

## Aktif Karbon Yapısında Hiyerarşik Gözenek Oluşumu için Aktifleştirici Ajan Olarak Bor Türevi Kullanımının Optimizasyonu

Hacer DOLAŞ<sup>1\*</sup><sup>1</sup> Harran Üniversitesi, Hilvan Meslek Yüksekokulu, Mülkiyet Koruma ve Güvenlik Bölümü, Şanlıurfa\*Sorumlu yazar (Corresponding author): [hacerdolas@harran.edu.tr](mailto:hacerdolas@harran.edu.tr)

Geliş Tarihi (Received): 20.06.2024

Kabul Tarihi (Accepted): 30.07.2024

### Özet

Bu çalışmada amonyum biborat, boraks ve borik asit gibi bor türevi kimyasalların zirai atık olan fıstık kabuklarından aktif karbon üretiminde aktif karbonun yapısında oluşan gözeneklerin boyut ve hacim dağılımına etkisi incelendi. Ayrıca, aktifleştirici ajan türü (ABB, Boraks, Borik asit); aktifleştirici ajan oranı (% 10, % 20, % 30, % 40 ve % 50), aktifleştirici ajan çözeltisinde bekleme süresi (1 gün, 2 gün, 3 gün, 4 gün ve 5 gün) ve karbonizasyon sıcaklığı (700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C ve 900 °C) gibi üretim koşullarının bu dağılımdaki etkisi de incelendi. Elde edilen AC TG-DTA, FT-IR, SEM, BET yüzey alanı ve BJH gözenek hacmi, gözenek yüzey alanı, hacim dağılım ve gözenek çapı bakımından karakterize edildi. Elde edilen sonuçlara göre, ortalama 1.122 nm çaplı gözeneklerden 0.033 cc g<sup>-1</sup> hacim bulunduran fıstık kabukları borik asitle muamele sonucunda 7.255 cc g<sup>-1</sup> hacimli 42.52 nm gözenek boyutuna sahip AC haline geldi. Mikro-mezo gözenek yüzey alanının 300 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> ile en yüksek olduğu % 20 aktifleştirici ajan kullanımında görüldü. 2 gün bekleme neticesinde 60 nm düzeyine kadar gözenek boyutunda açılma gözlemlendi. Miktar ise 2.7 cc g<sup>-1</sup> düzeyine çıktı. Elde edilen AC'lar 800 °C'de 10-15 nm aralığında 9 cc g<sup>-1</sup>'lik bir hacim yoğunluğuna, 123 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>'lik yüzey alanına sahipken; 850 °C'de ise mikro- ve mezo-gözeneklilik hatta makro-gözeneklilik bakımından daha hiyerarşik bir yapı elde edildi. Sonuç olarak amonyum biborat kullanımıyla fıstık kabuklarından yüksek oranda mikro gözenek yoğunluklu AC elde edilirken, borik asit kullanımında hem mikro ve mezo- ve hem de makro- boyutta gözenekler elde edildi. Bunun yanında %20 oranında, 2 gün ve 850 °C'de üretim koşulları kullanılması bu hiyerarşiyi desteklediği görüldü.

**Anahtar Kelimeler:** Zirai atıklar, aktif karbon, bor türevi kimyasallar

### Optimization of the use of Boron Derivate as Activating Agent for Hierarchical Pore Formation in Activated Carbon Structure

#### Abstract

In this study, the effects of boron-derived chemicals such as ammonium baborate (ABB), borax and boric acid on the size and volume distribution of the pores formed in the structure of activated carbon in the production of activated carbon from agricultural waste pistachio shells were examined. The effect of production conditions such as type of activating agent (ABB, Borax, Boric acid), activating agent rate (10%, 20%, 30%, 40% and 50%), holding time in the activating agent solution (1 day, 2 days, 3 days, 4 days and 5 days) and carbonization temperature (700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C and 900 °C) on this distribution was also examined in terms of TG-DTA, FT-IR, SEM, BET surface area and BJH pore volume, pore surface area, volume distribution and pore diameter. According to the results obtained, peanut shells containing pores with an average diameter of 1.122 nm and a volume of 0.033 cc g<sup>-1</sup> turned into AC with a volume of 7.255 cc g<sup>-1</sup>, a pore size of 42.52 nm. The highest pore surface area was observed as 300 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> when 20% activating agent was used. As a result of waiting for 2 days, an expansion of the pore size up to 60 nm was observed. While the amount of ACs obtained increased to 9 cc g<sup>-1</sup> in the range of 10-15 nm at 800 °C, a more hierarchical structure in terms of micro and mesoporosity and even macroporosity was obtained at 850 °C. As a result, while AC with high micropore density was obtained from peanut shells with the use of ammonium baborate, both micro-, meso- and macro-sized pores were obtained with the use of boric acid. In addition, the use of 20%, 2 days and 850 °C production conditions was seen to support this hierarchy.

**Keywords:** Agricultural wastes, activated carbon, boron derivatives

## 1. Giriş

Aktif karbon (AC), zeolit ve cam gibi malzemeler yapılarında belirli boyutta gözenek taşır. Bu gözenekler sayesinde göstermiş oldukları özellikler daha fazla katlanır. Kullanım amacına göre gözeneklerin çapı önem kazanmaktadır. AC için mikro-gözenekli yapı önemli iken, süper kapasitör elektrodu için kullanılan malzemenin makro- ve mezo-gözenekli olması bir kriterdir. IUPAC sınıflandırmasına göre çapı 2 nm den daha küçük olan gözenekler mikro-, 2 ve 50 nm aralığında olan gözenekler mezo-, 50 ve daha büyük çapa sahip gözenekler ise makro-gözenek olarak isimlendirilir. (Naito ve ark., 2018)

Yapıda mikro-gözenekler ne kadar çoksa BET yüzey alanı da o kadar yüksek olur. Yüksek yüzey alanlı malzemeler özellikle adsorpsiyon işleminde adsorban olarak kullanılan aktif karbonlarda çok değerli olmaktadır. Diğer taraftan süper kapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılan malzeme de ise mezo- ve makro-(özellikle mezo-) gözenekli yapılar elektrolitlerin hareketliliği açısından önemli olmaktadır. (Xing ve ark., 2009; Lv ve ark., 2012; Wang ve ark., 2016) Bu sebeple yapıda mezo-gözenek oluşturmak ve oluşum koşullarını belirlemek önemlidir. AC üretiminde kullanılan metotlar arasında hidrotermal (Hossain ve ark., 2018; Xin ve ark., 2020), kimyasal aktivasyon (Hadoun ve ark., 2013; Saygılı ve ark., 2016; Thue ve ark., 2017; Marrakchi ve ark., 2017; Nasrullah ve ark., 2019; Borhan ve ark., 2019; Salem ve ark., 2020; Lee ve ark., 2021) kimyasal ve fiziksel aktivasyon (Tseng ve ark., 2005; Tseng, 2006; Muniandy ve ark., 2014; Khamkeaw ve ark., 2020), gibi yöntemler kullanılır. Bu yöntemler kendi içlerinde belirli avantaj ve dezavantajları barındırmaktadır. Kimyasal yöntemi tek aşamalı, çift aşamalı veya ikili kimyasal kullanma suretiyle gerçekleştirilebilir. (Le Van ve ark., 2019)

Yapılan çalışmalar gösterdi ki, kimyasal olarak KOH (Mohammed ve ark., 2015) kullanıldığında yapıda daha çok

mikro-gözeneklilik ağırlıklı olmakta ve yüksek yüzey alanına sahip AC'lar üretilmektedir. Üretim sırasında kullanılan aktifleştirici madde, bu maddenin oranı, bu maddede bekletme oranı ve karbonizasyon sıcaklığı gibi faktörler yapıda hem gözenek oluşturma da hemde oluşan gözeneklerin boyutunda etkili olacağı düşünüldü.

ZnCl<sub>2</sub> (Ashfaq ve ark., 2023), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Foo ve ark., 2012; Nagalakshmi ve ark., 2015), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Yanhong ve ark., 2017) veya fosforik asit (Reffasa ve ark., 2010; Zhe ve ark., 2021; Danish ve ark., 2022) gibi asitler kullanıldığında ise yine diğer koşullara bağlı olmak üzere mezo-gözeneklilik artmaktadır. Hem selülozik yapıları, hem de ucuz, bol bulunan bir malzeme olduklarından dolayı zirai atıklar AC üretiminde sıklıkla kullanıldı (Noren ve ark., 2020; Beyan ve ark., 2021) Fıstık kabuğu da bu atıklardan biridir. Ancak literatürde bor türevi maddelerin aktifleştirici olarak kullanıldığında AC ürünün gözenekliliğine verdiği etki incelenmedi. Önceki çalışmamızda bor türevlerinin yüzey alanına etkisi incelendi. (Dolas, 2022). Bu çalışma da ise bor türevi kimyasalların AC un gözenekli yapısına etkisi gözenek dağılımı gözenek hacmi ve gözenek yüzey alanı ve gözenek çapı bakımından BJH metodu kullanılarak incelendi. Hesaplamalar ise de Boer metodu ile yapıldı. Ayrıca kimyasal oranı (% 10, % 20, % 30, % 40 ve % 50), kimyasal çözeltide bekletme süresi (1 gün, 2 gün, 3 gün, 4 gün ve 5 gün) ve karbonizasyon sıcaklığı (700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C ve 900 °C) gibi üretim koşulları bakımından da incelendi. (Dolas, 2023a, 2023b).

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Kullanılan malzemeler

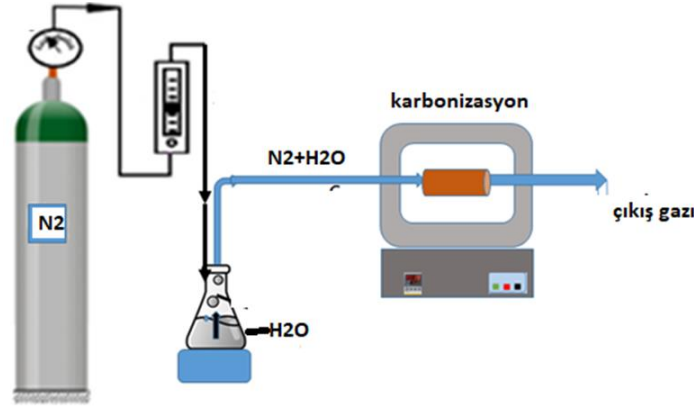
Bu çalışmada kullanılan zirai atık olarak fıstık (*Pistachia Vera*) kabukları Şanlıurfa'da bulunan yerel üreticiden temin edildi. Kimyasallar aktifleştirici ajan olarak kullanılan boraks (Na<sub>2</sub>[B<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>]-8H<sub>2</sub>O), amonyum biborat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-4H<sub>2</sub>O), borik asit (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) Sigma-Aldrich

firmasından; Ticari aktif karbon (AC) ise Merck firmasından sağlandı. Bütün çözeltiler saf su kullanılarak hazırlandı.

## 2.2. Uygulanan metotlar

Temin edilen fıstık kabukları önce dış kirliliğinden arınması için yıkandı ve etüvde 70 °C de gün aşırı kurutuldu. İri parçalar halinde kırılan kabuklar istenen oranda içeren aktifleştirici ajanın çözelti içinde istene süre boyunca bekletildi. Süre sonunda kabuklar süzülüp yıkandı ve karbonizasyon hücresine alındı. Bu hücre kül fırınına yerleştirilen gaz giriş ve çıkışı bulunan paslanmaz çelikten elde edilmiş yaklaşık 250 ml hacimli bir hücredir. (Şekil

1) Karbonizasyon  $N_2+H_2O$  ortamında istene sıcaklıkta istenen süre tutularak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen AC tüm gözeneklerin açılması için saf suyla yıkandı ve aktifleştirici ajan türüne göre etiketlendi. Örneğin, amonyum biborat ile aktifleştirilerek elde edilen AC, ABB-AC olarak etiketlendi. Karakterizasyonu yapısal olarak FT-IR ile termal olarak TG-DTA ile, morfolojik olarak SEM ile ve yüzey alanı ve gözenek boyut ve hacim dağılımı olarak NOVA 4000e-Quantachrome pore size analyzer cihazı ile yapıldı. Gözenek boyut hacim ve dağılımı ise BJH/DH method, t-method kullanılarak grafike edildi ve hesaplamada “de Boer” metodu kullanıldı.



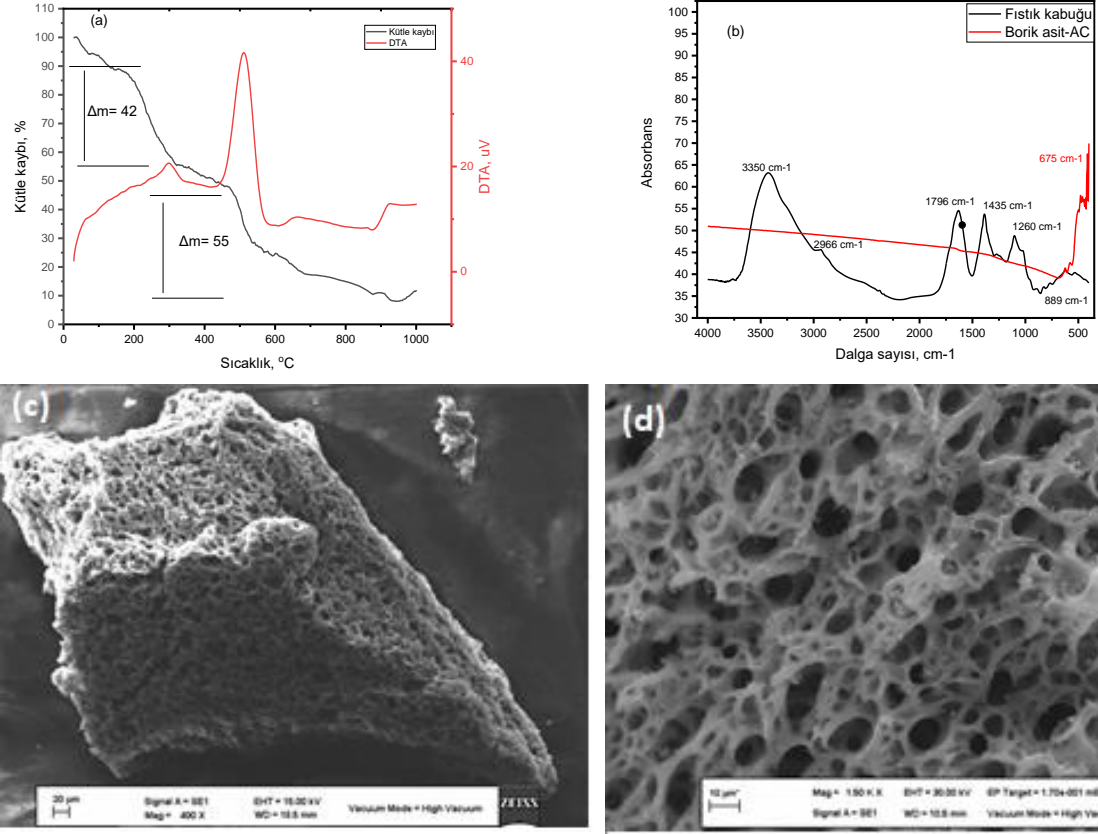
Şekil 1. Karbonizasyon şeması

## 3. Sonuçlar ve Tartışma

### 3.1. AC karakterizasyonu

Ham ürün olan fıstık kabuğu öncelikle sıcaklıkla nasıl bir değişime uğradığını görmek için TG-DTA ile karakterize edildi. TG-DTA grafikleri 25 °C-1000 °C sıcaklık aralığında 10 °C min<sup>-1</sup> ısıtma hızıyla azot (N<sub>2</sub>) atmosferinde

yapıldı (Şekil 2a). Sıcaklık uygulandıkça fıstık kabuğu yaklaşık 150-300°C aralığında % 42'lik bozunma 300-900°C aralığında ise 2. bozunmayı % 56'lık bir oranla gösterdi. Bu her iki adımda yapıdaki organik selüloz iskeletin yıkılmasını gösterir. Bu değerler karbonizasyon sıcaklığında da dikkate alındı. Elde edilen ürünün ise FT-IR ve SEM görüntüleri Şekil 2b, c ve d de verildi.



**Şekil 2.** a) Fıstık kabuğunun TG-DTA termogramı, b) Fıstık kabuğu ve AC ürünün kıyaslamalı FT-IR spektrumu, c) ve d) AC nun SEM görüntüsü (aktifleştirici ajan: Borik asit, oran : %20, süre: 2 gün sıcaklık: 850 °C)

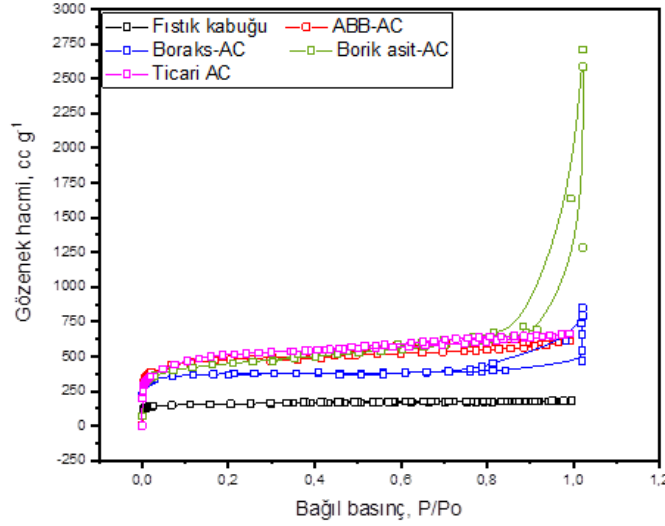
FT-IR grafiğinde bulunan pikler elde edilen AC un ham fıstık kabukları ile kıyaslama imkânı verdi. Böylece karbonizasyon sonrası yapıdaki değişimin boyutları belirlenebildi. Öyle ki, Ham halde bulunan 3065 cm<sup>-1</sup>: O-H gerilme titreşim piki (3600-3000 cm<sup>-1</sup> alkol ve fenollerde); 2966 cm<sup>-1</sup> C-H gerilme titreşim piki ( alken ve alkan grubu ); 2388 cm<sup>-1</sup>: C=C gerilme titreşim piki (alkin grubu); 1796 cm<sup>-1</sup>: C=O gerilme piki (amitlerdeki karbonil grubu); 1596, 1435 cm<sup>-1</sup> C=C gerilme piki (aromatik halka); 1260, 887 cm<sup>-1</sup>: C-O gerilme piki ( alkol, fenol, ester ve eter grubu) gibi bir çok fonksiyonel grubun (Danish ve ark., 2022) karbonizasyon sonrası ya azaldığı yada yok olduğu gözlemlendi.

Elde edilen AC un 30 µm ve 10 µm (Şekil 2c ve d) SEM görüntülerinde ise

oluşan gözenekli yapı net bir şekilde gözlenebilmektedir. Bu gözeneklilik hali yapıya özellik katmakta ve AC örneklerinde bu istenen ve beklenen bir sonuçtur. Yapıdaki karbon iskeletinin yıkılması ile gözenekler açıldı. Ve ileri boyutta karbon duvarlarının yıkılması ile gözenek boyutlarının değişmesi söz konusu oldu.

### 3.2. Aktifleştirici ajan türü etkisi

Diğer taraftan oluşan gözenekli yapının ne kadar yüzey alanı kattığı ve gözenek çapı hacmi gibi bilgilere erişebilmek için farklı aktifleştirici ajanlar eşliğinde elde edilen AC'ların izoterm grafikleri Şekil 3 de verildi. Elde edilen veriler ham ürün fıstık kabukları ve ticari AC ile kıyaslandı.



**Şekil 3.** Elde edilen AC'ların izoterm grafikleri. (aktifleştirici ajan oranı: % 20, süre: 2 gün sıcaklık: 850 °C)

Elde edilen veriler incelendiğinde IUPAC sınıflandırılmasına göre Fıstık kabuğu Type I türünde bir izoterm göstererek yapıda az sayıda mikro-gözenekliliği sergiledi. Ticari AC ve ABB-AC de aynı şekilde Type I türü izoterm verdi. Ancak, mikro gözenekliliği elbette Fıstık kabuğundan daha yüksekti. Borik

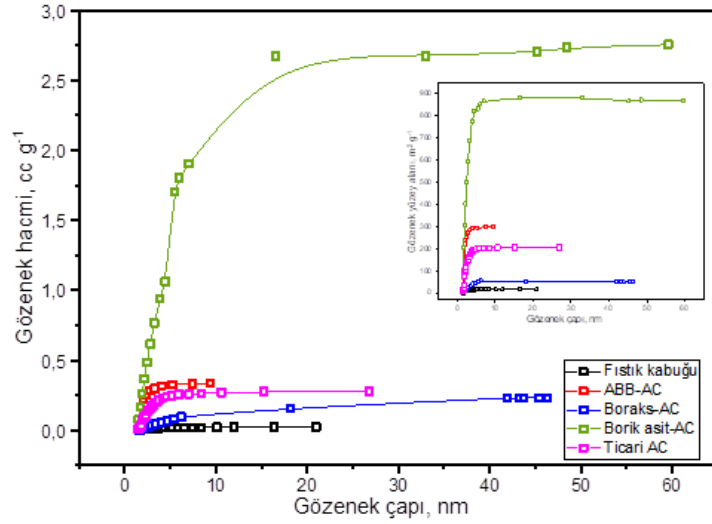
asit-AC ve Boraks-AC ise, hem mezo- hem makro-gözeneklerin bulunduğu Type IV türü izoterm gösterdi. Borik asit-AC daha fazla mezo- ve makro-gözeneklilik oranına sahip olduğu 0.8-1 bağıl basınç aralığında yükselen hacim değeri vermesinden anlaşıldı. Bu AC'lerden elde edilen BET yüzey alanları, gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı Tablo1 de verildi.

**Tablo 1.** Elde edilen AC ürünlerinin yüzey alanları, gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı değerleri

AC türü	Yüzey alanı, BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Gözenek hacmi, BJH (cc g <sup>-1</sup> )	Ortalama gözenek çapı, BJH (nm)
Fıstık kabuğu	500.275	0.033	1.122
ABB-AC	1518.149	0.228	2.06
Boraks-AC	1472	1.088	45.48
Borik asit-AC	1441	7.255	42.52
Ticari AC	1648.404	0.245	1.895

Tabloda verilen verilere göre, ortalama 1.122 nm çaplı gözeneklerden 0.033 cc g<sup>-1</sup> hacim bulunduğu fıstık kabukları borik asitle muamele sonucunda 7.255 cc g<sup>-1</sup> hacimli 42.52 nm gözenek boyutuna

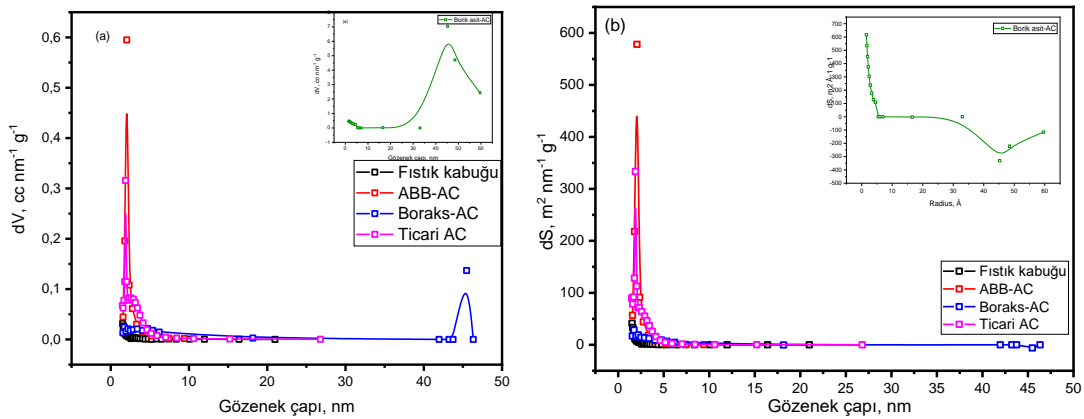
erişildi. Elde edilen AC'ların yapıda oluşan gözeneklerin çap değerine göre hacim yoğunluğu ve yüzey alan yoğunluk değişimi Şekil 4'de verildi.



**Şekil 4.** Üretilen AC'ların gözenek hacminin çapla değişim grafiği. (iç grafik: gözenek yüzey alanının çapla değişimi.). (aktifleştirici ajan oranı: %20, süre: 2 gün sıcaklık: 850 °C)

Boraks örneğinde 44-46 nm aralığında mezo-gözenek yığılması gözlemlendi. Yaklaşık toplamda 1 cc g<sup>-1</sup>'lik hacim yoğunluğu gözlemlendi. Borik asit-AC ise 31—60 nm aralığında yaklaşık 7.3 cc g<sup>-1</sup>'lik bir hacimle mezo-gözenekli yapı barındırdığı gözlemlendi. Mikro-gözeneklilik ise 1 cc g<sup>-1</sup>'lik hacim yoğunluğundaydı. Buna göre bor türü ajanlarla fıstık kabuğunu aktive etmek yapıdaki mikro-gözenekliliği arttırdığı gibi fıstık kabuğunda olmayan mezo-gözenekliliği de kazandırmıştır. Yapılan bu

değerlendirmelerden sonuçla, Bor türü ürünleri arasında borik asit mezo-gözeneklilik için, mikro-gözeneklilik için ise ABB tercih edilmesi gerektiği anlaşıldı. Şekil 4 iç grafikte verilen çapa göre gözenek yüzey alanı değişim grafiğine bakıldığında ise gözenek hacim değişimine paralel bir eğilim söz konusu olduğu gözlemlendi. Yüzey hacmi (Şekil 5a) ve yüzey alanları değerlerinin çapa göre değişim türevini (Şekil 5b) incelemek yine yapıdaki gözenek boyutunun ne ölçüde var olduğunun ve dağılımının anlaşılmasına katkıda bulundu.



**Şekil 5.** Farklı aktifleştirici ajanla elde edilen AC'ların a) Gözenek hacim dağılım grafiği (iç grafik: Borik asit-AC), b) Gözenek yüzey alanı dağılım grafiği (iç grafik: Borik asit-AC). (aktifleştirici ajan oranı: %20, süre: 2 gün sıcaklık: 850 °C)

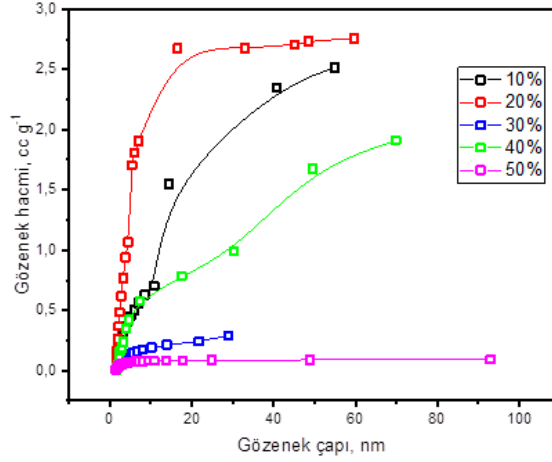
Bu grafiklerde de ABB'nin yapıda mikro-gözenekliliği arttırdığı borik asitin

ise mezo-gözeneklilik oranına (iç grafikler) katkı sağladığı anlaşılmaktadır.

### 3.3. Aktifleştirici ajan oranı etkisi

Aktifleştirici ajanın için kullanılan oranın yapıda oluşan gözeneklerin boyut ve miktarını etkileyeceği düşünüldüğünde optimum oranın belirlenmesi önemlidir. Bu sebeple hem mikro- hem de mezo-gözenekliliği yüksek olan Borik asit % 10,

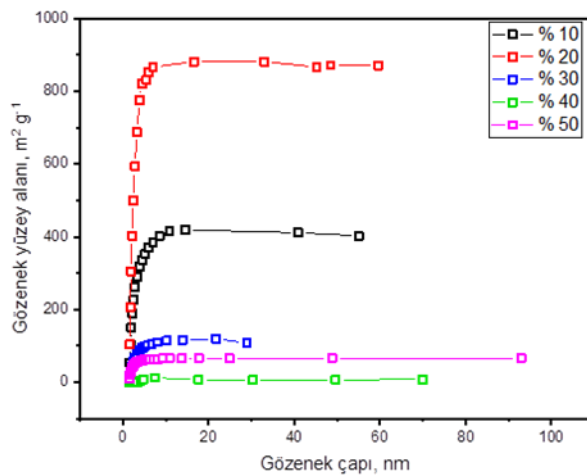
20, 30, 40 ve 50 olmak üzere 5 farklı oranda aktifleştirici ajan çözeltisi kullanılarak AC elde edildi. Bu AC'ların gözenek hacim ve yüzey alanı değerlerinin gözenek çapına göre değişim grafikleri sırasıyla Şekil 6 ve 7 de verildi.



Şekil 6. Farklı borik asit oranı kullanıldığında elde edilen AC'ların gözenek hacim değerlerinin gözenek çapıyla değişim grafiği. (süre: 2 gün sıcaklık: 850 °C)

Elde edilen verilere göre mikro-mezo gözenek oranının en yüksek olduğu % 20 oranı görülmektedir. % 10 ve 20 aralığında kıyaslama yapıldığında oran arttıkça mikro- ve mezo- gözenek çap ve hacminde artış gözlemlendi. Ancak % 20 den sonraki oranlarda oran artışı ile gözenek boyutu

artmakta hacim ise azalmaktadır. Bu mikro-gözeneklerin fazla madde miktarı ile muamelesi sonucu ara gözenek duvarlarının yıkıldığı böylece mezo- ve makro-gözeneklerin oluştuğu bu esnada da mevcut mikro gözenek hacminde de azalış gözlemlendi.



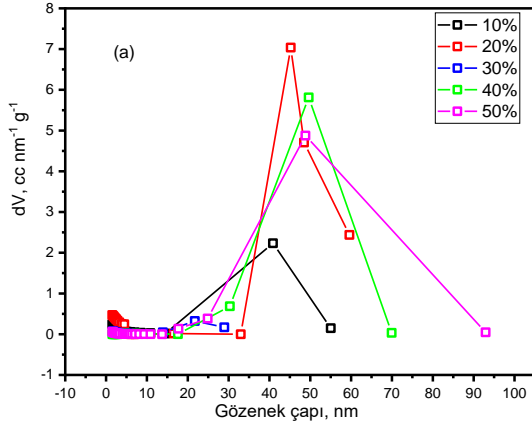
Şekil 7. Farklı borik asit oranı kullanıldığında elde edilen AC'ların gözenek yüzey alanı değerlerinin gözenek çapıyla değişim grafiği. (süre: 2 gün sıcaklık: 850 °C)

Gözenek yüzey alanında ki değişim hacim de olan değişimle paraleldir.

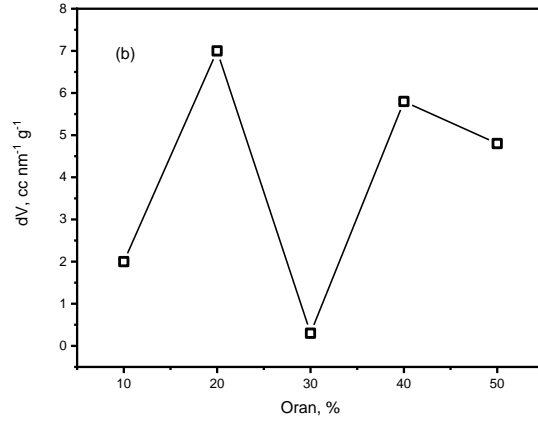
Dolayısıyla en yüksek mikro- ve mezo-gözenek yüzey alanı 300 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> ile % 20



oranında bulundu. dV-Gözenek çapı grafiğinin (Şekil 8a-b) incelenmesi



yoğunlaşmanın arttığı çap aralığını göstermek için gereklidir.



**Şekil 8.** Farklı oranlarda elde edilen AC ların a) Gözenek çapıyla gözenek hacim dağılım grafiği, b) Orana göre gözenek hacim dağılım değerlerinin değişim grafiği. (aktifleştirici ajan: Borik asit, süre: 2 gün, sıcaklık: 850 °C)

Elde edilen verilere göre, mikro-mezo oranı en yüksek % 20 borik asitte erişildi. Buna göre, 40-60 nm çap aralığında % 30 oranında  $0.5 \text{ cc nm}^{-1} \text{ g}^{-1}$  lık bir değere ulaşırken, en yüksek değerine % 20 oranında  $7 \text{ cc nm}^{-1} \text{ g}^{-1}$  ile ulaşıldı. Oranlar arttıkça çap aralığı 90-95 nm aralığına kadar makro boyutta ve yaklaşık  $0.1 \text{ cc nm}^{-1} \text{ g}^{-1}$

ile elde edildi. Sonuç olarak aşırı madde miktarı ile gözenek boyutunun makro boyuta doğru ilerlediği anlaşıldı. Bu nedenle en uygun mikro- ve mezo-gözenekliliğin % 20 borik asit oranıyla erişileceği anlaşıldı. Bu AC'ların yüzey alan, BJH gözenek hacmi ve gözenek çapı değerleri ise Tablo 2 de verildi.

**Tablo 2.** Farklı oranlarda elde edilen AC'ların yüzey alan, BJH gözenek hacmi ve gözenek çapı değerleri.

Oran (%)	Yüzey alanı ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ , BET)	Gözenek hacmi ( $\text{cc g}^{-1}$ , BJH)	Gözenek çapı (nm, BJH)
10	1657	3.5	55.0
20	1441	7.26	60.0
30	1910.950	0.3	28.9
40	1246.750	1.7	69.9
50	623.205	0.09	92.9

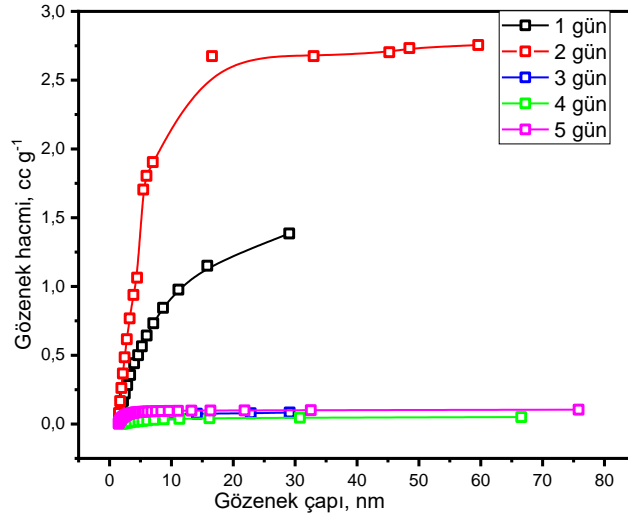
% 30 oranında oluşan gözeneklerin çapı küçük (28,9 nm) olduğu için BET yüzey alanı yüksek ( $1910, 950 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) elde edildi.

### 3.4. Bekletme süresi etkisi

Ham malzemeyi aktifleştirici ajan çözeltisinde kimyasal aktiviteye uğrattırken çözeltide bekletme süresi de yapıda oluşan

gözeneklerin oluşumunda etkili rol oynar. Burada borik asitin bekletme süresi ile gözenek boyutunda nasıl bir etki göstereceğini anlamak için % 20 borik asit çözeltisinde 1, 2, 3, 4 ve 5 gün olmak üzere 5 farklı gün bekletme süresi incelendi. Elde edilen veriler Şekil 9'da grafiğe alındı.

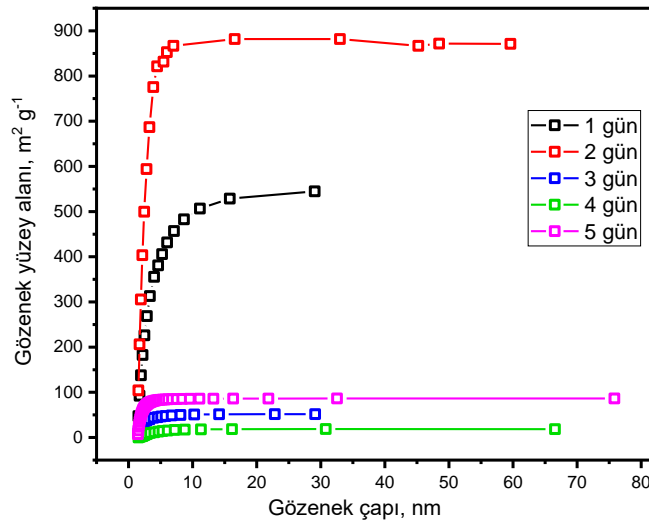




**Şekil 9.** Farklı gün ile elde edilen AC örneklerinin gözenek hacim değerlerinin gözenek çapına göre değişimi. (aktifleştirici ajan: Borik asit, aktifleştirici ajan oranı: %20, sıcaklık: 850 °C)

Grafikten de anlaşıldığı gibi yeterli oranda gözenek boyutuna sahip AC üretebilmek için 1 gün yetersiz kalmaktadır. 1 gün bekletme ile maksimum 30 nm düzeyinde yaklaşık 1.3 cc g<sup>-1</sup> lik hacimde gözenekler oluştu. 2 gün bekletme neticesinde 60 nm düzeyine kadar gözenek boyutunda açılma gözlemlendi. Miktar ise 2.7 cc g<sup>-1</sup> düzeyine çıkmaktadır. Diğer taraftan gün sayısı 2 den fazla olduğunda mikro

gözenekler büyük çoğunlukta azaldı ve 3 günde mezo- gözenek haline 4 ve 5 günde ise makro gözenek boyutuna açıldı. Öyle ki, elde edilen maksimum çap ve hacim yoğunlukları gün sayısına göre sırasıyla 3 gün için 30 nm, 0.05 cc g<sup>-1</sup>; 4 gün için 66 nm, 0.08 cc g<sup>-1</sup>; ve 5 gün için ise 75 nm, 0.1 cc g<sup>-1</sup> elde edildi. Gözenek yüzey alanının gözenek çapına göre değişimi ise Şekil 10'da verildi.



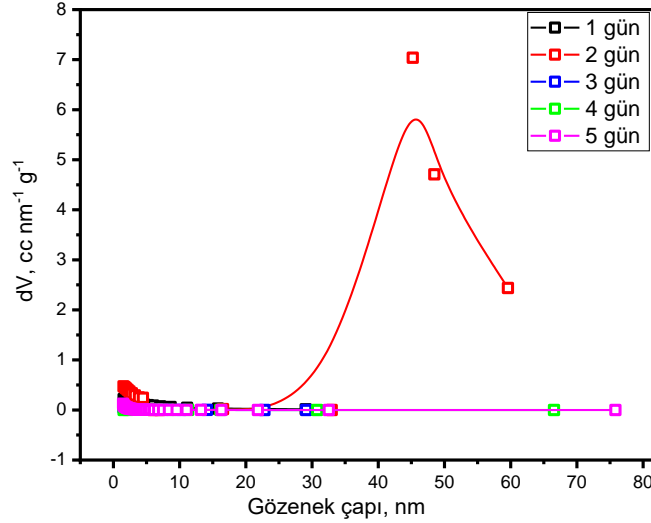
**Şekil 10.** Farklı gün ile elde edilen AC örneklerinin gözenek yüzey alan değerlerinin gözenek çapına göre değişimi. (aktifleştirici ajan: Borik asit, aktifleştirici ajan oranı: %20, sıcaklık: 850 °C)

Burada oluşan gözeneklerin maksimum boyutu ve bu boyuttaki gözeneklerin ne kadar yüzey alanı kapladığını görebiliriz.

Buna göre en yüksek mikro- ve mezo-boyutta yüzey alanı gösteren gün sayısı 2 gün olarak belirlendi. 10-60 nm aralığındaki

gözeneklerle  $750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  yüzey alanı kapladı. Elde edilen AC'ların hacim yoğunluğunun dağılımı ise Şekil 11'de verildi. En yüksek mikro- ve mezo-gözenek dağılımı

sergileyen 2 gün muamele ile elde edilen AC ürünüdür. Bu özellik Şekil 11'de net görülmektedir.



**Şekil 11.** Farklı gün ile elde edilen AC örneklerinin gözenek hacim dağılım grafiği. (aktifleştirici ajan: Borik asit, aktifleştirici ajan oranı: %20, sıcaklık:  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ )

**Tablo 3.** Farklı gün ile elde edilen AC örneklerinin BJH gözenek hacmi, BJH gözenek yüzey alanı ve çap değerlerinin gözenek çapına göre değişimi

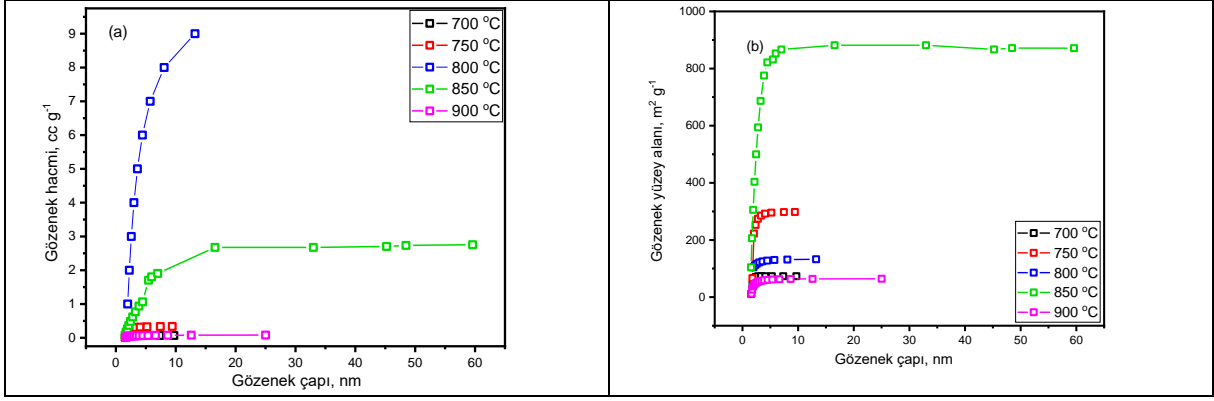
Gün sayısı	BJH gözenek hacmi ( $\text{cc g}^{-1}$ )	BJH gözenek yüzey alanı ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	Gözenek çapı (nm)
1	1.38	36	29
2	2.76	522	59.5
3	0.08	51	29.1
4	0.05	18	66.5
5	0.1	86	75.8

Elde edilen AC'ların sahip olduğu gözenek hacmi, yüzey alanı ve ortalama çap değerleri Tablo 3'de verildi. Burada BJH gözenek yüzey alanı verildi. Yüksek gözenek hacmi ile yüksek yüzey alanı beklenen bir durumdur. BET yüzey alanına en büyük katkı mikro gözeneklerden olduğu için BET yüzey alanı burada verilmedi.

### 3.5. Karbonizasyon sıcaklığı etkisi

Karbonizasyon sıcaklığı AC üretim sürecinde AC un tüm özelliğini özellikle

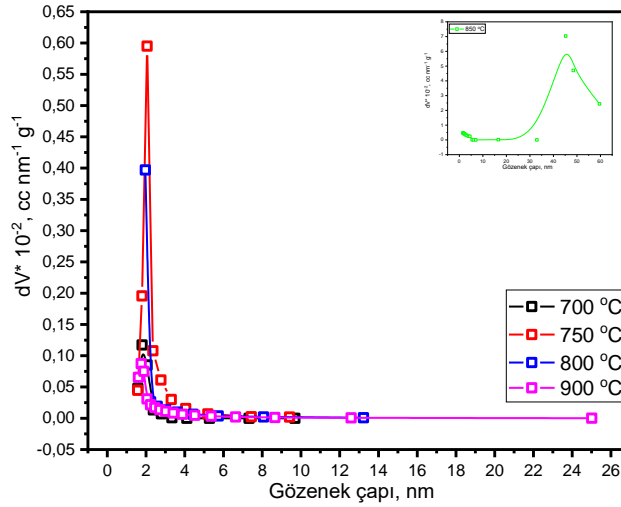
gözenek boyut ve miktarını etkileyen bir diğer faktördür. Etkisini görebilmek için %20 Borik asit çözeltisinde 2 gün tutulan fıstık kabukları  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  ve  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  olmak üzere 5 farklı sıcaklıkta karbonizasyon yapıldı. Elde edilen AC'ların çapa göre gözenek hacim ve gözenek yüzey alanı değişimini gösteren grafikler sırayla Şekil 12a ve b de verildi.



**Şekil 12.** Farklı karbonizasyon sıcaklığı ile elde edilen AC örneklerinin a) gözenek hacmi ve b) gözenek yüzey alanı değerlerinin gözenek çapına göre değişimi. (aktifleştirici ajan: Borik asit, aktifleştirici ajan oranı: % 20, süre: 2 gün)

Şekilden de görüldüğü gibi 700 °C, 750 °C’de karbonize edilen AC’lar yeterli düzeyde mikro- ve mezo-gözenekli yapıya sahip olamazken, 800 °C mikro-gözenekli yapı için uygun bir sıcaklık olarak gözlenmektedir. Buna göre, 10-15 nm aralığında 9 cc g<sup>-1</sup>’lik bir hacim yoğunluğuna, 123 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>’lik yüzey alanına

sahipti. 850 °C’de ise mikro- ve mezo-gözeneklilik hatta makro-gözeneklilik bakımından daha hiyerarşik bir yapı elde edildi. Ayrıca buradaki gözeneklerin yüzey alanı diğer bütün sıcaklıklara göre daha yüksek yüzey alanı gösterdi. Gözeneklerin çapa göre hacim dağılımı ise Şekil 13’de verildi.



**Şekil 13.** Farklı karbonizasyon sıcaklığı ile elde edilen AC örneklerinin gözenek dağılım grafiği (iç grafik: 850 °C). (aktifleştirici ajan: Borik asit, aktifleştirici ajan oranı: %20, süre: 2 gün)

Şekilden de görüldüğü gibi mikro-gözenekte 800 °C hatta 750 °C’de yüksek oran verirken mezo-gözeneklilikte çok az bir dağılım gözlenmektedir. Bütün mikro-gözenek hacmi 2-4 nm aralığında yoğunlaştığı gözlemlendi. Şöyle ki, 2-4 nm aralığında 750 °C ile 6 cc nm<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> değerine ulaşıldı. 850 °C örneğinde ise belli miktarda

(0.1 cc nm<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>) mikro gözenek dağılımı gözlenirken 40-60 nm aralığında 0.7 cc nm<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> e kadar yükselen bir dağılım gözlemlendi.

#### 4. Sonuçlar

Zirai bir atık olan ve içeriğinde güçlü oranda selüloz bulunduran fıstık kabukları AC haline getirildi. Üretim aşamasında

aktifleştirici ajan olarak bor türevi (ABB, boraks, borik asit) kimyasalların son ürün olan AC'un gözeneklilik yapısına etkisi gözenek boyutu, gözenek hacmi ve gözenek yüzey alanı açısından çapa göre değişim ve dağılım grafikleri bakımından incelendi. Sonuçlar fıstık kabukları ve ticari AC ile kıyaslandı. Bor türevi olarak ABB, boraks ve borik asit kullanıldı. Bunların içinden Borik asitin mikro- ve mezo-gözenek bakımından diğerlerine kıyasla daha yüksek değer gösterdi. Borik asitin en uygun oranını belirlemek için 5 farklı oranda (% 10, 20, 30, 40 ve 50) çözeltiler hazırlandı. Bunların içinden en ideal olan %20 oran olarak bulundu. Aktifleştirici çözeltide bekletme süresi 5 farklı değerde (1 gün, 2 gün, 3 gün, 4 gün ve 5 gün) incelendi. Değerlendirme sonucu hem mikro- hem mezo-gözeneklilik bakımından en ideal bekletme süresinin 2 gün olduğu belirlendi. Diğer taraftan karbonizasyonda uygulanacak sıcaklık da gözenekli yapıya etki eden bir başka faktör olması sebebiyle 5 farklı sıcaklık değeri (700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C ve 900 °C) incelendi.

Elde edilen sonuçlara göre, ortalama 1.122 nm çaplı gözeneklerden 0.033 cc g<sup>-1</sup> hacim bulunduran fıstık kabukları borik asitle muamele sonucunda 7.255 ccg-1 hacimli 42.52 nm gözenek boyutuna sahip AC haline geldi. Mikro-mezo gözenek yüzey alanının 300 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> ile en yüksek olduğu % 20 aktifleştirici ajan kullanımında görüldü. 2 gün bekletme neticesinde 60 nm düzeyine kadar gözenek boyutunda açılma gözlemlendi. Miktar ise 2.7 cc g<sup>-1</sup> düzeyine çıktı. Elde edilen AC'lar 800 °C'de 10-15 nm aralığında 9 cc g<sup>-1</sup>'lik bir hacim yoğunluğuna, 123 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>'lik yüzey alanına sahipken; 850 °C'de ise mikro- ve mezo-gözeneklilik hatta makro-gözeneklilik bakımından daha hiyerarşik bir yapı elde edildi. Fıstık kabuklarından AC üretirken bor türevi olarak borik asidin % 20 oranında 2 gün bekletme ve 850 °C karbonizasyon sıcaklığı uygulamayla istenen mikro-, mezo- ve makro- gözenek hiyerarşisinde bir yapıya sahip AC lar üretmenin mümkün olduğu önerildi.

## Kaynaklar

- Ashfaq, A., Al-Swaidan, M., Alghamdi, A.H., Alotaibi, K.M., Hatshan, M.R., Haider, S., Khan, I., 2024. Facile synthesis of mesoporous active carbon from the valorisation of biomass waste and assessment of sequester efficiency of arsenic (As) from water. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 177(1): 106304.
- Barrett, E.P., Joyner, L.C., Halenda, P.H., 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherm. *Journal of American Chemistry Society*, 73: 373–380.
- Beyan, S.M., Prabhu, S.V., Sissay, T.T., Getahun, A.A., 2021. Sugarcane bagasse based activated carbon preparation and its adsorption efficacy on removal of BOD and COD from textile effluents: RSM based modeling, optimization and kinetic aspects. *Bioresource Technology Reports*, 14.
- Borhan, A., Yusup, S., Lim, J.W., Show, P.L., 2019. Characterization and modelling studies of activated carbon produced from rubber-seed shell using KOH for CO<sub>2</sub> adsorption. *Processes*, 7(11): 855.
- Danish, M., Pin, Z., Ziyang, L., Ahmad, T., Majeed, S., Ahmad Yahya, A.N., Khanday, W.A., Abdul Khalil, H.P.S., 2022. Preparation and characterization of banana trunk activated carbon using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: A rotatable central composite design approach. *Materials Chemistry and Physics*. 282.
- Dolas, H., 2022. The Effect of boron compounds the pore formation and surface area of activated carbon obtained from pistachio shell. *MAS Journal of Applied Sciences*, 7(3): 657–669.
- Dolas, H., 2023a. The adsorption of naproxen on adsorbents obtained from pepper stalk extract by green synthesis, *Open Chemistry*, 21(1): 20230185.

- Dolas, H., 2023b. The adsorption of Eriochrome Black T onto the activated carbon produced from pepper stalks. *Journal of Engineering Technology and Applied Sciences*, 8(2): 107-118.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2012. Mesoporous activated carbon from wood sawdust by K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation using microwave heating. *Bioresour. Technology*, 111(1): 425–432.
- Gregg, S.J., Sing, K.S.W., 1982. Adsorption Surface Area and Porosity (2<sup>nd</sup> edition), Academic Press, London, UK.
- Hadoun, H., Sadaoui, Z., Souami, N., Sahel, D., Toumert, I., 2013. Characterization of mesoporous carbon prepared from date stems by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> chemical activation. *Applied Surface Science*, 280(1): 1–7.
- Hossain, M.Z., Wu, W., Xu, W.Z., Chowdhury, M.B.I., Jhavar, A.K., Machin, D., Charpentier, P.A., 2018. High-surface-area mesoporous activated carbon from hemp bast fiber using hydrothermal processing. *Journal of Carbon Research*, 4(3): 38.
- Jawad, A.H., Rashid, R.A., Ismail, K., Sabar, S., 2017. High surface area mesoporous activated carbon developed from coconut leaf by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> for adsorption of methylene blue. *Desalination and Water Treatment*, 74(1): 326–335.
- Khamkeaw, A., Asavamongkolkul, T., Perngyai, T., Jongsomjit, B., Phisalaphong, M., 2020. Interconnected micro, meso, and macro porous activated carbon from bacterial nanocellulose for superior adsorption properties and effective catalytic performance. *Molecules*, 25(18): 4063.
- Le Van, K., Luong, T., 2019. Preparation of pore-size controllable activated carbon from rice husk using dual activating agent and its application in supercapacitor. *Journal of Chemistry*, 4329609: 1–11.
- Lee, B.-H., Lee, H.-M., Chung, D., Kim, B.-J., 2021. Effect of mesopore development on butane working capacity of biomass-derived activated carbon for automobile canister. *Nanomaterials*, 11(3): 673.
- Lu, Y., Zhang, S., Yin, J., Bai, C., Zhang, J., Li, Y., Yang, Y., Ge, Z., Zhang, M., Wei, L., Ma, M., Ma, Y., Chen, Y., 2017. Mesoporous activated carbon materials with ultrahigh mesopore volume and effective specific surface area for high performance supercapacitors. *Carbon*, 124(1): 64-71.
- Lv, Y., Zhang, F., Dou, Y., Zhai, Y., Wang, J., Liu, H., Xia, Y., Tu, B., Zhao, D., 2012. A comprehensive study on KOH activation of ordered mesoporous carbons and their supercapacitor application. *Journal of Materials Chemistry*, 22(1): 93-99.
- Marrakchi, F., Ahmed, M., Khanday, W., Asif, M., Hameed, B., 2017. Mesoporous-activated carbon prepared from chitosan flakes via single-step sodium hydroxide activation for the adsorption of methylene blue. *International Journal of Biological Macromolecules*, 98(1): 233–239.
- Mohammed, J., Nasri, N.S., Ahmad Zaini, M.A., Hamza, U.D., Ani, F.N., 2015. Adsorption of benzene and toluene onto KOH activated coconut shell-based carbon treated with NH<sub>3</sub>. *International Biodeterioration. Biodegradation*, 102(1): 245–255.
- Muniandy, L., Adam, F., Mohamed, A.R., Ng, E.P., 2014. The synthesis and characterization of high purity mixed microporous/mesoporous activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH. *Microporous and Mesoporous Materials*, 197(1): 316–323.
- Nagalakshmi, T.V., Emmanuel, K.A., Suresh Babu, Ch., Chakrapani, Ch., Paul Divakar, P., 2015. Preparation of mesoporous activated carbon from jackfruit ppi-1 waste and development of different surface functional groups. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, 54: 189-200.

- Naito, M., Yokoyama, T., Nogi, K., 2018. Chapter 2 - structural control of nanoparticles. *Nanoparticle Technology Handbook (Third Edition)*, Pp. 49-107.
- Nasrullah, A., Saad, B., Bhat, A., Khan, A.S., Danish, M., Isa, M.H., Naeem, A., 2019. Mangosteen peel waste as a sustainable precursor for high surface area mesoporous activated carbon: Characterization and application for methylene blue removal. *Journal of Cleaner Production*, 211: 1190–1200.
- Noreen, S., Bhatti, H.N., Iqbal, M., Hussain, F., Sarim, F.M., 2020. Chitosan, starch, polyaniline and polypyrrole biocomposite with sugarcane bagasse for the efficient removal of Acid Black dye. *International Journal of Biological Macromolecules*. 147(1): 439–452.
- Reffasa, A., Bernardeta, V., Davida, B., Reinerta, L., Bencheikh, M., Lehocineb, M., Dubois, N., Batissec, Duclauxa, L., 2010. Carbons prepared from coffee grounds by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3): 779–788.
- Salem, S., Teimouri, Z., Salem, A., 2020. Fabrication of magnetic activated carbon by carbothermal functionalization of agriculture waste via microwave-assisted technique for cationic dye adsorption. *Advanced Powder Technology*, 31(10): 4301–4309.
- Saygılı, H., Güzel, F., 2016. High surface area mesoporous activated carbon from tomato processing solid waste by zinc chloride activation: Process optimization, characterization and dyes adsorption. *Journal of Cleaner Production*, 113(1): 995–1004.
- Thue, P.S., Lima, E.C., Sieliechi, J.M., Saucier, C., Dias, S.L.P., Vagheti, J.C.P., Rodembusch, F.S., Pavan, F.A., 2017. Effects of first-row transition metals and impregnation ratios on the physicochemical properties of microwave-assisted activated carbons from wood biomass. *Journal of Colloid and Interface Science*, 486(1): 163–175.
- Tseng, R.L., 2006. Mesopore control of high surface area NaOH-activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 303(2): 494–502.
- Tseng, R.L., Tseng, S.K., 2005. Pore structure and adsorption performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287(2): 428–437.
- Xin, W., Li, X., Song, Y., 2020. Sludge-based mesoporous activated carbon: The effect of hydrothermal pretreatment on material preparation and adsorption of bisphenol A. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 95(6): 1666–1674.
- Xing, W., Huang, C.C., Zhuo, S.P., Yuan, X., Wang, G.Q., Hulicova-Jurcakova, D., Yan, Z.F., Lu, G.Q., 2009. Hierarchical porous carbons with high performance for supercapacitor electrodes. *Carbon*, 47(7): 1715–1722.
- Wang, C.H., Wen, W.C., Hsu, H.C., Yao, B.Y., 2016. High-capacitance KOH-activated nitrogen containing porous carbon material from waste coffee grounds in supercapacitor. *Advanced Powder Technology*, 27(4): 1387-1395.
- Zhang, Z., Xu, L., Liu, Y., Feng, R., Zou, T., Zhang, Y., Kang, Y., Zhou, P., 2021. Efficient removal of methylene blue using the mesoporous activated carbon obtained from mangosteen peel wastes: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Microporous and Mesoporous Material*, 315(1): 110904.
- Zhigang, X., Wei, G., Fangying, J., Zhongrong, S., Yanling, Z., 2014. Production of biologically activated carbon from orange peel and landfill leachate subsequent treatment Technology. *Journal of Chemistry*, 2014(4): 491912.

---

**Atıf Şekli:** Dolaş, H., 2024. Fıstık Kabuklarından Aktif Karbon Üretiminde Aktifleştirici Ajan Olarak Bor Türevi Kimyasalların Gözenek Dağılımına Etkisi. *MAS Uygulamalı Bilimler Dergisi*, 9(Özel Sayı): 795–809.

DOI: <http://dx.doi.org/10.5281/zenodo.13910893>.

**To Cite:** Dolaş, H., 2024. Effect of Boron Derived Chemicals as Activating Agents on Pore Distribution in the Production of Activated Carbon from Peanut Shells. *MAS Journal of Applied Sciences*, 9(Special Issue): 795–809.

DOI: <http://dx.doi.org/10.5281/zenodo.13910893>.

---