



## Zonguldak Kömüründen Üretilen Aktif Karbonların Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutunun $H_2$ Adsorpsiyonu İle İlişkisinin Araştırılması

*Investigation of The Relationship Between Surface Area and Pore Size Of Activated Carbons Produced From Zonguldak Coal And  $H_2$  Adsorption*

Atakan Toprak

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Çaycuma Gıda ve Tarım MYO, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri, Zonguldak, Türkiye

### Öz

Bu çalışmada, artan küresel enerji gereksinimi ve çevre kirliliğine karşı temiz bir enerji kaynağı olarak hidrojenin verimli bir şekilde depolanması için Zonguldak kömüründen farklı gözenek ve yüzey özelliklerine sahip aktif karbonların geliştirilmesi ve optimizasyonu yapılmıştır. Deneysel aşamada, kül içeriği giderilen kömür numunesi  $H_3PO_4$  ile impregne edilerek  $800^\circ C$  ve  $900^\circ C$  sıcaklıklarda  $N_2$  ve  $N_2-H_2O$  buharı altında iki farklı yöntemle aktivasyon işlemi ile aktif karbonlar üretilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre,  $H_2O$  buharı aktivasyonunun yüzey alanı ve gözenek özelliklerinin geliştirmede etkili bir yöntem olduğu göstermiştir. En yüksek BET yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi H900- $H_2O$  numunesinde elde edilmiştir. 77 K ve 1 atm'de  $H_2$  depolama kapasitesi ağırlıkça %1.58 ile H900- $H_2O$  numunesinde elde edilmiştir.  $H_2$  adsorpsiyonunun yüzey alanı ve mikro gözenek boyutları ile arasındaki korelasyon çalışmalarına göre,  $H_2$  adsorpsiyon kapasitesinin BET yüzey alanından ziyade belirli gözenek boyutlarıyla ilişkili olduğunu belirlenmiştir. Özellikle aktif karbonların 5-10 Å aralığındaki ultra mikro gözenek hacmi ile  $H_2$  kapasitesi arasında belirleme katsayısı ( $R^2$ ) 0.999 gibi oldukça yüksek bir doğrusal ilişki tespit edilmiştir. Sonuç olarak, kömürlere uygulanan hibrit (fiziksel ve kimyasal) aktivasyon yönteminin,  $H_2$  depolama için ideal olan ultra mikro gözenekli yapının oluşturulmasında son derece etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen  $H_2$  adsorpsiyon sonuçlarının literatürdeki COF-102, ZIF-8 ve MOF-5 gibi bazı gelişmiş gözenekli yapılar ile rekabet edebildiği belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Aktif karbon, Hidrojen depolama,  $H_2O$  aktivasyonu, kömür, ultra mikro gözenek

### Abstract

In this study, the development and optimization of activated carbons with varying pore and surface properties derived from Zonguldak coal were conducted to efficiently store hydrogen as a clean energy source, addressing the increasing global energy demand and environmental pollution. In the experimental section, activated carbons were produced by impregnating coal samples with ash content removed using  $H_3PO_4$ , and then activating them at  $800^\circ C$  and  $900^\circ C$  under  $N_2$  and  $N_2-H_2O$  vapor, using two different methods. According to the results,  $H_2O$  vapor activation was shown to be an effective method for improving surface area and pore properties. The highest BET surface area and micropore volume were obtained in the H900- $H_2O$  sample. The  $H_2$  storage capacity at 77 K and 1 atm was obtained in the H900- $H_2O$  sample, which contained 1.58% by weight of  $H_2$ . According to the correlation studies between  $H_2$  adsorption and surface area and micropore size, it was determined that the  $H_2$  adsorption capacity is related to specific pore sizes rather than the BET surface area. Specifically, a very high linear relationship of correlation coefficient ( $R^2$ ) 0.999 was found between the ultra-micropore volume (5-10 Å range) of activated carbons and their  $H_2$  capacity. Consequently, it was concluded that the hybrid (physical and chemical) activation method applied to coals is highly effective in creating the ultra-micropore structure ideal for  $H_2$  storage. It was determined that the obtained  $H_2$  adsorption results were competitive with those of some advanced porous structures reported in the literature, such as COF-102, ZIF-8, and MOF-5.

**Keywords:** Activated carbon, hydrogen storage,  $H_2O$  activation, coal, ultra micropore.

\*Sorumlu yazarın e-posta adresi: [atakantoprak@beun.edu.tr](mailto:atakantoprak@beun.edu.tr)

Atakan Toprak [orcid.org/0000-0003-0008-1456](https://orcid.org/0000-0003-0008-1456)



Bu eser "Creative Commons Atıf-GayriTicari-4.0 Uluslararası Lisansı" ile lisanslanmıştır.

## 1. Giriş

Artan küresel enerji gereksinimi ve fosil yakıt kullanımı nedeniyle meydana gelen çevre kirliliği, alternatif enerji kaynakları üzerinde kapsamlı araştırmaların yapılmasına yol açmıştır. Bu araştırmaların en başında gelen Hidrojen ( $H_2$ ), birim başına yüksek enerji yoğunluğuna sahip, hafif ve temiz bir enerji kaynağıdır. Ancak  $H_2$  uygulanabilir bir enerji çözümü haline gelebilmesi için yeterli ağırlıkça depolama veya gravimetrik  $H_2$  depolama kapasitesine ihtiyacı vardır (Edwards vd., 2020). Amerika Birleşik Devletleri ve Avrupa'daki Enerji Bakanlıkları, 2025 yılına kadar  $H_2$  depolama sistemleri için belirli hedefler belirlemiştir. Bu hedefler  $40 \text{ kg/m}^3$  hacimsel yoğunluk ve %5.5 gravimetrik yoğunluk olarak belirlenmiştir (Kumar vd., 2024).

$H_2$ 'nin teorik gravimetrik enerji yoğunluğu, geleneksel yakıtlara göre  $120 \text{ MJ/kg}$  ile olağanüstü yüksek olsa da, düşük hacimsel enerji yoğunluğu sebebiyle verimli depolama çözümlerini gerektirmektedir (Rivard vd., 2019; Samantaray vd., 2021).  $H_2$ 'nin gaz silindirlerinde sıkıştırma ve kriyojenik tanklarda sıvılaştırma gibi geleneksel  $H_2$  depolama yöntemleri, sıkıştırma için düşük hacimsel enerji yoğunluğu ve sıvılaştırma için ise yüksek enerji tüketimi gibi önemli dezavantajlardan mustariptir. Bu nedenle, araştırmalar metal hidritler, metal-organik çerçeveler (MOF'lar) ve nanoyapılı karbonlar gibi katı malzemeler üzerinde emilim veya adsorpsiyon dahil olmak üzere alternatif stratejilere odaklanmıştır (Masika & Mokaya, 2012; Ramírez-Vidal vd., 2021). Bunlar arasında, aktif karbon gibi gözenekli malzemeler üzerine fiziksel adsorpsiyon, tersinir olması, hızlı kinetiği ve zayıf van der Waals etkileşimleri yoluyla meydana gelen  $H_2$  adsorpsiyonu ve desorpsiyonu için nispeten düşük enerji gereksinimleri nedeniyle özellikle ilgi çekicidir (López vd., 2025).

Aktif karbonlar ile yapılan  $H_2$  depolama çalışmalarında, ortam sıcaklığına yakın sıcaklıklarda ağırlıkça %1-2 oranında, kriyojenik sıcaklıklarda ve yüksek basınçlarda ise ağırlıkça %5-7 oranına ulaştığını görülmüştür (Yang vd., 2023). Yüksek yüzey alanlı ve mikro gözenekli bu aktif karbonlar kömür, odun, turba, tarımsal atıklar ve polimerler gibi çeşitli karbon içerikli başlangıç malzemelerinden üretilmektedir. Aktif karbonların ayarlanabilir gözenek yapıları, kriyojenik sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon yoluyla  $H_2$  kapasitesini artırmak için çok önemlidir (Sdanghi vd., 2020). Aktif karbonlar içindeki özellikle mikro gözenek dağılımı,  $H_2$  depolama performansını etkileyen faktörlerin başında gelmektedir. Mikro gözenek yapıları, hem  $H_2$  molekülleri için adsorpsiyon bölgelerinin erişilebilirliğini hem de bunların gelişmiş

afinitesini belirlemede önemli bir rol oynamaktadırlar (Huang vd., 2018). Yapılan çalışmalarda, benzer yüzey alanlarına sahip malzemeler  $H_2$  depolama kapasitesini artırmada birincil etkenin yüzey alanından ziyade gözenek boyut ve dağılımının olduğu ve ultra mikro gözeneklerin ( $1 \text{ nm} <$ ) verimliliği önemli ölçüde etkilediği vurgulanmıştır (Masika & Mokaya, 2012).  $H_2$  molekülü ile ultramikro gözenekli karbonlar arasındaki van der Waals etkileşimleri, özellikle de  $0.5\text{-}0.7 \text{ nm}$  aralığında etkili olduğu belirlenmiştir (Vergara-Rubio vd., 2022). Bu etkileşimler,  $H_2$ -adsorban afinitesini önemli ölçüde artırmakta ve adsorpsiyon ısısını yükseltmektedir. Bu tür ultramikro gözenekler, özellikle  $1 \text{ MPa}$ 'nın altındaki düşük basınçlarda ve  $77 \text{ K}$  civarındaki sıcaklıklarda önemli  $H_2$  adsorpsiyonu depolamada gereklidir (Sdanghi vd., 2020; Naheed vd. 2021). Bu durum,  $H_2$  depolanmasının en üst düzeye çıkarmak ve pratik depolama yoğunluklarına ulaşmak için aktif karbonun mikro gözenek özelliklerinin geliştirilmesi gerektiği anlamına gelir (Ramesh vd., 2015). Diğer taraftan mezo gözenekliliğe sahip aktif karbonlar genellikle  $H_2$  adsorpsiyon performansını olumsuz etkilediği belirlenmiştir. Bazı çalışmalarda,  $1.5\text{-}2.5 \text{ nm}$  arasındaki küçük mezo gözeneklerin özellikle yüksek basınçlarda  $H_2$  depolamasına katkıda bulunabileceğini belirlenmişse de, mezo gözeneklerin mikro gözeneklere kıyasla  $H_2$  depolamasında çok az katkıda sağladığı anlaşılmıştır (Gogotsi vd., 2009). Yaklaşık  $1.5 \text{ nm}$ 'den daha büyük gözenekler  $H_2$  adsorpsiyonunda minimum düzeyde katkıda bulunsun da,  $2.5 \text{ nm}$ 'yi aşan mezo gözenekler genellikle  $H_2$  depolamasına hiç katkıda bulunmadığı düşünülmektedir. Mezo gözeneklerin  $H_2$  adsorpsiyonundaki bu azalan verimliliği, daha zayıf van der Waals etkileşimlerinin olması ve bununla birlikte  $H_2$  molekülleri için adsorpsiyon bölgelerinde afinitesinin azalması ve sonuç olarak genel depolama kapasitesini düşmesiyle sonuçlanmaktadır (Huang vd., 2018).

Literatürde çok sayıda çeşitli başlangıç malzemelerinden türetilen aktif karbonların  $H_2$  adsorpsiyonu çalışmaları incelenmiştir. Ramesh ve arkadaşları, demirhindi tohumlarından mikrodalga ve KOH kimyasal aktivasyonu ile aktif karbonlar üretmiş ve  $1785 \text{ m}^2/\text{g}$ 'lık yüksek bir yüzey alanı,  $0.94 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'lık bir mikro gözenek hacmi ve yaklaşık  $0.8\text{-}1.1 \text{ nm}$  arasında değişen gözenek boyutları bildirmişlerdir. Bu karbonlar, oda sıcaklığında ve  $4 \text{ MPa}$  basınçta maksimum ağırlıkça %4.73  $H_2$  depolama kapasitesi göstermiştir ve bu da ABD Enerji Bakanlığı'nın hedefinin yaklaşık %80'ine ulaşmışlardır (Ramesh vd., 2015). Benzer şekilde Sultana vd. kapsamlı literatür çalışmasında, tipik olarak  $10 \text{ Å}$ 'nin altında ultra mikro gözenekler ve  $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'ı aşan mikro gözenek

hacimlerine sahip aktif karbonlar,  $H_2$  adsorpsiyonunu en üst düzeye çıkarmak için ideal olarak tanımlanmışlardır (Sultana vd., 2021). Mısır koçanından elde edilen aktif karbon üzerine 77K'de hem düşük hem de yüksek basınçta  $H_2$  depolama çalışmasında, 1 bar'da ağırlıkça %3.21 kapasite sergilerken, 40bar'da ağırlıkça %5.80 kapasiteye çıktığı belirlenmiştir (Liu vd., 2014). Biokütle atığından elde edilen aktif karbonun oksijen ve azot gibi yüzey modifikasyonları, üstün gözenek boyutları ve hacimlerinin geliştirilmesi sayesinde 77K ve 1 bar'da ağırlıkça %2.62  $H_2$  adsorpsiyonuna ulaşarak depolama kapasitesini daha da artırdığı görülmüştür (Anuchitsakol vd., 2023). Sonuç olarak, elde edilen bulgular  $H_2$  depolama kapasitesini ultra mikro gözeneklerin hacmiyle doğrudan ilişkili olduğu ve iyi gelişmiş mikro gözenekli yapıların  $H_2$  depolama kapasitesini artırmadaki kritik rolünü göstermektedir (Texier-Mandoki vd., 2004).

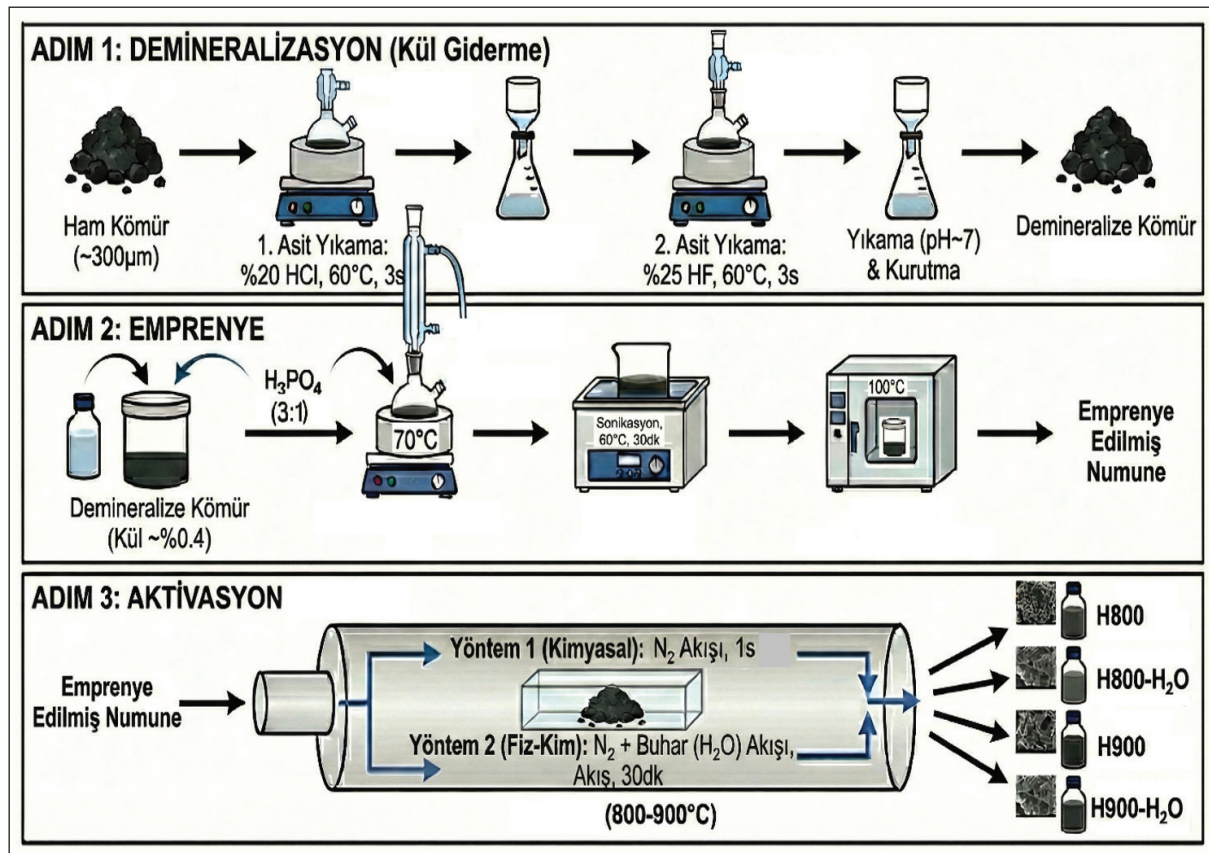
Bu çalışmanın amacı, Zonguldak kömüründen elde edilen aktif karbonun mikro gözenek boyut dağılımının  $H_2$  adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini araştırmak ve böylece gelişmiş depolama performansı için optimum gözenek özelliklerini belirlemektir.

Bu çalışmanın temel amacı, Zonguldak kömüründen elde edilen aktif karbonların gözenek boyutu dağılımı ile  $H_2$  adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ilişkiyi sistematik olarak araştırmaktır. Bu kapsamda, külü giderilen kömür numuneleri  $H_3PO_4$  ile emprenye edilmiştir ve 800°C ve 900°C sıcaklıklarda  $N_2$  ve  $N_2-H_2O$  buharı ile aktivasyon uygulanarak farklı yüzey özelliklerine sahip aktif karbonlar sentezlenmiştir. Çalışma, özellikle ultra mikro gözenek hacminin (5-10Å)  $H_2$  depolaması arasındaki belirleyici etkiyi ortaya koymayı ve bu parametreler arasındaki korelasyonu literatürdeki gelişmiş gözenekli yapılarla karşılaştırmalı olarak değerlendirmeyi hedeflemektedir.

## 2. Gereç ve Yöntem(ler)

### 2.1. Kömürden Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon üretimi daha önce bildirilen metoda göre gerçekleştirilmiştir (Toprak, 2020). Bu yöntemde göre kısaca Şekil 1'de gösterildiği gibi, birinci basamakta yaklaşık 300 µm boyutuna getirilen Zonguldak kömürünün inorganik içeriğinin giderilmesi amacıyla sırasıyla 60°C'de %20 HCl ile 3saat (sa) muamele edildi. Devamında aynı işlem %25'lik HF ile gerçekleştirilmiştir. Her asit işleminden sonra nu-



Şekil 1. Aktif karbon üretim şeması.

mune pH~7 olana kadar yıkanıp kurutulmuştur. Bu sayede kömürün kül içeriği yaklaşık %0.4'e kadar düşürülmüştür. İkinci basamakta, külü giderilmiş kömür ağırlıkça 3:1 oranında  $H_3PO_4$  ile 70°C'de geri soğutucu altında 2sa karıştırılmıştır. Ardından 60°C'de 30 dakika (dk) sonikasyon ile iyice homojenizasyon ve 100°C'de bir gece kurutularak emprenye ürün elde edilmiştir. Üçüncü basamakta emprenye edilen örnek, tüp fırında 800 ve 900°C sıcaklıklarda iki farklı yöntemle aktive edilmiştir. Binci yöntemde, sadece  $N_2$  akışı altında 1sa kimyasal aktivasyon ile H800 ve H900 elde edilmiştir. İkinci yöntemde ise 800 ve 900°C sıcaklıkta  $N_2$  ve  $H_2O$  buharı karışımı ile 30dk fiziksel ve kimyasal aktivasyon birlikte gerçekleştirilerek H800- $H_2O$  ve H900- $H_2O$  üretilmiştir. Elde edilen numunelere  $H_3PO_4$  kalıntılarını uzaklaştırmak için sıcak saf su ile pH 7 olana kadar yıkama işlemleri gerçekleştirilmiştir.

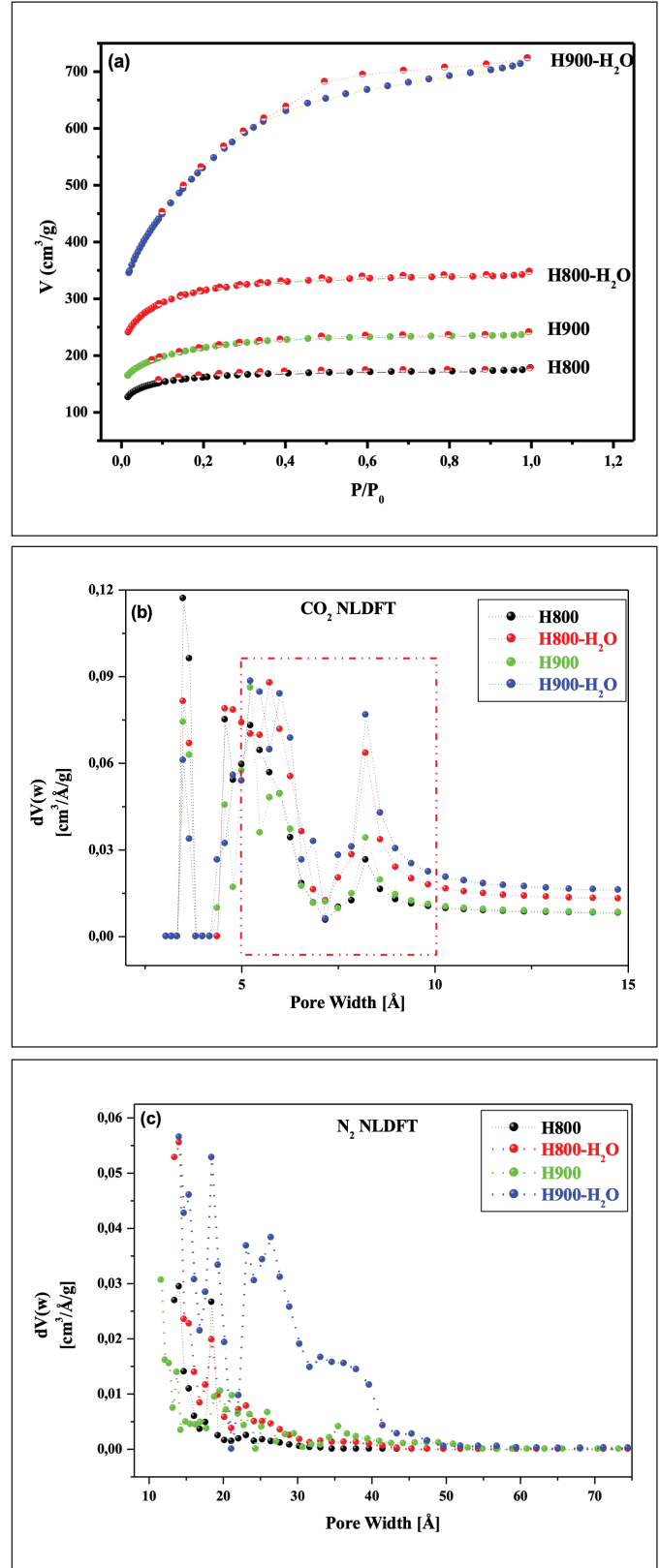
## 2.2. Karakterizasyon

Elde edilen aktif karbonların kapsamlı fiziksel ve yapısal özellikleri, Quantachrome AS 1C otomatik gaz adsorpsiyon cihazı kullanılarak belirlendi. Bu cihaz, 77 K'de  $N_2$  ve  $H_2$ , 273 K'de  $CO_2$  adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerini, bağıl basınçın ( $P/P_0$ ) 0.01-0.995 arasında kullanılmıştır. Tüm gaz adsorpsiyon ölçümlerinden önce, AC numuneleri, gözenek yapısından adsorbe edilmiş nemi veya uçucu kirleticileri gidermek için 150°C'de vakum altında 2 saat kurutma işleminden geçirildi. 77 K'deki  $N_2$  adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinden ve 273 K'deki  $CO_2$  adsorpsiyon izotermelerinden, Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı, gözenek boyutu dağılımları, mikrogözenek hacmi ( $V_{micro}$ ) mezogözenek hacmi ( $V_{meso}$ ) ve toplam gözenek hacmi ( $V_T$ ) belirlendi. Detaylı yüzey morfolojisi ve elementel bileşim analizi için, Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS) ile donatılmış FEI QUANTA FEG 450 Taramalı Elektron Mikroskopu kullanıldı.

## 3. Bulgular ve Tartışma

### 3.1. Aktif Karbonların Yüzey Alanı ve Gözenek Yapıları

Şekil 2a-c'de sentezlenen H800-900 ve H800-900- $H_2O$  aktif karbonların 77 K  $N_2$  adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri, gözenek boyut dağılımları ve 273 K'de  $CO_2$  mikro gözenek boyut dağılımları detaylı bir şekilde karakterize edilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 1'de verilmiştir. Şekil 2a, 77 K'de  $N_2$  adsorpsiyon-desorpsiyon izotermine tüm numuneler, IUPAC sınıflandırmasına göre mikro gözenekli malzemeler için karakteristik olan Tip I izotermeleri sergilemektedir (Gregg & Sing, 1991). Düşük  $P/P_0$  (< 0.1)'daki adsorbe edilen  $N_2$  hacimdeki keskin bir artış, ya-



Şekil 2. Aktif karbonların (a)77K  $N_2$  adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri, (b) 273 K'deki  $CO_2$  NLDFT gözenek boyut dağılımları ve (c) 77 K  $N_2$  NLDFT gözenek boyut dağılımları.

**Çizelge 1.** Aktif karbonların yüzey alanı, gözenek hacmi ve H<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri

| Örnekler              | BET Yüzey Alanı<br>(m <sup>2</sup> /g) | Gözenek Hacmi (NLDFT, cm <sup>3</sup> /g) |                                        |                                   | H <sub>2</sub> kapasite<br>(1 atm, 77K, %wt.) |
|-----------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------|
|                       |                                        | V <sub>N<sub>2</sub></sub> < 20Å          | 5Å < V <sub>CO<sub>2</sub></sub> < 10Å | V <sub>CO<sub>2</sub></sub> < 10Å |                                               |
| H800                  | 610                                    | 0.228                                     | 0.122                                  | 0.20                              | 1.12                                          |
| H800-H <sub>2</sub> O | 1175                                   | 0.417                                     | 0.193                                  | 0.27                              | 1.43                                          |
| H900                  | 790                                    | 0.278                                     | 0.104                                  | 0.18                              | 1.05                                          |
| H900-H <sub>2</sub> O | 1880                                   | 0.572                                     | 0.223                                  | 0.28                              | 1.58                                          |

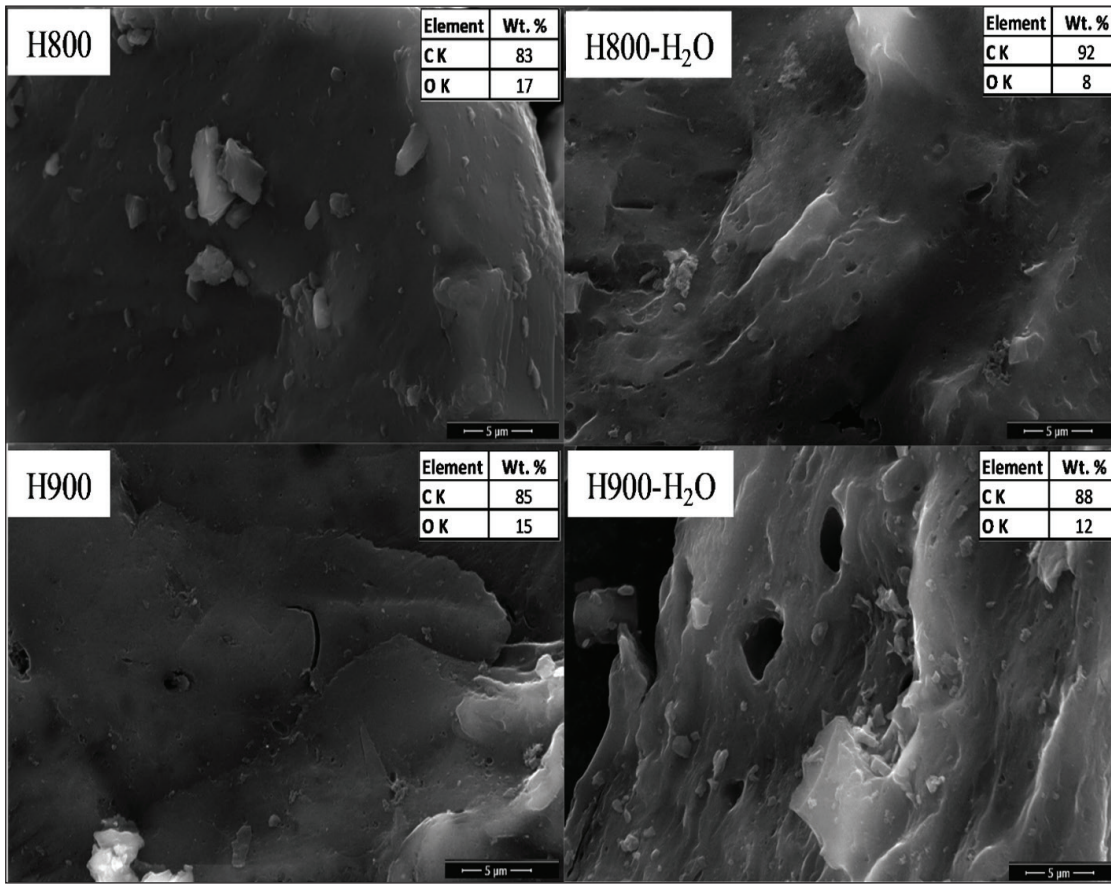
pıdaki mikro gözeneklerin hızlı bir şekilde dolduğunu ifade etmektedir. Özellikle, H<sub>2</sub>O buharı ile aktive edilen H800-H<sub>2</sub>O ve H900-H<sub>2</sub>O, özellikle en yüksek adsorpsiyon kapasitesini gösteren H900-H<sub>2</sub>O, H800 ve H900 kıyasla önemli ölçüde daha yüksek N<sub>2</sub> adsorpsiyonu göstermişlerdir. Ayrıca P/P<sub>0</sub>’ın 0.4-1.0 basınç aralığında H800, 900-H<sub>2</sub>O örneklerinde histerisin olduğu görülmektedir. Histerisin genellikle gazın mezo gözeneklere dolup boşalırken kanallarda yoğunlaşması sonucunda oluşurlar. Şekil 2a’dan hesaplanan BET yüzey alanları Çizelge 1’de verilmiştir. Buna verilere bakıldığında, H800 yüzey alanı 610 m<sup>2</sup>/g’den H800-H<sub>2</sub>O’da 1175m<sup>2</sup>/g’a yaklaşık iki kat yükselmiştir. H900 yüzey alanı 790m<sup>2</sup>/g’den 1880m<sup>2</sup>/g’a 2.5 kat artırmıştır. Sıcaklığın artışıyla birlikte su buharı aktivasyonunun, yüzey alanını geliştirmede önemli ölçüde etkili olduğu görülmüştür.

Şekil 2b ve c’de gözenek yapısının daha ayrıntılı incelenmesi için, Yerel Olmayan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (NLDFT) modeli kullanılmıştır. Şekil 2b’de ultra mikro gözenekleri ve dar mikro gözenekleri karakterize etmek için oldukça etkili olan ve kinetik sınırlamalar nedeniyle 77K’deki N<sub>2</sub>’ye kıyasla bu daha küçük gözenekler hakkında daha güvenilir bilgiler sunan 273 K’deki CO<sub>2</sub> NLDFT gözenek dağılımları gösterilmiştir (Toprak, 2020; Lozano-Castelló vd., 2004; Meng & Park, 2012). Tüm aktif karbonlar, 5-10Å aralığında belirgin gözenek hacimleri göstermektedir. Özellikle, H<sub>2</sub>O buharı ile aktive edilmiş H800-H<sub>2</sub>O ve H900-H<sub>2</sub>O, 5-10Å aralığında belirgin şekilde daha yüksek gözenek hacmi katkıları sergilemektedir. Çizelge 1’deki 5Å < V<sub>CO<sub>2</sub></sub> < 10Å arasındaki gözenek hacimleri H800’de 0.122cm<sup>3</sup>/g’den H800-H<sub>2</sub>O’da 0.193cm<sup>3</sup>/g’a arttığı; H900’de ise 0.104cm<sup>3</sup>/g’den 0.223cm<sup>3</sup>/g’a yükseldiği görülmüştür. Elde edilen sonuçlar, sıcaklığın yükselmesi ultra mikro gözenek gelişiminde katkısı olmadığı, H<sub>2</sub>O buharı aktivasyonunu ise artırdığı anlaşılmıştır. Gözenekli adsorbentlerde 5-10Å arasındaki ultra mikro gözenekler, H<sub>2</sub> molekülleri ile gözenek duvarları arasındaki güçlü van der

Waals etkileşimleri yoluyla H<sub>2</sub> depolamasını artırmak için uygun aralık olarak kabul edilmektedir (López vd., 2025; Vergara-Rubio vd., 2022). Bu sonuçlar, H<sub>2</sub>O buharı aktivasyonunun mikro gözenekli ağı etkili bir şekilde geliştirdiği ve özellikle bu kritik ultra mikro gözeneklerin oluşumunu desteklediğini güçlü bir şekilde göstermektedir. Şekil 1c’de daha geniş mikro ve mezo gözeneklerin dağılımını gösteren 77K’deki N<sub>2</sub> NLDFT PSD’leri verilmiştir. H800-H<sub>2</sub>O ve H900-H<sub>2</sub>O daha geniş mikro gözenek bölgesinde (10-20Å) ve mezo gözenek aralığında (~40Å’a kadar) önemli ölçüde daha büyük gözenek hacimleri sergilemiştir. Bu sonuçlar, H<sub>2</sub>O buharı aktivasyonunun yalnızca ultra mikro gözenekliliği iyileştirmekle kalmayıp, aynı zamanda daha erişilebilir ve kapsamlı bir daha geniş mikro gözenekli ve dar mezo gözenekli yapılar oluşturduğunu göstermektedir.

### 3.2. SEM-EDS Analizi

N<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O buharıyla ile sentezlenen aktif karbonların SEM görüntüleri ve EDS verileri Şekil 3’de gösterilmiştir. H800 numunesinde yüzey nispeten pürüzsüz olduğu ve gözenekli bir oluşumun sınırlı geliştiğini ifade etmektedir. H900’de sıcaklığın artması ile küçük düzensizlikler ve bazı yeni oluşan gözenekli yapılar gözlemlenmiştir. H800-H<sub>2</sub>O’da H<sub>2</sub>O buharı aktivasyonu ile morfolojisinde belirgin şekilde daha gözenekli ve pürüzlü hale gelmiştir. H800’e göre, gözenek açıklıklarının ve daha düzensiz bir yüzeyin ortaya çıkması, H<sub>2</sub>O buharının 800°C’de karbon matrisiyle aşındırma reaksiyonlarını başlatan etkili bir aktive edici madde görevi gördüğünü düşündürmektedir. Bu durum H900-H<sub>2</sub>O’da daha belirgin ve gelişmiş gözenekli yapıyı sergilemiştir. 900°C’de H<sub>2</sub>O buharıyla birlikte yüzey yoğun bir şekilde aşındırılmış ve çeşitli boyutlarda çok sayıda iyi tanımlanmış, açık gözenek görülmüştür. H900-H<sub>2</sub>O’da diğer örneklerle göre önemli ölçüde daha pürüzlü ve daha kıvrımlıdır; bu da son derece verimli gözenek gelişimini ve artan yüzey alanını göstermektedir.



**Şekil 3.** Aktif karbonların SEM-EDS görüntüleri.

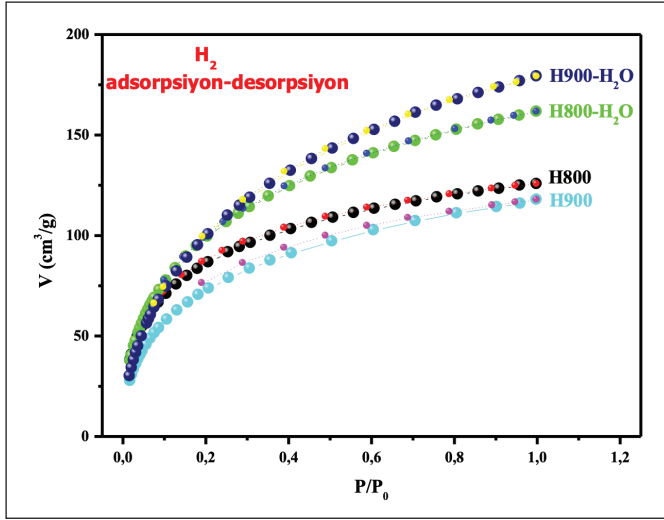
EDS sonuçları incelendiğinde, H800-H<sub>2</sub>O ve H900-H<sub>2</sub>O, H800 ve H900'e kıyasla daha yüksek karbon içeriği ve daha düşük oksijen içeriği sergilemiştir. H800-H<sub>2</sub>O oksijen içeriği %17'den H800'de %8'e önemli bir azalma gösterirken, H900-H<sub>2</sub>O'da %15'ten H900'de %12'ye bir azalma göstermiştir. Bu durum, H<sub>2</sub>O buharının gözenekler oluştururken aynı zamanda bazı oksijen içeren fonksiyonel grupları uzaklaştırmada ve daha karbonlu bir yüzeyin oluşabildiğini göstermiştir.

### 3.3. Aktif Karbonların H<sub>2</sub> Adsorpsiyon-Desorpsiyonu ve Gözenek İlişkisi

Şekil 4'de aktif karbonların 77K H<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verilmektedir. Bu izotermi, özellikle fiziksel sorpsiyonun etkili olduğu kriyojenik sıcaklıklarda, pratik H<sub>2</sub> depolama uygulamaları için adsorban malzemelerin performansını değerlendirilmesinde önemli bilgiler verir. Şekil 4'deki izotermi, hepsi mikro gözenekli aktif karbonların H<sub>2</sub> adsorpsiyonunun tipik bir özelliği olan Tip I izotermi sergilemişlerdir. Aktif karbonların düşük P/P<sub>0</sub> (0.01-0.4) basınçlarında H<sub>2</sub>'nin yüksek bir hacimde depoladığı ve ar-

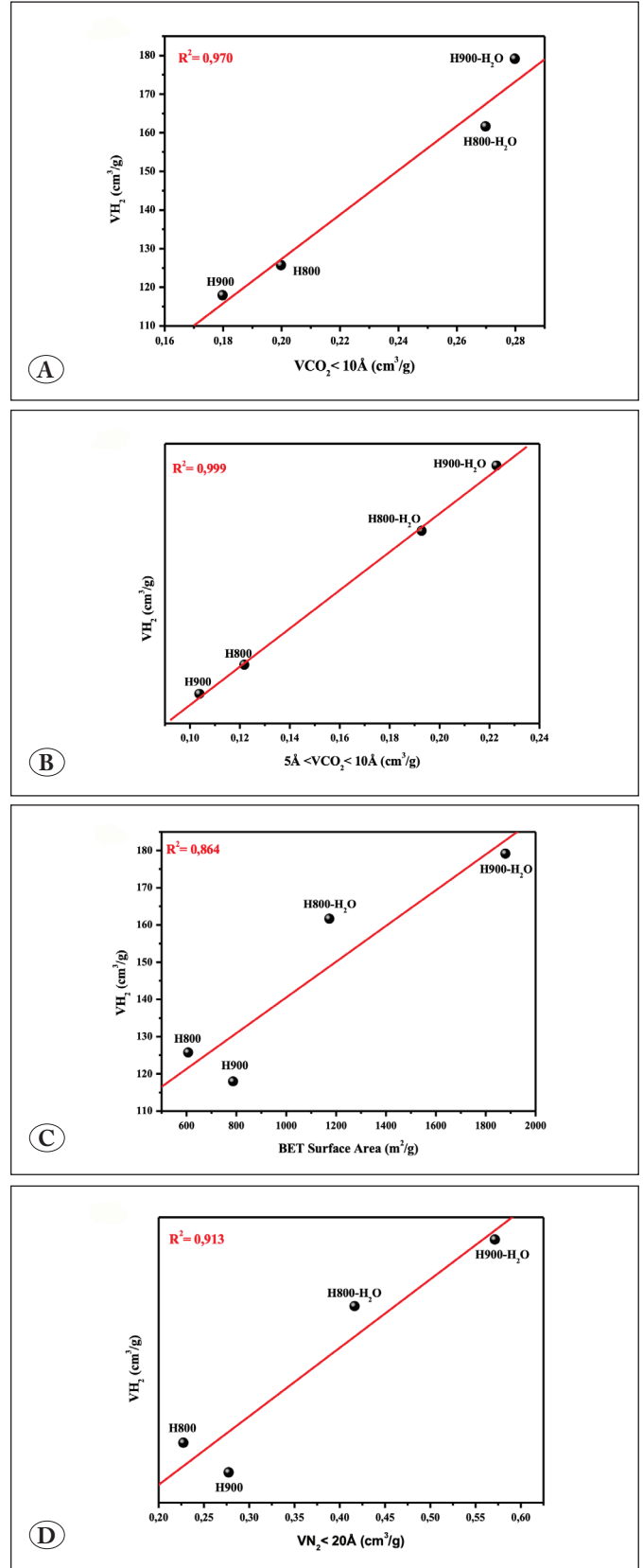
dından daha yüksek P/P<sub>0</sub>'da bir plato sergilediği görülmektedir. Düşük basınçlardaki bu yüksek H<sub>2</sub> alımı, H<sub>2</sub> moleküllerinin gözenek duvarlarıyla artan van der Waals etkileşimleri nedeniyle mikro gözenekler içinde öncelikli olarak adsorbe edildiğini gösterir (Bicil & Doğan, 2021; Schaefer vd., 2016). Aktif karbonların H<sub>2</sub> izotermi, adsorpsiyon-desorpsiyonları genellikle çok az veya hiç histeresis göstermemiştir. Bu durum hızlı kinetik ve tersinir anlamına gelmektedir ve pratik depolama ve salınım uygulamaları için arzu edilen özelliklerdir (Bader & Ouederni, 2016; Kahilu vd., 2023).

Kömürden elde edilen aktif karbonlarda H<sub>2</sub> adsorpsiyonunu etkileyen faktörleri belirlemek amacıyla, Şekil 5 a-d'de görüldüğü gibi adsorbe edilen H<sub>2</sub> hacmi (VH<sub>2</sub>, cm<sup>3</sup>/g) ile çeşitli gözenek boyutları ve yüzey alanı gibi parametreler arasındaki ilişkiyi inceleyen ayrıntılı bir korelasyon analizi yapılmıştır. Şekil 5(a)'da, adsorbe edilen H<sub>2</sub> hacmi ile (VCO<sub>2</sub> < 10Å) küçük gözenek boyutlarına (ultra-mikro gözenek) sahip hacimlerin arasındaki korelasyonu göstermektedir. R<sup>2</sup> = 0.970 değeriyle güçlü bir pozitif doğrusal korelasyon gözlemlenmiştir. Şekil 5(b)'de ise 5Å < VCO<sub>2</sub> < 10Å arasında de-ği-



Şekil 4. Aktif karbonların 77 K'deki  $H_2$  adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.

şen ultra mikro gözenek hacmi ile adsorbe edilen  $H_2$  hacmi arasındaki korelasyonu göstermektedir. Şekil 5(b)'deki korelasyon Şekil 5(a)'a göre de yüksek olup  $R^2 = 0.999$  değerini elde edilmiştir. Bu yüksek korelasyon, spesifik ultra mikro gözenek aralığındaki gözenek hacminin, elde edilen aktif karbonlar için  $H_2$  adsorpsiyon kapasitesini oldukça doğru bir şekilde tahmin ettiğini göstermiştir. Elde edilen sonuçlar, özellikle 5-10Å arasındaki ultra mikro gözeneklerin, güçlü van der Waals etkileşimleri nedeniyle  $H_2$  depolamasını artırmak için en uygun olduğunu vurgulayan literatür ile mükemmel bir uyum içindedir (López vd., 2025; Vergara-Rubio vd., 2022). Şekil 5(c)'de,  $VH_2$  hacmi ile BET yüzey alanı arasındaki ilişkiyi göstermektedir.  $R^2 = 0.864$  değeriyle iyi bir pozitif korelasyon göstermiş olmakla birlikte, ultra mikro gözenek hacimleri için gözlemlenenlerden belirgin şekilde daha düşüktür. Bu durum, yüksek yüzey alanının genel olarak  $H_2$  adsorpsiyonu için önemli parametre olmasına rağmen, belirli mikro gözenek boyutlarının dağılımı ve hacmi kadar kritik bir belirleyici olmadığını göstermektedir. Yapılan çalışmalarda da yüzey alanından ziyade ultra mikro gözeneklerin  $H_2$  adsorpsiyon verimliliğini önemli ölçüde artırdığı belirlenmiştir (Gogotsi vd., 2009; Masika & Mokaya, 2012). Şekil 5(d)'de,  $VN_2 < 20\text{Å}$  küçük gözenek boyutlarına sahip aktif karbonların  $VH_2$  hacmi arasındaki korelasyonu göstermektedir.  $R^2 = 0.913$  değerinde güçlü bir pozitif korelasyon gözlemlense de, ultra mikro gözenek hacimleri ile olan korelasyonlardan biraz daha az uyumludur. Bunun sebebi olarak, 7K'deki  $N_2$  adsorpsiyonun kinetik sınırlamalardan dolayı çok dar mikro gözenekleri belirlemede eksik kalmasıdır. 273K'deki  $CO_2$  adsorpsiyonun ultra mikro



Şekil 5. Aktif karbonların gözenek hacimleri ve BET yüzey alanları ile  $H_2$  adsorpsiyonu arasındaki ilişkileri.

**Çizelge 2.** Çeşitli adsorbentlerin 77 K 1 atm'deki ağırlıkça % H<sub>2</sub> kapasitesi.

| Numuneler                | Adsorpsiyon kapasitesi (% H <sub>2</sub> ) | Kaynaklar                 |
|--------------------------|--------------------------------------------|---------------------------|
| H800                     | 1.12                                       | Bu çalışma                |
| H800-H <sub>2</sub> O    | 1.43                                       | Bu çalışma                |
| H900                     | 1.05                                       | Bu çalışma                |
| H900-H <sub>2</sub> O    | 1.58                                       | Bu çalışma                |
| AX-21 Aktif Karbon       | 2.30                                       | Benard & Chahine (2001)   |
| COF-102                  | 1.15                                       | Furukawa & Yaghi (2009)   |
| Aktif Karbon             | 0.71                                       | Toprak & Kopaç (2011)     |
| HKUST-1                  | 2.40                                       | Rowell & Yaghi (2006)     |
| Activated Carbon (Norit) | 1.62                                       | Texier-Mandoki vd. (2004) |
| MOF-5                    | 1.32                                       | Kaye vd. (2007)           |
| ZIF-8                    | 1.29                                       | Park vd. (2006)           |

gözenekleri belirlemede daha güvenilir bilgiler sağlamanın dan kaynaklanmaktadır (Lozano-Castelló vd., 2004; Meng & Park, 2012).

Farklı adsorbent malzemelerin 77K ve 1 atm basınç koşulları altındaki kütlece %H<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Bu çalışmada en iyi yüksek H900-H<sub>2</sub>O (%1.58), literatürde daha önce kömürden kimyasal aktivasyonla üretilen aktif karbonun (% 0.78) kapasitesinin yaklaşık iki katına ulaşmıştır. Ayrıca COF-102 (% 1.25), ZIF-8 (% 1.29) ve MOF-5 (%1.32) gibi bazı bilinen gözenekli malzemelerden daha iyi performans göstermiştir. Ticari Norit aktif karbon (%1.62) ile rekabet edebilir bir seviyeye ulaşmıştır.

#### 4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, kül içeriği giderilmiş kömürden H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile kimyasal ve hem fiziksel hem kimyasal birlikte (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O) yöntemler kullanılarak üretilen aktif karbonların gözenek yapıları ve BET yüzey alanı ile H<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki ilişki kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Sadece N<sub>2</sub> akışı altında yapılan kimyasal aktivasyona göre, H<sub>2</sub>O buharı ile birlikte gerçekleştirilen kimyasal aktivasyon işleminde yüzey alanı ve gözenek hacmini önemli derecede artırdığı görülmüştür. En yüksek BET yüzey alanı ve gözenek hacmi H900-H<sub>2</sub>O numunesinde elde edilmiştir. Yüzey alanı ve farklı gözenek boyut hacimleri ile yapılan korelasyon analizlerine göre, H<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesini belirleyen faktörün toplam yüzey alanından ziyade ultra mikro gözenek hacmi olduğunu belirlenmiştir. Özellikle 5-10Å aralığındaki gözenek hacmi ile H<sub>2</sub> kapasitesi arasında elde edilen

R<sup>2</sup>= 0.999 değeri, bu gözeneklerin H<sub>2</sub> molekülleri için en uygun alanlar olduğunu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, Zonguldak kömüründen üretilen aktif karbonların H<sub>2</sub> depolamada gelecek vadettiği ve bu malzemelerin gerçek yakıt hücresi sistemlerine entegrasyonu üzerine araştırma potansiyeli taşıdığı söylenebilir.

**Etik Kurul Onayı:** Etik kurul onayına gerek yoktur.

#### Kaynaklar

- Anuchitsakol, S., Dilokekunakul, W., Khongtor, N., Chaemchuen, S., & Klomkliang, N. (2023).** Combined experimental and simulation study on H<sub>2</sub> storage in oxygen and nitrogen co-doped activated carbon derived from biomass waste: Superior pore size and surface chemistry development. *RSC Advances*, 13(51), 36009. <https://doi.org/10.1039/d3ra06720c>
- Bader, N., & Ouederni, A. (2016).** CO<sub>2</sub> activation of olive bagasse for hydrogen storage. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 36(1), 315. <https://doi.org/10.1002/ep.12514>
- Benard, P., & Chahine, R. (2001).** Determination of the adsorption isotherms of hydrogen on activated carbons. *Langmuir*, 17(6), 1950–1955. <https://doi.org/10.1021/la001381x>
- Bicil, Z., & Doğan, M. (2021).** Characterization of activated carbons prepared from almond shells and their hydrogen storage properties. *Energy & Fuels*, 35(12), 10227. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00795>
- Edwards, R., Font-Palma, C., & Howe, J. (2020).** The status of hydrogen technologies in the UK: A multi-disciplinary review. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 43, 100901. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2020.100901>

- Furukawa, H., & Yaghi, O. M. (2009).** Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 131(25), 8875–8883. <https://doi.org/10.1021/ja9015765>
- Gogotsi, Y., Portet, C., Osswald, S., Simmons, J. M., Yildirim, T., Laudisio, G., & Fischer, J. E. (2009).** Importance of pore size in high-pressure hydrogen storage by porous carbons. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(15), 6314. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.05.073>
- Gregg, S. J., & Sing, K. S. W. (1991).** Adsorption, surface area, and porosity (2. baskı). Academic Press.
- Huang, J., Liang, Y., Dong, H., Hu, H., Yu, P., Peng, L., Zheng, M., Xiao, Y., & Liu, Y. (2018).** Revealing contribution of pore size to high hydrogen storage capacity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(39), 18077. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.027>
- Kahilu, G. M., Bada, S., & Mulopo, J. (2023).** Systematic physicochemical characterization, carbon balance and cost of production analyses of activated carbons derived from (Co)-HTC of coal discards and sewage sludge for hydrogen storage applications. *Waste Disposal & Sustainable Energy*, 5(2), 125. <https://doi.org/10.1007/s42768-023-00136-4>
- Kaye, S. S., Dailly, A., Yaghi, O. M., & Long, J. R. (2007).** Impact of preparation and handling on the hydrogen storage properties of  $\text{Zn}_4\text{O}(1,4\text{-benzenedicarboxylate})_3$  (MOF-5). *Journal of the American Chemical Society*, 129(46), 14176–14177. <https://doi.org/10.1021/ja076877g>
- Kumar, N., Lee, S., & Park, S. (2024).** Advancements in hydrogen storage technologies: A comprehensive review of materials, methods, and economic policy. *Nano Today*, 56, 102302. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2024.102302>
- Liu, X., Zhang, C., Geng, Z., & Cai, M. (2014).** High-pressure hydrogen storage and optimizing fabrication of corn-cob-derived activated carbon. *Microporous and Mesoporous Materials*, 194, 60. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.04.005>
- López, L. F., Morales-Ospino, R., Castro-Gutiérrez, J., Celzard, A., & Fierro, V. (2025).** Enhanced hydrogen storage and release capacities when using HKUST-1@activated carbon hybrids obtained by resonant acoustic mixing. *Chemical Engineering Journal*, 165834. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.165834>
- Lozano-Castelló, D., Cazorla-Amorós, D., & Linares-Solano, Á. (2004).** Usefulness of  $\text{CO}_2$  adsorption at 273 K for the characterization of porous carbons. *Carbon*, 42(7), 1233. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.037>
- Masika, E., & Mokaya, R. (2012).** Hydrogen storage in high surface area carbons with identical surface areas but different pore sizes: Direct demonstration of the effects of pore size. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(49), 25734. <https://doi.org/10.1021/jp3100365>
- Meng, L., & Park, S. (2012).** Investigation of narrow pore size distribution on carbon dioxide capture of nanoporous carbons. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 33(11), 3749. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.11.3749>
- Naheed, L., Koppel, M., Paalo, M., Alsabawi, K., Lamb, K., Gray, E., Jänes, A., & Webb, C. J. (2021).** Hydrogen adsorption properties of carbide-derived carbons at ambient temperature and high pressure. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(29), 15761. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.109>
- Park, K. S., Ni, Z., Côté, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J., Chae, H. K., O’Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2006).** Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(27), 10186–10191
- Ramesh, T., Rajalakshmi, N., & Dhathathreyan, K. S. (2015).** Activated carbons derived from tamarind seeds for hydrogen storage. *Journal of Energy Storage*, 4, 89. <https://doi.org/10.1016/j.est.2015.09.005>
- Ramírez-Vidal, P., Canevesi, R. L. S., Sdanghi, G., Schaefer, S., Maranzana, G., Celzard, A., & Fierro, V. (2021).** A step forward in understanding the hydrogen adsorption and compression on activated carbons. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(10), 12562. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c22192>
- Rivard, E., Trudeau, M. L., & Zaghbi, K. (2019).** Hydrogen storage for mobility: A review. *Materials*, 12(12), 1973. <https://doi.org/10.3390/ma12121973>
- Rowell, J. L., & Yaghi, O. M. (2006).** Effects of functionalization, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen adsorption properties of metal-organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 128(4), 1304–1315. <https://doi.org/10.1021/ja0562916>
- Samantaray, S. S., Putnam, S. T., & Stadie, N. P. (2021).** Volumetrics of hydrogen storage by physical adsorption. *Inorganics*, 9(6), 45. <https://doi.org/10.3390/inorganics9060045>
- Schaefer, S., Fierro, V., Izquierdo, M. T., & Celzard, A. (2016).** Assessment of hydrogen storage in activated carbons produced from hydrothermally treated organic materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(28), 12146. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.000>
- Sdanghi, G., Canevesi, R. L. S., Celzard, A., Thommes, M., & Fierro, V. (2020).** Characterization of carbon materials for hydrogen storage and compression. *C – Journal of Carbon Research*, 6(3), 46. <https://doi.org/10.3390/c6030046>
- Sultana, A. I., Saha, N., & Reza, M. T. (2021).** Synopsis of factors affecting hydrogen storage in biomass-derived activated carbons. *Sustainability*, 13(4), 1947. <https://doi.org/10.3390/su13041947>

- Texier-Mandoki, N., Dentzer, J., Piquero, T., Saadallah, S., David, P., & Vix-Guterl, C. (2004).** Hydrogen storage in activated carbon materials: Role of the nanoporous texture. *Carbon*, 42, 2744. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.05.018>
- Toprak, A. (2020).** The effect of pore and surface characteristics of activated carbon produced by coal through  $N_2$  and  $H_2O$  vapor/ $H_3PO_4$  activation on a single step for  $CH_4$  adsorption in the low pressure. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 42(16), 1950. <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1604904>
- Toprak, A., & Kopaç, T. (2011).** Surface and hydrogen sorption characteristics of various activated carbons developed from Rat Coal Mine (Zonguldak) and anthracite. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19(6), 931. [https://doi.org/10.1016/s1004-9541\(11\)60074-8](https://doi.org/10.1016/s1004-9541(11)60074-8)
- Vergara-Rubio, A., Ribba, L., Picón, D., Sapag, K., Candal, R., & Goyanes, S. (2022).** Ultramicroporous carbon nanofibrous mats for hydrogen storage. *ACS Applied Nano Materials*, 5(10), 15353. <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c03401>
- Yang, J., Wang, H., Dong, X., & Gong, M. (2023).** Performances comparison of adsorption hydrogen storage tanks at a wide temperature and pressure zone. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(69), 26881. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.351>