasal aktivasyona tabi tutmuşlardır. Aktivasyon sıcaklığı ve kimyasal numune oranının aktif karbonun özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Elde edilen aktif karbonlar KOH ile aktive edilirken sıcaklık 650–800 ^oC kullanılmıştır. Elde edilen numunelerin BET yüzey alanları 2000–3500 m^2/g olarak ölçülmüştür. Numunelerin gözenek hacimleri 1,0–1,8 cm^3/g olarak

bulunmuştur. NaOH aktivasyonunda sıcaklık 700–750 ^{o}C kullanılmıştır. Elde edilen numunelerin BET yüzey alanları 2000–3000 m^2/g olarak ölçülmüştür. Numunelerin gözenek hacimleri 0,9–1,9 cm^3/g olarak bulunmuştur.

(Olivares-Marín ve ark., 2009) Kiraz çekirdeği atıklarının aktif karbon olarak geri dönüştürülerek süper kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılabileceği gösterilmiştir. Bu öncünün 800-900 °C' de KOH aktivasyonu ile, geniş spesifik yüzey alanlarına (1100-1300 m^2/g) ulaşabildiği raporlanmıştır. Bu işlem ortalama gözenek boyutları 0,9-1,3 nm civarında olan aktif karbonları elde etmek için etkili bir işlemdir. Böylece bu malzemeler elektrolit iyonları için kullanılabilir hale gelmiştir. Ayrıca, yüksek akım yoğunluklarında da yüksek performans elde edilir, bu da bu tür malzemelerin şu anda süper kapasitörlerde kullanılan ticari karbonlarla iyi rekabet ettiği anlamına gelir.

(Tseng ve Tseng, 2006) Şeker kamışından 780 °C'de KOH aktivasyonu ile kimyasal olarak elde ettiği aktif karbon malzemeler BET yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyutu dağılımı ve ortalama gözenek çapı dahil olmak üzere gözenek özellikleri, N_2 adsorpsiyon izotermlerine dayanan grafikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Yapılan ölçümlerde 912 ile 2299 m^2/g arasında değişen BET yüzey alanları bulunmuştur. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçları, tüm aktif şeker kamışı karbonları üzerindeki gözeneklerin yüzey morfolojisinin KOH/kömür oranından önemli ölçüde etkilendiğini ortaya koymuştur.

Esparto çiminden KOH ile doyurulma yöntemiyle aktif karbon üretmek amacıyla (Dı ve ark., 2001) tarafından yapılan çalışmada oluşan ürünün yüzey karbonlarının karakterizasyonu yüzey alanının ölçümü, BET yöntemi (SBET), mikro ve mezopor alanı, Dubinin– Radushkevich, gözenek boyutu dağılımı, DFT ve yüzey ile gerçekleştirilmiştir. BET yüzey alanı 1960 m^2/g, mikro gözenek hacmi 0,496 cm^3/g ve toplam gözenek hacmi 1,01 cm^3/g olarak belirtilmiştir. Aşağıdaki tabloda bazı çalışmalar verilmiştir.

Tablo 2.1. Farklı biyokütle malzemelerinden elde edilen aktif karbonların fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması (Kirbiyik Ç., 2019).

Adsorbent	**S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)**	**V_{total} ($cm^3\ g^{-1}$)**	**Gözenek boyutu (nm)**	**Referans**
Erik çekirdeği	1478	0,815	-	(Tseng ve Tseng, 2006)
Zeytin çekirdeği	1334	-	2,12	(Baccar ve ark., 2009)
Kiraz çekirdeği	1190	0,50	-	(Olivares-Marín ve ark., 2009)
Biyoçamurdan elde edilmiş aktif karbon	489	0,39	-	(Hao ve ark., 2013)
Bira atığından elde edilmiş aktif karbon	622	0,32	-	
Ham Palmiye ağacından elde edilmiş aktif karbon	617	0,32	2,09	(Younas ve ark., 2016)
CO_2 ile aktive edilmiş Palmiye ağacından elde edilmiş aktif karbon	623	0,31	2,02	
Beyaz külden elde edilmiş kütlece %10 MgO içeren aktif karbon	651	0,34		(Shahkarami ve ark., 2016)
Bozulmamış buğday unu kaynaklı mikro gözenekli karbon	648	0,30	-	(Hong ve ark., 2016)

(Plaza ve ark., 2009) zeytin çekirdeğini adsorban olarak kullandıkları çalışmada CO_2 aktivasyonu yaparak gözenekli aktif karbon elde etmişlerdir. Daha sonra elde edilen bu aktif karbonların CO_2 adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir. Üretilen malzemenin yüzey alanı 613 m^2/g toplam gözenek hacmi 0,046 cm^3/g olarak verilmiştir. CO_2 adsorpsiyon analizi sonucunda 25 °C ve 1 bar basınçta 2,4 mmol/g CO_2 adsorpsiyonu yapılabildiği raporlanmıştır.

(Shahkarami ve ark., 2016) Beyaz odun kullanarak üç farklı aktivasyon ile aktif karbon üretmiştir. Bu aktivasyonlar CO_2, buhar aktivasyonu ve KOH aktivasyonudur. Toplam mikro gözenek hacmi 0,62 cm^3/g olan ve 1400 m^2/g yüzey alanlı KOH aktif karbon, mikro gözenekli yapısı nedeniyle en yüksek 1,8 mol/kg CO_2 tutma kapasitesine sahiptir. CO_2 aktivasyonu ile üretilen aktif karbonda yüzey alanı 820 m^2/g olarak bulunmuştur. Toplam gözenek hacmi 0,45 cm^3/g olup 0,85 mol/kg CO_2 tutma kapasitesine sahiptir.

(Blanco ve ark., 2010) Hindistan cevizi kabuğunu kullandıkları çalışmalarında $ZnCl_2$ ile aktive ettikleri malzemeyi aktif karbona çevirmişlerdir. Bu çalışmada farklı sıcaklıklarda azot, metan, karbondioksit ve hidrojen adsorpsiyonu denemeleri yapılmıştır. 1 bar basınç altında 7,79 mmol/g azot adsorpsiyonu, 4 mmol/g CO_2 adsorpsiyonu, 5,1 mmol/g hidrojen adsorpsiyonu ve 1,2 mmol/g metan adsorpsiyonu sonuçları elde edilmiştir.

Tablo 2.2. Farklı biyokütle malzemelerden elde edilen gözenekli aktif karbonlar için adsorbe edilen CO_2 ve CH_4 miktarının (25 °C'de) karşılaştırılması (Kirbiyik Ç., 2019)

Adsorbent	**CO_2 (mmol/g)**	**CH_4 (mmol/g)**	**Referanslar**
Zeytin Çekirdeği-a	2,4	-	(Plaza ve ark., 2009)
Badem Kabuğu	2,7	-	(González ve ark., 2013) (Shahkarami ve ark., 2015)
Beyaz Tahta	1,8	-	
Badem Kabuğu	2,7	-	(Plaza ve ark., 2010)
Mikroalg	1,4	-	(Zhang ve ark., 2012)
Hindistan Cevizi Kabuğu-a	4,0	1,2	(Blanco ve ark., 2010)
Reçine	2,3	-	(Pevida ve ark., 2008)
Çim	0,9	-	(Hao ve ark., 2013)
Reçine	2,3	-	(Álvarez-Gutiérrez ve ark., 2016b)
Çam kabuğu	2,8	-	(Li ve ark., 2016)
Gübre	1,27 (30 °C)		(Jackson ve ark., 2011) (Almansa ve ark., 2004)
Mango Çekirdeği	1,20 (30 °C)	0,73 (30 °C)	(Munusamy ve ark., 2015) (Kim ve ark., 2015)
Mantar	3,5		(Álvarez-Gutiérrez ve ark., 2016a)
Kiraz Çekirdeği	1,63		

Yukarıda yapılan çalışmalar incelendiğinde genellikle atık biyo malzemeler aktive edilmiş daha sonra karbonizasyona tabi tutularak en yüksek yüzey alanı bulunmaya çalışılmıştır. Yüzey alanları büyüdükçe gaz adsorpsiyon miktarlarının arttığı da çalışmalardan rahatlıkla görülebilmektedir. Bu tez çalışmasında CO_2 ve CH_4 gazlarının adsorpsiyonu için atık filtre kahve kullanılmıştır. Yüzey alanını artırmak için birçok farklı deneme yapılmış en verimli aktivasyonun $ZnCl_2$ ile olduğu görülmüştür.

Ayrıca Fe^{+3} metal iyonlarının aktif karbona yüklenmesinin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Aktif karbon numuneleri kimyasal veya fiziksel aktivasyon ile üretilebilir. Bir Lewis asidi türü olan $ZnCl_2$, yüksek yüzey alanına sahip AC üretmek için kimyasal aktivasyon ajanı olarak kullanılabilir. $ZnCl_2$'nin, karbonizasyon işlemi sırasında gözenek yapısının gelişmesine katkıda bulunan dehidrasyonu arttırdığı bildirilmiştir (Kirbiyik Ç., 2019). Daha yüksek sıcaklıklarda, $ZnCl_2$, daha geniş gözenek yapısı oluşturmak için buharlaşır ve çinko ve klor halinde ayrışır. Yüksek verimli biyo-tabanlı AC üretmek için GC, $ZnCl_2$ ile kimyasal olarak aktive edilmiştir ve uygulanan karbonizasyon sıcaklığının (600, 700 ve 800 °C) yüzey özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. GCAC örnekleri, belirli bir hacimde Fe^{+3}

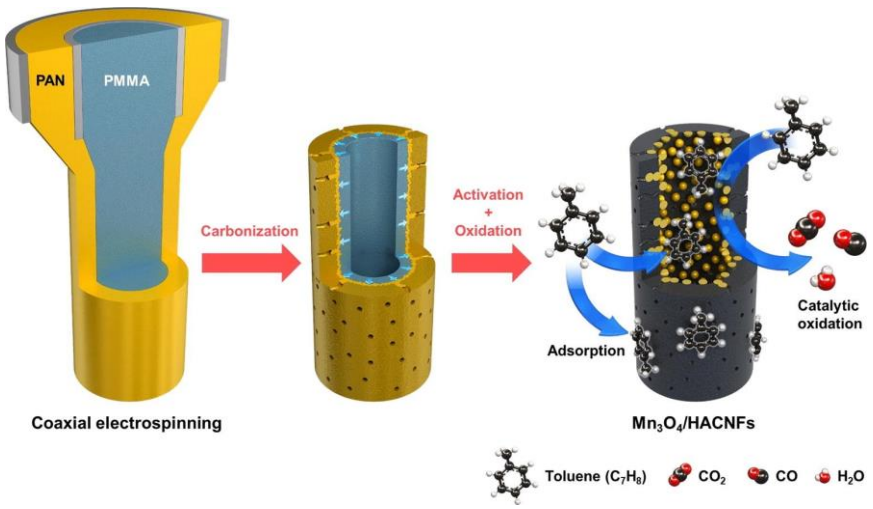
metal iyon çözeltisi ile muamele edilmiş ve elde edilen adsorbanların gaz adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir.

Aktif karbon nanoiplikler aktif karbonlardan farklı morfolojide ve farklı özelliklerde malzemelerdir. Bu malzemelerin literatürde genellikle çözücü tutumu gibi özellikleri incelenmiştir. Yüzey alanlarının aktif karbonlara nispeten daha düşük olması gaz adsorpsiyonundaki verimliliğini kötü yönde etkilese de içerisine metal nanoparçacıklar gömülebilmesi sayesinde aktif karbonlarda elde edilemeyen yeni fonksiyonel özellikler kazanmasına sebep olmuştur. Literatürdeki bazı çalışmalar bu durumu destekler niteliktedir.

(Bai ve ark., 2015) Aktif karbon nanoiplikler sentezleyerek bu malzemeleri potasyum hidroksit ve hidroflorik asit ile aktive etmişlerdir. Bu uygulama sonucunda elde edilen aktif karbon nanoipliklerin 250 cm^3/g yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür.

(Lee ve ark., 2010) 800 nm çapa sahip PAN temelli nanoiplikler sentezlenerek formaldehit tutumu için kullanılmıştır. Üretilen nanoiplikler buhar ile aktive edilerek aktif karbon formuna dönüştürülmüştür. Ortalama yüzey alanları 802 m^2/g olarak ölçülmüştür.

(Kang ve Hwang, 2020) Bu çalışmada uçucu organik bileşikler için etkili bir adsorbanın geliştirilmesini amaçlanmıştır. Nanoiplik üretimi için çift katmanlı üretim yapılmıştır. Bu üretim için polimetil metakrilat/manganez asetat (çekirdek), poliakrilonitril (kabuk) bazlı nanoiplikler, içi boş aktif karbon nanoipliklere (Mn_3O_4/HACNF) gömülü Mn_3O_4 nanopartikülleri üretmek için karbonize edilir ve CO_2 ile aktive edilir. HACNF numunesi 349,6 m^2/g yüzey alanına sahipken Mn_3O_4/HACNF numunesinin yüzey alanı 156,6 m^2/g olarak ölçülmüştür. İçi boş yapıları sayesinde, Mn_3O_4/HACNF' ler tolueni adsorbe etme konusunda büyük bir yetenek sergiler ve toluen adsorpsiyonunun alışılmış aktif karbon nanoipliklere göre daha uzun bir kırılma süresine sahiptir.



Şekil 2.1. Adsorban üretimi için sentezlenmiş nanoiplik malzeme (Kang ve Hwang, 2020)

(Zhao ve ark., 2014) Bu çalışmada kömür temelli nanoiplikler, poliakrilonitril ve asit ile işlenmiş kömürün bir karışımının elektrospinlenmesi ile hazırlanmıştır. N-dimetilformamid içinde ağırlıkça % 6,6 miktarında kömür vardır. Kömür bazlı aktif karbon fiberler ayrıca karbonizasyon ve buhar aktivasyonu ile elde edilmiştir. Elde edilen nanoiplikler için BET yüzey alanı 772 m^2/g olarak ölçülmüştür. Daha sonra kömür bazlı aktif karbon fiberlerin süperkapasitör elektrotlarının elektrokimyasal performansı incelenmiştir.

(Mogolodi Dimpe ve Nomngongo, 2019) Bu çalışmada aktif karbon gömülmüş poliakrilonitril nanofiberlerin, atık sudan florokinolonların dağıtıcı katı faz ekstraksiyonunda adsorban olarak uygulanması amaçlanmıştır. Atık sudaki antibiyotiklerin (siprofloksasin, danofloksasin ve enrofloksasin) ekstraksiyonu için bir dağıtıcı katı faz yöntemi ve bir adsorban, aktif karbon gömülmüş PAN nanofiberden oluşan ucuz ve basit bir numune hazırlama yöntemi kullanılmıştır. Atık lastiklerden üretilen aktif karbon içeren PAN nanoipliklerin BET yüzey alanı 75 m^2/g olarak ölçülmüştür. Nanoiplikler pH, adsorban kütlesi, ekstraksiyon hacmi ve ekstraksiyon süresi gibi parametreler, sudan antibiyotik ekstraksiyonu üzerindeki potansiyel etkileri nedeniyle optimize edilmiştir. Tüm antibiyotiklerin geri kazanımı %90-99 aralığında olduğu görülmüştür. Aktif karbonlu PAN nanoiplikler için adsorbanın tekrar kullanılabilirliği on kez tekrar denenmiştir.

(Díez ve ark., 2015) Zift epoksi karışımından elde edilen aktif karbon fiber malzemelerin CO_2 tutma kapasiteleri incelendiğinde 3,5 mmol/g değeri elde edilmiştir.

Tezin ikinci aşamasında; demir oksit nanoparçacıklar ve kobalt oksit nanoparçacıklar sentezlenip, polimer temelli nanoiplikler içerisine gömülerek aktif

karbon formuna dönüştürülmüştür. Bu dönüşüm için metal oksitli nanoiplikler kalsinasyon edilmiştir. Demir oksit nanoparçacık için, bu kalsinasyon sırasında nanoiplikler aktif karbon formuna dönüştürülmüş böylece hem gözenek yapısına sahip olmuş hem de demir oksit nanoparçacıklar maghemit formuna geçerek manyetik özellik kazanmıştır. Böylece sentezlenen ürünün mıknatıs ile geri toplanması tekrar kullanımı mümkün hale getirmiştir. Kobalt oksit nanoparçacık içinde aynı biçimde kalsinasyon işlemi inert ortamda gerçekleştirilmiştir. Malzemeler metal oksit katkılı ve metal oksit katkısız nanoiplikler olarak ikiye ayrılarak 0, 25 ve 35 °C' lerde CO_2 ve CH_4 adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

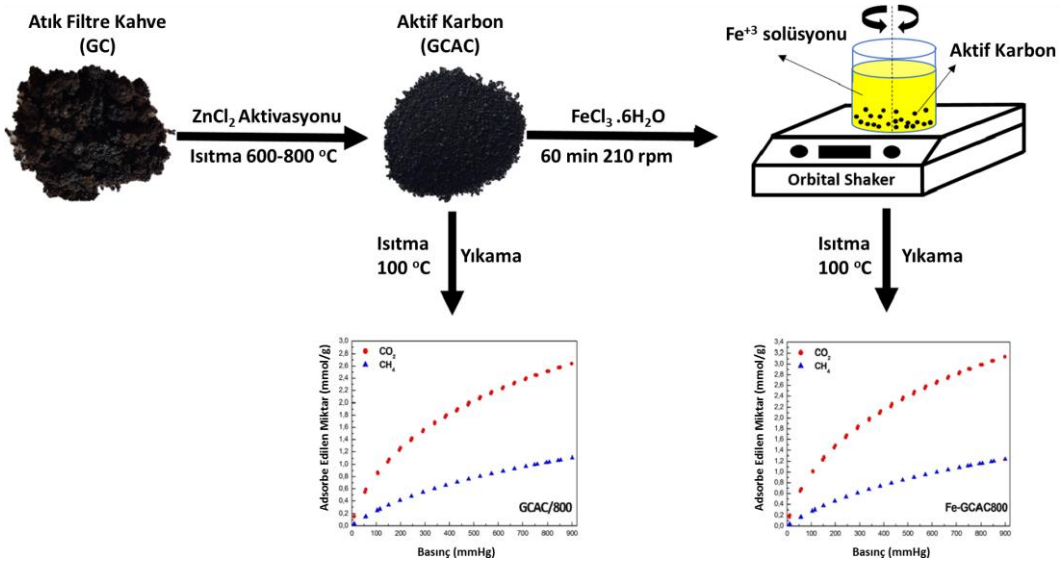
3.1. Kullanılan Malzemeler ve Aletler

Bütün kullanılan kimyasallar ticari olarak satın alınarak saflaştırılmadan kullanıldı. $ZnCl_2$ peletleri (%98), demir (III) klorür hekzahidrat (%98) Sigma-Aldrich'den satın alındı. Adsorban olarak kullanılan atık kahveler filtre kahve makinalarından toplandı. Tüm deneylerde saf su kullanıldı (Direct-Q Su Arıtma Sistemi, 18,2 MΩ cm).

Taramalı elektron mikroskobu (SEM, Zeiss EVO 50), termal gravimetrik analiz (TGA, Mettler Toledo TGA / DSC 2), Brunauer-Emmett-Teller (BET, Mikrometritik Tristar II), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) XRD analizleri Bruker marka cihaz kullanılarak morfolojik, yapısal ve yüzey analizler yapıldı.

3.2. Aktif Karbonların Hazırlanması

GC (filtre kahve) 'den farklı sıcaklıklarda elde edilen GCAC (aktif karbon filtre kahve) ve Fe-GCAC (demirli aktif karbon filtre kahve) örneklerinin hazırlama yöntemi Şekil 3.l' de görülmektedir. GC, damıtılmış suyla yıkandı, oda sıcaklığında kurutuldu ve daha sonra nemi çıkarmak için 85 °C'de 48 saat boyunca fırında kurutuldu.



Şekil 3.1. Aktif karbon numunelerin hazırlanması için şematik gösterim.

Filtre kahveler iki aşamalı kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon metoduyla hazırlandı (Kirbiyik ve ark., 2012; Kirbiyik ve ark., 2016). Biyokütlenin kimyasal aktivasyonu için, belirli miktarda $ZnCl_2$ peletleri çift de-iyonize su içinde eritildi ve emdirme için $ZnCl_2$ çözeltisine eşit miktarda filtre kahve daldırıldı. $ZnCl_2$ emdirilmiş biyokütle örnekleri, gece boyunca oda sıcaklığında tutuldu ve ardından 48 saat boyunca 85 °C' de fırında kurutuldu. Kurutulmuş örnekler, 10 °C/dk ısıtma hızı ile üç farklı son sıcaklıkta (600, 700, 800 °C) karbonize edildi. Oda sıcaklığına soğutulan karbonlu numuneler (aktivasyon sıcaklığına göre GCAC/600, GCAC/700 ve GCAC/800 olarak kodlandı) içerisinde kalan safsızlıkları gidermek için birkaç kez saf suyla yıkandı ve daha sonra etüv içerisinde 85 °C' de 48 saat boyunca kurutuldu.

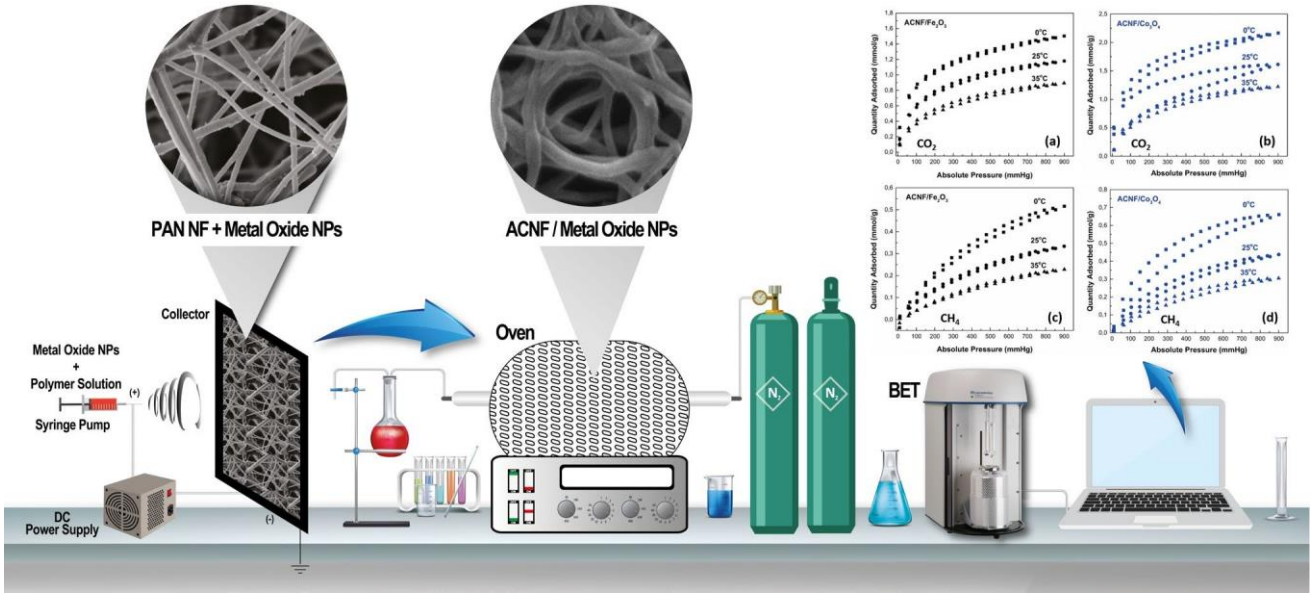
Fe^{+3} metal iyonları yüklü GCAC numunelerinin adsorpsiyon kapasitelerini belirlemek için Fe-GCAC numuneleri, her bir GCAC numunesinin sabit 0,4 g' ını, 60 dakika boyunca 400 mL 400 mg/L Fe^{+3} çözeltisi ile çalkalayıcı ile karıştırarak hazırlandı. Metal iyonunun karbonlu numunelere yüklenmesinden sonra, her Fe-GCAC numunesi süzülerek ayrıldı ve adsorbe edilmeyen Fe^{+3} iyonlarını uzaklaştırmak için de-iyonize suyla yıkandı, daha sonra 85 °C 'de 24 saat kurutuldu.

3.3. Aktif Karbon Nanoipliklerin Hazırlanması

Aktif karbon nano iplik sentezinde ilk önce demir oksit nano parçacık sentezi yapıldı.

Fe_2O_3 nanoparçacık sentezi için; Demir oksit nanoparçacık sentezi için 7 g NaOH 250 mL saf su içerisinde oda sıcaklığında tamamen homojen hale gelene kadar karıştırıldı. Bir başka kapta 40 g $FeCl_3.6H_2O$ alınıp 250 mL saf su içerisinde oda sıcaklığında çözüldü. Sodyum hidroksit çözeltisi damla damla demir solüsyonunun içerisine eklendi. Çözelti 60 °C' de 2 saat boyunca karıştırıldıktan sonra soğutularak süzüldü. Süzülen ürünler 85 ºC' de 8 saat boyunca vakum fırınında kurutuldu.

Co_3O_4 nanoparçacık sentezi için; 5 g $CoCl_2.6H_2O$ 35 mL saf su içerisinde çözülerek 30 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra 40 mL 1 mol/L Na_2CO_3 damla damla kobalt solüsyonunun içerisine eklendi. Çözelti 60 °C' de 5 saat boyunca karışmaya bırakıldı. Bundan sonra, çökeltilerin toplanması ve yıkama prosedürleri yukarıda bahsedilen prosedürle aynı şekilde gerçekleştirildi.



Şekil 3.2. Aktif karbon nanoipliklerin deneysel gösterimi

Aktif karbon metal nano iplik sentezi için;

Nanoiplik solüsyonu hazırlanırken Poliakrilonitril (PAN) (Mw=160000), dimetilformamid (DMF) ve metaloksit nanoparçacıklar kullanıldı. Solüsyon için ağırlıkça (PAN:DMF:metal oksit NPs) 0,9:9,0:0,01 g içeren elektro-eğirme solüsyonu hazırlandı. Elektro-eğirme öncesinde solüsyonun homojenitesini korumak için malzemeler manyetik karıştırıcıda 60 °C'de 3 saat boyunca karıştırıldı. Hazırlanan solüsyon şırıngaya çekilerek metal bir iğne yardımıyla elektro-eğirme cihazına konuldu. Elektro-eğirme parametreleri için DC voltaj kaynağına (Spelmann SL30) 30 kV akım verilerek, şırınga pompası (KD Scientific) 1mL/dk akış hızına ayarlanmıştır. Alüminyum folyo ve şırınga arası mesafe 20 cm olarak belirlenmiştir. Elektro-eğirme işlemi tamamlandıktan sonra normalizasyon için üretilen nanoiplikler bir gece boyunca alüminyum folyo üzerinde hava ortamında bekletildi, ardından alüminyum folyodan soyuldu. Soyulmuş nanolifler, borulu bir fırında kalsinasyon işlemi için bir kuvars tekneye yerleştirildi. İlk olarak, her iki nanolif, atmosferde 5 °C/dk ısıtma hızıyla 280 °C' ye ısıtıldı ve 1 saat son sıcaklıkta tutuldu. Bundan sonra, stabilize edilmiş Fe_2O_3 ve Co_3O_4 nanolifler, nitrojen akışı altında aynı ısıtma hızıyla sırasıyla 800 °C ve 700 °C'ye ısıtıldı. Nanofiberler bir saat son sıcaklıkta tutuldu, ardından oda sıcaklığına soğutuldu.



Şekil 3.3. Elektro-eğirme yöntemiyle elde edilmiş PAN nanoiplik tabaka görüntüsü

3.4. Malzeme Karakterizasyonu

Hammaddelerin (GC) ve $ZnCl_2$ emdirilmiş ham maddenin ($ZnCl_2$-GC) termogravimetrik analizi yapıldı. Üç farklı sıcaklıkta üretilen aktif karbon (GCAC ve Fe-GCAC) örnekleri FT-IR kullanılarak yüzey kimyası açısından incelendi. Aktif karbon (AC) numunelerinin yüzey alanı ve gözenek hacmi, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerini ölçerek -196 °C' de BET cihazı kullanılarak karakterize edildi. Yüzey alanı ve ortalama gözenek genişliği BET yönteminden hesaplandı. Toplam gözenek hacmi, incelenen en yüksek bağıl basınçta N_2 adsorpsiyonundan elde edildi. Ortalama gözenek çapı Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemiyle hesaplandı. Adsorpsiyon analizinden önce, adsorbanlar nem ve diğer adsorbe edilmiş gazları uzaklaştırmak için gece boyunca 300 °C' de degaz işlemiyle arındırıldı. AC numunelerinin yüzey morfolojisini belirlemek için, adsorban numunelerinin geleneksel yöntemle SEM analizleri yapıldı.

3.5. CO_2 ve CH_4 Adsorpsiyon-Desorpsiyon Deneyleri

CO_2 ve CH_4 adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümleri, N_2 adsorpsiyon deneylerinde kullanılan aynı aparat ile yapıldı. Tüm gaz adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri saf gazlarla yapıldı. 300 °C' de gazı giderilmiş tüm numuneler için hem CO_2 hem de CH_4'ün adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri, 0, 25 ve 35 °C' de 900 mmHg' basıncında ölçüldü.

3.6. Kararlılık ve Geri Kazanılabilirlik Deneyleri

En yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip numuneye CO_2' in döngüsel çalışma kapasitesini, kararlılığını ve tekrar adsorplayabilirliğini test etmek için 25 °C' de 760 mmHg basınçta 6 döngü denemesi gerçekleştirildi. Her döngüden sonra, adsorbe edilmiş CO_2' in gece boyunca tamamen salınması için doymuş adsorban, saf N_2 ile 300 °C' de temizlenmiştir.

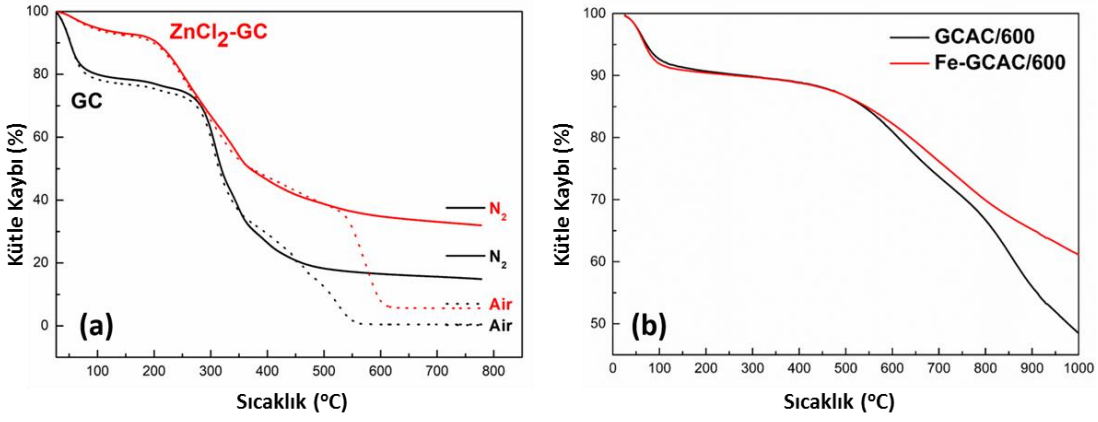
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Karakterizasyon

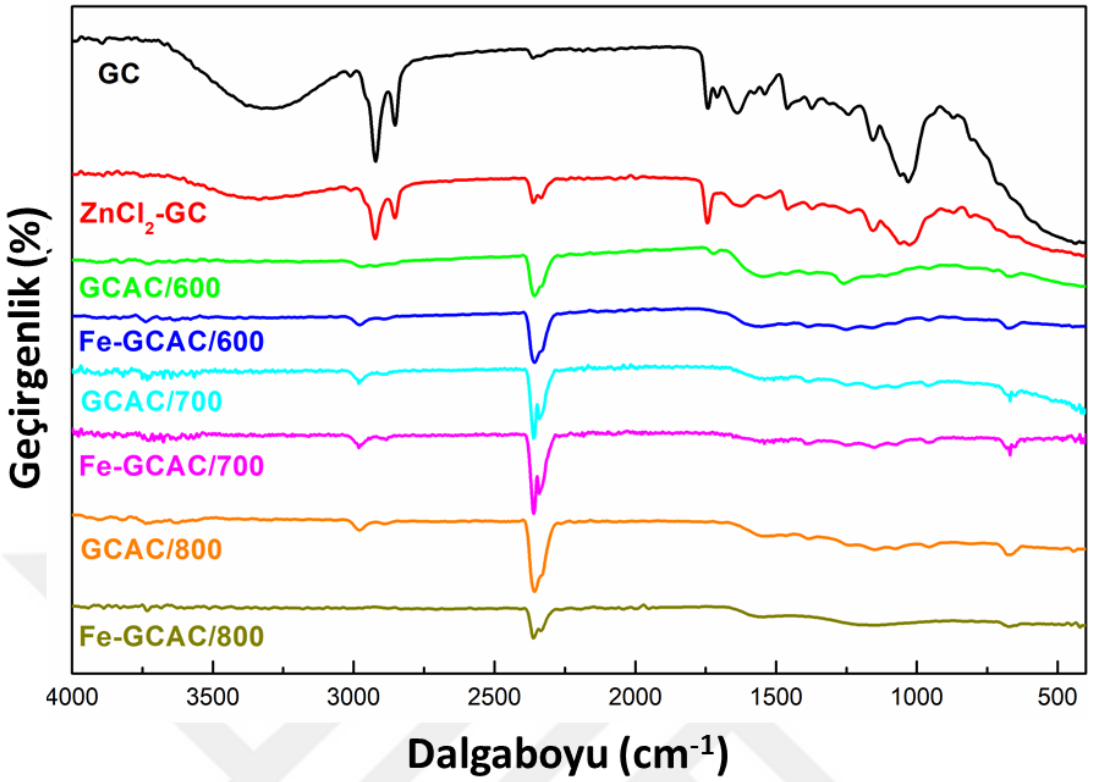
GCAC aktif karbon numuneleri için;

Şekil 4.1 (a) hava ve azot atmosferindeki GC ve $ZnCl_2$-GC'nin TGA eğrilerini göstermektedir. Her iki numunenin TGA eğrileri de benzer miktar kaybı evreleri gösterirken, ağırlık kayıp yüzdelerinin farklı olduğu görülmektedir. $ZnCl_2$-GC ağırlık yüzdesi, ham maddeden daha düşük olduğu belirlenmiştir. 30 ila 150 °C arasında, ham madde ağırlıkça % 22 ağırlık kaybı gösterirken, $ZnCl_2$ emdirilmiş ham madde ağırlıkça % 7 ağırlık kaybı göstermiştir. İlk ağırlık kaybı evresi, maddelerin fiziksel olarak adsorpladıkları su ve gazların varlığına bağlıdır (Hong ve ark., 2016). Her iki numune için gözlenen önemli ağırlık kayıpları, yaklaşık 200 °C ile 500 °C arasında hidroksil, karboksil ve diğer yüzey fonksiyonel grupların ayrışması sırasında gözlenmiştir (Younas ve ark., 2016).

Şekil 4.1 (b) GCAC/600 ve Fe-GCAC/600 örnekleri için TGA analiz sonuçlarını göstermektedir. Yaklaşık 100 °C 'ye kadar, her iki örnek de ağırlıkça yaklaşık %10 ağırlık kaybı göstermiş ve yaklaşık 500 °C' ye kadar önemli ağırlık değişiklikleri gözlenmemiştir. Her iki grafiğe bakıldığında, aktif karbon numunelerinin GC ve $ZnCl_2$-GC'ye kıyasla oda sıcaklığından 500 °C' ye kadar ağırlık kaybına karşı dirençli olduğu görülebilmektedir. Aktif karbon numunelerinin en önemli ağırlık kaybı 500 °C ve 1000 °C arasında gerçekleşmiştir. Her iki AC numunesi de benzer ağırlık kaybı eğilimi göstermesine rağmen, Fe-GCAC/600, Fe^{+3} iyonları yüklemesinden sonra GCAC/600'den daha az ağırlık kaybı göstermiştir.



Şekil 4.1. GC, $ZnCl_2$-GC ve aktif karbonların TGA spektrumları (Kirbiyik Ç., 2019).



Şekil 4.2. GC, $ZnCl_2$-GC ve aktif karbonların FT-IR spektrumları (Kirbiyik Ç., 2019).

Ham maddenin, $ZnCl_2$ emdirilmiş numune ve üretilen tüm aktif karbonların FT-IR spektrumları Şekil 4.2' de verilmiştir. Beklendiği gibi, fiziksel olarak adsorbe edilmiş sudaki hidroksile (-OH grubu) 3315 cm^{-1}' de görülen geniş bantlar karbonizasyon işleminden sonra kaybolmuştur. Sırasıyla 2923 cm^{-1} ve 2853 cm^{-1}' de gözlemlenen bantlar C-H germe, 1743 cm^{-1}' de C=O, 1636 cm^{-1}' de karboksilik gruplarda germe ve 1155 cm^{-1}' de NH ve CN olarak gözlenmiştir (Abbas ve ark., 2014; Tseng ve ark., 2015). Bu nedenle hazırlanan aktif karbonların esas olarak karbon ve azot içeren fonksiyonel gruplardan oluştuğu söylenebilir. Bu bantlar, karbonizasyon sırasında ham maddedeki lignin içeriğinin ayrışması nedeniyle kaybolurken, 2357 cm^{-1}' de üretilen aktif karbondaki azotlu gruplarda bir artışa karşılık gelen yeni bir bant ortaya çıktığı görüldü (Hulicova-Jurcakova ve ark., 2009; Creamer ve ark., 2014). Ayrıca, 670 cm^{-1}' deki geniş bantlar Fe-O bağlarının varlığını destekler niteliktedir (Togashi ve ark., 2011).

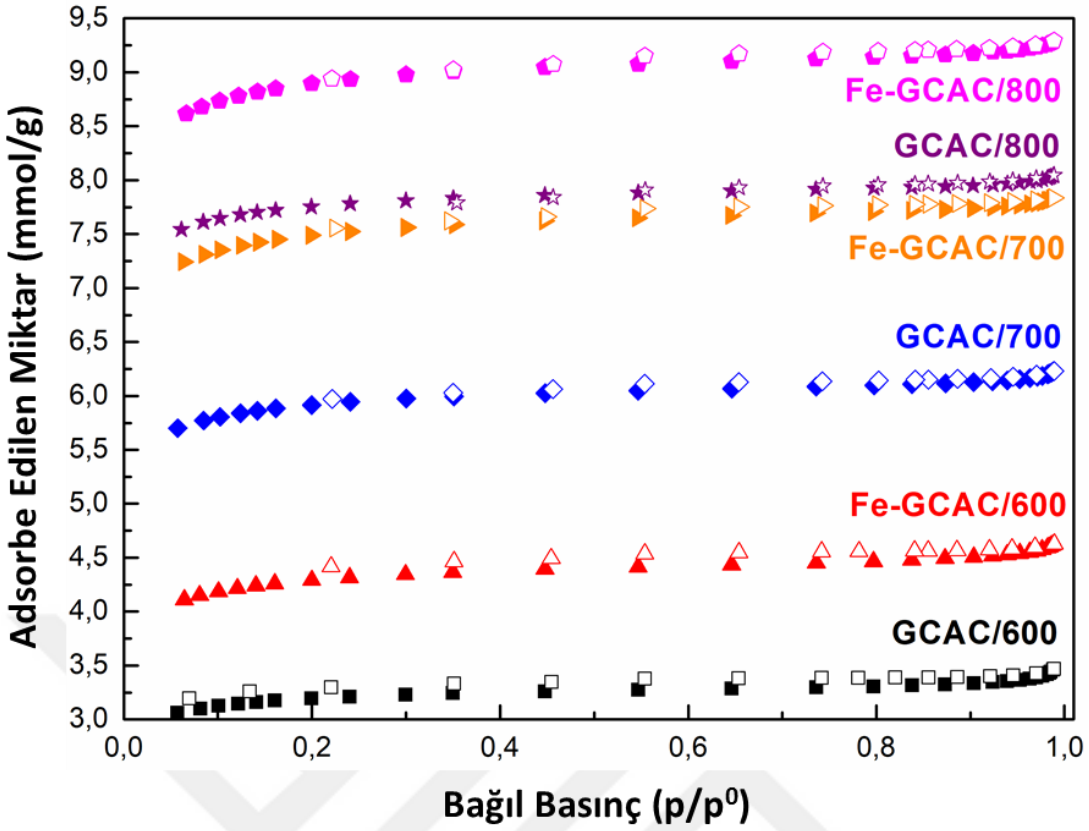
Tablo 4.1: Adsorbentlerın fiziksel özellikleri (Kirbiyik Ç., 2019)

	GCAC/600	**Fe-GCAC/600**	**GCAC/700**	**Fe-GCAC/700**	**GCAC/800**	**Fe-GCAC/800**
BET yüzey alanı (m^2/g)	221,82	241,41	446,87	563,25	582,92	667,33
Toplam Gözenek Hacmi (cm^3/g)	0,119	0,108	0,215	0,271	0,280	0,321
Mikro Gözenek Hacmi (cm^3/g)	0,094	0,085	0,180	0,226	0,240	0,269
Ortalama Gözenek Çapı (nm)	6,35	5,86	4,89	4,54	4,78	4,595
Ortalama Gözenek Genişliği (nm)	1,97	1,96	1,93	1,92	1,91	1,926

Tablo 4.2. Farklı biyokütle malzemelerinden elde edilen aktif karbonların fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması (Kirbiyik Ç., 2019).

Adsorbent	**S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)**	**V_{total} ($cm^3\ g^{-1}$)**	**Gözenek Boyutu (nm)**	**Referans**
Bioçamurdan elde edilmiş aktif karbon	489	0,39	-	(Hao ve ark., 2013)
Bira atığından elde edilmiş aktif karbon	622	0,32	-	
Ham Palmiye ağacından elde edilmiş aktif karbon	617	0,32	2,09	(Younas ve ark., 2016)
CO_2 ile aktive edilmiş Palmiye ağacından elde edilmiş aktif karbon	623	0,31	2,02	
Beyaz külden edilmiş kütlece %10 MgO içeren aktif karbon	651	0,34	-	(Shahkarami ve ark., 2016)
Bozulmamış buğday unu kaynaklı mikro gözenekli karbon	648	0,30	-	(Hong ve ark., 2016)
Konsantre aminli aktif karbon	507	0,30	3,28	(Zhang ve ark., 2010; Zhang ve ark., 2013)
Fe-GCAC/800	667	0,32	4,59	*Mevcut Çalışma*

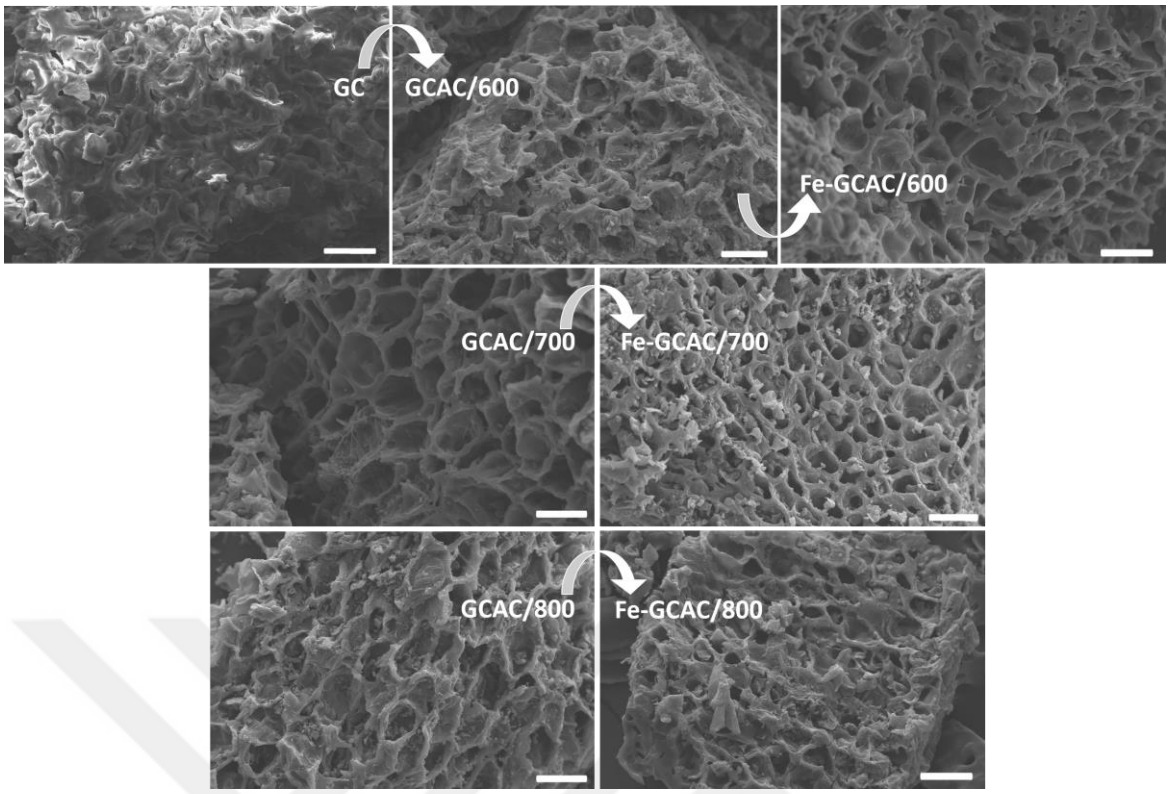
Tablo 4.1 bütün numunelerin dokusal özelliklerini ve BET yüzey alanlarını göstermektedir. Tablodaki veriler Şekil 4.3' te verilen N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinden türetilmiştir. Tüm numunelerin, mikro gözenekli yapıyı gösteren IUPAC sınıflamasında tip I izotermlerini verdiği görülmektedir. Ayrıca, Şekil 4.3' teki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri arasında küçük bir histerezis görülür. Bu, mezoporların ve makroporların arasında küçük bir oranın olduğunu göstermektedir (Song ve ark., 2013). Aktif karbonların BET'e özgü yüzey alanları 600 °C için 241.82 m^2/g, 700 °C için 446.87 m^2/g ve 800 °C için 582.92 m^2/g olarak belirlendi. Literatür ile karşılaştırıldığında, GCAC/800 yüksek bir yüzey alanı göstermiştir. Farklı aktif karbonların yüzey alanlarının karşılaştırması Tablo 4.2' de verilmektedir.



Şekil 4.3. Üretilen aktif karbonların N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri (Kirbiyik Ç., 2019).

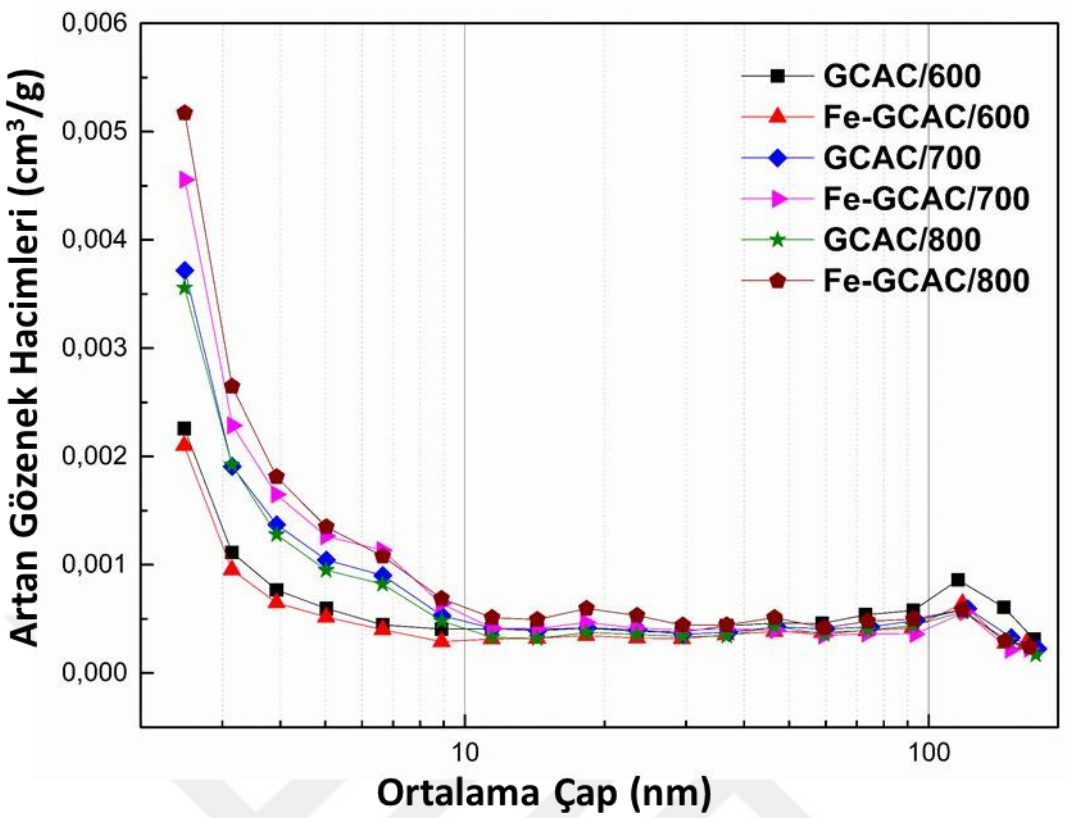
Tablo 4.1' den açıkça görüleceği üzere, N_2 adsorpsiyon kapasitesi, hem karbonizasyon sıcaklığı hem de aktif karbonlara metal yüklenmesinden büyük ölçüde etkilenmektedir. Aktif karbonlar Fe^{+3} ile yüklendiğinde, BET yüzey alanları ve toplam gözenek hacimleri artmıştır. Aktif karbon numunelerinin aşırı miktarda metal iyon çözeltisi ile muamele edilmesinin daha büyük gözenek hacimleri ve yüzey alanları elde edilmesine yardımcı olacağı söylenebilir (Shahkarami ve ark., 2016). Sıcaklık 600 °C' den 800 °C' ye yükseldiğinde, Fe^{+3} yüklü aktif karbonların yüzey alanları (221 m^2/g ile 667 m^2/g arasında) artmaktadır. Bu sonuçlar, yüksek BET yüzey alanına sahip ve N_2 adsorpsiyonu daha yüksek tüm örneklerin sera gazlarının etkili bir şekilde giderilmesi için uygun olduğunu göstermektedir.

.



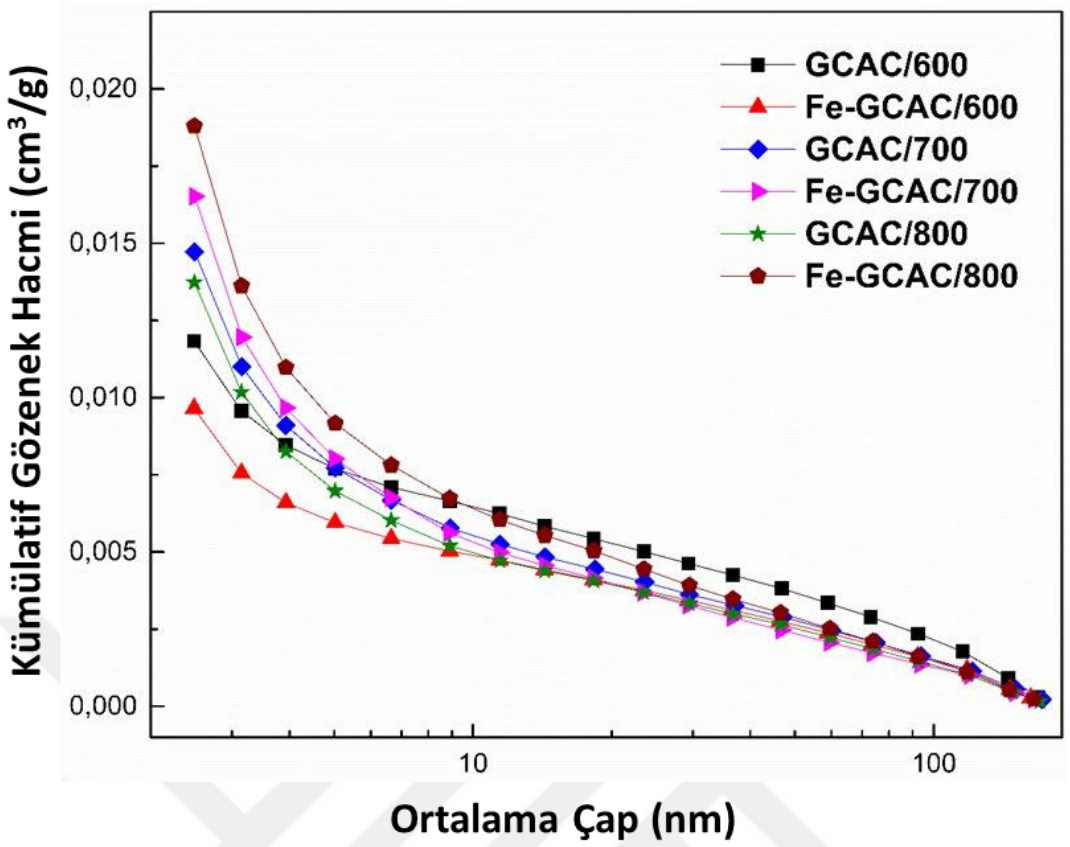
Şekil 4.4. Hammadde ve üretilen tüm aktif karbonların SEM görüntüleri **(ölçek çubuğu=40µm)** (Kirbiyik Ç., 2019)**.**

Üretilen adsorbanların yüzey morfolojisini belirlemek için, SEM, adsorban numunelerin bir grid üzerinde incelenmesini içeren geleneksel yöntemle kullanılmıştır. Tüm numunelerin SEM görüntüleri, yüksek derecede mezo gözenekli yapıya sahip tipik bir morfoloji göstermektedir (Şekil 4.4). Morfolojik sonuçlar N_2 adsorpsiyon deneylerinden ortaya çıkan sonuçlar ile uyumludur. $ZnCl_2$ aktivasyonu, asidik karakterinden dolayı düzenli bir gözenek dağılımı ve iyi gelişmiş bir yüzey sağlamıştır. Dehidrasyon ve safsızlıkların uzaklaştırılması ile ısıl işlem sonucunda yüzeyde açık gözenekler oluşturmuştur (Sahin ve ark., 2015; Arami-Niya ve ark., 2016; Islam ve ark., 2017).



Şekil 4.5. Aktif karbon numunelerinin artan gözenek hacimleri.

Gözenek büyüklüğü dağılımı ve kümülatif gözenek hacimleri, değiştirilmiş bir Barrett Joyner Halenda modeliyle adsorpsiyon-desorpsiyon izotermine dayanarak belirlendi. Şekil 4.5 tüm numunelerin 2,5 nm'de geniş bir tepe noktasına sahip tek biçimli desene sahip olduğunu gösteren gözenek büyüklüğü dağılımlarını göstermektedir. Bir istisna olarak, Şekil 4.5' te, GCAC/600 numunesi için gözenek ebatı dağılımında 110 nm' de dikkat çekici bir tepe bulunmaktadır. Tüm aktif karbon numunelerinde gözenek hacimlerinin 10 nm' den daha az olduğu belirlenmiştir. Fe^{+3} iyonlarının aktif karbonlara yüklenmesi, gözenek ebadı dağılımı üzerinde güçlü bir etki göstermediği görüldü.



Şekil 4.6. Aktif karbon numunelerinin kümülatif gözenek hacimleri.

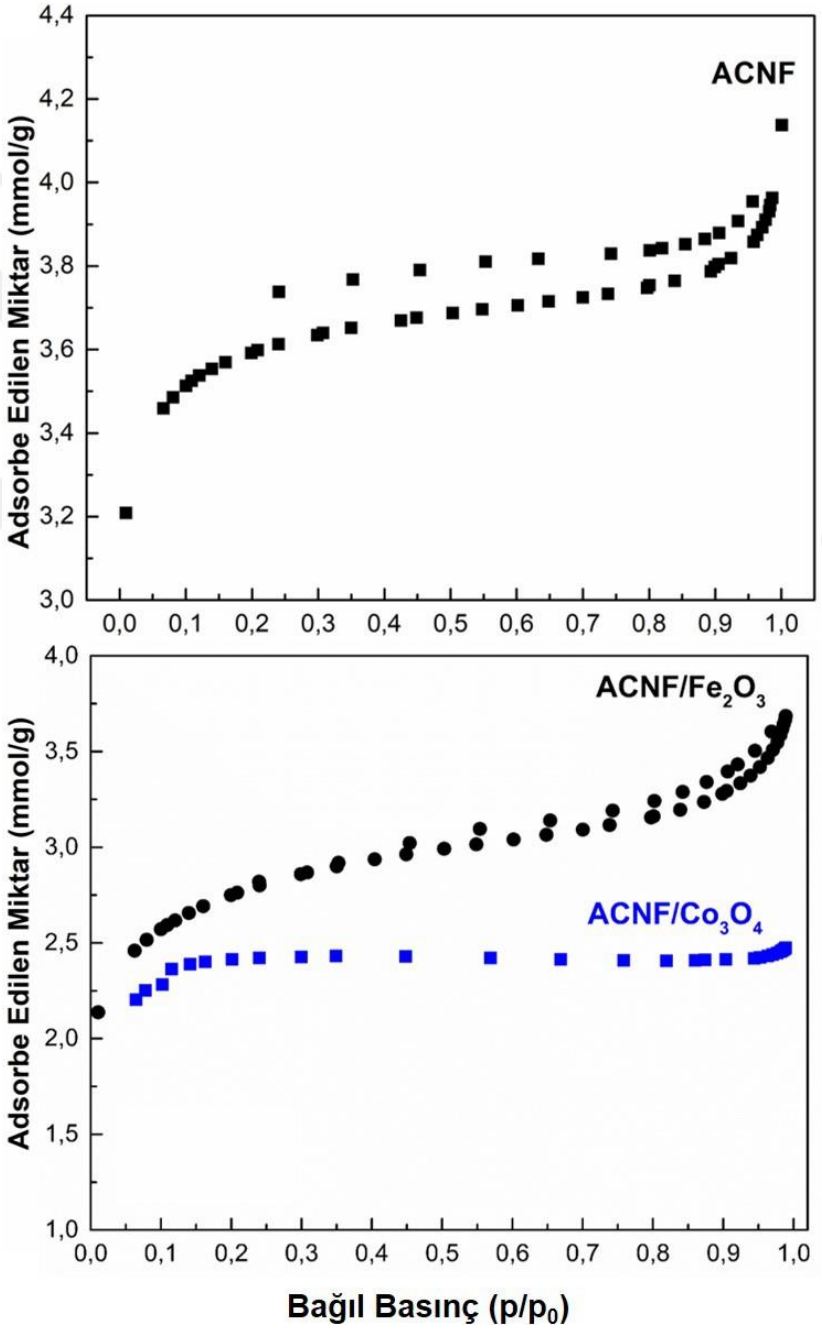
Şekil 4.6 tüm aktif karbon numunelerinin kümülatif gözenek hacminin bir grafiğidir. Görüldüğü gibi, Fe^{+3} yüklü olmayan aktif karbon numunelerinin 600 °C ile 800 °C sıcaklıkta kümülatif gözenek hacimleri 0,012'den 0,014 cm^3/g 'a yükselirken, Fe^{+3} metal iyonlarıyla yüklenen aktif karbon numunelerinin kümülatif gözenek hacimleri, artan aktivasyon üzerine 0,010'dan 0,018 cm^3/g' a yükselmiştir. Tablo 1'deki bulgular aktif karbonların gözeneklerinin, Fe^{+3} iyonları tarafından engellenmediğini göstermektedir.

Aktif karbon nanoiplik numuneleri için;

Tablo 4.3: Adsorbentlerin fiziksel özellikleri

	ACNF	**ACNF/Fe_2O_3**	**ACNF/Co_3O_4**
BET yüzey alanı (m^2/g)	270,23 m^2/g	212,21 m^2/g	185.12 m^2/g
Toplam gözenek hacmi (cm^3/g)	0,136 cm^3/g	0,125 cm^3/g	0.085 cm^3/g
Mikro-gözenek hacmi (cm^3/g)	0,105 cm^3/g	0,054 cm^3/g	0.055 cm^3/g
Ortalama gözenek çapı (nm)	6,58 nm	6,47 nm	5.741 nm
Ortalama gözenek genişliği (nm)	2,02 nm	2,36 nm	1.842 nm

Tablo 4.3' den görüleceği üzere, N_2 adsorpsiyon kapasitesi, aktif karbonlar nanoipliklere metal yüklenmesinden büyük ölçüde etkilenmektedir. Aktif karbon nanoiplikler demiroksit nanoparçacık ya da kobalt oksit nanoparçacık yüklendiğinde, BET yüzey alanları ve toplam gözenek hacimlerinde azalma gözlenmiştir. Fakat üretilen ürünün nanoiplik formunda olması ve yüklenen malzemelerin ise manyetik ya da diğer atomik özellikleri uygulama alanlarını arttıracağından bu yüzey alanındaki azalış göz ardı edilebilir durumdadır.

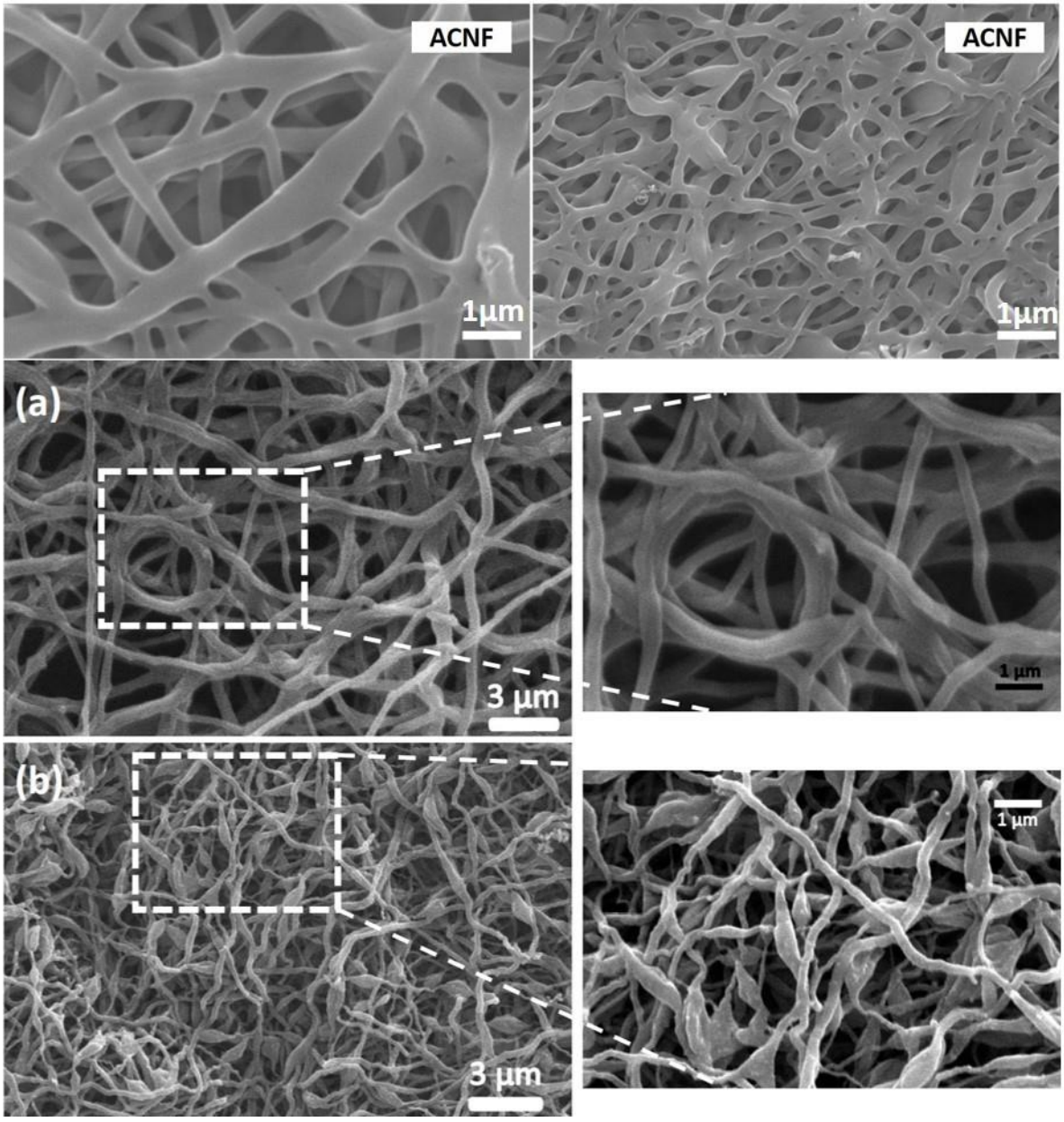


Şekil 4.7. Üretilen aktif karbon nanoipliklerin N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri

Metal oksitlerin varlığının yanı sıra, bir adsorbanın dokusal özellikleri ve gözenek sistemi, gaz adsorpsiyon çalışmaları için önemli parametrelerdir. İyi bilindiği gibi, daha yüksek bir yüzey alanı, daha yüksek potansiyel adsorpsiyon özelliği sağlar. SBET, V_{micro}, V_{total}, ortalama gözenek çapı ve ortalama gözenek genişliğini içeren ACNF kompozitlerinin dokusal özellikleri N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri ile incelenmiş ve sonuçlar Tablo 4.3'de görülmüştür. Şekil 4.7. adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinin bütün ACNF kompoziti de, makro gözenekli adsorban doku anlamına gelen IUPAC sınıflandırmasının tip II'si olarak sınıflandırılabilir. Bütün izotermlerde de küçük histerezis gözlense de bu, kompozitlerin mezogözenekli doku sergilediğini gösterir. ACNF, ACNF/Fe_2O_3 ve ACNF/Co_3O_4 kompozitlerinin SBET değerleri sırasıyla 270,23, 212,21 ve 185,12 m^2/g olarak belirlendi. ACNF kompozitleri herhangi bir aktivasyon ajanı tarafından kimyasal olarak aktive edilmediğinden, SBET değerleri nispeten yüksektir ve literatürde bildirilen karbonize PAN nanoliflerin yüzey alanları ile karşılaştırılabilir (Kretzschmar ve ark., 2020).

ACNF 0,105 cm^3/g' lık V_{micro} ile 0,136 cm^3/g'lık V_{toplam}'ı gösterirken, ACNF/Fe_2O_3, 0.054 cm^3/g' lık bir V_{micro} ile 0.125 cm^3/g'lik bir V_{toplam}'ı gösterdi, ACNF/Co_3O_4, 0.055 cm^3/g'lik bir V_{micro} ile 0.085 cm^3/g'lik bir V_{toplam}'ı gösterdi. ACNF/Co_3O_4, ACNF/Fe_2O_3'ün yaklaşık iki katı olan bir V_{toplam}'ı sundu. Bununla, her iki kompozitin dokusal özelliklerinin metal oksit varlığına bağlı olarak oldukça etkilendiği söylenebilir. Şekil 4.7. ve Tablo 4.3 'den elde edilen sonuçlar, metal oksit tipinin nihai ACNF kompozitlerinin, özellikle gözenek sisteminin morfolojik ve dokusal özelliklerini etkili bir şekilde kontrol edebildiğini gösterdi.

Ayrıca tüm numunelerin ortalama gözenek çapı ve gözenek genişliği birbirleriyle oldukça uyumludur. Bu uyum nanoiplik üretiminin stabil olduğunun da bir göstergesidir.

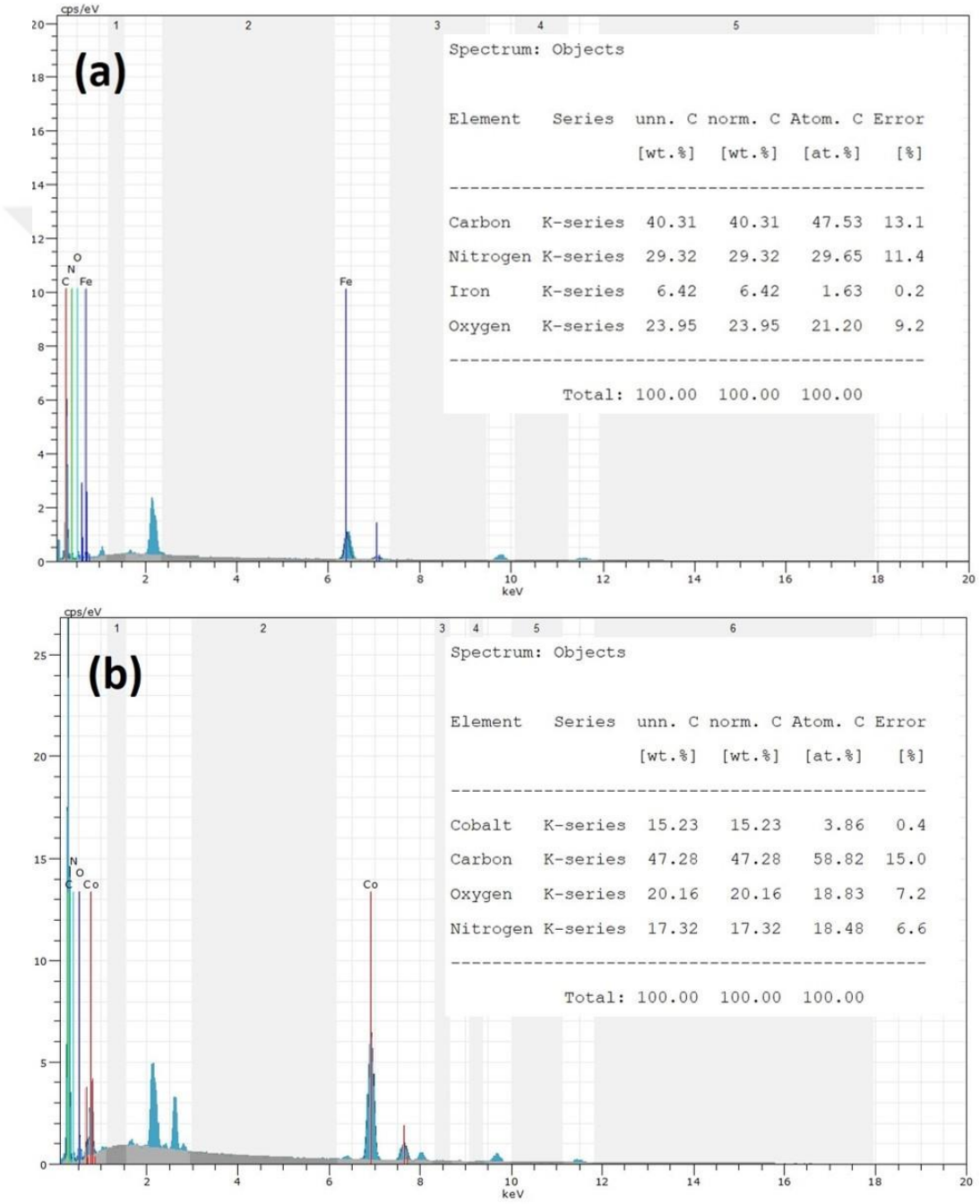


Şekil 4.8. Aktif karbon nanoipliklerin SEM görüntüleri ACNF **(a)** ACNF/Fe_2O_3 **(b)** ACNF/Co_3O_4

Üretilen nanoipliklerin yüzey morfolojisini belirlemek için, SEM cihazı kullanılmıştır. Tüm numunelerin SEM görüntüleri, yüksek derecede mezo gözenekli yapıya sahip tipik bir morfoloji göstermektedir (Şekil 4.8). Morfolojik sonuçlar N_2 adsorpsiyon deneylerinden ortaya çıkan sonuçlar ile uyumludur.

Şekil 4.8'de ACNF, ACNF/Fe_2O_3 ve ACNF/Co_3O_4 kompozitlerinin morfolojik özelliklerini göstermektedir. SEM analizindeki görüntülerden de anlaşılacağı üzere içerisinde demir oksit nanoparçacık bulunmayan PAN nanoipliklerin (ACNF) aktif karbon formuna dönüştürüldüğünde ortalama nanoiplik çapları ortalama 350-400 nm olarak ölçülmüştür. Numuneler kalsine olurken bir miktar kütle kaybına uğramış ve

böylece polimer miktarı azalmıştır. Kompozitlerin sürekli ve uzun morfolojilere sahip olduğu söylenebilir. Görüldüğü gibi, ACNF/Fe_2O_3 kompoziti 160 nm ± 10 nm ortalama çapa sahip nispeten kalın silindirik fiberler gösterirken, ACNF/Co_3O_4 kompoziti pürüzlü bir yüzey ve 130 ± 15 nm ortalama çapa sahip daha ince fiberler ortaya çıkarmaktadır. Bu görüntülerden görüldüğü üzere kompozit malzemelerin yüksek gözenekli yüzeyleri vardır ve bu da adsorpsiyon kapasitesini artırabilir.

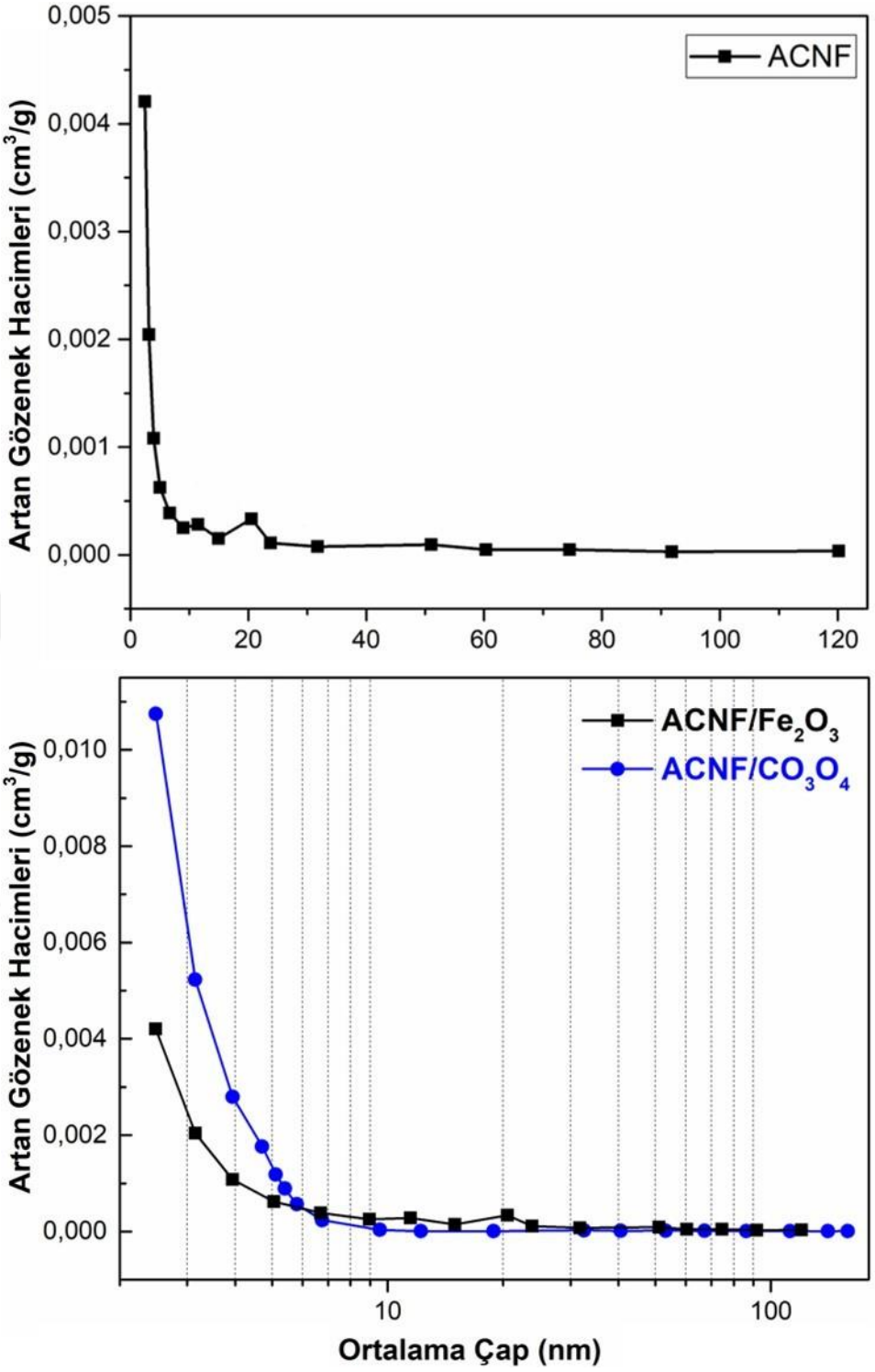


Şekil 4.9. Aktif Karbon Nanoipliklerin EDX Analizi **(a)** ACNF/Fe_2O_3 **(b)** ACNF/Co_3O_4

ACNF/Fe_2O_3 ve ACNF/Co_3O_4 kompozitlerinin karşılık gelen EDX analizleri sırasıyla Şekil 4.9 (a) ve (b)' de verilmiştir. Beklendiği gibi, her iki kompozit bileşiminde de en yüksek element yüksek nitrojen içerikli karbondur. Yüksek oksijen içeriğine ek olarak sırasıyla ACNF/Fe_2O_3 ve ACNF/Co_3O_4 kompozitlerinde demir ve kobalt elementlerinin varlığı da tespit edildiğinden, metal oksit NP'lerin varlığı kanıtlanmıştır.

ACNF/Fe_2O_3 numunesi için yapılan EDX analizinden alınan sonuçlar incelendiğinde nanoiplik yapı içerisinde kütlece %39,47 karbon, %17,32 azot ve %15,23 demir olduğu görülmektedir. Nanoiplik solüsyonu içerisine konulmuş olan kütlece %1' lik demir, numune nanoiplik formuna geçip kalsine olduktan sonra, polimer tabakanın büyük kısmı kaybolduğundan dolayı alfa fazındaki demir oksit toplam kütlenin %6'sını oluşturmuştur.

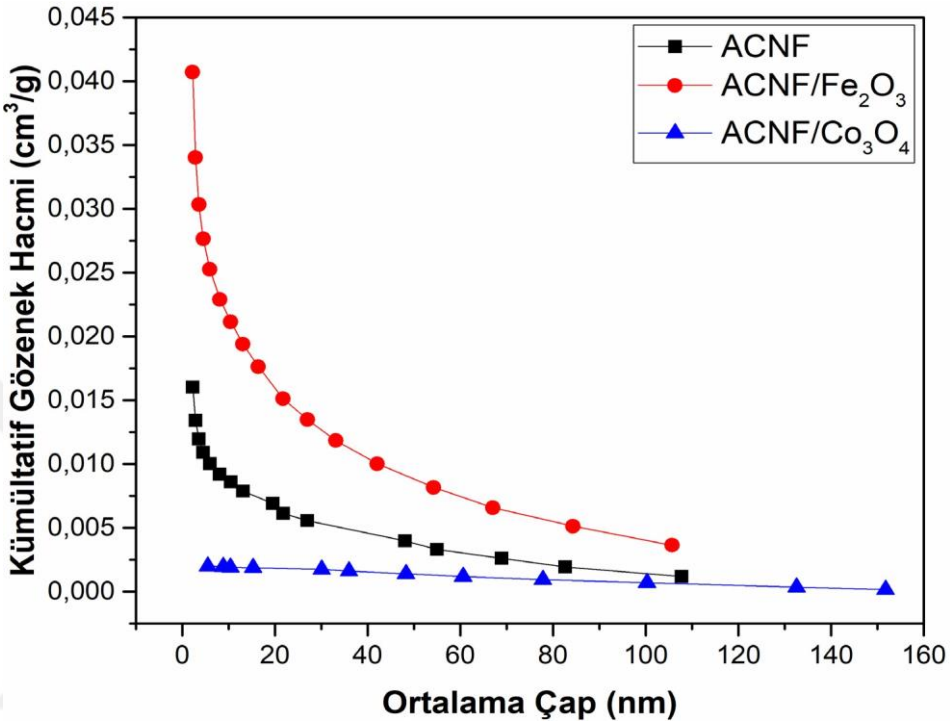
ACNF/Co_3O_4 numunesi için yapılan EDX analizinden alınan sonuçlar incelendiğinde nanoiplik yapı içerisinde kütlece %47,28 karbon, %28,67 azot ve %6,26 kobalt olduğu görülmektedir. Nanoiplik solüsyonu içerisine konulmuş olan kütlece %1' lik kobalt, numune nanoiplik formuna geçip kalsine olduktan sonra, polimer tabakanın büyük kısmı kaybolduğundan dolayı kobalt oksit toplam kütlenin %15'ini oluşturmuştur.



Şekil 4.10. Aktif karbon nanoiplik numunelerinin artan gözenek hacimleri

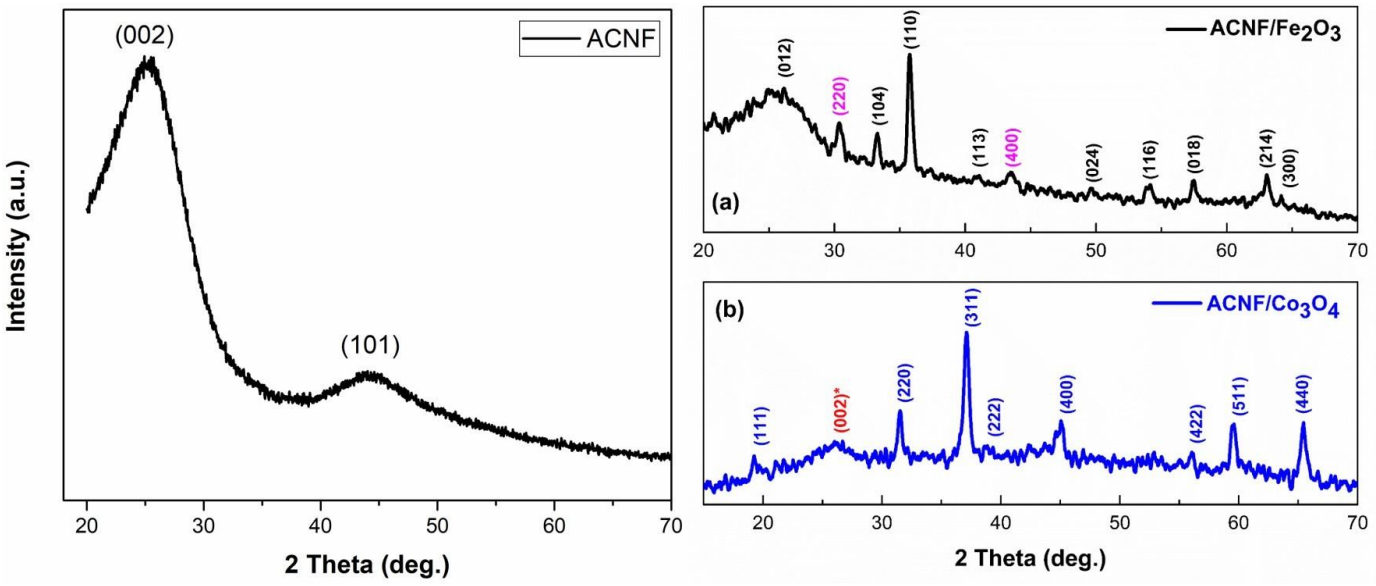
Gözenek büyüklüğü dağılımı ve kümülatif gözenek hacimleri, değiştirilmiş bir Barrett Joyner Halenda modeliyle adsorpsiyon-desorpsiyon izotermine dayanarak belirlendi. Şekil 4.10 tüm numunelerin 2,02 nm' de geniş bir tepe noktasına sahip tek gözenek büyüklüğü dağılımlarını göstermektedir. ACNF numunesi için gözenek ebadı dağılımında 20 nm' de küçük bir tepe bulunmaktadır. Demir oksit nanoparçacıkların

nanoiplik içerisine yüklenmesi, gözenek ebadı dağılımı üzerinde güçlü bir etki göstermediği görüldü. Görüldüğü gibi, kompozitlerin gözenek boyutu dağılımının önemli aralığının 2 nm'den az olduğu belirlendi ve bu, her iki kompozitin mikro gözenekli yapısını doğruladı.



Şekil 4.11. Aktif karbon nanoiplik numunelerinin kümülatif gözenek hacimleri

Şekil 4.11 aktif karbon nanoiplik numunelerinin kümülatif gözenek hacminin bir grafiğidir. Görüldüğü gibi, demir oksit nanoparçacık yüklü olmayan aktif karbon nanoiplik numunelerinin kümülatif gözenek hacimleri 0,005'den 0,016 cm^3/g' a yükselirken, demir oksit nanoparçacık yüklenen aktif karbon nanoiplik numunelerinin kümülatif gözenek hacimleri, artan aktivasyon üzerine 0,005' den 0,042 cm^3/g' a yükselmiştir. Kobalt oksit nanoparçacık içeren aktif karbon numunelerinde kümülatif gözenek hacimleri 0,001 ile 0,003 cm^3/g aralığında değişkenlik göstermiştir.

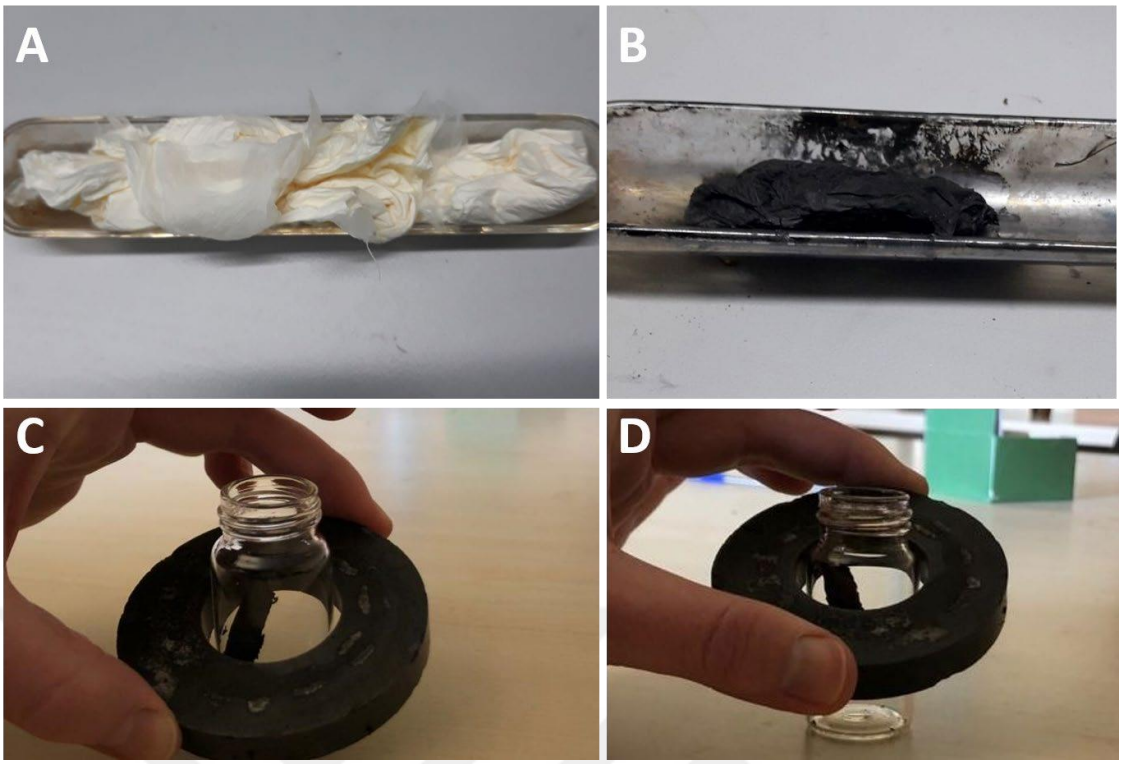


Şekil 4.12. Aktif karbon nanoiplik numunelerinin XRD analizi ACNF, **(a)** ACNF/Fe_2O_3 **(b)** ACNF/Co_3O_4

Aktif karbon nanoiplik malzemelerin, ACNF, ACNF/Fe_2O_3 ve ACNF/Co_3O_4 numunelerinin yapısal analizleri XRD tekniği ile yapılmıştır. Şekil 4.12' deki XRD desenlerinde aktif karbon materyaline özgü (002), (101) pikleri açıkça görülmektedir (Liu ve ark., 2010). Bu piklerin şiddetinin dikkat çekici şekilde düşmesi polimer malzemenin başarılı bir şekilde karbonize edildiğini ve aktif karbon üretiminin gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

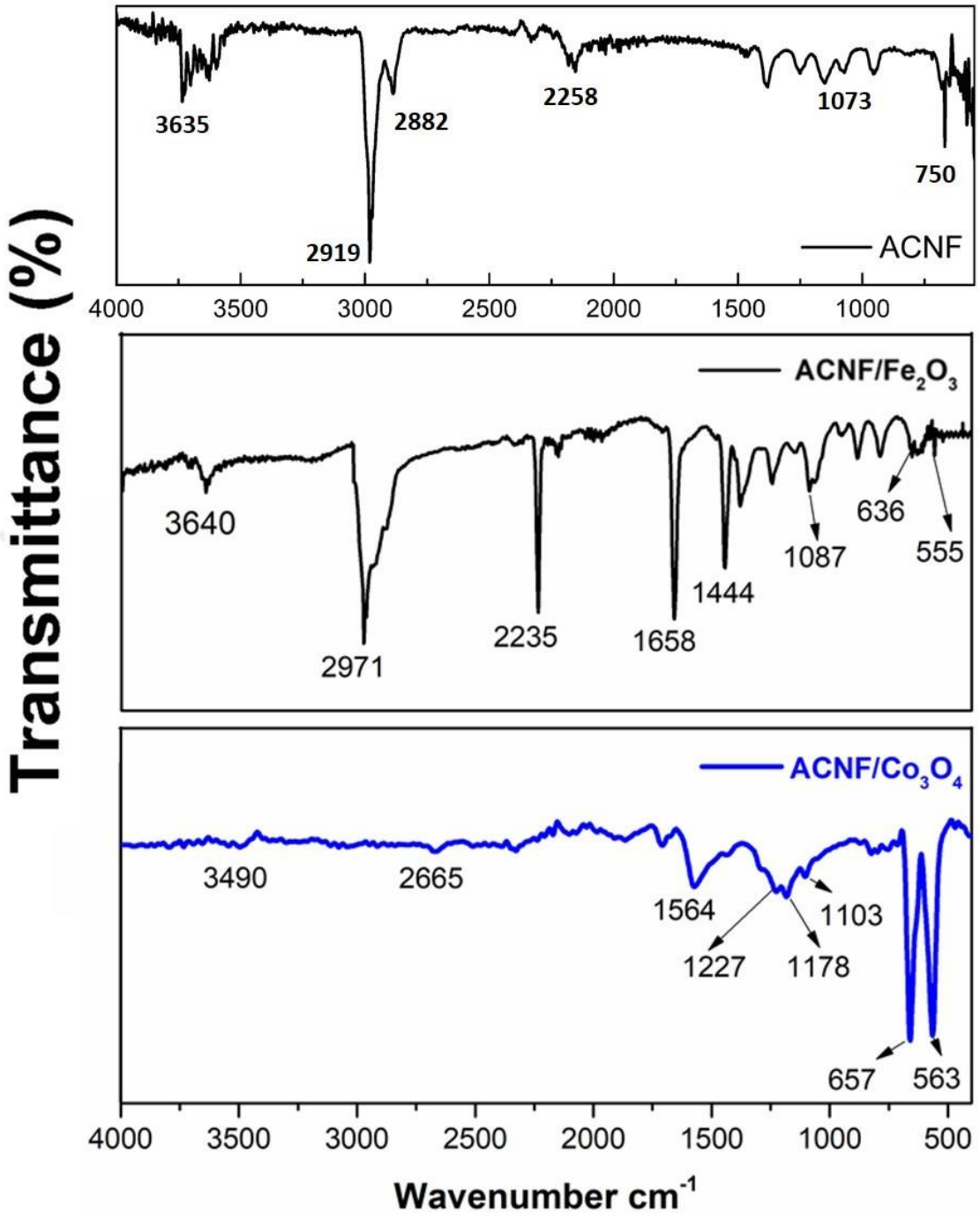
ACNF/Fe_2O_3 modelinde, (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214) ve (300) düzlemlerinin yansımasına karşılık gelen birkaç tepe α-Fe_2O_3 (hematit) oluşumuna atanmıştır (JCPDS Dosya No. 24-0072). (220) ve (400) düzlemlerine karşılık gelen daha zayıf zirveler, bileşimde ikincil bir faz olarak γ-Fe_2O_3 oluşumuna bağlanabilir (JCPDS Dosya No. 39-1346) (Prodan ve ark., 2013). Maghemit formundaki demir oksit nanoparçacıkların manyetik özellik kazanarak mıknatıs yardımıyla geri toplanabilmesi bir başka avantajıdır.

ACNF/Co_3O_4 kompozitinin XRD modeli, (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) ve (440) düzlemlerine karşılık gelen sekiz keskin ve güçlü kırınım tepe noktası gösterir. Kübik Co_3O_4 NP'lerin standart JCPDS verileriyle iyi bir eşleşme sunar (JCPDS Dosya No. 42-1467) (Bhargava ve ark., 2018).



Şekil 4.13. ACNF/Fe_2O_3 numunesinin **(a)** kalsine edilmemiş **(b)** kalsinasyon sonrası **(c-d)** manyetik özelliklerinin gösterimi

ACNF/Fe_2O_3 malzemesi içerisinde bulunan alfa fazındaki demir oksit nanoparçacıklar sayesinde manyetik ortama maruz bırakıldığında hareket kabiliyeti kazanmıştır. Mıknatısa maruz bıraktığımızda aktif karbon malzemenin hareket ettiği rahatlıkla görülebilmektedir. Bu kabiliyet, ürünün fonksiyonel özelliğinin artmasının yanı sıra malzemenin geri kazanımı için çok önemlidir.



Şekil 4.14. ACNF, ACNF/Fe_2O_3 ve ACNF/Co_3O_4 numunelerinin FTIR spektrum analizi

ACNF kompozitlerinin yapısal özelliklerinin daha iyi anlaşılmasını sağlamak için FT-IR ölçümleri yapıldı ve sonuçlar Şekil 4.14' te görülen FT-IR spektrumları ile verildi. Spektrumlar karşılaştırıldığında belirgin farklılıklar vardır. 3635 cm^{-1} OH germe kuvveti iken, 2919 cm^{-1} ve 2882 $cm^{-1'}$ de CH, CH_2 ve CH_3 fonksiyonel gruplarının C–H gerilmesi olarak gözlendi (Mogolodi Dimpe ve Nomngongo, 2019). C-N gruplarının germesi 2258 $cm^{-1'}$ de gözlendi ve 1741 $cm^{-1'}$ de tepe noktası CO gerilmesiyle

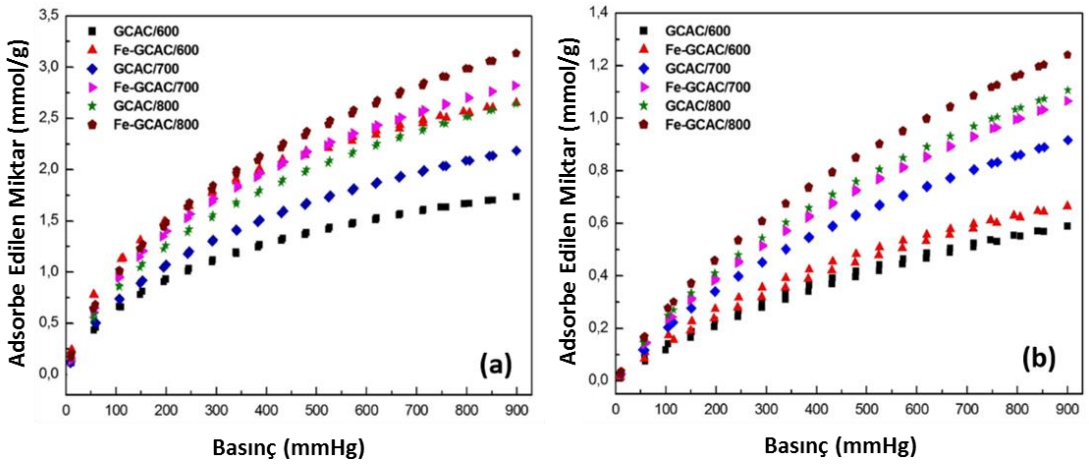
ilişkilendirildi (Chaúque ve ark., 2017). 1073 cm^{-1}' de, bir tepe asetat ester içinde C-O germe gözlendi. Ayrıca, ACNF/Fe_2O_3 spektrumundaki 2235 cm^{-1}'deki keskin tepe, -CN bağlarının gerilme titreşimi ile ilişkili olabilir. 636 ve 555 cm^{-1}'deki zirveler, Fe-O gerilme titreşiminin göstergesidir (Togashi ve ark., 2011).

ACNF/Co_3O_4 spektrumunda, 2665 ve 1103 cm^{-1}'deki tepe noktaları, sırasıyla C–H' nin gerilme ve bükülme titreşimine atfedilirken, 1600 cm^{-1} civarında daha keskin tepe noktaları C=C'nin gerilme titreşimine atanmıştır. 1200 cm^{-1} C–O–H bağları titreşimini göstermektedir. 657 ve 563 cm^{-1}' deki zirveler Co-O titreşimlerinin karakteristiğidir (Das ve ark., 2017).

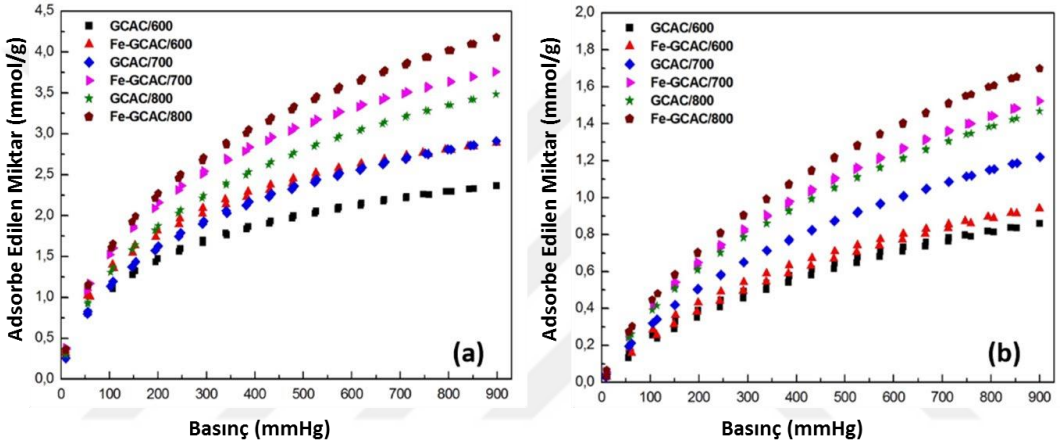
4.2. CO_2 and CH_4 Adsorpsiyon-Desorpsiyon

GCAC aktif karbon numuneleri için;

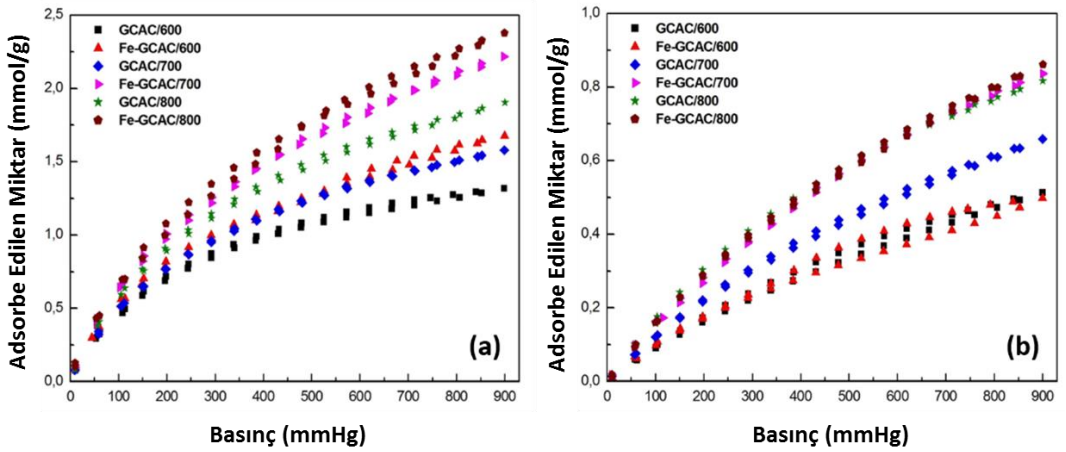
Aktif karbon numunelerin uygulama alanlarının biri de gaz adsorpsiyonudur. Sentezlenen ürünün adsorpsiyon yapması kadar desorpsiyon yapabilmesi ise tekrar kullanılabilirlik açısında önemlidir. Çok verimli aktif karbon üretmek için, özellikle çevre koşullarında antropojenik gaz emisyonunu kontrol etmek gereklidir (Park ve Suh, 2013). 25 °C oda sıcaklığında ölçülen CO_2 ve CH_4 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri, Şekil 4.15' de, 0 °C ve 35 °C' de ölçülen CO_2 ve CH_4 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri Şekil 4.16 ve Şekil 4.17' de verilmiştir. Ayrıca tüm numunelerin 0, 25 ve 35 °C' de CO_2 ve CH_4 adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 4.4' te gösterilmektedir. Metal iyonları içermeyen numunelerde, karbonizasyon sıcaklığı arttığında adsorbe edilen CO_2 miktarının 1,7 mmol/g'dan 2,6 mmol/g'a yükseldiği belirlenmiştir. CH_4 adsorpsiyonu için de benzer bir eğilim gözlenmektedir. GCAC/800 numunesi üzerine adsorbe edilen CH_4 miktarı 1,1 mmol/g olarak belirlenmiştir. Fe^{+3} metal iyon yüklü numuneleri metal iyon içermeyen numunelerle karşılaştırdığımızda, Fe^{+3} iyonlarının aktif karbona yüklenmesi, tüm karbonizasyon sıcaklıklarında adsorpsiyon kapasitelerini önemli ölçüde arttırmıştır. Bu gaz moleküllerinin adsorpsiyon miktarı artışı, CO_2-CH_4 ile ekstra Fe^{+3} metal iyonları arasındaki elektrostatik etkileşimlerle açıklanabilir (Plaza ve ark., 2012; Sahin ve ark., 2015; Younas ve ark., 2016). 25 °C' de en yüksek CO_2 adsorpsiyonu gösteren malzeme 3,1 mmol/g adsorpsiyon kapasitesi ile Fe-GCAC/800 dir. Adsorbe edilen bu CO_2 miktarı, literatürde incelenen birçok biyo-bazlı aktif karbondan daha yüksek bir sonuçtur.



Şekil 4.15. Üretilen aktive edilmiş karbonların 25 °C'de ölçülen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri **(a)** CO_2 **(b)** CH_4 (Kirbiyik Ç., 2019).



Şekil 4.16. Üretilen aktive edilmiş karbonların 0 °C' de ölçülen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri **(a)** CO_2 **(b)** CH_4 (Kirbiyik Ç., 2019).



Şekil 4.17. Üretilen aktive edilmiş karbonların 35 °C'de ölçülen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri **(a)** CO_2 **(b)** CH_4 (Kirbiyik Ç., 2019).

Tablo 4.4: GCAC numunelerinin 900 mmHg basınçta 0 °C, 25 °C ve 35 °C deki maksimum CO_2 ve CH_4 adsorpsiyon kapasiteleri (Kirbiyik Ç., 2019).

Adsorpsiyon Kapasitesi (mmol/g)	**Adsorpsiyon Sıcaklığı**	**GCAC/600**	**Fe-GCAC/600**	**GCAC/700**	**Fe-GCAC/700**	**GCAC/800**	**Fe-GCAC/800**
CO_2	0°C	2,361	2,888	2,911	3,759	3,484	4,179
CH_4		0,860	0,939	1,219	1,523	1,468	1,699
CO_2	25°C	1,734	2,652	2,184	2,823	2,641	3,138
CH_4		0,589	0,664	0,917	1,065	1,107	1,242
CO_2	35°C	1,317	1,675	1,578	2,218	1,904	2,379
CH_4		0,513	0,498	0,659	0,836	0,817	0,862

Farklı aktif karbonların CO_2 ve CH_4 adsorpsiyon davranışlarını tanımlamak için birçok çalışma yapılmıştır (Wang ve ark., 2010; Zhang ve ark., 2010).

Tablo 4.4'te gösterildiği gibi, Fe-GCAC/800, 0 °C'de en yüksek CO_2 ve CH_4 adsorpsiyon kapasitelerini 4,2 mmol/g ve 1,7 mmol/g olarak bulunmuştur. Sıcaklık arttığında, adsorbe edilmiş CO_2 miktarı 2,4 mmol/g 'a düşerken, adsorbe edilmiş CH_4 miktarı 0,8 mmol g 'a düşmüştür. Bu sonuçlar adsorpsiyonun ekzotermik bir işlem olduğunu gösterir (Hao ve ark., 2017).

Tablo 4.5. Farklı biyokütle malzemelerden elde edilen gözenekli aktif karbonlar için adsorbe edilen CO_2 ve CH_4 miktarının (25 °C'de) karşılaştırılması (Kirbiyik Ç., 2019).

Adsorbent	**CO_2 (mmol/g)**	**CH_4 (mmol/g)**	**Referanslar**
Zeytin Çekirdeği-a	2,4	-	(Plaza ve ark., 2009)
Zeytin Çekirdeği -b	3,0	-	(González ve ark., 2013)
Badem Kabuğu	2,7	-	
Beyaz Tahta	1,8	-	(Shahkarami ve ark., 2015)
Badem Kabuğu	2,7	-	(Plaza ve ark., 2010)
Mikroalg	1,4	-	(Zhang ve ark., 2012)
Hindistan Cevizi Kabuğu-a	4,0	1,2	(Blanco ve ark., 2010)
Hindistan Cevizi Kabuğu -b	2,0	-	(Himeno ve ark., 2005)
Reçine	2,3	-	(Pevida ve ark., 2008)
Çim	0,9	-	(Hao ve ark., 2013)
Reçine	2,3	-	(Álvarez-Gutiérrez ve ark., 2016b)
Çam kabuğu	2,8	-	(Li ve ark., 2016)
Borazin bağlı polimer-1	-	0,5	(Jackson ve ark., 2011)
Borazin bağlı polimer -2	-	0,3	
Monolit aktif karbon	-	0,3	(Almansa ve ark., 2004)
Gübre	1,27 (30 °C)		(de Andrés ve ark., 2013)
Mango Çekirdeği	1,20 (30 °C)	0,73 (30 °C)	(Munusamy ve ark., 2015)
Mantar	3,5		(Kim ve ark., 2015)
Pirinç	2,82		(Manoj Kumar Reddy ve ark., 2015)
Kiraz Çekirdeği	1,63		(Álvarez-Gutiérrez ve ark., 2016a)
Fe-GCAC/800	3,1	1,2	***Mevcut Çalışma***

Tablo 4.5' te çalışma kapsamında elde edilen CO_2 ve CH_4 adsorpsiyon kapasiteleri ile literatürde benzer malzemeler üzerine yapılan çalışmaların kıyası verilmiştir. Örneğin, (Plaza ve ark., 2015) atık kahveden 600 °C karbonizasyon sıcaklığında 1:1 KOH/adsorban oranı ile aktif karbon üretti ve 25 °C ve 1 bar' da 2,8 mmol/g CO_2 adsorpsiyon kapasitesini sergiledi (Plaza ve ark., 2009). Bir başka çalışmada, zeytin çekirdeği kullanılarak elde edilen aktif karbonun aynı adsorpsiyon koşullarında 2,4 mmol/g CO_2 adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği bildirilmiştir. Sonuç olarak aktif karbon üretim prosesine basit bir metal iyon yükleme aşamasının eklenmesiyle, adsorpsiyon kapasitesinin belirgin şekilde arttırılabileceği görülmektedir.

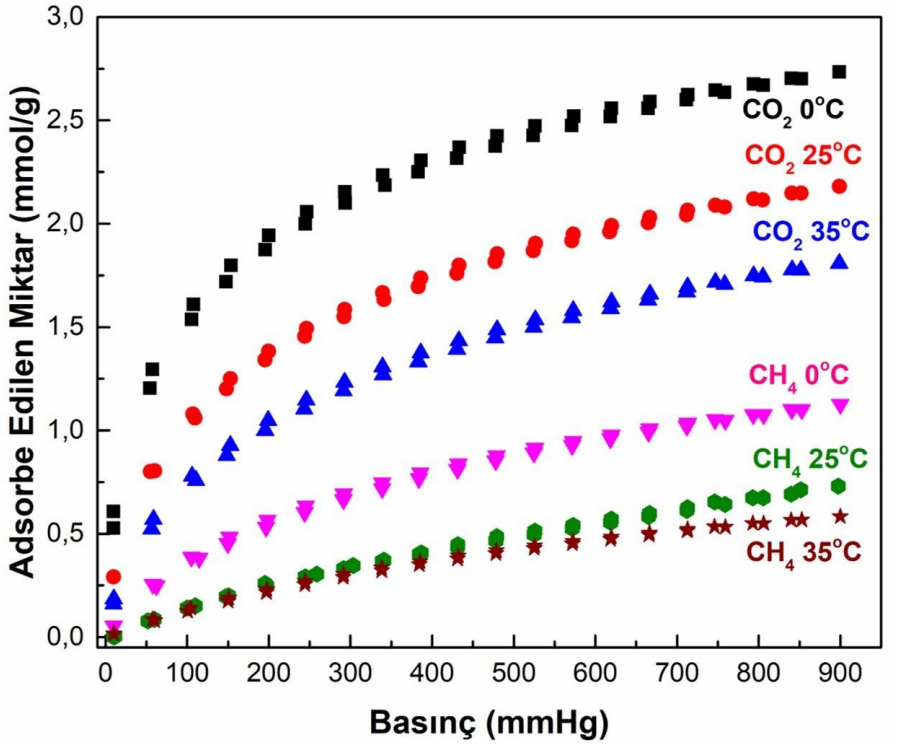
Aktif karbon nanoiplik numuneleri için

Tablo 4.6: Aktif karbon nanoiplik numunelerinin 900 mmHg basınçta 0 °C, 25 °C ve 35 °C deki maksimum CO_2 ve CH_4 adsorpsiyon kapasiteleri.

Adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g)	Adsorpsiyon Sıcaklığı	ACNF (mmol/g)	ACNF/Fe_2O_3 (mmol/g)	ACNF/Co_3O_4 (mmol/g)
CO_2	0°C	2,73	1,50	2.17
CH_4		1,12	0,51	0.66
CO_2	25°C	2,18	1,18	1.61
CH_4		0,83	0,33	0.44
CO_2	35°C	1,81	0,89	1.22
CH_4		0,58	0,23	0.30

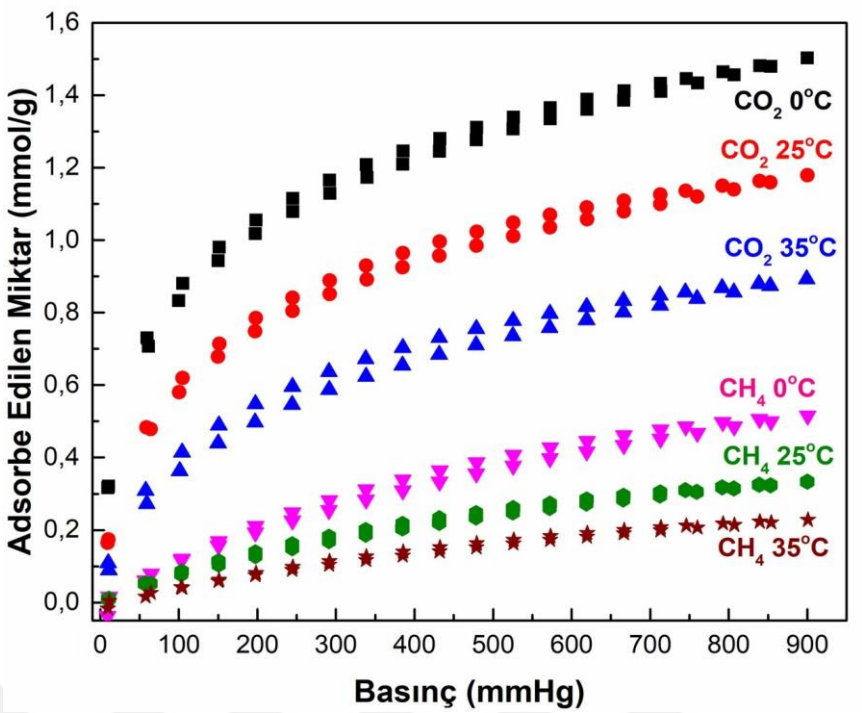
Tablo 4.6'da görüldüğü üzere ACNF, ACNF/Fe_2O_3 ve ACNF/Co_3O_4 numunelerinin 0 °C, 25 °C ve 35 °C deki 900 mmHg basınç altında CO_2 ve CH_4 adsorpsiyon kapasiteleri görülmektedir. Beklendiği gibi, ACNF/Fe_2O_3 ve ACNF/Co_3O_4 kompozitleri, 0 °C'de sırasıyla 1,502 ve 2,166 mmol/g ile en yüksek CO_2 adsorpsiyon kapasitelerine ulaştı. Benzer şekilde en yüksek CH_4 adsorpsiyon kapasiteleri 0 °C'de ACNF/Fe_2O_3 ve ACNF/Co_3O_4 kompozitleri ile sırasıyla 0,516 ve 0,661 mmol/g olarak elde edilmiştir. Karbondioksit adsorpsiyonu için, ACNF numunesi 25°C' de 2,18 (mmol/g) gibi nispeten yüksek bir değere sahipken ACNF/Fe_2O_3 numunesi, 1,18(mmol/g) ve ACNF/Co_3O_4 numunesi 1.61 (mmol/g) değerinde olduğu görülmüştür. Numunelerin SBET yüzey alanlarına bakıldığında yine aynı sıralamaya sahip olduğu görülmektedir. Dolayısıyla gaz adsorpsiyonu ile yüzey alanı arasında doğru orantılı bir ilişkinin olduğu rahatlıkla anlaşılabilir. Lif dokusu, gaz moleküllerinin adsorpsiyonunda partikül içi adsorpsiyon kinetiğini artırabilir. Ek olarak, Co_3O_4 varlığı, ACNF'ler tarafından gaz moleküllerinin artan kemisorpsiyonu ile doğrudan ilişkili olan CO_2 ve CH_4 ile daha güçlü etkileşimler sağlayabilir (Yang ve Zhong, 2006). CO_2 ve CH_4 molekülleri asit gibi davranarak, metaloksit nanoparçacıkların içerisindeki kafes oksijeni ve ACNF kompozitlerinin yüzey hidroksil grupları ile etkileşime girerek adsorpsiyon için katkıda bulunurlar (Tumuluri ve ark., 2016). ACNF kompozitlerindeki bu metal oksitler, bir elektron çiftini bağlanmadan verebildiğinden, Lewis bazları olarak kabul edilirler (Aziz ve ark., 2020). Bu nedenle, ACNF kompozitleri, BET analizleriyle CO_2 ve CH_4 adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılabilir sonuçlar gösterdi. Sıcaklık arttığında ve mutlak basınç düştüğünde, hem CO_2 hem de CH_4 adsorpsiyon kapasiteleri azaldı, bu da adsorpsiyon işlemlerinin her iki kompozit aracılığıyla ekzotermik olduğunu gösterir. Ekzotermik adsorpsiyon süreci, gaz moleküllerinin van der Waals

kuvvetlerinin üstesinden gelmek için gerekli enerjiyi elde etmesi ve ardından gaz fazına geri dönmesi nedeniyle meydana gelebilir (Heidari ve ark., 2014a). Ayrıntılı olarak, her iki gazda da ACNF/Fe_2O_3 üzerine adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinde küçük bir histerezis olduğu bulunabilir. Aksine, histerezis, özellikle düşük sıcaklıklarda ve düşük mutlak basınç aralığında, ACNF/Co_3O_4 üzerindeki CO_2 ve CH_4 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri için daha az belirgin hale geldi. Bu histerezis, ACNF kompozitlerinin, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon deneylerindeki bulgularla eşleşen mezogözenekli yapısını gösterir. Görüldüğü gibi, CO_2 ve CH_4 adsorpsiyonu mikro gözenekli yapı nedeniyle artan mutlak basınçla hızlı bir şekilde artmıştır (Zhou ve ark., 2020).



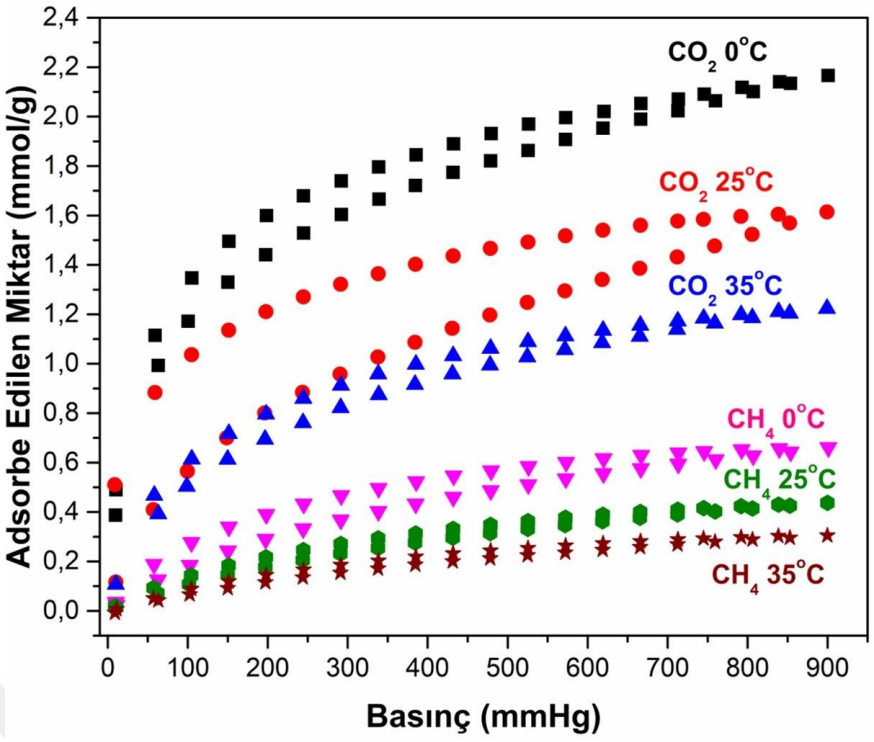
Şekil 4.18. ACNF numunelerinin ölçülen CO_2 ve CH_4 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri

Üretilen ACNF numunelerinin farklı sıcaklıklarda (0°C, 25°C ve 35°C) ölçülen CO_2 ve CH_4 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri Şekil 4.18' de, tüm numunelerin 0, 25 ve 35 °C'de CO_2 ve CH_4 adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 4.6’ da gösterilmektedir. Demir oksit nanoparçacık içermeyen numunelerde, sıcaklık azaldıkça adsorbe edilen CO_2 miktarının 2,73 mmol/g' dan 1,8 mmol/g' a düştüğü görülmektedir. CH_4 adsorpsiyonu için de benzer bir eğilim gözlenmiştir. ACNF numunesi üzerine adsorbe edilen CH_4 miktarı, oda sıcaklığında 1,17 mmol/g olarak ölçüldü.



Şekil 4.19. ACNF/Fe_2O_3 numunelerinin ölçülen CO_2 ve CH_4 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri.

ACNF/Fe_2O_3 numunesinde ölçülen CO_2 adsorpsiyon miktarı oda sıcaklığında (25 °C) 1,17 mmol/g' dır. Demir oksit nanoparçacık yüklü numuneleri nanoparçacık içermeyen numunelerle karşılaştırdığımızda, iyonların aktif karbona yüklenmesi, adsorpsiyon kapasitelerini azalttığı gözlemlendi. Bu azalmanın nedeni nanoiplik formunda gözeneklerin metal nanoparçacıklar ile kapanması ve yüzey alanının azalmasından kaynaklanmaktadır. Fakat numuneye manyetik nanoparçacık yüklemek ürüne ekstra bir özellik kazandırmasının yanında bu özellik sayesinde üretilen malzemenin tekrar toplanabilir hale gelmesi nedeniyle adsorpsiyondaki azalma göz ardı edilebilir seviyededir.



Şekil 4.20. ACNF/Co_3O_4 numunelerinin ölçülen CO_2 ve CH_4 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri.

ACNF/Co_3O_4 numunesinde ölçülen CO_2 adsorpsiyon miktarı oda sıcaklığında (25 °C) 1,61 mmol/g' dır. Demir oksit nanoparçacık yüklü numunelere benzer şekilde kobalt oksit nanoparçacık içeren nanoiplikler ile nanoparçacık içermeyen numunelerle karşılaştırdığımızda, iyonların aktif karbona yüklenmesi, adsorpsiyon kapasitelerini azalttığı gözlemlendi. Aynı şekilde 25 °C' deki CH_4 adsorpsiyon miktarı 0,44 mmol/g olarak ölçülmüştür. Grafiklerden görüldüğü üzere sıcaklık arttıkça gaz adsorpsiyon miktarları azalmıştır. Bu azalmanın birincil nedeni gaz moleküllerinin sıcaklık azaldıkça kinetik enerjilerinin azalması ve buna bağlı olarak adsorban üzerine tutunmasının kolaylaşmasından kaynaklanmaktadır.

4.3. Adsorpsiyon İzosterik Isısı

Adsorpsiyonun izosterik ısısı, üretilen aktif karbonlarla adsorbat molekülleri arasındaki etkileşim gücünün ve tipinin daha iyi anlaşılmasını sağlamak için Clausius-Clapeyron denklemi (Denk. 1) uygulanarak hesaplanmıştır (Choma ve ark., 2016). Adsorpsiyonun izosterik ısısını hesaplamak için adsorpsiyon izotermleri üç farklı sıcaklıkta (0 °C, 25 °C ve 35 °C) ölçülmüştür.

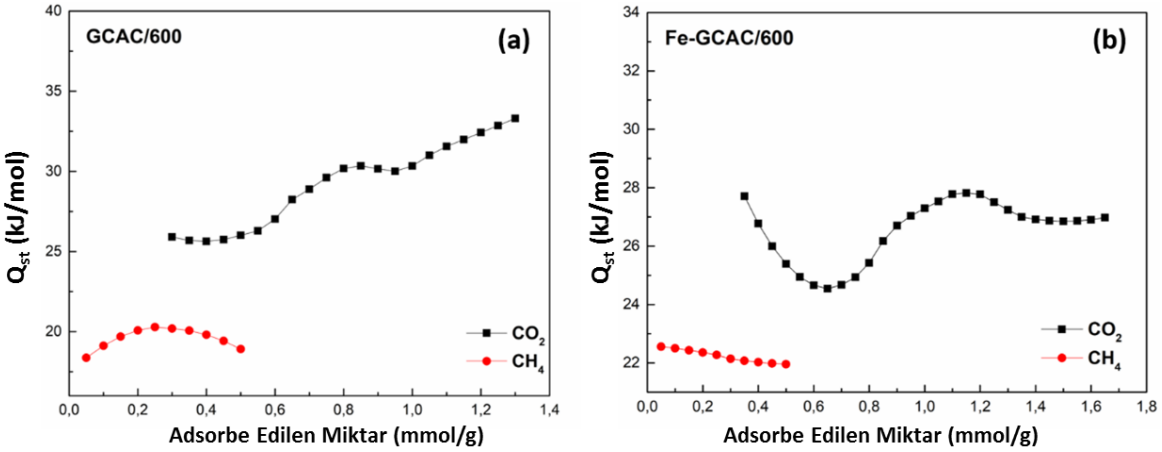
$$Q_{st} = -R\left[\frac{\partial \ln p}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right]_q \tag{1.1}$$

Qst, adsorpsiyonun izosterik ısısı, R ideal gaz sabiti, p basınç ve T sıcaklıktır.

Denklem (1.1)' in integrasyonu ile Denk. (1.2), aşağıda belirtildiği gibi elde edilir.

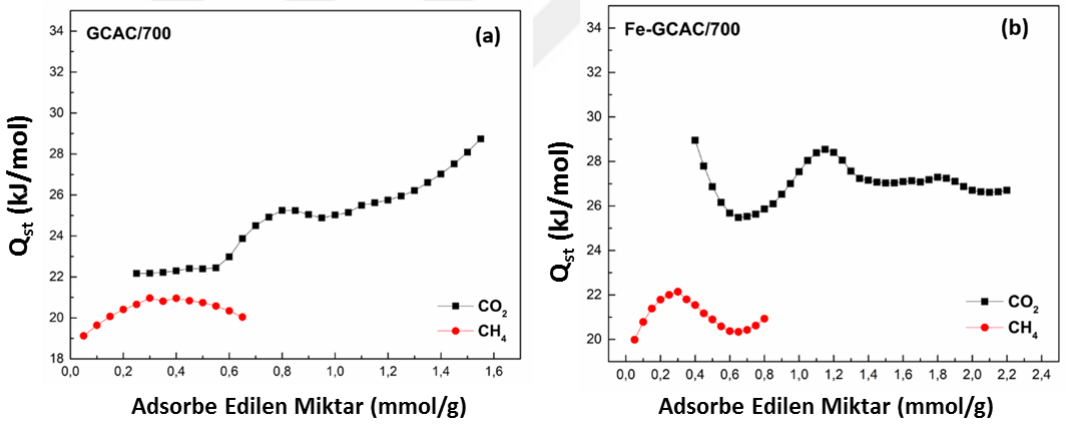
$$(\ln p)_q = -\left(\frac{Q_{st}}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + c \tag{1.2}$$

Buradaki c, bir sabittir. Q_{st}, ln p ye karşılık 1/T çizilerek elde edilen eğrinin eğiminden hesaplanır. Şekil 4.21 (a-b), 4.22 (a-b) 4.23 (a-b) sırasıyla GCAC/600, Fe-GCAC/600, GCAC/700, Fe-GCAC/700, GCAC/800 ve Fe-GCAC/800 numunelerinin CO_2 and CH_4 adsorpsiyonlarının izosterik ısısının değişimlerini göstermektedir. Fe^{+3} iyonlarıyla yüklü olmayan tüm GCAC numunelerinin deneysel sonuçlarında, CO_2 için adsorpsiyonun Q_{st} değerlerinin, CO_2 yükünün artması ile birlikte bir artış gösterdiği görülebilir. Şekil 19 (a) 'da, GCAC/600 numunesi 0,2-1,3 mmol/g CO_2 adsorpladığı için Q_{st} değerleri 26-32 kJ/mol aralığında hesaplandı ki bu veriler literatürdeki adsorbe edilmiş CO_2 molekülleri arasında olumlu etkileşimlerin olduğunu gösteren verilerle uyumludur (Awadallah-F ve Al-Muhtaseb, 2013). GCAC/600 için, CH_4'ün adsorplama miktarı yaklaşık 0,3 mmol/g arttığında Q_{st} değeri 18 kJ/mol'den 21 kJ/mol' ye yükselmiştir. Adsorpsiyonun 0,5 mmol/g arttırılmasından sonra, Q_{st} değeri 21 kJ/mol 'den 19 kJ/mol 'e düşmüştür. Benzer davranış (Khalili ve ark., 2016) çam kozalağı esaslı aktif karbon üzerinde CH_4 adsorpsiyonu için de gözlenmiştir.



Şekil 4.21. (a) GCAC/600 ve (b) Fe-GCAC/600 numunelerinin 0 °C, 25 °C ve 35 °C'de CO_2 ve CH_4 adsorpsiyon izosterleri (Kirbiyik Ç., 2019).

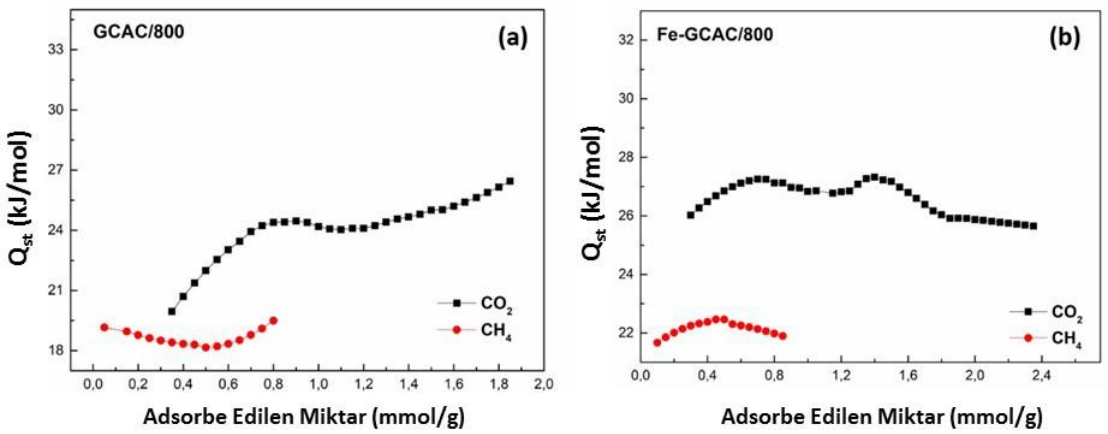
Fe^{+3} iyonları ile yüklenen tüm GCAC örnekleri için, elde edilen CO_2' in Q_{st} değerlerinin 30 kJ/mol 'den daha küçük olduğu görülebilir, ancak Q_{st} değerlerinde yüzey yükünün bir fonksiyonu olarak bir dalgalanma olduğu görülmektedir. Q_{st} değerleri üzerindeki bu dalgalanma, farklı yüzey kaplama değerlerine bağlanabilir. İzosterik adsorpsiyon ısısı, yüzey kaplamasına bağlıdır (Mofarahi ve Gholipour, 2014).



Şekil 4.22. (a) GCAC/700 ve (b) Fe-GCAC/700 numunelerinin 0 °C, 25 °C ve 35 °C'de CO_2 ve CH_4 adsorpsiyon izosterleri (Kirbiyik Ç., 2019).

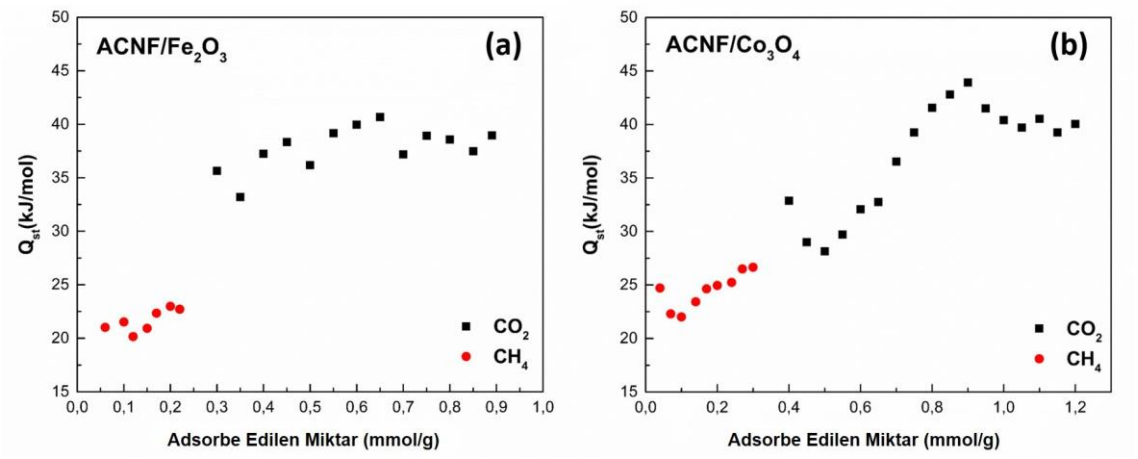
GCAC/800 için, CO_2 adsorplama miktarı 0,3-1,8 mmol/g olduğu ölçüldü. Bu durumdaki Q_{st} değerleri, 20-27 kJ/mol aralığında hesaplanmıştır. CH_4 için bu değer 0,05-0,8 mmol/g olduğu ölçüldü ve Q_{st} değeri 18-20 kJ/mol olarak hesaplandı. Fe-GCAC/800 için CO_2 adsorplama miktarı 0,3-2,4 mmol/g olduğu ölçüldü. Bu durumdaki Q_{st} değerleri, 25-28 kJ/mol aralığında hesaplanmıştır. CH_4 için bu değer 0,1-0,9 mmol/g olduğu ölçüldü ve Q_{st} değeri 21-23 kJ/mol olarak hesaplandı. Genel eğilime göre, Fe^{+3} iyonlarının aktif karbonlara yüklenmesi, ekstra Fe^{+3} metal iyonları arasındaki

elektrostatik etkileşimler nedeniyle hem CO_2-CH_4 adsorpsiyon miktarını hem de hesaplanan Q_{st} değerlerini arttırdığı görüldü (Zhang ve ark., 2010).



Şekil 4.23. (a) GCAC/800 ve (b) Fe-GCAC/800 numunelerinin 0 °C, 25 °C ve 35 °C'de CO_2 ve CH_4 adsorpsiyon izosterleri (Kirbiyik Ç., 2019).

Bu artış bölüm **4.2. CO_2 and CH_4 Adsorpsiyon-Desorpsiyon'** bölümündeki sonuçlarla paralellik göstermenin yanı sıra CO_2 adsorpsiyonu için hesaplanan Q_{st} değeri literatürdeki (Ning ve ark., 2012; Wei ve ark., 2013)'in yaptığı çalışmalarla karşılaştırıldığında diğer farklı malzemelerle üretilen aktif karbonlu materyallerde bildirilen değerlerle CH_4 adsorpsiyonu için hesaplanan Q_{st} değerleri rapor edilen değerlere benzer sonuçlar görülmüştür (Ribeiro ve ark., 2008; Lopes ve ark., 2009). Tüm numuneler için Q_{st} değerlerinin, CO_2 için 20-35 kJ/mol ve CH_4 için 18-23 kJ/mol arasında ortalama bir aralıkta olduğu bulundu. Q_{st} değerlerinin nispeten düşük olması nedeniyle, gaz molekülleri ve aktif karbon numuneleri arasındaki etkileşimlerin ağırlıklı olarak fiziksel adsorpsiyon işlemi ile devam ettiği düşünülebilir (Kemp ve ark., 2015). Düşük Q_{st} değerleri, adsorbanların geri kazanılabilirliği ve yeniden kullanılabilirliği potansiyelini ortaya koymaktadır (Boyjoo ve ark., 2017). Bu adsorbanın tekrar kullanılabilir olduğunu görmek ve verimliliğini ölçmek için tekrarlanabilirlik testleri yapılmıştır.

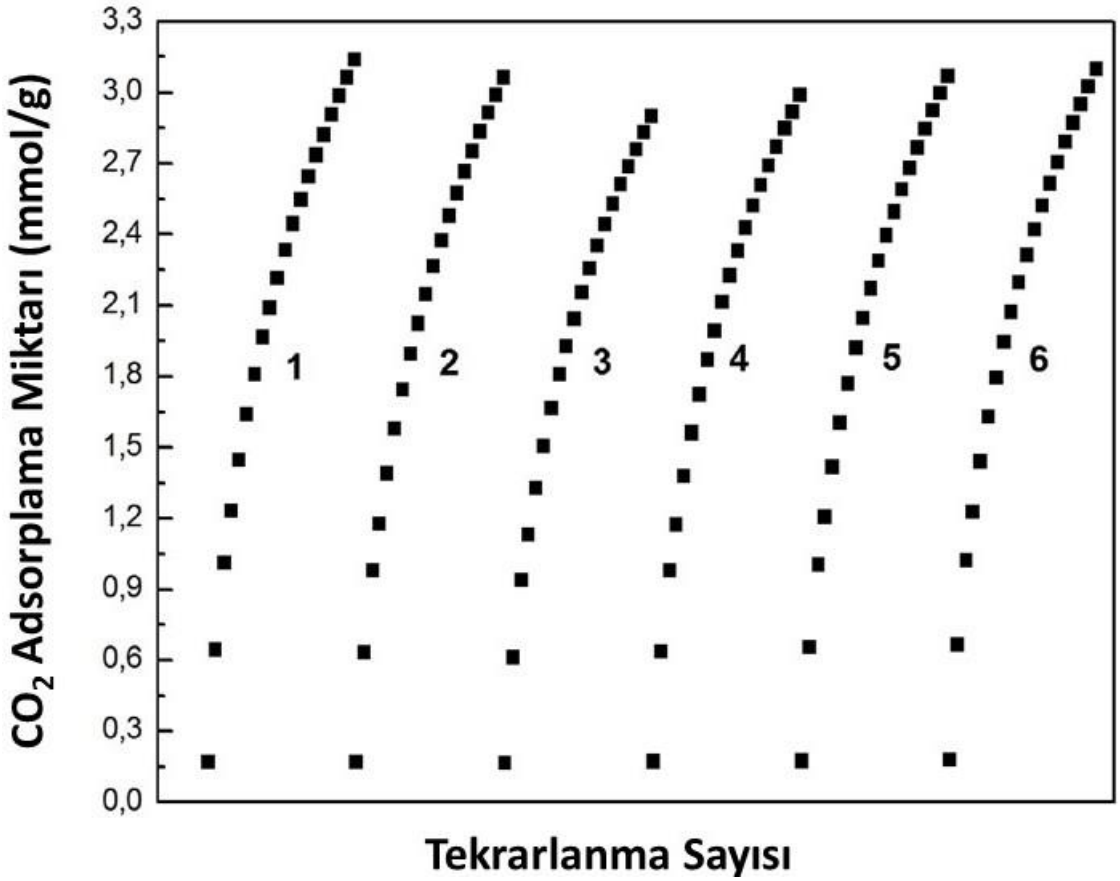


Şekil 4.24. (a) ACNF/Fe_2O_3 ve **(b)** ACNF/Co_3O_4 numunelerinin 0 °C, 25 °C ve 35 °C'de CO_2 ve CH_4 adsorpsiyon izosterleri

Metal oksit nanoiplik numuneleri için hesaplanan adsorpsiyonun izosterik ısısı GCAC numunelerinde olduğu gibi Clausius-Clapeyron denklemi yardımıyla hesaplanmıştır. Q_{st} değerleri, adsorpsiyon entalpi değişiminin bir göstergesi olarak kabul edildi. Şekil 4.24 (a) ve (b) hesaplanan Q_{st} değerlerini sırasıyla ACNF/Fe_2O_3 ve ACNF/Co_3O_4 kompozitleri tarafından adsorbe edilmiş CO_2 ve CH_4 miktarı olarak göstermektedir. Görüldüğü gibi genel olarak adsorbe edilen gaz moleküllerinin miktarı arttıkça tüm değerler artmıştır. ACNF/Fe_2O_3 numunesindeki CO_2 adsorpsiyonunun Q_{st} değeri 33,2-40,7 kJ/mol aralığında iken ACNF/Co_3O_4 numunesinde bu değer 28,1-43,9 kJ/mol aralığında hesaplandı. Bu nispeten yüksek Q_{st} değerleri, hem ACNF kompozitlerindeki mikro gözeneklerin varlığı hem de metal oksit bileşikleri ile CO_2 molekülleri arasındaki güçlü kimyasal etkileşimle ilişkili olabilir (Li ve ark., 2015). ACNF/Fe_2O_3 ve ACNF/Co_3O_4 kompozitlerinde CH_4 adsorpsiyonunun Q_{st} değerleri sırasıyla 20,2-23,0 ve 22,0-26,7 kJ/mol aralığında hesaplandı. Bu sonuçlar, gözenekli adsorbanlar için beklenen bir değerdi ve CH_4 molekülleri ile ACNF'lerin gözenek yüzeyleri arasında güçlü bir etkileşim olduğunu gösterdi (Mahurin ve ark., 2014). Sonuç olarak, 80 kJ/mol' den daha düşük hesaplanan Q_{st} değerleri, CO_2 ve CH_4' ün adsorpsiyon süreçlerinin, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon deneylerinin bulgularıyla uyumlu olan fiziksel adsorpsiyonun baskın olduğunu gösterdi (Singh ve Kumar, 2017a).

4.4. Kararlılık Testleri

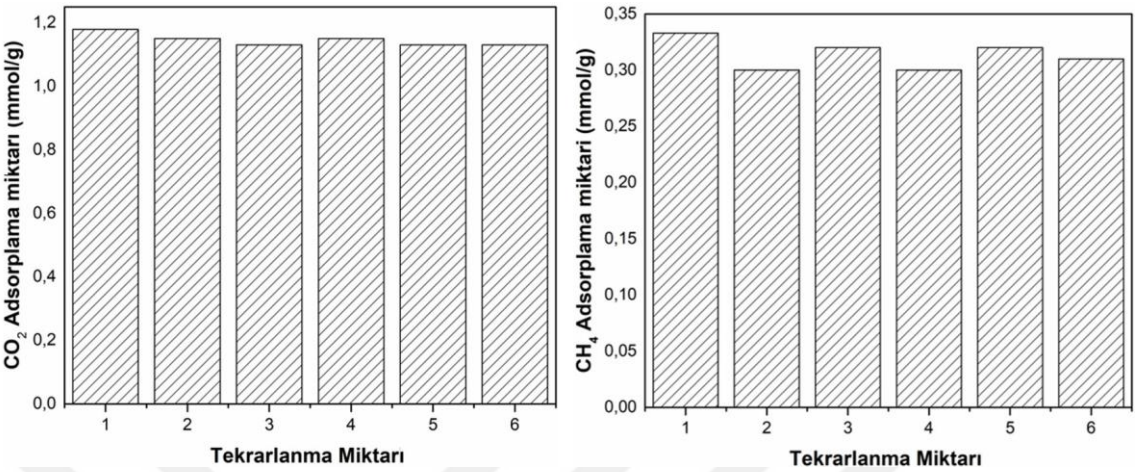
Adsorbentin geri kazanılabilirliği, adsorpsiyon işleminin gelecekteki pratik uygulamaları için en önemli parametrelerden biridir. Aktif karbonların geri kazanılabilirliğini test etmek için, çok döngülü CO_2 adsorpsiyon deneyleri, BET cihazı tarafından en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip Fe-GCAC/800 kullanılarak altı kez tekrarlandı. Şekil 4.25' de gösterilen sonuçlara göre, altı döngüden sonra sadece %2 adsorpsiyon kapasite kaybı gözlemlenmiştir. Bu düşük adsorpsiyon kapasitesi kaybı, sürdürülen adsorban stabilitesi ile geri kazanılabilir Fe-GCAC/800'ün bir göstergesidir.



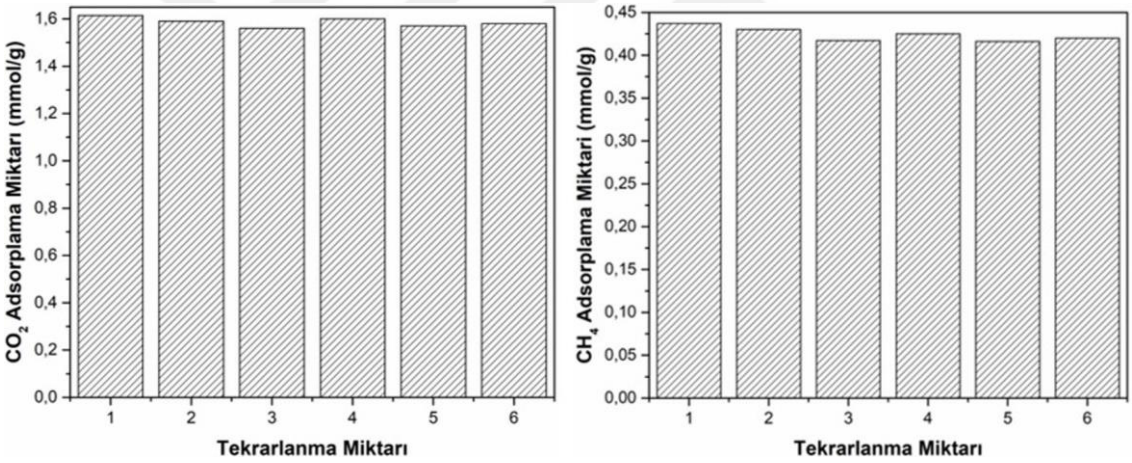
Şekil 4.25. Fe-GCAC/800 için CO_2 adsorpsiyon döngüleri (25 °C'de adsorpsiyon, ardından 25 °C'de desorpsiyon) (Kirbiyik Ç., 2019)

İkinci olarak metaloksit nanoparçacık içeren nanoiplik numunelerinin karbondioksit ve metan için, tekrarlanabilirlik testleri yapılmıştır. ACNF/Fe_2O_3 ve ACNF/Co_3O_4 numuneleri 25 °C' de 6 kez döngüsel olarak adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemi yapılmıştır. Her döngüden önce numuneler 24 saat boyunca degaz yapılmıştır. Bu

döngülerde iki karbon nanoiplik numunesi için de, karbondioksit için %3 ve metan için yaklaşık %5 oranında adsorpsiyon kapasite kaybı olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.26. ACNF/Fe_2O_3 için CO_2 adsorpsiyon döngüleri (25 °C'de adsorpsiyon, ardından 25 °C'de desorpsiyon)



Şekil 4.27. ACNF/Co_3O_4 için CO_2 adsorpsiyon döngüleri (25 °C'de adsorpsiyon, ardından 25 °C'de desorpsiyon)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu tez çalışması kapsamında, doğada atık halde bulunabilen biyo malzemeleri ve bu malzemelere alternatif polimerleri kullanarak düşük maliyetle farklı türden aktif karbon üretmek amaçlandı. Daha sonra üretilen bu numunelerin CO_2 ve CH_4 adsorpsiyon özellikleri incelendi.

Bu çalışmaların ilkinde, aktif karbonlar kimyasal aktivasyon yoluyla atık olarak elde edilmiş öğütülmüş kahve taneciklerinden (1:1 oranında $ZnCl_2$:GC ile) hazırlandı ve karışım, üç farklı sıcaklıkta (600, 700 ve 800 °C) karbonize edildi. Bu numunelerden GCAC/800 örneği, metal iyonu içermeyen yüzeylere kıyasla 583 m^2 g^{-1}' lık en yüksek yüzey alanını gösterdi Üretilen AC'lar CO_2 ve CH_4' ü yakalamak için kullanıldı. GCAC/800 numunesi, 25 °C' de CO_2 ve CH_4 için sırasıyla 2,6 mmol g^{-1} ve 1,1 mmol g^{-1} değerlerinde yüksek adsorpsiyon kapasiteleri gösterdi.

Metal iyonu yükünün aktif karbonlu malzemeler üzerindeki etkisini araştırmak için, üretilen AC'lar basitçe belirli bir hacimde Fe^{+3} metal iyonu çözeltileri ile karıştırılarak tutunması sağlandı. BET analizi ve gaz adsorpsiyon deneyleri, üretilen aktif karbonlara Fe^{+3} iyonlarının yüklenmesi ile yüzey alanlarının ve adsorpsiyon kapasitelerinin arttığını gösterdi. En yüksek yüzey alanına sahip Fe-GCAC/800 numunesi 25 °C'de maksimum 3,1 mmol g^{-1} CO_2 ve 1,2 mmol g^{-1} CH_4 adsorpsiyon kapasitesini gösterdi.

Ayrıca tüm numuneler için aktif karbon yüzeyine tutunan gazların fiziksel adsorpsiyona sahip olduğunu kanıtlamak için izosterik ısı analizleri yapıldı. Numunelerin adsorpsiyonun izosterik ısısı 0, 25 ve 35 °C' de CO_2 ve CH_4 için sırasıyla 20-35 kJ mol^{-1} ve 18-23 kJ mol^{-1} aralığında olduğu görüldü. Hesaplanan bu düşük Q_{st} değerleri, AC örneklerinin fiziksel adsorpsiyon yaptığını, yeniden kullanılabileceğini ve geri kazanılabilirlik potansiyeline sahip olduğunu gösterir. Fe-GCAC/800 üzerine CO_2 adsorpsiyonu-desorpsiyonunun geri kazanılabilirlik testi, adsorpsiyonun izosterik ısı hesabında elde edilen sonuçlarla tutarlıdır. Bu çalışma ile CO_2 ve CH_4 adsorpsiyonu için yüksek yüzey alanına sahip yüksek verimli AC üretmek için basit ve düşük maliyetli bir yöntem olduğu görülmüştür.

Bu tez çalışmasının ikinci kısında, elektro-eğirme sistemi yardımıyla elde edilen PAN nanoiplikler, inert gaz ortamı altında kalsine edilerek aktif karbon formuna dönüştürüldü. Bu numunelerden ACNF örneği 270,2 m^2/g' lık yüzey alanı değeri

gösterdi. Üretilen ACNF numunelerinin CO_2 ve CH_4 adsorpsiyon özellikleri incelendi. BET analizi ve gaz adsorpsiyon deneyleri sonucunda ACNF için 25 °C' de CO_2 için 2,17 mmol g^{-1} ve CH_4 için 0,83 mmol g^{-1} adsorpsiyon kapasitesi değeri ölçülmüştür.

Fe_2O_3 ve Co_3O_4 nanoparçacıkların eklenmesiyle PAN temelli ACNF kompozitler, elektrospinning yoluyla hazırlanan diğer iki numunenin SEM görüntüleri, ACNF/Co_3O_4 kompozit fiberlerin morfolojisinin, ortalama çapı 160 nm olan ACNF/Fe_2O_3 kompozit fiberlerinkinden 130 nm ortalama çap ile daha düzenli ve kompakt olduğunu gösterdi. ACNF/Fe_2O_3 ve ACNF/Co_3O_4 kompozitlerinin SBET değerleri sırasıyla 212,21 ve 185,12 m^2/g olarak belirlenmiş, bu da kompozitleri gaz adsorpsiyon işlemine uygun hale getirmiştir. ACNF kompozitleri, CO_2 ve CH_4 adsorpsiyonu için adsorban olarak kullanıldı. Adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması, ACNF/Co_3O_4 kompozitinin, Co_3O_4 nanoparçacıklar ile gaz molekülleri arasındaki kimyasal etkileşimle ilişkili olabilecek ACNF/Fe_2O_3 kompozitinden daha yüksek kapasite göstermiştir. Sıcaklığa bağlı adsorpsiyon çalışmaları, daha düşük sıcaklıkların her iki kompozitin adsorpsiyon çalışmaları için daha uygun olduğunu ortaya koymuştur. Üretilen ACNF/Fe_2O_3 nanoipliklerin manyetik özellik göstermesi geri kazanım açısından ayrıca önemlidir.

5.2 Öneriler

Şu ana kadar literatürde birçok farklı aktif karbon üretim metodu ve gaz adsorpsiyonu denemesi mevcuttur. Biyo tabanlı aktif karbonların ve buna bağlı olarak karbon tabanlı malzemelerin gaz adsorpsiyonunda tercih edilmesi ilk başta hammadde maliyeti açısından büyük kazanımlar sağlamaktadır. Ayrıca bu ürünlerin doğada çöp olması yerine yararlı ikinci ya da üçüncü tip kullanılabilir olması açısından oldukça değerlidir. Bu tür aktif karbon tabanlı malzemeler sadece CO_2 ve CH_4 için değil H_2 gibi gazların tutulumlarında da aktif şekilde kullanılabilir malzemelerdir.

Çevresel koşullarının daha da iyileştirilmesi, doğadaki atıkların azaltılması ve doğa için zararlı olan sera gazlarının geri toplanması aktif karbon tabanlı malzemelerin kullanımı için gerçekten önemlidir. Bunun yanı sıra literatürde var olan yöntemlerin haricinde daha ucuz yeni yöntemler geliştirilerek bu gazların sadece yakalanması değil aynı zamanda yakıt hücresi, biyo-etanol vb. yeni tür yakıt hücrelerine dönüştürülerek katma değeri yüksek ürünlere çevrilmesi oldukça mümkündür. Ayrıca demir ve kobalt atomlarından başka nikel, kadmiyum gibi farklı tür metal iyonları bu malzemelerin içerisine gömülerek pek çok farklı tür fonksiyonel özellik kazanılabilir ve bu özellikler sayesinde yeni buluşların önü açılabilir.

KAYNAKLAR

Aaron, D. ve Tsouris, C., 2005, Separation of CO2 from Flue Gas: A Review, *Separation Science and Technology*, 40 (1-3), 321-348.

Abbas, M., Kaddour, S. ve Trari, M., 2014, Kinetic and equilibrium studies of cobalt adsorption on apricot stone activated carbon, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (3), 745-751.

Adams, D., 2010, Flue gas treatment for CO2 capture, *IEA Clean Coal Centre London*.

Al-swaidan, H. M. ve Ahmad, A., 2011, Synthesis and characterization of activated carbon from Saudi Arabian dates tree's fronds wastes, *3rd International conference on chemical, biological and environmental engineering*, 20, 25-31.

Almansa, C., Molina-Sabio, M. ve Rodríguez-Reinoso, F., 2004, Adsorption of methane into ZnCl2-activated carbon derived discs, *Microporous and Mesoporous Materials*, 76 (1), 185-191.

Álvarez-Gutiérrez, N., García, S., Gil, M. V., Rubiera, F. ve Pevida, C., 2016a, Dynamic Performance of Biomass-Based Carbons for CO2/CH4 Separation. Approximation to a Pressure Swing Adsorption Process for Biogas Upgrading, *Energy & Fuels*, 30 (6), 5005-5015.

Álvarez-Gutiérrez, N., Gil, M., Martínez, M., Rubiera, F. ve Pevida, C., 2016b, Phenol-Formaldehyde Resin-Based Carbons for CO2 Separation at Sub-Atmospheric Pressures, *Energies*, 9 (3), 189.

Anonim, https://www.taiwantrade.com/product/non-toxic-eco-friendly-porous-zeolite-desiccant-rotor-to-reduce-the-humidity-in-the-air-1813611.html:

Arami-Niya, A., Rufford, T. E. ve Zhu, Z., 2016, Nitrogen-Doped Carbon Foams Synthesized from Banana Peel and Zinc Complex Template for Adsorption of CO2, CH4, and N2, *Energy & Fuels*, 30 (9), 7298-7309.

Arslan, G., 2004, Bazı Polimerik Sorbentlerin Toksik Metaller İle Sorpsiyon, İyon Değiştirme ve Şelatlaşma Özelliklerinin İncelenmesi, *Selçuk Üniversitesi*.

Awadallah-F, A. ve Al-Muhtaseb, S., 2013, Carbon dioxide sequestration and methane removal from exhaust gases using resorcinol–formaldehyde activated carbon xerogel, p.

Aziz, M. A. A., Jalil, A. A., Wongsakulphasatch, S. ve Vo, D.-V. N., 2020, Understanding the role of surface basic sites of catalysts in CO2 activation in dry reforming of methane: a short review, *Catalysis Science & Technology*, 10 (1), 35-45.

Baccar, R., Bouzid, J., Feki, M. ve Montiel, A., 2009, Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions, *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2-3), 1522-1529.

Bai, B. C., Kim, E. A., Lee, C. W., Lee, Y.-S. ve Im, J. S., 2015, Effects of surface chemical properties of activated carbon fibers modified by liquid oxidation for CO2 adsorption, *Applied Surface Science*, 353, 158-164.

Bansal, R. C., Donnet, J.B. & Stoeckli, F., 1988, Active Carbon, Marcel Dekker, Inc:New York.

Barrett, E. P., Joyner, L. G., Halenda, P. P, 1951, The Determination of Pore Volume and Pore Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 373-380.

Bhargava, R., Khan, S., Ahmad, N. ve Ansari, M. M., 2018, Investigation of structural, optical and electrical properties of Co3O4 nanoparticles, p.

Blanco, A. A. G., de Oliveira, J. C. A., López, R., Moreno-Piraján, J. C., Giraldo, L., Zgrablich, G. ve Sapag, K., 2010, A study of the pore size distribution for activated carbon monoliths and their relationship with the storage of methane and hydrogen, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 357 (1), 74-83.

Boyjoo, Y., Cheng, Y., Zhong, H., Tian, H., Pan, J., Pareek, V. K., Jiang, S. P., Lamonier, J. F., Jaroniec, M. ve Liu, J., 2017, From waste Coca Cola (R) to activated carbons with impressive capabilities for CO2 adsorption and supercapacitors, *Carbon*, 116, 490-499.

Brunauer S., H. E., E. Teller, 1938, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of American Chemical Society*, 60, 309.

Cadiau, A., Adil, K., Bhatt, P. M., Belmabkhout, Y. ve Eddaoudi, M., 2016, A metal-organic framework–based splitter for separating propylene from propane, *Science*, 353 (6295), 137-140.

Cameron, D. S., Cooper, S. J., Dodgson, I. L., Harrison, B. ve Jenkins, J. W., 1990, Carbons as supports for precious metal catalysts, *Catalysis Today*, 7 (2), 113-137.

Chaúque, E. F. C., Dlamini, L. N., Adelodun, A. A., Greyling, C. J. ve Ngila, J. C., 2017, Electrospun polyacrylonitrile nanofibers functionalized with EDTA for adsorption of ionic dyes, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 100, 201-211.

Cheng-Hsiu Yu, C.-H. H., Chung-Sung Tan, 2012, A Review of CO2 Capture by Absorption and Adsorption, *Aerosol Air Qual. Res*, 12 (745-769).

Choma, J., Stachurska, K., Marszewski, M. ve Jaroniec, M., 2016, Equilibrium isotherms and isosteric heat for CO2 adsorption on nanoporous carbons from polymers, *Adsorption*, 22 (4), 581-588.

Creamer, A. E., Gao, B. ve Zhang, M., 2014, Carbon dioxide capture using biochar produced from sugarcane bagasse and hickory wood, *Chemical Engineering Journal*, 249, 174-179.

Das, A. K., Maitra, A., Karan, S. K., Bera, R., Paria, S. ve Khatua, B. B., 2017, Polyaniline/α-Ni(OH)2/iron oxide-doped reduced graphene oxide-based hybrid electrode material, *Journal of Applied Electrochemistry*, 47 (4), 531-546.

de Andrés, J. M., Orjales, L., Narros, A., de la Fuente, M. d. M. ve Rodríguez, M. E., 2013, Carbon dioxide adsorption in chemically activated carbon from sewage sludge, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 63 (5), 557-564.

Derouane, A. W. C. a. E. G., 2009, Zeolite characterization and catalysis, *Springer*.

Dı, x, az-Terán, J., Nevskaia, D. M., López-Peinado, A. J. ve Jerez, A., 2001, Porosity and adsorption properties of an activated charcoal, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187-188, 167-175.

Díez, N., Álvarez, P., Granda, M., Blanco, C., Santamaría, R. ve Menéndez, R., 2015, CO2 adsorption capacity and kinetics in nitrogen-enriched activated carbon fibers prepared by different methods, *Chemical Engineering Journal*, 281, 704-712.

Donnet, J. B. ve Bansal, R. C., 1990, Carbon fibers, M. Dekker, p.

Fujiki, J., Chowdhury, F. A., Yamada, H. ve Yogo, K., 2017, Highly efficient post-combustion CO2 capture by low-temperature steam-aided vacuum swing adsorption using a novel polyamine-based solid sorbent, *Chemical Engineering Journal*, 307, 273-282.

Furukawa, H., Cordova, K. E., O'Keeffe, M. ve Yaghi, O. M., 2013, The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks, *Science*, 341 (6149), 1230444.

González, A. S., Plaza, M. G., Rubiera, F. ve Pevida, C., 2013, Sustainable biomass-based carbon adsorbents for post-combustion CO2 capture, *Chemical Engineering Journal*, 230 (Supplement C), 456-465.

Guo, J. ve Lua, A. C., 2002, Textural and Chemical Characterizations of Adsorbent Prepared from Palm Shell by Potassium Hydroxide Impregnation at Different Stages, *Journal of Colloid and Interface Science*, 254 (2), 227-233.

Hameed, B. H., Tan, I. A. W. ve Ahmad, A. L., 2009, Preparation of oil palm empty fruit bunch-based activated carbon for removal of 2,4,6-trichlorophenol: Optimization using response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2), 1316-1324.

Hao, W., Björkman, E., Lilliestråle, M. ve Hedin, N., 2013, Activated carbons prepared from hydrothermally carbonized waste biomass used as adsorbents for CO2, *Applied Energy*, 112 (Supplement C), 526-532.

Hao, W., Björnerbäck, F., Trushkina, Y., Oregui Bengoechea, M., Salazar-Alvarez, G., Barth, T. ve Hedin, N., 2017, High-Performance Magnetic Activated Carbon from Solid Waste from Lignin Conversion Processes. 1. Their Use As Adsorbents for CO2, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (4), 3087-3095.

He, J. J., To, J. W. F., Psarras, P. C., Yan, H. P., Atkinson, T., Holmes, R. T., Nordlund, D., Bao, Z. N. ve Wilcox, J., 2016, Tunable Polyaniline-Based Porous Carbon with Ultrahigh Surface Area for CO_2 Capture at Elevated Pressure, *Advanced Energy Materials*, 6 (14).

Heidari, A., Younesi, H., Rashidi, A. ve Ghoreyshi, A. A., 2014a, Evaluation of CO2 adsorption with eucalyptus wood based activated carbon modified by ammonia solution through heat treatment, *Chemical Engineering Journal*, 254, 503–513.

Heidari, A., Younesi, H., Rashidi, A. ve Ghoreyshi, A. A., 2014b, Evaluation of CO2 adsorption with eucalyptus wood based activated carbon modified by ammonia solution through heat treatment, *Chemical Engineering Journal*, 254, 503-513.

Himeno, S., Komatsu, T. ve Fujita, S., 2005, High-Pressure Adsorption Equilibria of Methane and Carbon Dioxide on Several Activated Carbons, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 50 (2), 369-376.

Hong, S. M., Jang, E., Dysart, A. D., Pol, V. G. ve Lee, K. B., 2016, CO_2 Capture in the Sustainable Wheat-Derived Activated Microporous Carbon Compartments, *Scientific Reports*, 6.

Hu, Q. ve Zhang, Z., 2019, Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis, *Journal of Molecular Liquids*, 277, 646-648.

Hulicova-Jurcakova, D., Kodama, M., Shiraishi, S., Hatori, H., Zhu, Z. H. ve Lu, G. Q., 2009, Nitrogen-Enriched Nonporous Carbon Electrodes with Extraordinary Supercapacitance, *Advanced Functional Materials*, 19 (11), 1800-1809.

Hutson, N. D. ve Yang, R. T., 1997, Theoretical basis for the Dubinin-Radushkevitch (D-R) adsorption isotherm equation, *Adsorption*, 3 (3), 189-195.

IEA, 2019, CO2 Emissions from Fuel Combustion.

Islam, M. A., Ahmed, M. J., Khanday, W. A., Asif, M. ve Hameed, B. H., 2017, Mesoporous activated carbon prepared from NaOH activation of rattan (Lacosperma secundiflorum) hydrochar for methylene blue removal, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 138, 279-285.

Jackson, K. T., Rabbani, M. G., Reich, T. E. ve El-Kaderi, H. M., 2011, Synthesis of highly porous borazine-linked polymers and their application to H2, CO2, and CH4 storage, *Polymer Chemistry*, 2 (12), 2775-2777.

K. Sing, D. E., R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, 1985, Physical and biophysical chemistry division commission on colloid and surface chemistry including catalysis, *Pure Appl. Chem*, 57 (4), 603-619.

Kang, S. ve Hwang, J., 2020, Fabrication of hollow activated carbon nanofibers (HACNFs) containing manganese oxide catalyst for toluene removal via two-step process of electrospinning and thermal treatment, *Chemical Engineering Journal*, 379, 122315.

Kante, K., Nieto-Delgado, C., Rangel-Mendez, J. R. ve Bandosz, T. J., 2012, Spent coffee-based activated carbon: Specific surface features and their importance for H2S separation process, *Journal of Hazardous Materials*, 201, 141-147.

Kemp, K. C., Baek, S. B., Lee, W. G., Meyyappan, M. ve Kim, K. S., 2015, Activated carbon derived from waste coffee grounds for stable methane storage, *Nanotechnology*, 26 (38).

Khalili, S., Khoshandam, B. ve Jahanshahi, M., 2016, A comparative study of CO2 and CH4 adsorption using activated carbon prepared from pine cone by phosphoric acid activation, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33 (10), 2943-2952.

Kim, Y. K., Kim, G. M. ve Lee, J. W., 2015, Highly porous N-doped carbons impregnated with sodium for efficient CO2 capture, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (20), 10919-10927.

Kimya, İ., 2017, Ağrı Kesici MOF, https://inovatifkimyadergisi.com/yenilebilir-sekerleme-agri-kesici-mof:

Kirbiyik, C., Kilic, M., Cepeliogullar, O. ve Putun, A. E., 2012, Use of sesame stalk biomass for the removal of Ni(II) and Zn(II) from aqueous solutions, *Water Science and Technology*, 66 (2), 231-238.

Kirbiyik, C., Putun, A. E. ve Putun, E., 2016, Comparative studies on adsorptive removal of heavy metal ions by biosorbent, bio-char and activated carbon obtained from low cost agro-residue, *Water Science and Technology*, 73 (2), 423-436.

Kirbiyik Ç., B. B. Z., Kus M., Ersoz M. , 2019, Enhanced uptake capacities and isosteric heats of CO2 and CH4 adsorption on spent coffee ground activated carbons loaded with metal ions, *Turkish Journal of Chemistry*, 43 (3), 948 - 962.

Köseoğlu, E. ve Akmil-Başar, C., 2015, Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass, *Advanced Powder Technology*, 26 (3), 811-818.

Kretzschmar, A., Selmert, V., Weinrich, H., Kungl, H., Tempel, H. ve Eichel, R.-A., 2020, Tailored Gas Adsorption Properties of Electrospun Carbon Nanofibers for Gas Separation and Storage, *ChemSusChem*, 13 (12), 3180-3191.

Laksaci, H., Khelifi, A., Trari, M. ve Addoun, A., 2017, Synthesis and characterization of microporous activated carbon from coffee grounds using potassium hydroxides, *Journal of Cleaner Production*, 147 (Supplement C), 254-262.

Langmuir, I., 1916, The constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I Solids., *Journal of American Chemical Society*, 38, 2221–2295.

Lee, K. J., Shiratori, N., Lee, G. H., Miyawaki, J., Mochida, I., Yoon, S.-H. ve Jang, J., 2010, Activated carbon nanofiber produced from electrospun polyacrylonitrile nanofiber as a highly efficient formaldehyde adsorbent, *Carbon*, 48 (15), 4248-4255.

Lee, S.-Y. ve Park, S.-J., 2015, A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 23, 1-11.

Li, D. ve Xia, Y., 2004, Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel?, *Advanced Materials*, 16 (14), 1151-1170.

Li, K., Tian, S., Jiang, J., Wang, J., Chen, X. ve Yan, F., 2016, Pine cone shell-based activated carbon used for CO2 adsorption, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (14), 5223-5234.

Li, Y., Zou, B., Hu, C. ve Cao, M., 2015, Nitrogen-doped porous carbon nanofiber webs for efficient CO2 capture and conversion, *Carbon*, 99.

Liu, X.-Y., Huang, M., Ma, H.-L., Zhang, Z., Gao, J.-M., Zhu, Y.-L., Han, X.-J. ve Guo, X., 2010, Preparation of a Carbon-Based Solid Acid Catalyst by Sulfonating Activated Carbon in a Chemical Reduction Process, *Molecules (Basel, Switzerland)*, 15, 7188-7196.

Lopes, F. V. S., Grande, C. A., Ribeiro, A. M., Loureiro, J. M., Evaggelos, O., Nikolakis, V. ve Rodrigues, A. E., 2009, Adsorption of H2, CO2, CH4, CO, N2 and H2O in Activated Carbon and Zeolite for Hydrogen Production, *Separation Science and Technology*, 44 (5), 1045-1073.

Lu, G., Wei, C., Wang, J., Yan, G., Zhang, J. ve Song, Y., 2018, Methane Adsorption Characteristics and Adsorption Model Applicability of Tectonically Deformed Coals in the Huaibei Coalfield, *Energy & Fuels*, 32 (7), 7485-7496.

Mahurin, S. M., Górka, J., Nelson, K. M., Mayes, R. T. ve Dai, S., 2014, Enhanced CO2/N2 selectivity in amidoxime-modified porous carbon, *Carbon*, 67, 457-464.

Manoj Kumar Reddy, P., Krushnamurty, K., Mahammadunnisa, S. K., Dayamani, A. ve Subrahmanyam, C., 2015, Preparation of activated carbons from bio-waste: effect of surface functional groups on methylene blue adsorption, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12 (4), 1363-1372.

Mofarahi, M. ve Gholipour, F., 2014, Gas adsorption separation of CO2/CH4 system using zeolite 5A, *Microporous and Mesoporous Materials*, 200, 1-10.

Mogolodi Dimpe, K. ve Nomngongo, P. N., 2019, Application of activated carbon-decorated polyacrylonitrile nanofibers as an adsorbent in dispersive solid-phase extraction of fluoroquinolones from wastewater, *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 9 (2), 117-126.

Mohan, D., Sarswat, A., Singh, V. K., Alexandre-Franco, M. ve Pittman, C. U., 2011, Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water, *Chemical Engineering Journal*, 172 (2-3), 1111-1125.

Morgan, P., (2005), Carbon Fibers and Their Composites., *Boca Raton: CRC Press*.

Munusamy, K., Somani, R. S. ve Bajaj, H. C., 2015, Breakthrough adsorption studies of mixed gases on mango (Mangifera indicaL.) seed shell derived activated carbon extrudes, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 (4, Part A), 2750-2759.

Namasivayam, C. ve Kadirvelu, K., 1999, Uptake of mercury (II) from wastewater by activated carbon from an unwanted agricultural solid by-product: coirpith, *Carbon*, 37 (1), 79-84.

Ng, J. C. Y., Cheung, W. H. ve McKay, G., 2003, Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan, *Chemosphere*, 52 (6), 1021-1030.

Ning, P., Li, F. R., Yi, H. H., Tang, X. L., Peng, J. H., Li, Y. D., He, D. ve Deng, H., 2012, Adsorption equilibrium of methane and carbon dioxide on microwave-activated carbon, *Separation and Purification Technology*, 98, 321-326.

Olivares-Marín, M., Fernández, J. A., Lázaro, M. J., Fernández-González, C., Macías-García, A., Gómez-Serrano, V., Stoeckli, F. ve Centeno, T., 2009, Cherry stones as precursor of activated carbons for supercapacitors, *Materials Chemistry and Physics*, 114, 323-327.

Oschatz, M. ve Antonietti, M., 2018, A search for selectivity to enable CO2 capture with porous adsorbents, *Energy & Environmental Science*, 11 (1), 57-70.

Park, H. J. ve Suh, M. P., 2013, Enhanced isosteric heat, selectivity, and uptake capacity of CO2 adsorption in a metal-organic framework by impregnated metal ions, *Chemical Science*, 4 (2), 685-690.

Pevida, C., Drage, T. C. ve Snape, C. E., 2008, Silica-templated melamine–formaldehyde resin derived adsorbents for CO2 capture, *Carbon*, 46 (11), 1464-1474.

Plaza, M. G., Pevida, C., Arias, B., Fermoso, J., Casal, M. D., Martín, C. F., Rubiera, F. ve Pis, J. J., 2009, Development of low-cost biomass-based adsorbents for postcombustion CO2 capture, *Fuel*, 88 (12), 2442-2447.

Plaza, M. G., Pevida, C., Martín, C. F., Fermoso, J., Pis, J. J. ve Rubiera, F., 2010, Developing almond shell-derived activated carbons as CO2 adsorbents, *Separation and Purification Technology*, 71 (1), 102-106.

Plaza, M. G., González, A. S., Pevida, C., Pis, J. J. ve Rubiera, F., 2012, Valorisation of spent coffee grounds as CO2 adsorbents for postcombustion capture applications, *Applied Energy*, 99 (Supplement C), 272-279.

Plaza, M. G., Gonzalez, A. S., Rubiera, F. ve Pevida, C., 2015, Water vapour adsorption by a coffee-based microporous carbon: effect on CO2 capture, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 90 (9), 1592-1600.

Portal, Ç., 2017, Adsorpsiyon Nedir?,

Prodan, A., Iconaru, S. L., Chifiriuc, M., Bleotu, C., Carmen, C., Motelica-Heino, M., Sizaret, S. ve Predoi, D., 2013, Magnetic Properties and Biological Activity Evaluation of Iron Oxide Nanoparticles, *Journal of Nanomaterials*, 7.

Rackley, S. A., 2017, Carbon capture and storage, *Butterworth-Heinemann*, 698.

Ramakrishna, S. A. F., Kazutoshi%A Teo, Wee-Eong%A Lim, Teik-Cheng%A Ma, Zuwei, 2009, An Introduction to Electrospinning and Nanofibers, p.

Rashidi, N. A., Bokhari, A. ve Yusup, S., 2020, Evaluation of kinetics and mechanism properties of CO2 adsorption onto the palm kernel shell activated carbon, *Environmental Science and Pollution Research*.

Ravikovitch, P. I. ve Neimark, A. V., 2001, Characterization of Micro- and Mesoporosity in SBA-15 Materials from Adsorption Data by the NLDFT Method, *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (29), 6817-6823.

Ribeiro, R. P., Sauer, T. P., Lopes, F. V., Moreira, R. F., Grande, C. A. ve Rodrigues, A. E., 2008, Adsorption of CO2, CH4, and N2 in Activated Carbon Honeycomb Monolith, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53 (10), 2311-2317.

Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. ve Nigam, P., 2001, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77 (3), 247-255.

Royer, B., Cardoso, N. F., Lima, E. C., Vaghetti, J. C. P., Simon, N. M., Calvete, T. ve Veses, R. C., 2009, Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions-Kinetic and equilibrium study, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2-3), 1213-1222.

Ruthven, D. M., 1997, Encyclopedia of separation technology, wiley, p.

Sahin, O., Saka, C., Ceyhan, A. A. ve Baytar, O., 2015, Preparation of High Surface Area Activated Carbon from Elaeagnus angustifolia Seeds by Chemical Activation with ZnCl2 in One-Step Treatment and its Iodine Adsorption, *Separation Science and Technology*, 50 (6), 886-891.

Samanta, A., Zhao, A., Shimizu, G. K. H., Sarkar, P. ve Gupta, R., 2012, Post-Combustion CO2 Capture Using Solid Sorbents: A Review, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (4), 1438-1463.

Sarici-Özdemir, Ç. ve Kiliç, F., 2018, Kinetics behavior of methylene blue onto agricultural waste, *Particulate Science and Technology*, 36 (2), 194-201.

Sarici-Özdemir, Ç. ve Önal, Y., 2018, Study to observe the applicability of the adsorption isotherms used for the adsorption of medicine organics onto activated carbon, *Particulate Science and Technology*, 36 (2), 254-261.

Sarıcı-Özdemir, Ç., Önal, Y. ve Akmil-Başar, C., 2006, The effects of demineralization and swelling in producing active carbon from Turkish lignites, *Fuel Processing Technology*, 87 (11), 979-986.

Saxena, R., Singh, V. K. ve Kumar, E. A., 2014, Carbon Dioxide Capture and Sequestration by Adsorption on Activated Carbon, *Energy Procedia*, 54, 320-329.

Schorr, S., 2007, Structural aspects of adamantine like multinary chalcogenides, *Thin Solid Films*, 515 (15), 5985-5991.

Shahkarami, S., Azargohar, R., Dalai, A. K. ve Soltan, J., 2015, Breakthrough CO2 adsorption in bio-based activated carbons, *Journal of Environmental Sciences*, 34 (Supplement C), 68-76.

Shahkarami, S., Dalai, A. K. ve Soltan, J., 2016, Enhanced CO2 Adsorption Using MgO-Impregnated Activated Carbon: Impact of Preparation Techniques, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55 (20), 5955-5964.

Shin-Ichiro Wada, K. K., 1991, Ion Adsorption on Variable Charge Materials and Thermodynamics of Ion Exchange *Soil Sci. Plant Nun'.* 37 (2), 191-200.

Sigmund, W., Yuh, J., Park, H., Maneeratana, V., Pyrgiotakis, G., Daga, A., Taylor, J. ve Nino, J. C., 2006, Processing and Structure Relationships in Electrospinning of Ceramic Fiber Systems, *Journal of the American Ceramic Society*, 89 (2), 395-407.

Singh, G., Kim, I. Y., Lakhi, K. S., Srivastava, P., Naidu, R. ve Vinu, A., 2017, Single step synthesis of activated bio-carbons with a high surface area and their excellent CO2 adsorption capacity, *Carbon*, 116, 448-455.

Singh, V. ve Kumar, E., 2017a, Estimation of Thermodynamic Properties of CO2 Adsorption on Activated Carbon, p.

Singh, V. K. ve Kumar, E. A., 2017b, Experimental investigation and thermodynamic analysis of CO2 adsorption on activated carbons for cooling system, *Journal of CO2 Utilization*, 17, 290-304.

Song, M., Jin, B. S., Xiao, R., Yang, L., Wu, Y. M., Zhong, Z. P. ve Huang, Y. J., 2013, The comparison of two activation techniques to prepare activated carbon from corn cob, *Biomass & Bioenergy*, 48, 250-256.

Sonnenschein, R., Gajdosova, K. ve Holly, I., 2016, FRP Composites and their Using in the Construction of Bridges, *Procedia Engineering*, 161, 477-482.

Sun, G. ve Shi, W., 1998, Sunflower Stalks as Adsorbents for the Removal of Metal Ions from Wastewater, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37 (4), 1324-1328.

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J. ve Sing, K. S. W., 2015, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), 87 (9-10), 1051.

Togashi, T., Naka, T., Asahina, S., Sato, K., Takami, S. ve Adschiri, T., 2011, Surfactant-assisted one-pot synthesis of superparamagnetic magnetite

nanoparticle clusters with tunable cluster size and magnetic field sensitivity, *Dalton Transactions*, 40 (5), 1073-1078.

Tseng, R.-L. ve Tseng, S.-K., 2006, Characterization and use of high surface area activated carbons prepared from cane pith for liquid-phase adsorption, *Journal of Hazardous Materials*, 136 (3), 671-680.

Tseng, R. L., Wu, F. C. ve Juang, R. S., 2015, Adsorption of CO2 at atmospheric pressure on activated carbons prepared from melamine-modified phenol-formaldehyde resins, *Separation and Purification Technology*, 140, 53-60.

Tumuluri, U., Rother, G. ve Wu, Z., 2016, Fundamental Understanding of the Interaction of Acid Gases with CeO2: From Surface Science to Practical Catalysis, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55 (14), 3909-3919.

Wang, Y. X., Liu, B. S. ve Zheng, C., 2010, Preparation and Adsorption Properties of Corncob-Derived Activated Carbon with High Surface Area, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55 (11), 4669-4676.

Wei, J., Zhou, D., Sun, Z., Deng, Y., Xia, Y. ve Zhao, D., 2013, A Controllable Synthesis of Rich Nitrogen-Doped Ordered Mesoporous Carbon for CO2 Capture and Supercapacitors, *Advanced Functional Materials*, 23 (18), 2322-2328.

Wickramaratne, N. P. ve Jaroniec, M., 2013, Activated Carbon Spheres for CO2 Adsorption, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 5 (5), 1849-1855.

Wilcox, J., 2012, Carbon capture, Springer Science & Business Media,, p.

WMO, 2016, The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations through 2015, *World Meteorological Organization* (12).

Xiao, J., Ma, X. L., Song, C. S. ve Li, Z., 2009, Effects of aromatics, nitrogen compounds, diesel additives, and moisture on adsorptive desulfurization of diesel fuel over activated carbon, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 238.

Yang, Q. ve Zhong, C., 2006, Molecular Simulation of Carbon Dioxide/Methane/Hydrogen Mixture Adsorption in Metal−Organic Frameworks, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (36), 17776-17783.

Younas, M., Leong, L. K., Mohamed, A. R. ve Sethupathi, S., 2016, CO2 Adsorption by Modified Palm Shell Activated Carbon (PSAC) Via Chemical and Physical Activation and Metal Impregnation, *Chemical Engineering Communications*, 203 (11), 1455-1463.

Zhang, C., Song, W., Sun, G., Xie, L., Wang, J., Li, K., Sun, C., Liu, H., Snape, C. E. ve Drage, T., 2013, CO2 Capture with Activated Carbon Grafted by Nitrogenous Functional Groups, *Energy & Fuels*, 27 (8), 4818-4823.

Zhang, Q. L., Lin, Y. C., Chen, X. ve Gao, N. Y., 2007, A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water, *Journal of Hazardous Materials*, 148 (3), 671-678.

Zhang, Z., Zhang, W., Chen, X., Xia, Q. ve Li, Z., 2010, Adsorption of CO2 on Zeolite 13X and Activated Carbon with Higher Surface Area, *Separation Science and Technology*, 45 (5), 710-719.

Zhang, Z., Wang, K., Atkinson, J. D., Yan, X., Li, X., Rood, M. J. ve Yan, Z., 2012, Sustainable and hierarchical porous Enteromorpha prolifera based carbon for CO2 capture, *Journal of Hazardous Materials*, 229 (Supplement C), 183-191.

Zhao, H., Wang, L., Jia, D., Xia, W., Li, J. ve Guo, Z., 2014, Coal based activated carbon nanofibers prepared by electrospinning, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (24), 9338-9344.

Zhou, X., Liu, B., Chen, Y., Guo, L. ve Wei, G., 2020, Carbon nanofiber-based three-dimensional nanomaterials for energy and environmental applications, *Materials Advances*.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : [redacted]
Uyruğu :
Doğum Yeri ve Tarihi :
Telefon :
Faks :
e-mail : [redacted]

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Selçuklu Atatürk Lisesi, KONYA	**2005**
Üniversite	:	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, ESKİŞEHİR	**2012**
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi	**2014**
Doktora	:	Selçuk Üniversitesi	**Devam Ediyor**

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2019-Devam ediyor	Aselsan Hassas Optik A.Ş.	Optik Üretim Kalite Kontrol Mühendisi

UZMANLIK ALANI

Organik Ağ Yapıları Üretimi, Nanoiplik üretimi, Blok Kopolimer Üretimi, Nanogözenekli Membranlar ve Uygulamaları

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

Kaya, I. C., Çetin, Ç., Aydın, H., Çetinkaya, Z., Büyükbekar, B., Yavuz, M., Uyaner, M., Kalem, V. ve Akyildiz, H., 2015, Production of $CuAlO_2$ in powder, bulk and nanofiber forms, *Journal of Ceramic Processing Research*, 16, 648-655.

Büyükbekar, B., Özel, F., Şakalak, H., Çavuşoğlu, H., Ersöz, M., Kuş, M., Yavuz, M. 2015, A comparative study on fabrication of Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) nanofibers using acetate and chloride metal precursors, *Turkish Journal of Chemistry*, 39, 897-903. (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır.)

Balcioglu, M., Buyukbekar, B. Z., Yavuz, M. S. ve Yigit, M. V., 2015, Smart-Polymer-Functionalized Graphene Nanodevices for Thermo-Switch-Controlled Biodetection, *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 1 (1), 27-36.

Kırbıyık, Ç., Büyükbekar, B., Kuş, M., Ersöz, M. 2019, Enhanced uptake capacities and isosteric heats of CO_2 and CH_4 adsorption on spent coffee ground activated carbons loaded with metal ions, *Turkish Journal of Chemistry,* 43, 948-962 (Doktora tezinden yapılmıştır.)

Uluslararası Kongrelerde Sunulan Bildiriler

Kırbıyık, Ç., Büyükbekar, B., Kuş, M., Ersöz, M., 2017, "Bio-based Nanoporous Activated Carbon Loaded by Fe^{+3} ions: A Comparative study on CO_2 and CH_4 Adsorption" Poster, NanoTR-13 22-25 October, 2017, (Doktora Tezinden Yayınlanmıştır.)

Büyükbekar, B., Kırbıyık, Ç., Kuş, M., Ersöz, M., 2018, "Metal İyonlar Yüklü Bio-bazlı Aktif Karbonda CO_2 ve CH_4 Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırması" Sözlü Sunum, İNSAC18 08-09 December 2018, (Doktora Tezinden Yayınlanmıştır.)

Burak Zafer Büyükbekar, Halit Cavusoglu, Ekrem Goren, Mustafa Selman Yavuz. Efficient CO_2 adsorption by triazine-based covalent organic frameworks, 1st International Conference on Green Chemistry and Sustainable Technologies, GCSTI 2015, September 30-October 3, 2015, Izmir, Turkey.

Yavuz, M. S., Goren, E., Cavusoglu, H., Yavuz, E., Sakalak, H., Büyükbekar, B., Atas, M. S., Usta, H. A Novel Photothermal-based Release Mechanism for Controlled Release on Au Nanoparticles Through Light, COST TD1004 Action, Theranostics Imaging and Therapy: An Action to Develop Novel Nanosized Systems for Imaging-Guided Drug Delivery, 10-11 September, Belgrade, Serbia, 2015.

H. Cavusoglu, H. Sakalak, B. Buyukbekar, G. Demirel, M. Citir, M. Yavuz. Measuring temperature change on photothermal Au nanorod and nanocage upon laser irradiation. Innovation from Discovery to Application, 250th American Chemical Society National Meeting & Exposition, 16-20 August, Boston, MA, USA, 2015.

H. Cavusoglu, H. Sakalak, B. Buyukbekar, G. Demirel, M. Citir, M. Yavuz. New method for measuring the temperature change of photothermal Au nanostructures using smart polymers. Innovation from Discovery to Application, 250th American Chemical Society National Meeting & Exposition, 16-20 August, Boston, MA, USA, 2015.

Halit Cavusoglu, Huseyin Sakalak, Burak Zafer Buyukbekar, Gokhan Demirel, Murat Citir, Mustafa Selman Yavuz. Measuring Temperature Change Using Smart Polymers in Nanometer Scale on Au Nanoparticles, 11th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTR11), 22-25 June, METU, Ankara, Turkey, 2015.

Buyukbekar, B. Z., Cavusoglu, H., Sakalak, H., Citir, M., Demirel, G., Yavuz, M. S. Determining Temperature Change on Photothermal Au Nanorod and Au Nanocage Using Smart Polymers, Chemistry of Natural Resources, 249th American Chemical Society National Meeting & Exposition, 22-26 March, Denver, CO, USA, 2015.

Sakalak, H., Cavusoglu, H., Buyukbekar, B. Z., Demirel, G., Citir, M., Yavuz, M. S. Nanothermometer: Measuring Temperature Change in Nanometer Scale on Photothermal Au Nanoparticles, Chemistry of Natural Resources, 249th American

Chemical Society National Meeting & Exposition, 22-26 March, Denver, CO, USA, 2015.

Sakalak, H., Büyükbekar, B., Cavusoglu, H., Goren, E., Atas, M. S., Filikci, S., Ozkaya, A., Katircioglu, Z., Yavuz, E., Ulasan, M., Yavuz, M. S. Nanothermometers: Measuring Temperature Change in Nanometer Scale on Photothermal Therapeutic Nanostructures, COST TD1004 Action, Theragnostic Imaging and Therapy: An Action to Develop Novel Nanosized Systems for Imaging-Guided Drug Delivery, 3-4 October, Kaya Ramada Hotel, Istanbul, Turkey, 2014.

Buyukbekar, B. Z., Cavusoglu, H., Sakalak, H., Yavuz, M. S. Determining Temperature Change on Photothermal Au Nanorod and Au Nanocage Using Smart Polymers, COST TD1004 Action, Theragnostic Imaging and Therapy: An Action to Develop Novel Nanosized Systems for Imaging-Guided Drug Delivery, 3-4 October, Kaya Ramada Hotel, Istanbul, Turkey, 2014.

Yavuz, M. S., Ulasan, M., Sakalak, H., Yavuz, E., Çavuşoğlu, H., Büyükbekar, B., Controlled Photothermal Drug Release using Smart Nanoplatforms, COST TD1004 Action, Theranostics Imaging and Therapy: An Action to Develop Novel Nanosized Systems for Imaging-Guided Drug Delivery, 1-3 September, Athens, Greece, 2013.

ARAŞTIRMA PROJELERİ & ARAŞTIRMA DENEYİMİ

Mustafa Selman Yavuz (Proje Yürütücüsü), Burak Z. BÜYÜKBEKAR (Bursiyer) Farklı Altın Nanoyapıların Fototermal Özelliklerinin İncelenmesi ve Kontrollü Fototermal İlaç Salımında Kullanılması. TÜBİTAK 3501 Kariyer Projesi, No: 112M096, (2012-2015)

Mustafa Selman Yavuz (Proje Yürütücüsü), Burak Z. BÜYÜKBEKAR (Bursiyer) “Güdümlü Görüntülenebilir Akıllı İletken Polimer Nanoparçacıkların Fototermal Etkilerinin Saptanması Ve Bunların Kontrollü İlaç Salımıyla Kolon Kanser Terapisinde Kullanılması” Tübitak 214M232 (2015-2016)

Faruk ÖZEL (Proje Yürütücüsü), Burak Z. BÜYÜKBEKAR (Bursiyer) “Farklı Kompozisyonlarda CZTSeS Nanofiberlerin Geliştirilmesi Optimizasyonu ve Güneş Hücrelerinin Üretilmesi” Tübitak 214M366 (2016-2017)