

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**BİYOKÜTLEDEN ÜRETİLEN KARBONLU MALZEMELER ÜZERİNE ZnO İNCE
FİMLERİN BİRİKTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYNUR AŞMA

TEZ DANIŞMANI
DR. ÖĞR. ÜYESİ ELİF YAMAN

İKİNCİ TEZ DANIŞMANI
DOÇ. DR. SİNAN TEMEL

BİLECİK, 2021

10435377

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**BİYOKÜTLEDEN ÜRETİLEN KARBONLU MALZEMELER ÜZERİNE ZnO İNCE
FİMLERİN BİRİKTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYNUR AŞMA

TEZ DANIŞMANI
DR. ÖĞR. ÜYESİ ELİF YAMAN

İKİNCİ TEZ DANIŞMANI
DOÇ. DR. SİNAN TEMEL

BİLECİK, 2021

10435377

BEYAN

“Biyokütleden üretilen karbonlu malzemeler üzerine ZnO ince filmlerin biriktirilmesi ve karakterizasyonu”, adlı yüksek lisans tezi hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel ahlak kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını, aksinin tespit edileceği muhtemel durumlarda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Bu çalışmanın, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte, ETİK KURUL onayı alınması durumunda ise ETİK KURUL tarih karar ve sayı bilgilerinin beyan edilmesi gerekmektedir.			
DESTEK ALINMIŞTIR	☐	DESTEK ALINMAMIŞTIR	☒
Destek alındı ise;			
Destekleyen kurum;			
Desteğin Türü		Proje Numarası	
1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi)			
2- TÜBİTAK			
Diğer;.....			
ETİK KURUL onayı var ise;			
ETİK KURUL karar tarih/sayı:		/.....	

AYNUR AŞMA

Tarih

İmza

ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasının yazılmasında, çalışmamı sahiplenerek takip eden danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Elif YAMAN'a, değerli katkı ve emekleri için teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmasının deneysel çalışmaları aşamasında değerli bilgileri ve tecrübelerini aktaran Sayın Doç. Dr. Sinan TEMEL'e, çalışmamın son haline gelmesindeki değerli katkıları adına teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışması boyunca her koşulda destekçim olan eşim Öner AŞMA'ya, şirinlikleriyle stresimi alan canım oğlum Asaf AŞMA'ya, son olarak bu günlere ulaşmamdaki emekleri adına değerli babam Mehmet Can DALSEÇKİN ve annem Şeker DALSEÇKİN'e teşekkürlerimi borç bilirim.

ÖZET

BİYOKÜTLEDEN ÜRETİLEN KARBONLU MALZEMELER ÜZERİNE ZNO İNCE FİMLERİN BİRİKTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Bu çalışmada, yenilenebilir bir kaynak olan biyokütleden, karbonlu malzeme üretilmesi, bu malzeme üzerine ZnO ince filmlerin biriktirilmesi ve üretilen bu filmlerin karakterizasyonu amaçlanmıştır. Bu amaçla, farklı fizikokimyasal özelliklerdeki biyokütlelerden karaçam ağacı talaşı (yumuşak odun), meşe ağacı talaşı (sert odun) ve pirinç kabuğu (tarımsal atık) hammadde olarak seçilmiştir. Her bir hammadde kaynağından karbonizasyon yöntemi ile farklı sıcaklıklarda (400 °C, 550 °C ve 700 °C) biyo-char üretimi gerçekleştirilmiştir. Biyokütle ve biyo-char örneklerinin gerçek ve yığın yoğunlukları belirlenmiş, nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon içerikleri hesaplanmıştır. Elementel analiz, FT-IR ve SEM teknikleri kullanılarak karakterizasyon çalışmaları tamamlanmıştır. Biyo-char örnekleri pelet haline getirilmiş ve kimyasal banyo depolama tekniği kullanılarak üzerinde ZnO ince film biriktirilmiştir. Farklı biyokütle örnekleri, farklı karbonizasyon sıcaklıkları ve farklı reaksiyon sürelerinde (15 dk, 30 dk ve 45 dk) gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen ZnO yapıları XRD, SEM ve EDX-Haritalama yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmalarına göre, pirinç kabuğundan 550 °C’de elde edilen biyo-char örneği üzerinde, 45 dk boyunca biriktirilen ZnO ince film yapısının nano-çiçek olarak başarılı bir şekilde üretildiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyokütle, Karbonlu Malzemeler, Yarıiletkenler, ZnO İnce Film, Karakterizasyon

ABSTRACT

DEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF ZNO THIN FILMS ON CARBONACEOUS MATERIALS OBTAINED FROM BIOMASS

The scope of this study is aimed to produce carbonaceous material from the biomass, which is a renewable resource. Deposition of ZnO thin films on this material and to characterize these films is also aimed. For this purpose, black pine sawdust (sawdust), oak wood sawdust (hardwood) and rice husk (agricultural waste) were chosen as biomass resources with their different physicochemical properties. Bio-char production was carried out at different temperatures (400 °C, 550 °C and 700 °C) from each raw material by carbonization method. True and bulk densities, moisture, ash, volatile matter and fixed carbon contents of biomass and bio-char samples were determined. Characterization studies were completed using elemental analysis, FT-IR and SEM techniques. Bio-char samples were pelletized and ZnO thin film was deposited on the samples using chemical bath deposition technique. The ZnO structures obtained at different biomass samples, different carbonization temperatures and different reaction times (15 min, 30 min and 45 min) were characterized using XRD, SEM and EDX-mapping techniques. According to the characterization results, it was determined that the ZnO thin films for 45 minutes on the bio-char sample obtained from the rice husk at 550 °C was successfully produced as nano-flower structure.

Keywords: Biomass, Carbonaceous Materials, Semi-conductors, ZnO Thin Film, Characterization

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖN SÖZ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2.BİYOKÜTLE.....	2
2.1.Biyokütle Kaynakları.....	2
2.1.1. Bitkisel Kaynaklar	3
2.1.2. Hayvansal Atıklar.....	3
2.1.3. Şehir ve Endüstri Atıkları.....	3
2.2. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı.....	4
2.2.1. Selüloz	4
2.2.2. Hemiselüloz	5
2.2.3. Lignin.....	5
2.2.4. Ekstraktifler	6
2.2.5. İnorganik Bileşikler	6
2.3. Lignoselülozik Biyokütle	7
2.3.1. Sert Ağaç	7
2.3.1.1. Meşe Ağacı Talaşı.....	8
2.3.2. Yumuşak Ağaç	8
2.3.2.1. Karaçam Ağacı Talaşı.....	9

2.3.3. Tarımsal Atıklar	9
2.3.3.1. Pirinç Kabuğu.....	10
3. PİROLİZ.....	11
3.1. Piroliz Yöntemleri	11
3.1.1. Yavaş Piroliz	11
3.1.2. Hızlı Piroliz.....	11
3.1.3. Flash Piroliz	12
3.2. Piroliz Reaksiyon Ürünleri.....	12
3.2.1. Sıvı Ürün.....	12
3.2.2. Gaz Ürün	13
3.2.3. Katı Ürün	13
3.3. Biyo-char Karakterizasyon Yöntemleri.....	14
3.3.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi.....	14
3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu	14
3.3.3. Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi	15
3.3.4. Elementel Analiz.....	15
4. YARI İLETKEN MALZEMELER	16
4.1. p- Tipi Yarı İletkenler Malzemeler	16
4.2. n – Tipi Yarı İletkenler	17
4.2.1. ZnO İnce Filmler	17
4.2.1.1. ZnO Üretim Yöntemleri	17
4.2.1.2. ZnO İnce Film Karakterizasyon Yöntemleri.....	18
4.2.1.2.1.X-Işını Kırınım Yöntemi	18
5. LİTERATÜR ÖZETİ	20
6. MATERYAL YÖNTEM.....	24
6.1. Biyokütle Hammaddeler.....	24

6.2. Hammaddeye Uygulanan Analizler.....	24
6.2.1. Yığın Yoğunluk Tayini.....	24
6.2.2. Gerçek Yoğunluk Tayini.....	24
6.2.3. Nem Miktarı Tayini.....	25
6.2.4. Kül Miktarı Tayini	25
6.2.5. Uçucu Madde Miktarı Tayini.....	25
6.2.6. Elementel Analiz.....	26
6.2.7. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi.....	26
6.2.8. Taramalı Elektron Mikroskobu	27
6.3. Hammaddeden Karbonizasyon Yöntemi ile Biyo-char Üretimi.....	28
6.4. Bio-char Örneklerine Uygulanan Analizler.....	28
6.5. Bio-char Örneklerinden Pelet Hazırlama İşlemi	28
6.6. ZnO İnce Filmlerin Karbonlu Malzemeler Üzerinde Biriktirilmesi.....	28
6.6.1. Kimyasal Banyo Depolama Sisteminin Kurulması	29
6.6.2. Kimyasal Banyo Çözeltilerinin Hazırlanması ve İnce Filmlerin Üretilmesi.....	29
6.7. ZnO İnce Filmlerin Karakterizasyonu.....	30
6.7.1. X-Işını Kırınım Tekniği	30
7. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....	31
7.1. Karbonizasyon Sonucu Elde Edilen Biyo-char Verim Değerleri	31
7.2. Hammaddeye Uygulanan Analiz Sonuçları	32
7.2.1. Hammaddelerin FT-IR Analiz Sonuçları.....	34
7.2.2. Hammaddelerin SEM Analiz Sonuçları.....	36
7.3. Biyo-char Örneklerine Uygulanan Analiz Sonuçları.....	38
7.3.1. Biyo-char Örneklerinin FT-IR Analiz Sonuçları	42
7.3.2. Biyo-char Örneklerinin SEM Analiz Sonuçları.....	45
7.4. ZnO İnce Filmlerin Karakterizasyonu.....	48

8. GENEL SONUÇLAR	56
KAYNAKÇA	59



TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 6.1. FT-IR Spektroskopisinden elde edilen bileşiklere ait fonksiyonel gruplar.....	27
Tablo 7.1. Farklı biyokütlelerden farklı sıcaklıklarda elde edilen biyo-char verimleri (%)....	31
Tablo 7.2. Biyokütle örneklerine ait gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk değerleri.....	33
Tablo 7.3. Biyokütle örneklerine ön analiz sonuçları.....	33
Tablo 7.4. Biyokütle örneklerine ait elementel analiz sonuçları, molar gösterimleri ve ısı değerleri.....	34
Tablo 7.5. Biyo-char örneklerine ait gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk değerleri.....	39
Tablo 7.6. Biyo-char örneklerine ait ön analiz sonuçları	40
Tablo 7.7. Karaçam biyo-char örneklerine ait elementel analiz sonuçları, molar gösterimleri ve ısı değerleri	41
Tablo 7.8. Meşe ağacı talaşı biyo-char örneklerine ait elementel analiz sonuçları, molar gösterimleri ve ısı değerleri	42
Tablo 7.9. Pirinç kabuğu biyo-char örneklerine ait elementel analiz sonuçları, molar gösterimleri ve ısı değerleri	43

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Selülozun Kimyasal Yapısı.....	4
Şekil 2.2. Hemiselülozun Kimyasal Yapısı.	5
Şekil 2.3. Ligninin Kimyasal Yapısı	6
Şekil 2.4.(a) Meşe ağacı (b) Meşe ağacı talaşı.....	8
Şekil 2.5. (a) Karaçam ağacı (b) Karaçam ağacı talaşı	9
Şekil 2.6. (a) Pirinç tarlası (b) Pirinç kabuğu	10
Şekil 4.1. Mutlak sıfır sıcaklığında iletim ve valans bantları	16
Şekil 4.2. X-ışınlarının kristal tarafından kırınımı	19
Şekil 6.1. CBD Sistemi	29
Şekil 7.1. Biyo-char örneklerinin fotoğrafları (a) K-400 (b) K-550 (c) K-700 (d) M-400 (e) M-550 (f) M-700 (g) P-400 (h) P-550 (i) P-700	32
Şekil 7.2. Karaçam ağacı talaşının FT-IR spektrumu	35
Şekil 7.3. Meşe ağacı talaşının FT-IR spektrumu	36
Şekil 7.4. Pirinç kabuğu FT-IR spektrumu	36
Şekil 7.5. Karaçam ağacı talaşına ait (a) 500 x (b) 2 kx büyütmelede alınmış SEM görüntüleri	37
Şekil 7.6. Meşe ağacı talaşına ait (a) 500 x (b) 2 kx büyütmelede alınmış SEM görüntüleri	37
Şekil 7.7. Pirinç kabuğuna ait (a) 500x (b) 2 kx büyütmelede alınmış SEM görüntüleri	38
Şekil 7.8. Karaçam biyo-char örneklerin FT-IR spektrumları (a) K-400 (b) K-550 (c) K-700	43
Şekil 7.9. Meşe biyo-char örneklerin FT-IR spektrumları (a) M-400 (b) M-550 (c) M-700...	44
Şekil 7.10. Pirinç kabuğu biyo-char örneklerinin FT-IR spektrumları (a) P-400 (b) P-550 (c) P-700	45

ŞEKİLLER LİSTESİ (Devam)

Sayfa No

- Şekil 7.11.** Karaçam ağacı talaşının biyo-char örneklerine ait SEM görüntüleri (a) KC-400, 500x (b) KC-400, 2kx (c) KC-550, 500x (d) KC-550, 2 kx (e) KC-700, 500 x (f) KC-400, 2kx **46**
- Şekil 7.12.** Meşe ağacı talaşının biyo-char örneklerine ait SEM görüntüleri (a) M-400, 500x (b) M-400, 2kx (c) M-550, 500x (d) M-550, 2 kx (e) M-700, 500 x (f) M-400, 2kx **47**
- Şekil 7.13.** Pirinç kabuğu biyo-char örneklerine ait SEM görüntüleri (a) PK-400, 500x (b) PK-400, 2kx (c) PK -550, 500x (d) PK-550, 2 kx (e) PK-700, 500 x (f) PK-400, 2kx **48**
- Şekil 7.14.** Karaçam ağacı talaşından elde edilen biyo-char örnekleri üzerinde biriktirilen ZnO nano-çiçeklerin XRD spektrumları (a) KC-550-15, (b) KC-550-30 ve (c) KC-550-45 **49**
- Şekil 7.15.** Karaçam ağacı talaşından elde edilen biyo-char örnekleri üzerinde biriktirilen ZnO nano-çiçeklerin SEM görüntüleri (a) KC-550-15-10kx (b) KC-550-15-20kx (c) KC-550-30-10kx (d) KC-550-30-20kx (e) KC-550-45-10 kx (f) KC-550-45-20kx **50**
- Şekil 7.16.** Meşe ağacı talaşından elde edilen biyo-char örnekleri üzerinde biriktirilen ZnO nano-çiçeklerin XRD spektrumları (a) M-550-15, (b) M-550-30 ve (c) M-550-45 **51**
- Şekil 7.17.** Meşe ağacı talaşından elde edilen biyo-char örnekleri üzerinde biriktirilen ZnO nano-çiçeklerin SEM görüntüleri (a) M-550-15-10kx (b) M-550-15-20kx (c) M-550-30-10kx (d) M-550-30-20kx (e) M-550-45-10 kx (f) M-550-45-20kx **52**
- Şekil 7.18.** Pirinç kabuğundan elde edilen biyo-char örnekleri üzerinde biriktirilen ZnO nano-çiçeklerin XRD spektrumları (a) PK-550-15, (b) PK-550-30 ve (c) PK-550-45 **53**
- Şekil 7.19.** Pirinç kabuğundan elde edilen biyo-char örnekleri üzerinde biriktirilen ZnO nano-çiçeklerin SEM görüntüleri (a) PK-550-15-10kx (b) PK-550-15-20kx (c) PK-550-30-10kx (d) PK-550-30-20kx (e) PK-550-45-10 kx (f) PK-550-45-20kx **54**
- Şekil 7.20.** PK-550-45 Örneğine Ait Haritalama Analiz Sonuçları **55**

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AFM: Atomik kuvvet mikroskobu

Al: Alüminyum

As: Arsenik

ATR: Zayıflatılmış toplam yansıtma

B: Bor

Ba: Baryum

BET: Brunauer–Emmett–Teller yüzey alanı tayin cihazı

C: Karbon

°C: Santigrat derece

C₂H₄: Etilen

C₂H₆: Etan

(C₅H₈O₄)_n: Hemiselüloz kapalı formülü

(C₆H₁₀O₅)_n: Selüloz kapalı formülü

Ca: Kalsiyum

CBD: Kimyasal banyo depolama

Cd: Kadmiyum

CH₄: Metan

Cl: Klor

CO: Karbonmonoksit

CO₂: Karbondioksit

Cr: Krom

Cu: Bakır

dk: Dakika

DSC: Diferansiyel taramalı kalorimetrisi

DTA: Diferansiyel termal analiz

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ (Devam)

Ec: İletim bandı

EDX: Enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi

E_g: Yasak enerji aralığı

eV: Elektronvolt

E_v: Valans bandı

Fe: Demir

FT-IR: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

FWO: Flynn-Wall-Ozawa

g: Gram

Ga: Galyum

H: Hidrojen

H₂: Hidrojen gazı

Hg: Civa

HR-TEM: Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu

In: İndiyum

K: Potasyum

KAS: Kissinger-Akahira-Sunose

kCal/kg: Kilokalori/kilogram

kv: Kilovat

Li: Lityum

M: Molarite

MBE: Moleküler demet epitaksi

Mg: Magnezyum

MJ/kg: Megajoule/kilogram

MJ/m³: Megajoule/metreküp

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ (Devam)

mL: Mililitre

mm: milimetre

Mn: Mangan

MPa: Megapaskal

N: Azot

Na: Sodyum

NH₄OH: Amonyum hidroksit

Ni: Nikel

nm: Nanometre

O: Oksijen

P: Fosfor

Pb: Kurşun

PLD: Darbeli lazer biriktirme

rpm: Dakikadaki devir sayısı

S: Kükürt

s: Saniye

Sb: Antimon

SE: İkincil elektron dedektörü

SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu

Si: Silisyum

TGA: Termogravimetrik analiz

Ti: Titanyum

UV-Vis: Ultraviyole ve görünür bölge

V: Vanadyum

XRD: X-Işını kırınım cihazı

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ (Devam)

Zn(NO₃)₂·6H₂O: Çinko nitrat hegzahidrat

Zn: Çinko

ZnO: Çinko oksit

λ: Dalga boyu

μm: Mikrometre



1. GİRİŞ

Tüm dünyada durmaksızın gelişen teknoloji ve sürekli artan nüfus, enerji tüketiminde de artışa sebebiyet vermektedir. Dünya enerji ihtiyacının büyük bir kısmını günümüze kadar petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil enerji kaynaklarından karşılamıştır. Fakat bunun devam etmesi mümkün değildir. Bu enerji kaynaklarının hızla tükeniyor olması, yakın gelecekte dünyada büyük bir enerji krizi ortaya çıkacağını göstermektedir. Bundan dolayı yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi zorunlu hale gelmiştir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının ekonomik olması, çevreye az zarar vermesi, bakımının güvenli olması ve en önemlisi sürdürülebilir olması, onu enerji üretimi için iyi bir potansiyel haline getirmektedir. (Karayılmaz vd., 2011: 63).

Biyokütle, yaşayan organizmaların zamanla oluşturduğu toplam kütle miktarı olarak tanımlanabilir. Ormanda bulunan ağaçların kök, gövde ve dalları ayrıca odunsu olmayan kabuk ve yapraklarına orman biyokütlesi denilmektedir (Kaplukan, 2014: 97). Bu çalışmada biyolojik kökenli atıklardan karbonlu malzeme üretilerek kolay temin edilen, düşük maliyetli ve atık yönetimi açısından avantajlı malzeme üretiminin yapılması amaçlanmıştır. Bitkisel kökenli atıklar, karbonlu malzeme üretiminde sürdürülebilir bir kaynak olarak kullanılabilir. Günümüz teknolojisinde, kullanılan ileri teknoloji malzemelerin üretimi ve özelliklerini geliştirme çalışmalarına önem verilmektedir (Wang ve Inagaki, 1999: 159). Bu bahsi geçen malzemeler içerisinde gelişmiş karbonlu malzemeler de bulunmaktadır. Karbonlu malzemeler, kendilerine özgü mikro yapıları nedeniyle yüksek sertlik, iletkenlik, özel dayanım, düşük yoğunluk, yüksek sıcaklıklardaki mekanik dayanımı ve bu sıcaklıklarda oksitlenmeme gibi özellikleri nedeniyle önemli malzemelerdir (Kılıç, 2015: 1).

Çinko oksit (ZnO), birçok üstün özelliği dolayısıyla farklı sektörlerde uygulama alanı bulan değerli ve çok fonksiyonlu inorganik bir bileşiktir. ZnO, oda koşullarında 3,37 eV yasak enerji aralığı ve 60 meV'lik eksiton bağlanma enerjisine sahiptir (Nagabushana ve Vishwas, 2018: 21 287). Çinko ile oksijenin birleşmesi ile oluşan yarıiletken özellikteki ZnO kristalleri her bir çinko atomunun etrafını 4 adet oksijen atomunun sarması ile oluşan dört yüzlü görünüşe sahiptir. Çoğu zaman su ve alkolde çözünme oranı düşüktür, asit ve alkalilerde çözünme oranı ise yüksektir. Termal ve kimyasal kararlılığa sahip olan, kokusuz ve beyaz renkli inorganik bir bileşiktir (Akkaş, 2018: 11). ZnO yarıiletkeni, üzerinde çok çalışılmış bir malzeme olmasıyla beraber, direncinin düşük olması, görünür bölgede şeffaf olması, zehirli olmaması ve doğada bol miktarda bulunması gibi özelliklerinden dolayı hala popülerliğini korumaktadır (Yüksel vd., 2003: 152; Özgür vd., 2005: 11).

2. BİYOKÜTLE

Biyokütle, Yunancada yaşayan ya da yakın zamanda yaşamış anlamına gelen “*bios*” ve kütle anlamına gelen “*mass*” kelimelerinden oluşur. Yenilenemez enerji kaynakları gibi oluşum süresi yüzyılları gerektirmeyen, genellikle kısa zaman içerisinde yenilenebilen; karada ve suda yetişen bitkiler, hayvansal atıklar, besin endüstrisi ve orman yan ürünleri ile kentsel atıkları kapsayan, biyolojik kökenli bütün kaynaklar biyokütle kaynağı olarak tanımlanabilir (Kılıç, 2015: 42).

Biyokütle içeriğinde karbon (C), hidrojen (H), oksijen (O), azot (N) ve oldukça az miktarda alkali, toprak alkali ve ağır metaller bulundurmaktadır (Oberberger ve Thek 2004: 662; Sözen vd.,2017: 149). Biyokütlenin kullanılması, gelişmekte olan ülkelerin enerji bakımından dış ülkelere bağıllığını da azaltır. Biyokütle kökenli atıkların, atık yönetiminde değerlendirilmesi ile çevre korumasına katkı sağlanmaktadır. Ayrıca atık biyokütlelere çeşitli süreçler uygulanarak üretilen değerli kimyasalların, elektrik enerjisinin, biyoyakıtların veya çevreci polimerik malzemelerin kullanılması çok büyük avantajdır (Yaman 2018: 1). Biyokütlenin enerji kaynağı olarak kullanımının bazı dezavantajları da mevcuttur, çevresel yıpranmaya yol açabilir (ormanların kesilmesi gibi), düşük yoğunluklu olmasından dolayı taşıma ve depolama zorluğu oluşturur. Bu dezavantajlar uygulanan çeşitli dönüşüm süreçleri ile önlenabilir (Karaosmanoğlu, 2006: 28; Özfıdan, 2019: 7).

2.1. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle kaynakları modern ve geleneksel olarak sınıflandırılır. Modern biyokütle, geleneksel biyokütleye oranla daha çok tercih edilir. Orman atıkları, tarımsal atıklar ve tarla artıkları (çimen, mısır, buğday vb.), çiftlik hayvanlarının atıkları, atık su, çöp gazı, şehirselle atıklar modern biyokütleye örnek verilir. Geleneksel biyokütle daha çok gelişmekte olan ülkelerde çok az oranda tercih edilir. Ağaç yakıtları, mangal kömürü, hayvansal gübre ve bazı bitki atıkları geleneksel biyokütleye örnektir (Kılıç, 2015: 42).

Genel anlamda enerji üretimi için faydalanılacak biyokütle kökenli kaynaklar ise; bitkisel, hayvansal, şehir ve endüstri atıkları olarak gruplandırılırlar (Mckedry, 2002: 40).

Atık yönetiminin güvenli ve uygun bir şekilde sağlanması insan sağlığı ve çevre açısından oldukça önemlidir. Atık yönetimi; atık oranının azaltılması, yeniden kullanımı veya geri dönüşümünün sağlanması, depolanmanın düzenli olması ve en son aşama olan bertaraf edilmesini kapsamaktadır (Özfıdan, 2019: 14).

2.1.1. Bitkisel Kaynaklar

Bitkisel kaynaklı biyokütle yapısal olarak, % 40-50 selüloz, % 20-30 hemiselüloz, % 20-25 lignin ve %1-5 kül içermektedir (Uzun, 2005: 37). Bitkisel kaynaklara örnek olarak; enerji ormancılığı ürünleri (kavak, söğüt, okalıptüs vb.), bazı su otları, tarıma dayalı endüstri atıkları ve enerji bitkileri (kenaf, ayçiçeği, soya, tatlı darı, kolza, aspir, şeker kamışı, mısır vb.) verilebilir (Kurt ve Koçer, 2010: 242). Enerji bitkileri diğer bitkilere kıyasla CO₂ ve suyu daha iyi kullanırlar. Enerji bitkilerinin bir diğer avantajı ise kuraklığa karşı daha dirençli olmasıdır. Yüksek enerji yoğunluğu (yağlar, şekerler, nişastalar, lignoselülozlar, vb.) sayesinde alkol ve değişik yakıtlar sentezlenebilmektedir. Bitkisel artıklar da (findık ve ceviz kabuğu, pirina, ayçiçeği küspesi, pamuk çigidi, mısır sapı vb.) enerji üretimi için kullanılmaktadır. Kuru biyokütlenin ısı değeri 3800-4300 kCal/kg aralığında değişmektedir (McKendry, 2002: 39; Kılıç, 2015: 43).

2.1.2. Hayvansal Atıklar

Hayvansal kökenli atıklar (büyükbaş, küçükbaş, kümes vb.) dönüştürüldüklerinde, bitkisel atıklar, şehir ve endüstri atıklarından daha az verimlidir. Hayvansal kökenli atıkların üretiminin sınırlı olması ve üretildikleri yerde değerlendirilmesi gibi dezavantajları vardır. Hayvansal kökenli atıklar, genellikle az gelişmiş ülkelerde samanla karıştırılıp kurutularak katı yakıt (tezek) olarak kullanılır. Bu şekilde kullanımı verimsiz olmaktadır. Bu kapsamda değerlendirildiğinde ülkemizde hayvan gübresinin yaklaşık %25-30'u toprağa verilmekte, %20-25 oranında ise samanla karıştırılıp kurutularak katı yakıt olarak kullanılmaktadır (Uzun, 2005: 39; McKendry, 2002: 43). Hayvansal kökenli atıkların ısı olarak bozunması sonucunda, sera gazı azaltma ve toprak verimliliğini artırma özellikleri olan biyokömüre dönüştürülebilmesi uygulama alanı olarak önemlidir. (Hermann vd., 2005: 3).

2.1.3. Şehir ve Endüstri Atıkları

Şehir ve evsel atıklar organik ya da inorganik bileşenleri içeren, genellikle yiyecek (kâğıt, plastik, cam vb.) ve ısınma (kömür, odun gibi yakacakların kül ve klinkerleri) amaçlı kullanılan hammaddelerin atıklarından oluşmaktadır (Afşin, 2014: 4).

Endüstri atıkları ise çevreye ve insan sağlığına zarar verecek nitelikte biyolojik, kimyasal, toksik, yanıcı, parlayıcı ve radyoaktif katı atıklardır. Mezbaha, et kombinaları ve diğer yiyecek endüstrilerinde üretilen atıkları da kapsamaktadır (Afşin, 2014: 10).

Çöplerde ve su alanlarında depolanan evsel atıkların oluşturduğu arıtma çamurları eğer önceden biyokimyasal aktiviteleri durdurulmamışsa, aerobik (oksijenli) organizmalar

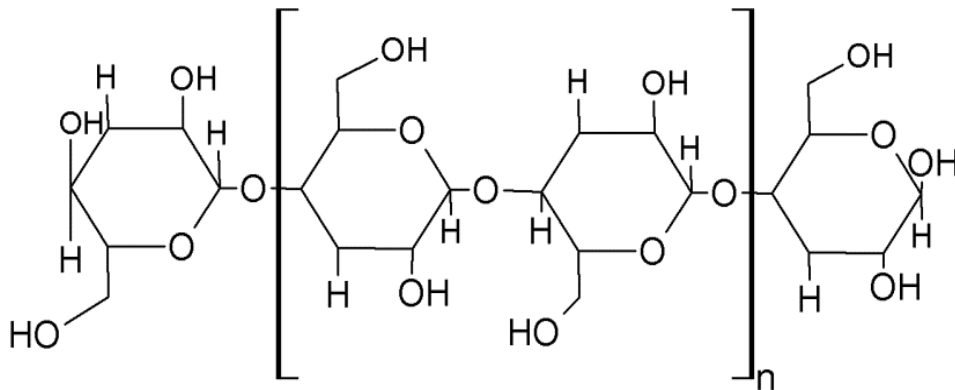
tarafından ayrıştırılarak metan gazı açığa çıkarılır. Böylelikle şehir ve endüstri atıkları biriktirilen alanlarda çıkan gazlar sondaj boruları tarafından toplanmaktadır. Biriken gazlar arıtılarak gaz jeneratörüne vermekte ve burada elektrik enerjisine dönüştürülmektedir. Şehir ve endüstri atıklarının farklı uygulama alanları ise doğal gaz sisteminde ve araçlarda yakıt olarak, kimya endüstrisinde saf metan haline getirilerek ve katı atıkların yüksek sıcaklıklarda yakılması sonucunda ısı enerjisi olarak kullanılmasıdır (Uzun, 2005: 39; Kılıç, 2015: 44).

2.2. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı

Lignoselülozik maddelerin içeriği biyokütlenin yapısına, yaşına, yetiştirme koşullarına (iklim ve çevresel faktörlere) bağlı olarak değişiklik gösterdiği halde her lignoselülozik biyokütlerde, selüloz, hemiselüloz ve lignin biyokütlenin kimyasal yapısının temelini oluşturmaktadır. Temel bileşenlerin biyokütle içerisindeki ağırlık yüzdeleri yaklaşık % 90-99 oranındadır (Kanmaz, 2011: 13). Biyokütlenin kalan kısmını ise organik ekstraktifler, inorganik maddeler, proteinler, yağlar ve kül oluşturur.

2.2.1. Selüloz

Birçok biyokütlenin hücre duvarlarının yapısında homojen bir şekilde bulunan selüloz lifli yapıdadır ve bitkinin dayanımını artırır. Odun, hint keneviri, arpa, buğday ve yulafta doğal halde bol miktarda bulunur. Selüloz, glikoz bağlarının oluşturduğu uzun zincirli bir lineer polisakkarittir (Uzun, 2005: 39). $(C_6H_{10}O_5)_n$ kapalı formülüne sahip olan selüloz doğal ve saf şekilde bulunabilir (Şekil 2.1). Diğer kimyasal yapılara göre karmaşıklığı az olan bir biyokütle bileşenidir (Mohan vd.,2006: 856; Kılıç, 2015: 44). Biyokütlerde bulunan selüloz oranı arttıkça sıvı fraksiyon genellikle asitleri, alkoller, aldehytleri, ketonları, esterleri, heterosiklik ve fenolik bileşikler içerir (Özfidan, 2019: 10).

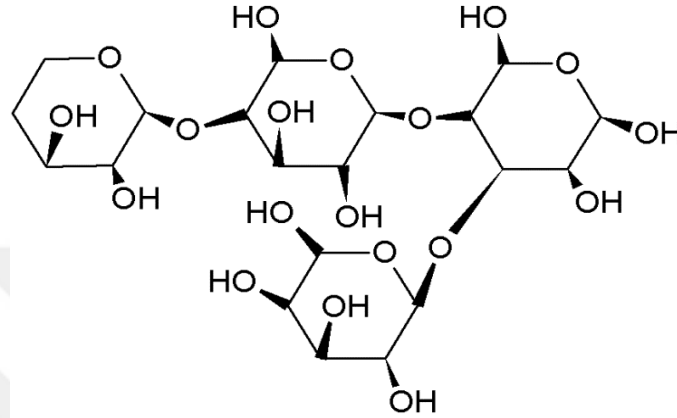


Şekil 2.1. Selülozun Kimyasal Yapısı

Kaynak: (Thakur vd., 2014: 259)

2.2.2. Hemiselüloz

Hemiselüloz; glikoz, galaktoz, ksiloz, kisilan, mannoz, arabinoz vb. değişik monosakkaritlerin karışımından oluşan kompleks bir yapıdır. Selüloza kıyasla daha düşük molekül ağırlığına sahiptir ve bundan sebep kimyasal direnci düşüktür. Dallı bir yapıya sahip olan hemiselülozun kapalı formülü $(C_5H_8O_4)_n$ olarak gösterilir ve heterojen yapıdadır (Zhou vd., 2017: 77).



Şekil 2.2. Hemiselülozun Kimyasal Yapısı

Kaynak: (Yaman, 2018: 5)

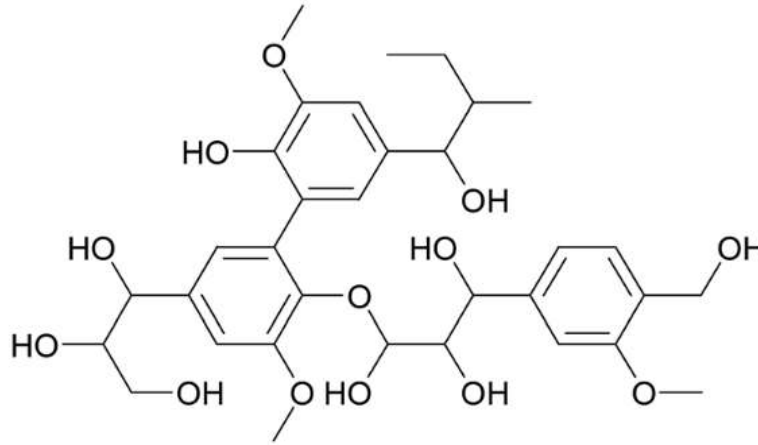
Hemiselüloz bitki hücre duvarının bir bölümünü oluşturur ve bitkilerin kökenlerine göre farklı oranlarda bulunmaktadır. Kuru odun yaklaşık olarak %25-35, yumuşak odun %28 ve sert odun ise %35 oranında hemiselüloz içermektedir (Vassilev, 2012: 18).

Hemiselüloz, kimyasal yapısında çok miktarda su molekülü bulundurmasından dolayı, düşük sıcaklıklarda bozunabilir (Üner, 2003: 96). Amorf yapıda bulunan hemiselüloz reaksiyonlara karşı daha duyarlıdır, seyreltik asit ve baz çözeltilerinde hızlı bir şekilde çözünmektedir. Hemiselülozun hidrolizi sonucunda elde edilen bozunma ürünleri içerisindeki ana ürün ksiloz, arabinoz ve asetik asit ile metanol gibi bileşenlerdir (Yaman, 2004: 668; Taşar 2011: 2).

2.2.3. Lignin

Biyokütlenin hücre duvarında bulunan üçüncü büyük bileşen lignindir. En önemli görevi yapıştırıcı özelliğini koruyarak selüloz liflerini bir arada tutmayı sağlamaktır. Bundan dolayı hücre duvarlarına sağlamlık vermektedir; etkiye, sıkıştırılmaya ve büzölmeye karşı çok dayanıklıdır. Lignin, fenilpropan, metoksi grupları ve az oranda polifenolik bileşikler içeren bir polimerdir (Hamelinck vd., 2005: 408).

Biyokütlenin en dirençli bileşeni olan lignin; çapraz bağlı, çok dallı yapıya sahip ve yüksek molekül ağırlıklı bir bileşendir. Isıl bozunma sıcaklığı 280-500 °C aralığındadır ve hidrofobik özellik gösterir. Lignin benzen halkalarının polimerleşmiş halidir. (Yaman, 2018: 5).



Şekil 2.3. Ligninin Kimyasal Yapısı

Kaynak: (Nikafshar, 2017: 8699)

Biyokütlenin selüloz ve hemiseluloz bileşeni fermentasyon yöntemi ile bozundurulup, türevlerine dönüştürülebilir fakat lignin fermentasyon yöntemiyle daha küçük moleküllere dönüştürülemez. Lignin yapısı fenolik bileşiklerden oluştuğundan, kimya endüstrisinde fenolik ve aromatik bileşiklerin üretiminde tercih edilen bir hammaddedir (Zakzeski, 2010: 3597).

2.2.4. Ekstraktifler

Ekstraktifler; biyokütlenin yapısında bulunan ve uygun çözücüler yardımıyla ayrıştırılarak yoğunlaştırılmış bileşenlerdir. Organik ekstraktifler, polar çözücüler (metilen klorür, su ve alkol) ve apolar çözücüler (toluen ve hekzan) kullanılarak elde edilebilir. Organik ekstraktifler; yağlar, balmumları, alkaloidler, proteinler, fenolik bileşikler, basit şekerler, pektinler, zamlar, sakızlar, reçineler, terpenler, nişastalar ve glikositler gibi birçok türden kimyasal bileşen bulundurur (Kılıç, 2015: 47). Genellikle mikrop öldürücü ve böcek saldırılarına karşı koruyucu olarak kullanılmaktadır.

2.2.5. İnorganik Bileşikler

Biyokütlenin yapısında bulunan inorganik kısım alkali metaller (Na, K gibi), toprak alkaliler (Mg, Ca gibi) ve diğer bileşenler (S, Cl, N, P, Si, Al gibi) ile ağır metallerden (Cd, Zn, As, Pb, Cu, Hg gibi) oluşmaktadır. Biyokütlenin yanma işleminden geriye kalan kısma kül denmektedir ve yapıda bulunan inorganikler biyokütlenin kül miktarını oluşturur (Akan, 2013:

36). Biyokütlenin yanma işleminden sonra tespit edilen kül oranının yüksek olması halinde enerji içeriği azalmaktadır. Kül içeriğinin yüksek olmasının dezavantajlarından biri ise biyokütlenin nakliye ve depolanmasında sorunlar ortaya çıkarmasıdır (Mckendry, 2002: 40).

2.3. Lignoselülozik Biyokütle

Lignoselülozik meteryaller, dünyada bulunan tüm biyokütlenin yarısını oluşturmaktadır (Yeğin, 2017: 73). Lignoselülozik biyokütle yapısında üç ana polimer olan % 35-50 selüloz, % 20-35 hemiselüloz ve % 10-25 lignin, organik (pektin, azot) bileşikler ve inorganik bileşiklerin bir araya gelmesi sonucu oluşur (Çalışkan, 2014: 159).

Lignoselülozik biyokütle tarımsal kalıntılar, özel enerji bitkileri, belediye katı atıkları, ormancılık kalıntıları, gıda işleme ve diğer endüstriyel atıklardan elde edilir (Çalışkan, 2014:158). Bu atıklardan hammadde olarak; çam ağacı, meşe ağacı, fındık kabuğu, badem kabuğu, kozalak, çam talaşı ve euphorbia rigida gibi kaynaklar literatürde çeşitli deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Meşe ağacı sert odunlu ağaç, çam ağacı yumuşak odunlu ağaç kaynağı olarak kabul edilmiştir, fındık ve badem kabukları yumuşak veya sert odunlu değil fakat odunsu yapıda olan, lignini yüksek oranda bulunduran yemiş kabuklarıdır (Kılıç, 2015: 56).

Lignoselülozik materyallerin hammadde olarak kullanımını zorlaştıran etmenleri gidermek için bazı ön işlemler uygulanabilir (Çalışkan, 2014: 160). Odunsu biyokütleler diğer biyokütlelere oranla daha çok lignin içerirler (Kılıç, 2015: 56). Odunsu biyokütleler; sert odunlu (hardwood) ve yumuşak odunlu (softwood) olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Sert odunlu ağaçlar tropik iklimlerde yetişir, geniş yaprakları bulunur, kütlece % 20-25 aralığında lignin içerir. Yumuşak odunlu ağaçlarla kıyasla daha hızlı büyürler, fakat lifleri kısadır. Yumuşak odunlu ağaçlar soğuk iklimlerde yetişir, iğne yapraklıdır ve % 25-35 arasında lignin içerir (Novaes, 2010: 557).

2.3.1. Sert Ağaç (Hardwood)

Sert ağaçlar geniş yapraklı, açık tohumlu ve tek çenekli yapıya sahiptir. Yavaş büyürler ve tamamen olgunlaşması 100 yıl süren, her yıl yapraklarını döken ve tohum üreten ağaçlardır. Sert ağaçlar yüksek kaliteli mobilyalarda, güvertelerde, döşemelerde ve uzun süre dayanması gereken yapılarda uygulama alanı bulurlar. Sert ağaç örnekleri arasında kızılâğaç, kayın, maun, akçaâğaç, meşe ve ceviz bulunur. Çoğu sert ağacın yoğunluğu, yumuşak ağaçların yoğunluklarından daha yüksektir. Sert ağaçlar maliyet olarak yumuşak ağaçtan daha pahalıdır.

Yangına daha dayanıklı ve daha uzun süreli alev oluşturduğu için bu yüzden yakacak odun olarak kullanılmak için idealdir (Diffen, 2021).

2.3.1.1. Meşe Ağacı Talaşı

Yapılan tez çalışması kapsamında, atık meşe ağacı talaşı sert ağaç örneği olarak seçilmiş ve deneysel çalışmalarda hammadde olarak değerlendirilmiştir. Ülkemizde en çok İç Anadolu'nun genellikle iyi yağış alan bölgelerinde yetişir. Tek başına bir ormanlık alan oluşturabileceği gibi kayın, gürgen, kızılgağaç, kestane ve dişbudak ağaçları ile karışık orman içerisinde aralıklarla bu ağaç türüne rastlanabilir. Meşe ağacı odununun çok çeşitli kullanım alanları mevcuttur ve kullanımları sırasında atık olarak meşe ağacı talaşı açığa çıkmaktadır. Özellikle mobilya üretiminde, yapıların iç bölümlerinde, dekorasyon uygulamalarında, su içi inşaatlarda, müzik aletleri üretiminde kullanılabilmektedir (Mamıkoğlu, 2012: 326; Ulusal, 2016: 5; Kalmış ve Kalyoncu, 2007: 46).



(a)



(b)

Şekil 2.4. (a) Meşe ağacı (b) Meşe ağacı talaşı

Kaynak: (Doğa dergisi, 2019)

2.3.2. Yumuşak Ağaç (Softwood)

Yumuşak ağaçlar iğneleri ve kozalakları olan kapalı tohumlu ağaçlardır. Sert ağaçlara oranla daha hızlı büyürler ve iğnelerini yıl boyunca korumaya çalışırlar. Dünyada kolay temin edilen, estetikliği ile geniş uygulama alanına sahip olan yumuşak ağaçlar, zemin kaplamasından döşemeye, mobilya ve peyzaj düzenlemesine, yapısal uygulama ve dış doğramalara kadar çok çeşitli projelerde kullanılabilir. Bu sebeple de kullanımı sırasında açığa çıkan atık miktarı oldukça fazladır. Yumuşak ağaç ağaçlarının örnekleri arasında karaçam, sedir, köknar, ardıç, çam, sekoya, ladin ve porsuk bulunur. Yumuşak ağaçlar maliyeti düşük seviyelere çeker. Esnek

olduklarından daha hafiftirler ve çoğu sert ağaçtan daha az yoğunurlar. Yangına karşı dayanımı azdır (Diffen, 2021).

2.3.2.1. Karaçam Ağacı Talaşı

Yapılan tez çalışması kapsamında, atık karaçam ağacı talaşı yumuşak ağaç örneği olarak seçilmiş ve deneysel çalışmalarda hammadde olarak değerlendirilmiştir. Ülkemizin hemen hemen her bölgesinde görülmekle beraber genellikle Akdeniz bölgesinin dağlık kesimlerinde çok geniş yayılışa sahiptir. Karaçam her mevsimde yeşil renklidir, gövdesi ise derin çatlaklı, kalın ve boz renklidir. Boyu doğada 7 ile 15 metre arasına olan bir türdür (Çekulvakfi, 2021). Çok değişik iklim koşullarında yaşayabildiği için açık alanların ağaçlandırılmasında oldukça tercih edilen bir türdür (OGM, 2020).



(a)



(b)

Şekil 2.5. (a) Karaçam ağacı (b) Karaçam ağacı talaşı

Kaynak: (Konuşanagac, 2021)

2.3.3. Tarımsal Atıklar

Tarımsal atıklar, her çeşit bitkisel kökenli ürünün üretildiği esnada, hasat edilmesi sırasında veya sonrasında açığa çıkan yaprak, sap, kök, saman, çekirdek, kabuk, gübre ve ot gibi çeşitli kaynakları içerir (Palabıyık ve Altunbaş, 2004: 112; Eskicioğlu, 2013: 5; Şanlı, 2014: 1).

Tarımsal atıklar çevreye geliş güzel bırakılmamalıdır geri dönüşümü sağlanarak ekonomiye ve çevreye katkı sağlanmalıdır (Çolakoğlu, 2018: 23). Ayçiçeği sapı, şeker kamışı, bambu, kenaf, pamuk, pirinç kabuğu, enginar sapı, muz sapı, buğday, tütün, ananas, mısır sapı, kenevir, yulaf sapı, saman, arpa, keten, çavdar gibi birçok atık, tarımsal atık olarak sınıflandırılmaktadır (Şişman ve Gezer, 2011: 991; Özütemiz, 2017: 62).

2.3.3.1. Pirinç Kabuğu

Yapılan tez çalışması kapsamında, tarımsal atık olarak pirinç kabuğu seçilmiş ve deneysel çalışmalarda hammadde olarak değerlendirilmiştir. Pirinç kabuğu, pirinç üretimi ile birlikte açığa çıkan bir yan üründür. Yıllık retim ve ürünün işlenmesi sonrasında tonlarca elde edilmektedir. Pirinç retimi Marmara ve Karadeniz Bölgelerinde çok yaygındır. Pirinç kabuğu ise pirincin %18-20' sini oluşturmaktadır (Atukeren, 2013: 3; Sarıkaya, 2017: 15).



(a)



(b)

şekil 2.6. (a) Pirinç tarlası (b) Pirinç kabuğu

Kaynak: (Star, 2021)

3. PİROLİZ

Biyokütle, biyokimyasal ya da termokimyasal yöntemler uygulanarak yakıtlara ve değerli kimyasallara dönüştürülebilir (Üçgül ve Akgül, 2010: 4; Kwietniewska ve Tys, 2014: 495; Limayem ve Ricke, 2012: 459). Biyokütlenin oksijensiz ortamda belli bir sıcaklığa çıkarılıp belirlenen bir sürede bekletilmesi sonucu uzun zincirli organik maddelerin termokimyasal yol ile küçük moleküllere ayrılmasına piroliz denir (Özfidan, 2019:3).

Biyokütlenin ısı bozunması sonucunda katı (char), sıvı (katran) ve gaz ürünler oluşur. Bu ürünlerin verimi ve ürün çeşitliliği biyokütlenin yapısı, sıcaklık, ısıtma hızı ve alıkonma süresine göre farklılık gösterir (Apaydın, 2007: 77). Hemiselülozun bozunması (ksilen oluşumu) 250 °C-350 °C’de, selülozun bozunması (levoglukosan oluşumu) 325 °C- 400 °C ‘de gerçekleşir (Richards, 1993: 729; Stefanidis, 2014: 148). Bozunması güç olan lignin bozunması ise 300 °C-550 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir (Williams ve Besler, 1996: 249).

Piroliz ürünleri; güç santrallerinde, rafinerilerde, gaz türbinlerinde ve özellikle dizel motorlarında yapay yakıt olarak ve demir çelik endüstrisinde kok kömürü olarak kullanılabilir (Bridgwater ve Bridge, 1991: 88).

3.1. Piroliz Yöntemleri

Elde edilmek istenen ürüne göre uygun sıcaklık ve alıkonma süresi belirlenerek biyokütlenin pirolizi olayı gerçekleştirilir (Öztürk Tophanecioğlu, 2009: 66). Piroliz yöntemleri yavaş, hızlı ve flash (ani) piroliz olarak üçe ayrılmaktadır.

3.1.1. Yavaş Piroliz

Yavaş piroliz en bilinen ve uygulanması en basit olan piroliz yöntemidir. Bu yöntem geleneksel piroliz de denilmektedir ve genellikle odun kömürü elde etmek için tercih edilir. Yavaş pirolizde biyokütle genellikle 500 °C’ye kadar ısıtılır. Geleneksel pirolizde kullanılan bu ısıtma oldukça yavaş gerçekleşir (Bridgwater, 2006: 1762). Biyokütle yavaş olarak piroliz edildiğinde genellikle eşit miktarlarda ürün dağılımı oluşur (Öztürk Tophanecioğlu, 2009: 41).

3.1.2. Hızlı Piroliz

Hızlı piroliz hammadde türü, piroliz sıcaklığı, basıncı ve hammaddenin tanecik boyutu gibi özelliklerden etkilenmektedir. Hızlı piroliz olayının gerçekleşmesi saniyeler (200 ve 105 °C/s) içerisinde olur (Doğan, 2019: 16).

Hızlı piroliz genellikle verimi yüksek sıvı ürün üretimi için kullanılmaktadır. Birçok kullanım alanı bulunan hızlı piroliz ürünleri, gıda aromaları, özel kimyasallar ve yakıt

retiminde kullanılmaktadır (Basu, 2010: 74; Meier, ve Faix, 1999: 72). Bu yöntem ile katran ve char oluşunu da gerçekleşmektedir fakat düşük verimle elde edilirler (ztrk Tophanecioğlu, 2009: 41).

3.1.3. Flash Piroliz

Flash piroliz birkaç saniye içerisinde hızlı bir şekilde gerçekleşir, biyokütleden yüksek verimde sıvı ve gaz ürünler üretmek için kullanılır (Goyal vd., 2008: 508). Flash piroliz, orta sıcaklıklar (400-600 °C) ve yüksek ısıtma hızları (>2 °C/s) ile gerçekleştirilir ve buhar alıkonma süresi 2 s'den daha azdır. Diğer piroliz yöntemleri ile kıyaslandığında sıvı ürün verimi en yüksek olan piroliz işlemidir (ztrk Tophanecioğlu, 2009: 41).

Flash piroliz işlemi için en uygun reaktörler, sürükleyici akım reaktörü ve akışkan yataklı reaktörlerdir. Flash pirolizde yüksek verim elde etmek için biyoktelerin parçacık boyutu çok küçük olmalıdır. En yüksek sıvı ürün verimi ıslak temelde yaklaşık % 85, kuru temelde yaklaşık % 70'dir. Sıvı rn, biyokütlenin bileşimine bağlı olarak, oksijenlenmiş hidrokarbonların karışımı halindedir. rn bileşimi; sıcaklık, reaksiyon hızı, buharın reaktör içerisindeki alıkonma süresi ve soğutma sıcaklığı ile ikincil reaksiyonları kontrol eden sürece son verme süresi parametrelerinden etkilenmektedir. Sıvı rn hidrokarbon yakıtlar olarak kazanlarda, ocaklarda ve motorlarda yakıt olarak tüketilebilir (Bridgwater vd., 2002: 200).

3.2. Piroliz Reaksiyon rnleri

Piroliz işlemi organik atıkların geri dönüşümünün sağlamasında sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir. Atık biyokütlenin ana bileşeni olan selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşiklerinin piroliz reaksiyonları sonucunda bozunmasıyla oluşan ürünler, sıvı (biyo-yağ), katı (biyoçar) ve gaz ürün (yoğunlaşmadan kalan ürün) olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadır. Piroliz işleminin uygulanması sonucunda meydana gelen ürünlerin içerikleri ve oranları kullanılan hammaddeye ve tepkime koşullarına bağlı olarak farklılık göstermektedir (Doğan, 2019: 17). Bir biyokütle içeriğinde bileşenler farklı olsa bile çoğunluğu lignin, hemiselüloz ve selülozdan oluştuğu için piroliz reaksiyonları sonucu açığa çıkan ürünlerin sınıflandırılması kolaylıkla yapılmaktadır (Williams ve Besler, 1993: 152).

3.2.1. Sıvı rn (Biyo-Yağ)

Sıvı rn; piroliz sıvısı, biyo-yakıt, biyo-ham yakıt, odun sıvısı, odun distilatı, pirolitik katran olarak bilinen çeşitli isimlerle adlandırılabilir. Ham piroliz sıvısı koyu kahverengidir.

Biyoyakıtın yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi için içinde bulunan oksijen, askıda katı madde, alkali metaller azaltılmalı, düşük pH, yüksek viskozite ve yüksek su içeriği gibi olumsuz özellikleri giderilmelidir. Pirolizden elde edilen sıvı yakıt, organik (asitler, esterler, alkoller, ketonlar, fenoller, aromatikler, şekerler vb.) ve inorganik (Ca, Si, K, Fe, Al, Na, S, P, Mg, Ni, Cr, Zn, Li, Ti, Mn, Ba, V, Cl vb.) kısımlardan oluşmaktadır. Biyoyakıtın kullanım alanları; motorlar, enerji üretimi, reçine ve kimyasalların üretimi olarak sıralanabilir. Sıvı ürünün depolanabilir ve taşınabilir olması avantajlarından biridir (Zhang vd., 2007: 89).

3.2.2. Gaz Ürün

Biyokütlenin pirolizinden elde edilen gaz ürün CO, CO₂, H₂, CH₄, ve az miktarlarda C₂H₄, C₂H₆ olmak üzere pek çok bileşikten oluşmaktadır. Gaz ürünün üst ısı değeri, besleme ve proses parametrelerine bağlı olarak genellikle 15-22 MJ/m³ aralığında değişir (Li vd., 2007: 2403). Piroliz yöntemiyle elde edilen gaz ürün, güç santrallerinde, beslemenin kurutulmasında veya biyorafineri ünitesinde yakıt halinde kullanılabilir (Kanmaz, 2011: 26).

3.2.3. Katı Ürün (Biyo-Char)

Piroliz katı ürünü, organik yapıda ve içerisinde biraz da mineral bulunduran katılardır. Katı ürün içerisinde en çok karbon (~85%) bulunur, ayrıca az miktarda oksijen ve hidrojene de sahiptir (Diebold ve Bridgwater, 1997: 8). Piroliz katı ürününün fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri hammadde özelliklerine ve piroliz reaksiyonlarının gerçekleşme koşullarına göre değişmektedir. En yüksek verimli katı ürün yavaş piroliz yöntemi ile elde edilir. Kullanılan bu yöntemde ısıtma hızı düşük, reaksiyon süresi ise uzundur (Kan vd., 2016: 1132).

Katı ürün doğrudan paketlenip gübre şeklinde, su saflaştırma işlemlerinde, endüstride (metalik bakır, bronz, çelik, nikel üretimi) yakıt olarak ve kimya sanayinde kimyasalların (aktif karbon, karbon siyahı, gübre ilacı) üretiminde hammadde olarak geniş bir kullanım alanına sahiptir (Doğan,2019: 17). Kül içeriklerinin kullanılan hammaddeye bağlı olarak düşük olması (% 2-20), yakıldıklarında atmosfere ek CO gibi zararlı gazları salmaması ve toprak iyileştirme uygulamalarında kullanılması katı ürünün kullanımının avantajları arasındadır (Hossain vd., 2011: 225; Lee vd.,2015: 197). Reaksiyon sıcaklığı 300 °C-800 °C aralığında değişkenlik gösterebilir. Yavaş piroliz sonucu elde edilen katı ürün verimi kütlece yaklaşık % 35'dir. Biyo-charın üst ısı değeri hammadde tipine, hammaddenin içerdiği karbon oranına, piroliz koşullarına ve piroliz sıcaklığına bağlı olarak 20-36 MJ/kg arasında değişmektedir (Demirbaş, 2004: 218; Kan vd., 2016: 1133). Piroliz katı ürünü sahip olduğu mikro ve mezo gözenekler sayesinde genellikle kimyasal ya da fiziksel reaksiyonlardan dolayı oluşan kirlетici unsurların

(organik ve inorganik maddeler) filtrasyonu ve adsorpsiyonu uygulamalarında da kullanılabilir (Mohan vd., 2014: 201).

Yapılan tez çalışması kapsamında, üç farklı biyokütleden (meşe ağacı talaşı, karaçam ağacı talaşı ve pirinç kabuğu) farklı sıcaklıklarda (400 °C, 550 °C ve 700 °C) elde edilen piroliz katı ürünü karbonlu malzeme olarak değerlendirilmiştir.

3.3. Biyo-char karakterizasyon yöntemleri

Biyo-char temelli malzemelerin yapısal karakterizasyonunda başlıca Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (EDX), Raman Spekturumu, Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), Mekanik Test ve Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) yöntemleri kullanılmaktadır. Bu bölüm altında ise yalnızca yapılan tez çalışması kapsamında kullanılan karakterizasyon yöntemleri hakkında teorik bilgi verilmiştir.

3.3.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

Fourier dönüşümü (FT) kızılötesi (IR) spektrum ölçümüne titreşim spektroskopisi de denilmektedir. Yapısal özellikleri belirlemek için kullanılan bu yöntem hızlı, tahribatsız ve ucuz olma avantajlarına sahiptir (Wilson ve Belton, 1988: 340; Sivam 2013: 577). Ayrıca çoklu tarama gerekmeksizin yüksek çözünürlükte spektrumların kısa sürede elde edilmesini sağlar. FT-IR yöntemi; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik yapılardaki fonksiyonel gruplar, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı hakkında bilgi verir (Yasar vd., 2019: 3). Hızlı ve güvenilir sonuç vermesi, maliyetinin kimyasal analizlere kıyasla az olması gibi avantajlarından dolayı FT-IR analizine olan ilgi büyüktür. FT-IR yöntemi tıp alanında, gıda sanayisinde özellikle kalite kontrol bölümünde, tarım vb. alanlarda kullanılmaktadır (Mahesar 2011: 179; Yu, 2004: 871; Özkan 2011: 4).

3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Işık optiğinin temel ilkelerine dayanan bir yöntem olan taramalı elektron mikroskobu (SEM), incelenecek örneğin yüzey morfolojisinin belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. SEM'deki görüntü oluşumu, yüksek enerjili elektronların örneğin yüzeyi ile etkileşimi sonucunda oluşan sinyaller sayesinde. SEM tekniğinde düşük dalga boyuna sahip elektronlar tercih edilir ve bu sayede, incelenen örneğin yüzey kısmından iyi derecede görüntü elde edilir. SEM yöntemi ince filmlerin yüzey morfolojisini belirlemede de kullanılmaktadır (Zhuo, 2006: 11).

3.3.3. Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (EDX)

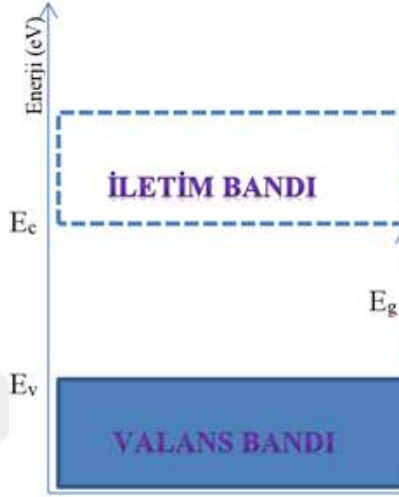
Enerji dağılımlı X-ışınları (EDX) spektroskopisi, incelenen örnekte bulunan elementlerin (karbon, kalsiyum, magnezyum, oksijen, alüminyum, potasyum, klor ve silisyum gibi) varlığını ispatlamak, örneklerin kimyasal kompozisyonunu tanımlamak ve bazı elementlerin miktarını belirtmek amacıyla kullanılır (Apaydın, 2007: 71). Ayrıca EDX analizinde geniş bir görüntü alanı üzerinde çalışılabilir. Böylelikle aynı alan üzerindeki farklı elementlerin varlığı da belirlenebilmektedir. Biyo-char dokularında bulunan elementlerin dağılımını belirlemek amacıyla en fazla kullanılan yöntem SEM-EDX tekniğidir (Kılıç, 2019: 43).

3.3.4. Elementel Analiz

Elementel analiz ile biyo-char içerisinde mevcut olan C, H, N ve S elementlerinin kütlece yüzde oranı belirlenir. Elementel analiz yöntemi; kimyasal üretimi, yağlar ile ilgili ürünler, katalizörler ve gıda sektöründe uygulama alanı bulmaktadır (Şahin, 2019: 24).

4. YARIİLETKEN MALZEMELER

Yarıiletken malzemelerin elektriksel özellikleri, iletken ile yalıtkan özellikli malzemelerin arasında yer almaktadır. Oda sıcaklığında öz dirençleri 10^{-2} ile $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ aralığında değişmektedir. Yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliği ve öz direnci sıcaklığa bağlıdır ve sıcaklık ile ters orantılıdır. Yarıiletkenler, sıcaklık mutlak sıfır noktasında iken yalıtkan özellik gösterirler (Gözükızı, 2020: 3).



Şekil 4.1. Mutlak sıfır sıcaklığında iletim ve valans bantları

Kaynak: (Kittel, 1996: 123)

Yarıiletken malzemelerin içerdiği elementler, periyodik cetveldeki konumuna göre farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler ve bu elementler benzer davranışlarına göre (3. grup ve 5. grup) sınıflandırılırlar. Katıların bant yapılarını oluşturan çok sayıdaki atomun elektronları belirli enerji düzeyine sahiptir. Elektronlar, valans bandında (E_v) kararlı durumda bulunurlar ve iletim bandında (E_c) uyarılırlar. Sıcaklık mutlak sıfır noktasında iken iletim bandı boş, valans bandı ise elektronlar ile tamamen dolu haldedir. Valans bandı ile iletim bandı arasında bulunan yasak enerji aralığında (E_g) serbest elektron yoktur (Gözükızı, 2020: 4).

4.1. p-Tipi Yarı İletkenler

p-tipi yarıiletkenin elektron alıcısı, periyodik tablonun başka bir gurubundan kendisine aktarılan elektronları ile katkılanır. Örneğin, periyodik tablonun III. grup elementlerinden (B, Ga, Al, In, vb.) bir tanesi, IV. grup elementlerinden Silisyum (Si) elementine katkılanarak p-tipi Si yarıiletkeni oluşturulabilir. Çoğunluk taşıyıcıları boşluklardan, azınlık taşıyıcıları ise elektronlardan oluşmaktadır (Gözükızı, 2020: 6). p tipi yarıiletkenler havada kararlıdır ve yüksek bir mobilite değeri bulunmaktadır (Leeuw, 1997: 54).

4.2. n-Tipi Yarı İletkenler

n-tipi yarıiletken element donör (elektron veren) atomlarıyla katkılanır. Örnek olarak periyodik tablonun V. grup elementlerinden (P, As, Sb vb.) bir tanesi, IV. grup elementlerinden Silisyum (Si) elementine katkılanarak n-tipi Si yarıiletkeninin oluşturulması verilebilir. Tüm elektronlar kovalent bağ ile bağ yapısına katılırlar. Elektronun iletim bandına geçebilmesi için gerekli olan enerji, yasak enerji aralığına (E_g) eşit ya da daha büyük enerjide olmalıdır. Valans bandından iletim bandına geçen elektrona karşılık bir boşluk oluşmaz. n-tipi yarıiletkenin başlıca taşıyıcıları elektronlardır, azınlık taşıyıcıları pozitif boşluklar içerirler (Liu vd., 2009: 145803; Gözükızıl, 2020: 7). n tipi yarıiletken malzemeler, yapısında oksijen ve su içerdiği için havaya karşı hassastırlar ve düşük alan etkili mobilite değeri bulunmaktadır (Akın, 2008: 22).

4.2.1. ZnO İnce Filmler

İnce filmler, çeşitli üretim yöntemleri kullanılarak, atomlar ya da moleküllerin bir atlık üzerine biriktirilmesiyle ince katman oluşturulması şekilde tamamlanır. İnce film katmanları, nanometre (nm) veya mikrometre (μm) boyutlarında kalınlıklara sahiptir. İnce film malzemeler, malzemenin yığın haldeki fiziksel özelliklerini taşır ve üretim düşük maliyet ile gerçekleşir (Akbaş, 2015: 18).

ZnO ince filmler oda sıcaklığında 3,3 eV geniş bant aralığına sahip n-tipi yarıiletkenidir. ZnO'nun yüksek elektriksel iletkenliği, optik, elektrik, yapısal ve yüzey özellikleri kullanım performansı için önemlidir (Thomas, 1960: 93; Uzkalan, 2017: 10).

Günümüzde ince film kaplamaların üretimi sırasında, modern teknoloji cihazlarının işlevi ile çeşitli özellikli (optiksel ve elektriksel özellikleri) ince katmanlı film oluşumu sağlanır. İşlevlerine göre farklı teknoloji alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır, optik özellikleriyle hafıza disklerinde, elektriksel özellikleriyle yarıiletken ve piezoelektrik cihazlarda, mekanik özellikleriyle mikro mekanik cihazlar ve sert kaplamalarda, kimyasal özellikleriyle sensör teknolojilerinde kullanılmaktadır (Temel, 2015: 1).

4.2.1.1. ZnO Üretim Yöntemleri

ZnO yarıiletken ince filmler; manyetik saçtırma, pulslu lazer depolama, ultrasonik sprey püskürtme, elektron demetli buharlaştırma ve sol-gel gibi çeşitli üretim teknikleri ile üretilmektedir (Temel, vd., 2017: 57).

Yapılan tez çalışması kapsamında, ZnO ince filmlerin üretiminde kimyasal banyo depolama (CBD) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem ilk kez 1869'da tanımlanmış ve birçok

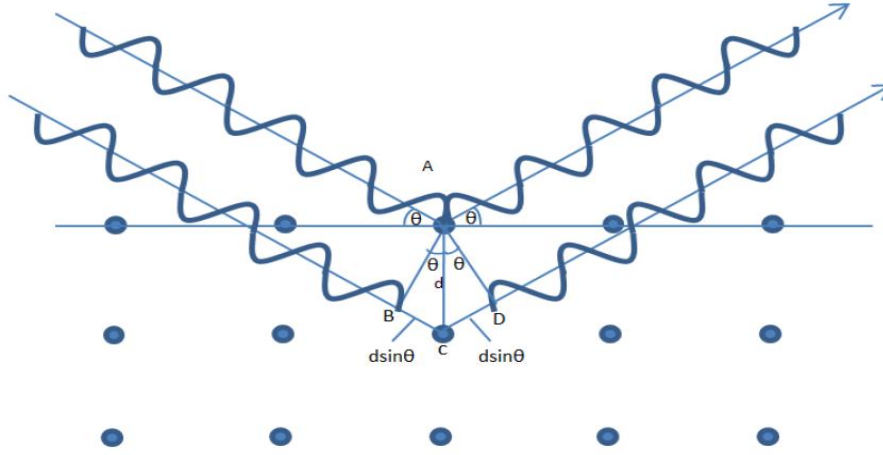
yarıiletkenin ince film olarak üretilmesinde kullanılmıştır. CBD tekniği, ince filmleri sentezlemek için en basit tekniklerden biridir. Bu yöntemde altlık, hazırlanan CBD çözeltisi içine daldırılır ve film üretmek için vakumlu ortama ihtiyaç yoktur. Bu teknik, yalnızca bir substratın metal tuzları, kompleks oluşturuucu maddeler ve pH tamponları gibi sulu öncüllerin bir çözeltisine batırılmasını gerektiren bir kesikli reaktörde gerçekleştirilir. Bu yöntemde çözeltinin pH'ı önemli rol oynar ve film oluşumu sırasında çözeltinin pH'ı ve sıcaklığı aynı tutulmak zorundadır. Ayrıca bazı filmler için çözeltinin karıştırma hızı da film oluşumunu etkilemektedir. Bu yöntem özellikle bazı oksitli, sülfütlü ve selenidli filmlerin üretilmesinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Hodes G., 2002: 89). CBD'nin öne çıkan özellikleri arasında düşük maliyet, atmosferik basınçta çalışma ve geniş alanlı yüzeylere ölçeklenebilirlik yer alır. Ayrıca, karmaşık aletlerin kullanılmaması, basit ve kolayca taşınabilir olması, düşük reaksiyon sıcaklıklarına sahip olması, çok az madde israfı olması ve karmaşık şekle sahip maddelerin kaplanması gibi avantajlara sahiptir (Temel vd., 2019: 254).

4.2.1.2. ZnO İnce Film Karakterizasyon Yöntemleri

ZnO ince filmler kullanım alanlarına göre Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (HR-TEM), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), Raman Spektroskopisi, Termogravimetrik Analiz (TGA), X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis) gibi yöntemler ile karakterize edilirler. Yapılan tez çalışmasında elde edilen ZnO ince filmler SEM-Haritalama ve XRD teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. SEM tekniği hakkında detaylı bilgi Bölüm 3.3.2'de verilmiş olup, XRD tekniği hakkında detaylı teorik bilgi bu bölüm altında verilmiştir.

4.2.1.2.1. X-Işını Kırınım yöntemi (XRD)

XRD yöntemi, katının kristal yapısal analizinin gerçekleştirilmesinde ve kristalin karakteristik özelliklerinin belirlenmesinde numuneye zarar vermeden ölçüme olanak sağlamaktadır. Dalga boyuna (λ) sahip paralel X-ışını demeti düzleme θ açısı yaparak gelerek, düzlemin yüzey atomlarından tekrar θ açısı ile yansıma yapar. Kristal düzlem içerisinde başka düzlemlere ulaşan ışınlar aynı açı ile geri yansır (Demirbilek, 2019:19). Komşu veya paralel kristal demetler arasında oluşan ışın demeti katmanlardan geri yansır ve bu demetler arasında yol farkı meydana gelir (Şekil 4.2) (Kittel vd., 1996: 127).



Şekil 4.2. X-ışınlarının kristal tarafından kırınımı

Kaynak: (Gözükızıl, 2020: 6)

İki ışın demeti arasında bir dikme çizilerek yol farkı hesaplanabilir (Denklem 4.1).

$$|BC| + |CD| = d \sin \theta + d \sin \theta = 2d \sin \theta \quad (4.1)$$

Burada;

θ ; Bragg açısı,

d ; düzlemler arası mesafeyi,

n ; yansıma mertebesini ifade etmektedir.

Bragg yasasına göre meydana gelen bu yol farkı, yüzeye gönderilen ışının dalga boyunun (λ) tam katları şeklinde olduğunda yansıma gerçekleşir. Böylelikle düzlemlere ait pik şiddetleri ve yarı pik aralığı hesaplanarak malzemenin kristallliği hakkında bilgi elde edilir (Gözükızıl, 2020: 32).

5. LİTERATÜR ÖZETİ

Yaashikaa vd. (2020), yaptıkları çalışmada biyo-char üretiminde tarım, ormancılık, kentsel katı atık, gıda ve hayvan gübresi vb. çeşitli atıkları kaynak olarak kullanmışlardır. Piroliz işlemi sırasında, bu biyokütle kaynakları değişik sıcaklıklara maruz kalarak termal olarak bozundurulmuş ve biyo-char üretilmiştir. Çalışma kapsamında, toksik kirletici maddelerin biyo-char kullanılarak giderimine ve sıcaklık, basınç, partikül boyutu, ısıtma hızı gibi işlem parametrelerinin biyo-char özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Biyo-char karakterizasyonunda ise SEM, XRD, FT-IR, TGA, BET gibi yöntemler kullanılmıştır.

Khiari vd. (2020), biyo-charın sürdürülebilir uygulamalarını belirlemek için hammadde olarak kenaf gövdelerini kullanmıştır. İlk olarak, TGA yöntemi ile piroliz parametreleri izlenmiş ve kinetik parametreler hesaplanmıştır. Kinetik parametrelerin hesaplanmasında Friedman, Flynn-Wall-Ozawa (FWO) ve Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) modelleri kullanılmıştır. Sonraki aşamada ise, kenaftan üretilen biyo-charın fiziko-kimyasal, morfolojik ve yapısal özellikleri CO₂ adsorpsiyonu, Raman Spektroskopisi ve DRIFT yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Kenaf gövdesinden biyo-char üretilirken piroliz sıcaklığı artırıldığında, yüzey alanı ve mikro gözenekli yapısı gelişmiştir. Kirletici maddelerin uzaklaştırılması veya gaz depolaması gibi yöntemlerde kullanmak için daha uygun bir sonuç elde edilmiştir. Elde edilen biyo-charın XRF analiz sonuçlarına göre, K ve P element içeriklerinin yüksek olduğunu belirlenmiştir.

Jalayeri ve Pepe (2019), gerçekleştirdikleri çalışmada antep fıstığının kabuğundan elde edilen biyo-charın Cu (II) için yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Elde edilen biyo-charın fizikokimyasal ve morfolojik özellikleri SEM-EDX, SEM ve FT-IR teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Genel olarak, mevcut çalışma şunu göstermektedir: antep fıstığı kabuğundan elde edilen biyo-charın bir sulu çözeltiden Cu (II) giderimi için, uygun maliyetli olması bu hammaddenin bol yetiştirildiği tarımsal alanlarda kullanılabilirliğini göstermektedir.

Bhowmick vd. (2018), farklı kökenlerden oluşan üç hammaddeyi (makroalg: *Sargassum* sp, tarımsal atık: pirinç kabuğu ve lignoselülozik atık: çam ağacı) belirli oranlarda karıştırmış ve pirolize tabi tutmuştur. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, sıcaklık ve karıştırma oranının en etkili parametre olduğu görülmektedir. Çalışmada, reaktörde kalış süresi, sıcaklık, karışım oranı gibi koşulların biyo-charın ısıl dayanımı, yüzey fonksiyonel grupları, aromatiklik, pH dengesi ve kül içeriği üzerine olan etkisi araştırılmıştır.

Hmid vd. (2014), yaptıkları çalışmada hammadde olarak prina kullanmışlardır. Prinanın kimyasal bileşimi büyük ölçüde zeytin çeşidine ve ekstraksiyon sürecine bağlı olarak kuru esasa göre, % 10-56 lignin, % 12-24 selüloz ve % 7-22 hemiselülozdan oluşmaktadır. Buna ek olarak, metal ve polifenol içeriği, pirinayı fitotoksik (bitki üzerinde meydana getirdiği zehir etkisidir) hale getirebilir ve biyolojik bozulmaya karşı dirençli hale getirebilir, bu da toprak ve su bütünlüğü için tehlikeli oluşturmaktadır. Piroliz proses koşulları (sıcaklık ve ısıtma hızı), üretilen biyo-charın miktarını ve kalitesini belirlemektedir ve bu nihai kullanımına göre ayarlanabilmektedir. Biyo-charın, yüksek adsorpsiyon ve kation değişim kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. İçeriğinde ise, az miktarda katranlar, reçineler, hareketli madde (biyo-chardan toprağa geçebilen ve toprak mikroflorası tarafından C kaynağı olarak kullanılabilen organik C) ve diğer kısa ömürlü organik bileşikler bulunmaktadır.

Ghysels vd. (2019), biyo-char üretimi için yeni bir hammadde olarak lignin açısından zengin curuf karbon kullanarak, yavaş piroliz ile üretim yapmıştır. Tercih edilen süreç dizisi, her bir alt işlemin atık ürünün optimum bir şekilde değerlendirilmesini sağlamıştır. Hammaddeye bisülfite ön işlem uygulanması, odunsu selülozik etanol verimini artırmıştır. Elde edilen biyo-char verimi % 50,71 olarak hesaplanmıştır.

Benramache (2019), literatürde bulunan n-tipi yarıiletken olarak ZnO ince filmlerin üretim yöntemlerini, reaktif buharlaştırma, moleküler ışın epitaksi (MBE), magnetron püskürtme tekniği, darbeli lazer biriktirme (PLD), spreli piroliz, sol-jel olarak sıralamıştır. Yapılan bu çalışmada ise, cam altlık üzerine ZnO ince film biriktirmek için sol-jel (döndürerek kaplama) yöntemi kullanılmıştır. Üretilen ZnO ince filmin yapısal ve optik özellikleri XRD ve UV-Vis. teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Sentezlenen ZnO film polikristal yapıdadır ve tercihli yönelim özelliğine sahiptir. ZnO'nun ölçülen ortalama kristal boyutu 207,9 nm olup, altıgen vurtzit yapısındadır.

Nagabushana ve Vishwas (2018), sol-jel daldırmalı kaplama tekniği ile ürettikleri nano boyutlu ZnO filmleri 450 °C'de tavlanmıştır ve yapısal, optik ve elektriksel karakterizasyon sonuçları, ZnO'nun altıgen vurtzit fazını doğrulamıştır. Kristalit boyutu Scherrer yöntemiyle hesaplanmıştır. UV-Vis. spektrofotometresi kullanılarak yasak enerji aralığı 3,3 eV olarak hesaplanmıştır. Elektriksel özellik ölçümleri ile sentezlenen ZnO filmin yarıiletken davranışı doğrulanmıştır.

Tangade vd. (2020), yaptıkları çalışmada CBD yöntemiyle üretilen ZnO ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özelliklerini belirleyerek karakterizasyon çalışmalarını

tamamlamıştır. XRD sonuçlarına göre, filmlerin altıgen vurtzit kristal yapıda ve polikristal olduğu tespit edilmiştir. Filmin çiçeğe benzer bir morfoloji oluşturmak için bir araya gelen çubuk şeklindeki nanopartiküllerden oluşan granüler yapısı SEM görüntüleri kullanılarak kanıtlanmıştır. Yüzey ıslanabilirlik testleri ZnO ince filmlerin hidrofobik olduğunu göstermektedir. Ayrıca ZnO ince filmlerin sertlik özellikleri mikro-vickers sertlik testi kullanılarak ölçülmüştür. CBD yöntemi oldukça basit ve düşük işletme maliyeti ile geniş yüzeyi kaplayabilme özelliğine sahip olduğu için diğer yöntemlere kıyasla daha avantajlı bir kaplama yöntemi olmuştur.

Amakali vd. (2020), ZnO ince filmleri iki basit ve düşük maliyetli sentez yöntemi olan moleküler öncü yöntemi (MPM) ve sol-jel yöntemi kullanarak sentezlemiştir. Filmler yapısal ve optik özellikleri açısından karakterize edilmiştir. XRD karakterizasyonu, ZnO filmlerinin (002) yönelimli olduğunu göstermiştir. Piezoelektrik uygulamalar için AFM'den elde edilen yüzey pürüzlülüğü, MPM ile hazırlanan filmlerin göreceli olarak pürüzlü olduğunu kanıtlamaktadır. Hazırlanan ZnO ince filmlerde görünür bölgede gözlemlenen yüksek şeffaflık (sol-jel için %88 ve MPM için %90), filmlerin çeşitli uygulamalar için şeffaf pencereler olarak kullanıma uygun olduğunu göstermektedir.

Temel vd. (2017a), yaptıkları çalışmada, ZnO nano-çiçekleri farklı biriktirme sürelerinde cam yüzeyler üzerinde CBD tekniği ile sentezlemiştir. Banyo çözeltisi sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcı ile 85 °C'de sabit sıcaklıkta tutulmuştur. 15, 30, 45, 60 dakika karıştırılarak üretilen ince filmler sırasıyla Z1, Z2, Z3 ve Z4 olarak adlandırılmıştır. Elde edilen ZnO nano-çiçeklerin kristal yapısı XRD ölçümleri ile incelenmiştir. Tane boyutu değerlerinin artması, tane sınırlarının küçülmesi anlamına gelmektedir ve böylelikle tane boyutu arttıkça kristalleşme iyileşmiştir. ZnO nano-çiçeklerin FESEM görüntüleri incelendiğinde, yapının sürekli ve birbirinden bağımsız olarak nano-rodlar tarafından oluşturulduğu görülmüştür. Ayrıca bu nano-rodların çiçeğe benzer bir yapı oluşturmak için birleştiği görülmüştür. Bu çalışmada kullanılan CBD koşullarında kompleks oluşturucu kullanılmadan kristal ZnO nano-çiçek sentezinin sadece 30 dakika sürdüğü ve kristalizasyonun iyileştirilmesi için tavlama gerek olmadığı tespit edilmiştir.

Temel vd. (2017b), yaptıkları çalışmada ZnO nano-rodlar bir hibrit biriktirme tekniği ile hazırlanmıştır. ZnO çekirdeğinin oluşturulması ve ZnO nano-rodlarının çekirdek üzerine sentezi olmak üzere iki adım ile sentez gerçekleştirilmiştir. ZnO çekirdek yapısı sol-gel döndürerek kaplama tekniği ile cam altlıklar üzerine biriktirilmiştir. Farklı kalınlıklarda üç farklı çekirdek tabakası hazırlanmıştır. ZnO nano-rodlar 30 dakika gibi çok kısa sürede CBD

yöntemi ile çekirdekler üzerinde biriktirilmiştir. Çekirdek tabakası ve çekirdek tabakasının kalınlığının kristal yapıya etkileri ve ZnO nano-rodlarının morfolojisi XRD ve FESEM teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Çekirdek kalınlığı arttıkça, kristalin yapısı iyileşmiş, nano-rodların yoğunluğu ve yöneliminin değişmesi morfolojik özelliklerin iyileştirilebileceğini göstermiştir.

Temel vd. (2019), çinko bazlı yarıiletken (çinko oksit, çinko sülfür ve çinko selenür) ince filmleri, cam altlıklar üzerine CBD tekniği kullanarak, tavlama ve tavlama yapılmaması olarak ürettiği. Elde edilen filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri incelenmiş ve tavlamanın ince film özellikleri üzerine etkisi belirlenmiştir. Çinko esaslı ince filmler polikristal yapıya sahiptir ve nanopartiküllerden oluşmuştur. Karakterizasyon sonuçları, üretilen çinko temelli ince filmlerin polikristal yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Hem çinko sülfür hem de çinko selenür ince filmler kübik, çinko oksit ince filmler ise altıgen kristal yapıya sahiptir. Tüm ince filmlerin yüzey morfolojileri homojen ve kompakttır. Elde edilen ince filmlerin optik bant aralığı değerlerinin, çinko bazlı yarıiletkenlerin bant aralığına yakın olduğu tespit edilmiştir. Tavlama işlemleri, çinko bazlı ince filmlerin kristal yapılarını iyileştirmemiştir ve bant aralığı değerlerini değiştirmemiştir. Karakterizasyon sonuçlarına göre, çinko bazlı ince filmlerin tavlama yapılmaması CBD tekniği ile üretimi kolay, ekonomik ve enerji açısından verimli olduğundan birçok ince film uygulamasında kullanılabilir bir üretim tekniğidir.

6. MATERYAL VE YÖNTEM

Tez kapsamında kullanılan materyaller ve gerçekleştirilen deneysel çalışmalar 6. Bölüm altında detaylı bir şekilde verilmiştir.

6.1. Biyokütle Hammaddeleri

Tez kapsamında kullanılan biyokütle hammaddelerinden karaçam ağacı talaşı Sıla Orman Ürünleri (Bilecik, Türkiye); meşe ağacı talaşı Arslanoğlu Kereste (Bilecik, Türkiye) ve pirinç kabuğu Durağan Çeltik ve Pirinç Fabrikasından (Sinop, Türkiye) temin edilmiştir.

6.2. Hammaddelere Uygulanan Analizler

Karaçam ağacı talaşı, meşe ağacı talaşı ve pirinç kabuğu hammaddelerinin öncelikle yığın ve gerçek yoğunlukları belirlenmiştir. Ardından gerçekleştirilen ön analizler ile hammaddelerin sahip olduğu nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon miktarları hesaplanmıştır. Elementel analiz, FT-IR ve SEM analizleri ile hammadde karakterizasyon çalışmaları tamamlanmıştır.

6.2.1. Yığın Yoğunluk Tayini

Karaçam ağacı talaşı, meşe ağacı talaşı ve pirinç kabuğu örnekleri hacmi bilinen dikdörtgen şeklinde olan bir kutunun içerisine sıkıştırılmadan koyulup tartım alınmıştır. Bu tartımlar üçer kez paralel şekilde gerçekleştirilmiştir. Örneklerin yığın yoğunluk tayini hesaplamaları denklem 6.1'e göre yapılmıştır (ASTM E 873-82).

$$\text{Yığın Yoğunluk Tayini} = (m_2 - m_1) / V \quad (6.1)$$

Eşitlikte;

m_1 : Boş kutunun ağırlığı, (g)

m_2 : Kutu ve örneğin toplam ağırlığı, (g)

V : Kutunun hacmi, (cm³)

6.2.2. Gerçek Yoğunluk Tayini

Biyokütle örneklerinin gerçek yoğunluk değerleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan gaz piknometresi (Micromeritics-AccuPyc II 1340) kullanılarak belirlenmiştir.

6.2.3. Nem Miktar Tayini

Biyokütle örneklerinin nem miktarlarını belirlemek için $\pm 0,001$ g hasaslıkta 2 g örnek tartıldıktan sonra saat camına konulup Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan BINDER marka etüve yerleştirilmiş ve $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 48 saat süresince kurutulmuştur. Örnekteki nem miktarı denklem 6.2'den kütlece yüzde olacak şekilde hesaplanmıştır.

$$\text{Nem miktar yüzdesi} = ((m_1 - m_2) / m_1) \times 100 \quad (6.2)$$

Eşitlikte;

m_1 : Etüv öncesi kütle (g)

m_2 : Etüv sonrası kütle (g)

6.2.4. Kül Miktar Tayini

$600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de sabit tartıma getirilen ve desikatörde soğutulan krozelerin darası alındıktan sonra her bir biyokütle örneğinden 2 g olacak şekilde konulmuştur. İçerisinde hammadde bulunan krozeler sıcaklığı $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye sabitlenen etüve yerleştirilmiştir. Burada nemi tamamen uzaklaştırıldıktan sonra içeriğindeki karbon tamamen giderilene kadar yavaşça ısıtılarak $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kül fırınında yakılmıştır. Yanma işlemi bittikten sonra kül fırınındaki krozeler maşa yardımıyla desikatöre alınmıştır ve desikatörde oda sıcaklığına gelen örneklerin tartımları alınmıştır. Hammadde örneklerinde bulunan kül yüzde oranı denklem 6.3'den kütlece yüzde olarak hesaplanmıştır (ASTM 1102-84)

$$\text{Kül (\%)} = (g_1 / g_2) \times 100 \quad (6.3)$$

Eşitlikte;

g_1 : Fırından alınan kül ağırlığı, (g)

g_2 : Etüvde alınan kül ağırlığı, (g)

6.2.5. Uçucu Madde Miktar Tayini

Sabit tartıma getirilmiş kapaklı kroze içerisine, biyokütle örneklerinin her birinden 1 g konulmuş ve krozenin kapağı kapatılarak $950 \pm 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktaki fırına örneğin yanmamasına dikkat edilerek yerleştirilmiştir. Her bir kroze fırında 7 dk bekletilip, desikatöre alınmıştır. Oda sıcaklığına geldikten sonra kroze içerisindeki katı kalıntının tartımı alınmıştır. Örneklerdeki uçucu madde miktarı denklem 6.4'den kütlece yüzde olarak hesaplanmıştır (ASTM E 897-82).

$$\text{Uçucu madde (\%)} = [(g_1 / g_2) / g_1 - M] \times 100 \quad (6.4)$$

Eşitlikte;

g_1 : Kullanılan örnek ağırlığı, (g)

g_2 : Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı, (g)

M: Örneğin nem yüzdesi

6.2.6. Elementel Analiz

Hammaddelerin azot, hidrojen, karbon ve oksijen ihtivasını tespit etme amacıyla Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan LECO marka CHN/S 628 Model cihazında elementel analizleri gerçekleştirilmiştir. Örneklerin ısı değerleri denklem 6.5'de verilen Dulong Formülü kullanılarak hesaplanmıştır (Harker ve Backhurst 1981).

$$Q_{GVC} = 338,2C + 1442,8 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 94,2S \quad (6.5)$$

Eşitlikte;

C: Karbon kütle kesri (%)

H: Hidrojen kütle kesri (%)

O: Oksijen kütle kesri (%)

S: Kükürt kütle kesri (%)

6.2.7. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

Hammadde örneklerinin içerisinde bulunan fonksiyonel grupları tanımlamak için Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Perkin Elmer, Spectrum 100 FT-IR spektroskopisi kullanılmıştır. 4000-380 cm^{-1} dalga boyu aralığı, 0,4 cm^{-1} çözünürlük ve zayıf toplam frekans (ATR) modülü şartlarında çalışılmıştır. Örneklerin içerdiği fonksiyonel gruplar Tablo 6.1 kullanılarak belirlenmiştir.

Tablo 6.1. FT-IR Spektroskopisinden elde edilen bileşiklere ait fonksiyonel gruplar

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel gruplar	Olası bileşikler
3200-3900	O-H gerilmesi	Su, alkol, fenol
3000-3300	C-H gerilmesi	Aromatikler
2842-3000	C-H gerilmesi	Metil ve metilen grupları
2600-3000	C-H gerilmesi	Hidrokarbonlar, metan ve alkiller
2240-2400	C=O gerilmesi	Karbondioksit
2040-2240	C-O gerilmesi	Karbonmonoksit
1590-1700 1500-1845	C=O gerilmesi	Ketonlar, aldehitler, karboksilik asit, esterler
	C=C gerilmesi	Aromatik halka, alkenler
	O-H bükülmesi	Su
1675-1655	C=O gerilmesi	Aril ketonlar
1470-1000	CO, CC	Alkanlar, alkoller, fenoller, eterler ve yağlar
1325-1500	C-H bükülmesi	Alkanlar
	O-H bükülmesi	Fenoller
1260-1240	S-O	
950-1300	C-O gerilmesi	Birincil ve ikincil alkoller, esterler, eterler, R-OH
966		NH ₃
960-1040	R-CH=CH ₂ bükülmesi	
840-1040	=C-H bükülmesi	
650-1000	C-H bükülmesi	Aromatikler

6.2.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Biyokütle örneklerinin SEM görüntüleri, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan ZEISS marka, SUPRA 40VP model SEM-EDX cihazı ve ikincil elektron (SE) dedektörü kullanılarak elde edilmiştir. Örnekler çift taraflı karbon banta yapıştırılmış ve iletkenliğin sağlanması amacıyla Quorum marka, Q300 model cihazda 1 dk süresince Au/Pd kaplama yapılmıştır. Analizler 15 kV elektron yükü altında ve ~10 mm çalışma mesafesinde gerçekleştirilmiştir. Elementel analiz ve haritalama çalışmaları için ise enerji dağılımlı X-ışını (EDX) dedektörü kullanılmıştır.

6.3. Hammaddeden Karbonizasyon Yöntemi ile Biyo-char Üretimi

Karaçam ağacı talaşı, meşe ağacı talaşı ve pirinç kabuğu örnekleri $\pm 0,01$ g duyarlılıkta tartımları alınarak (verim hesabında kullanılmak üzere) toprak kaplara konulmuştur. Toprak kapların ağızları hava almayacak şekilde alüminyum folyo ile sıkıca kapatılarak fırına yerleştirilmiştir. 20 °C/dk ısıtma hızı ile 400, 550 ve 700 °C'ye çıkarılan örnekler istenilen sıcaklıklarda 15 dakika fırında bekletilmiştir. Karaçam ağacı talaşı, meşe ağacı talaşı ve pirinç kabuğundan farklı sıcaklıklarda üretilen biyo-char örneklerinin adlandırılması sırası ile KÇ-400, KÇ-550, KÇ-700, M-400, M-550, M-700, P-400, P-550 ve P-700 olarak kısaltılmıştır. 30 °C/dk ısıtma hızı ile oda sıcaklığına soğutulan örnekler öğütme işlemine hazır halde desikatörde bekletilmiştir. Biyokütle örneklerinden, karbonizasyon yöntemi ile üretilen biyo-char örnekleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Fritsch marka Pulverisette model halkalı öğütücüde 1100 rpm hızda, 30 s boyunca öğütülmüştür.

6.4. Biyo-char Örneklerine Uygulanan Analizler

Karaçam ağacı talaşı, meşe ağacı talaşı ve pirinç kabuğundan elde edilen biyo-char örneklerine de hammaddelere uygulanan yığın yoğunluk tayini, gerçek yoğunluk tayini, nem miktar tayini, kül miktar tayini, elementel analiz, FT-IR ve SEM analizleri aynı şartlarda uygulanmıştır. Bu analizlerin ayrıntıları Bölüm 6.2'de detaylı bir şekilde verilmiştir.

6.5. Biyo-char Örneklerinden Pelet Hazırlama İşlemi

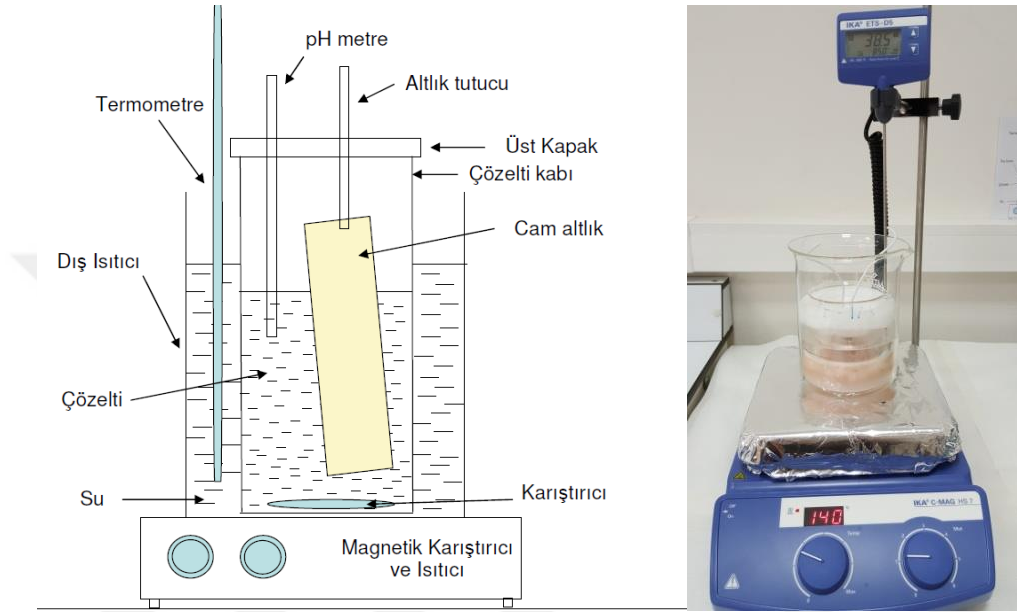
Biyokütleden elde edilen karbonlu malzeme biyo-charın, ZnO ince film üretimi işleminde altlık olarak kullanılabilmesi için biyo-char örnekleri pelet haline getirilmiştir. Biyo-char: selüloz temelli bağlayıcı oranı 60:40 olarak sabit tutulmuş, 15 MPa basınç altında 45 s bekletilerek peletler hazırlanmıştır.

6.6. ZnO İnce Filmlerin Karbonlu Malzemeler Üzerinde Biriktirilmesi

Biyokütleden üretilen karbonlu malzemeler üzerine ZnO ince filmlerin biriktirilmesi için CBD yöntemi kullanılmıştır. Pelet hazırlama işleminden sonra alınan SEM görüntülerine ve mekanik sağlamlıklarına göre, CBD yönteminde kullanılabilecek morfolojik özelliğe ve sağlamlığa sahip olan biyo-char örnekleri 550 °C'de üretilen biyo-char örnekleri olarak seçilmiştir. Buna göre, ZnO ince filmler her bir biyokütle örneğinden 550 °C'de üretilmiş ve pelet haline getirilmiş biyo-char örnekleri üzerinde biriktirilmiştir.

6.6.1. Kimyasal Banyo Depolama Sisteminin Kurulması

Sistemin kurulumu için ısıtıcılı ve sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcı, 1000 mL'lik ve 250 mL'lik beher, manyetik balık, numune tutucular ve pH metre kullanılmıştır. Sistemin şematik gösterimi ve fotoğrafı Şekil 6.1'de verilmiştir. Literatürden alınan bu şekilde altlık yerine cam altlık kullanılmış olup, yapılan tez deneyleri kapsamında cam altlık yerine biyokütle örneklerinden üretilen karbon altlıklar yerleştirilmiştir.



Şekil 6.1. Kimyasal Banyo Depolama Sistemi

Kaynak: (Temel vd., 2019: 254)

6.6.2. Kimyasal Banyo Çözeltilerinin Hazırlanması ve İnce Filmlerin Üretilmesi

ZnO filmlerinin üretilmesi için öncelikle 0,1 M çinko nitrat hegzahidrat $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma Aldrich) çözeltisi hazırlanmıştır. Tam ve hızlı bir çözünme sağlanabilmesi için çözelti manyetik karıştırıcı ile 15 dk boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra %28'lik sulu amonyak (NH_4OH) (Merck) çözeltisi kullanılarak çözeltinin pH değeri 10 olarak ayarlanmıştır. Çözelti içerisine pelet haline getirilmiş biyo-char örneklerinden 2 adet daldırılarak ısıtıcılı ve sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcı yardımı ile çözelti bir yandan karıştırılırken diğer yandan ısıtılmaya başlanmıştır. Daldırılan altlıklar 15 dk, 30 dk ve 45 dk olmak üzere farklı reaksiyon sürelerinde banyo içerisinde bekletilmiştir. Kaplanan filmler banyodan çıkarılıp, saf su ile yıkanmış ve açık havada kurutulmuştur.

6.7. ZnO İnce Filmlerin Karakterizasyonu

ZnO ince filmlerin karakterizasyonu için SEM ve XRD teknikleri kullanılmıştır. Yapılan SEM analizinin ayrıntıları Bölüm 6.2.8’de verilmiş olup, XRD analizinin ayrıntıları ise aşağıda açıklanmıştır.

6.7.1. X-Işını Kırınım Tekniği (XRD)

ZnO ince filmlere ait kristal yapıların belirlenmesi için karakterizasyonları Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan X-Işını Kırınım Cihazı (XRD, Panalytical-Empyrean) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örnekler üzerine uygulanan XRD analizinde $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,15405$ nm) radyasyonu kullanılarak, 2θ açısı $30-80^\circ$ olacak şekilde $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızında X-ışını kırınım desenleri elde edilmiştir.



7. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar Bölüm 7 altında detaylı bir şekilde verilmiştir.

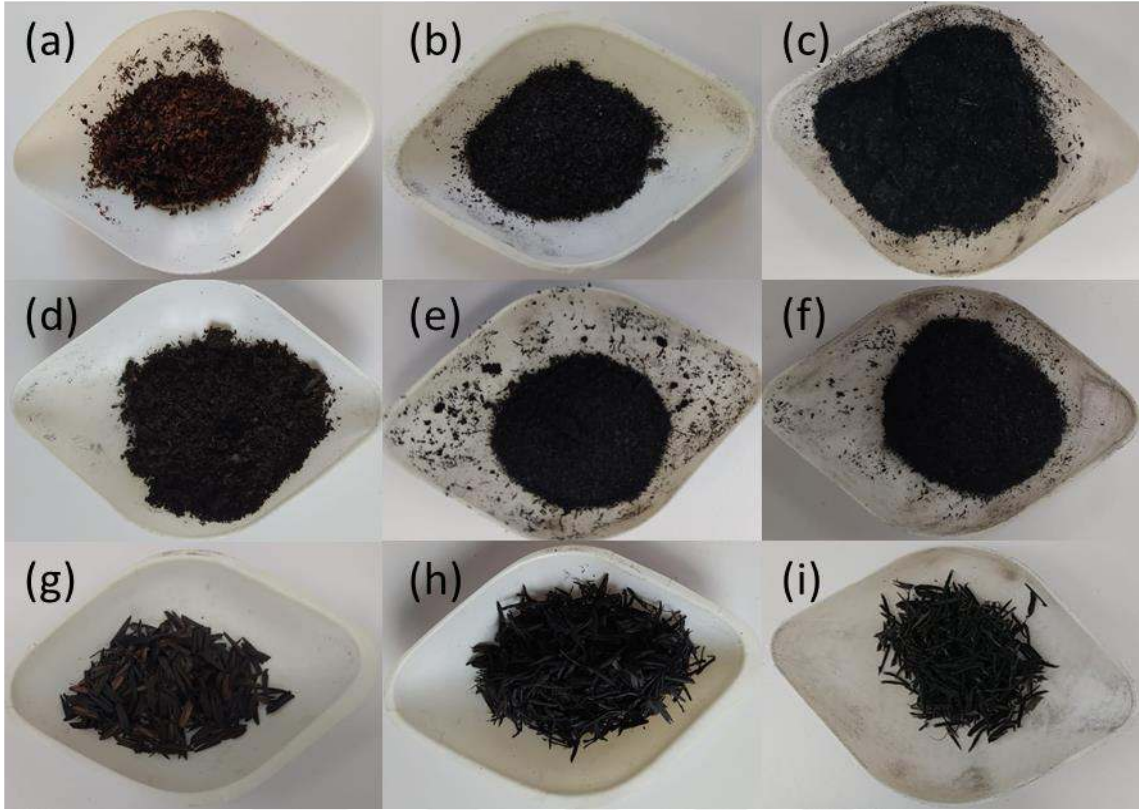
7.1. Karbonizasyon Sonucu Elde Edilen Biyo-char Verim Değerleri

Karaçam ağacı talaşı, meşe ağacı talaşı ve pirinç kabuğuna uygulanan karbonizasyon deneyleri sonucunda sıcaklık arttıkça verim literatürle uyumlu bir şekilde azalmıştır (Tomczyk vd. 2020: 193). Bunun nedeni, sıcaklığın artışıyla birlikte daha fazla uçucu hidrokarbonun biyokütleden ayrılması, geriye kalan biyo-charın kütlesinin azalması ve dolayısıyla verimin azalmasıdır. Karbonizasyon deneyleri sonucunda elde edilen biyo-char verim değerleri Tablo 7.1’de verilmiştir. Karaçam ağacı talaşından 400, 550 ve 700 °C sıcaklıklarda elde edilen biyo-char verimleri sırası ile %51,03; %27,02 ve %14,19 olarak hesaplanmıştır. Meşe ağacı talaşından 400, 550 ve 700 °C sıcaklıklarda elde edilen biyo-char verimleri sırası ile %60,40; %43,80 ve %29,84 olarak hesaplanırken; pirinç kabuğundan aynı sıcaklıklarda elde edilen biyo-char verimleri ise sırası ile %63,68; %57,51 ve %26,54 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen biyo-char verimlerinin karbonizasyon sıcaklıkları ile farklılık gösterdiği belirlenirken, biyokütle kaynağı değiştikçe de farklı verim değerlerinin elde edildiği görülmüştür.

Tablo 7.1. Farklı biyokütlelerden farklı sıcaklıklarda elde edilen biyo-char verimleri (%)

Biyokütle	Karbonizasyon Sıcaklığı (°C)		
	400	550	700
Karaçam ağacı talaşı	51,03	27,02	14,19
Meşe ağacı talaşı	60,40	43,80	29,84
Pirinç Kabuğu	63,68	57,51	26,54

Karbonizasyon sıcaklığı arttıkça biyo-char örneklerinin yapısal ve fiziksel özelliklerinin değiştiği de gözlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda elde edilen biyo-char örneklerinin renkleri kahverengi iken, karbonizasyon sıcaklığı arttıkça örneklerin rengi de koyulaşarak siyah renge doğru yaklaşmıştır. Biyo-char örneklerinin renklerini ve fiziki görünümünü gösteren fotoğrafları Şekil 7.1’de verilmiştir.



Şekil 7.1. Biyo-char örneklerinin fotoğrafları (a) K-400 (b) K-550 (c) K-700 (d) M-400 (e) M-550 (f) M-700 (g) P-400 (h) P-550 (i) P-700

7.2. Hammaddelere Uygulanan Analiz Sonuçları

Oda koşullarında 48 sa kurutulan karaçam ağacı talaşı, meşe ağacı talaşı ve pirinç kabuğu örneklerinin gerçek ve yığın yoğunlukları değerleri Tablo 7.2’de verilmiştir. Karaçam ağacı talaşının gerçek yoğunluğu $1,38 \text{ g/cm}^3$, yığın yoğunluğu $0,21 \text{ g/cm}^3$; meşe ağacı talaşının gerçek yoğunluğu $1,27 \text{ g/cm}^3$, yığın yoğunluğu $0,26 \text{ g/cm}^3$ olarak belirlenmiştir. Pirinç kabuğunun ise gerçek yoğunluğu $0,98 \text{ g/cm}^3$, yığın yoğunluğunun $0,11 \text{ g/cm}^3$ olarak belirlenmiştir. Pirinç kabuğunun gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk değerleri arasında daha fazla fark olması, diğer hammaddelere kıyasla daha gözenekli olduğunu göstermektedir.

Biyokütle örneklerine uygulanan ön analizler sonucu belirlenen nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon miktarı ağırlıkça yüzde değeri olarak Tablo 7.3’de verilmiştir. Karaçam ağacı talaşı ağırlıkça % 4,45 nem ve % 2,34 kül içermektedir. Uçucu madde miktarı % 70,42 olan karaçam ağacı talaşı, piroliz yöntemi ile termokimyasal dönüşüm için uygun bir hammaddedir. Sabit karbon miktarı ise % 22,79 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 7.2. Biyokütle örneklerine ait gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk değerleri

Hammadde	Gerçek Yoğunluk (g/cm ³)	Yığın Yoğunluk (g/cm ³)
Karaçam ağacı talaşı	1,38	0,21
Meşe ağacı talaşı	1,27	0,26
Pirinç Kabuğu	0,98	0,11

Meşe ağacı talaşının içerdiği nem miktarı ağırlıkça %3,56, kül miktarı %4,88, uçucu madde miktarı %68,32 ve sabit karbon miktarı %23,24'dır. Pirinç kabuğunun içerdiği nem miktarı ise ağırlıkça %2,01, kül miktarı %14,98, uçucu madde miktarı %63,48 ve sabit karbon miktarı %19,53 olarak hesaplanmıştır. Hammadde olarak seçilen karaçam ağacı talaşı, meşe ağacı talaşı ve pirinç kabuğu biyokütlelerinin sahip olduğu düşük nem miktarı ve yüksek uçucu madde miktarı, bu biyokütlelerin karbonizasyon yöntemi ile gözenekli karbonlu malzeme üretimine uygun olduğunu göstermektedir. Karbonizasyon yönteminde hammaddenin inert gaz ortamında ısı bozunması sağlanır. Burada verilen ısı öncelikle hammaddedeki nemin buharlaştırılmasında kullanıldığı için nem içeriği düşük hammaddeler bu yöntem ile değerlendirilmek için tercih edilir (Babu ve Chaurasia, 2003: 2254).

Tablo 7.3. Biyokütle örneklerine ön analiz sonuçları

Analiz	Karaçam ağacı talaşı	Meşe ağacı talaşı	Pirinç Kabuğu
Nem (%)	4,45	3,56	2,01
Kül (%)	2,34	4,88	14,98
Uçucu Madde (%)	70,42	68,32	63,48
Sabit Karbon* (%)	22,79	23,24	19,53

*Sabit Karbon= 100- (Nem+Kül+Uçucu Madde)

Biyokütle örneklerine ait elementel analiz sonuçları, molar gösterimleri ve ısı değerleri Tablo 7.4'de verilmiştir. Karaçam ağacı talaşının içerdiği karbon miktarı kütlece %40,22; hidrojen miktarı %6,58 ve azot miktarı %0,25 iken oksijen miktarı %52,94 olarak bulunmuştur. Elementel analiz sonuçları ve Dulong formülü kullanılarak, karaçam örneğinin sahip olduğu ısı değeri 13,55 MJ/kg olarak hesaplanmıştır. Meşe ağacı talaşının içerdiği karbon miktarı

kütlece %41,59; hidrojen miktarı %6,19; azot miktarı %0,16 ve oksijen miktarı %52,06 olarak bulunurken, sahip olduğu ısı değeri 13,61 MJ/kg olarak hesaplanmıştır. Pirinç kabuğunun içerdiği karbon, hidrojen, oksijen ve azot miktarları ise sırası ile %38,54; %5,79; %55,16 ve %0,51 olarak bulunmuştur. Elementel analiz sonuçları ve Dulong formülü kullanılarak hesaplanan ısı değeri ise 11,44 MJ/kg'dır.

Tablo 7.4. Biyokütle örneklerine ait elementel analiz sonuçları, molar gösterimleri ve ısı değerleri

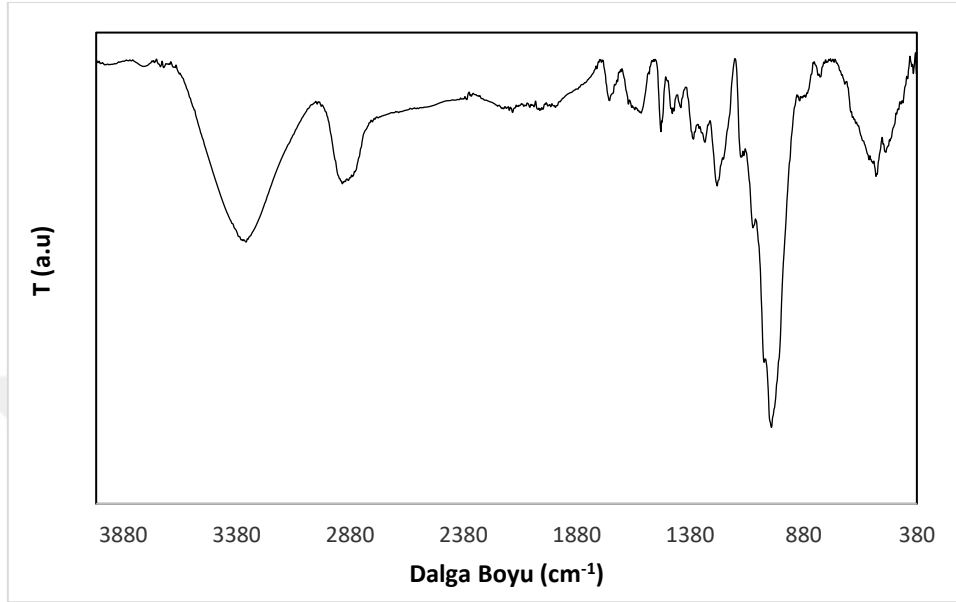
	Karaçam ağacı talaşı	Meşe ağacı talaşı	Pirinç Kabuğu
Karbon (%)	40,22	41,59	38,54
Hidrojen (%)	6,58	6,19	5,79
Azot (%)	0,25	0,16	0,51
Oksijen (%)*	52,95	52,06	55,16
H/C	1,96	1,79	1,80
O/C	0,99	0,94	1,07
Molar Gösterim	$\text{CH}_{1,96}\text{N}_{0,005}\text{O}_{0,99}$	$\text{CH}_{1,79}\text{N}_{0,003}\text{O}_{0,94}$	$\text{CH}_{1,80}\text{N}_{0,011}\text{O}_{1,07}$
Isıl Değer (MJ/kg)	13,55	13,61	11,44

*Farktan

7.2.1. Hammaddelerin FT-IR Analiz Sonuçları

Karaçam ağacı talaşı, meşe ağacı talaşı ve pirinç kabuğunun içerdiği fonksiyonel grupları tanımlayan FT-IR spektrumları sırası ile Şekil 7.2, 7.3 ve 7.4'de verilmiştir. Spektrumda görülen 3339 cm^{-1} 'de gözlemlenen geniş ve şiddetli pik hidroksil grubuna aittir. Bu pikin varlığı ham maddenin yapısında bulunan nem ile alkol ve fenollerin O-H geriliminden kaynaklanmaktadır (Khan, vd., 2018: 211). 2915 cm^{-1} bölgesinde görülen pik metil ve metilen gruplarında yer alan C-H gerilme titreşimlerini belirtir (Wang vd., 2015: 90). Biyokütle yapısındaki keton, aldehit, karboksilik asit ve esterlerin varlığını gösteren C=O grubuna ait gerilme titreşimi 1739 cm^{-1} ve 1598 cm^{-1} bölgesinde görülmektedir. 1509 cm^{-1} bölgesinde

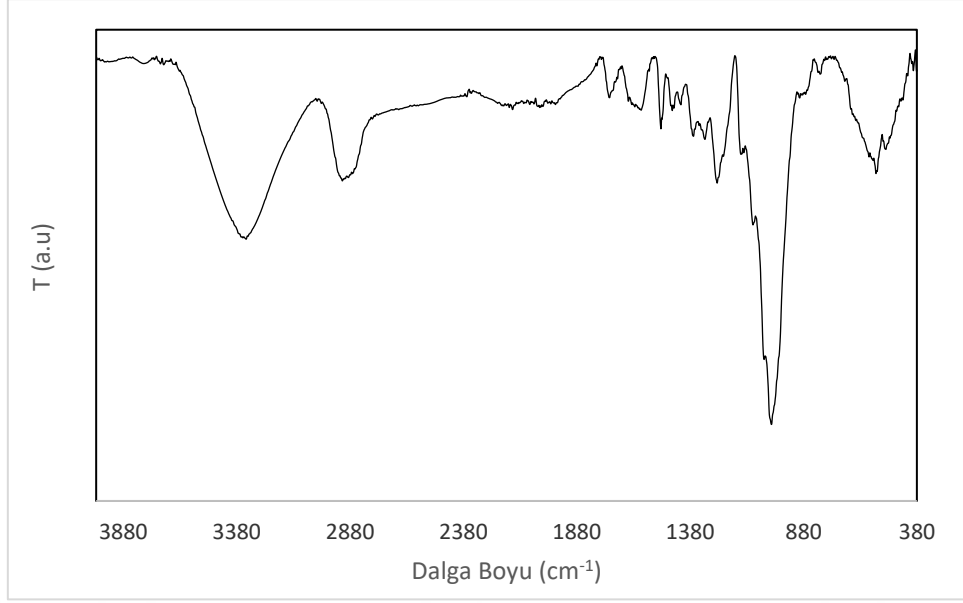
gözlemlenen pik ise aromatik halka ve alkenlere ait C=C gerilme titreşimine aittir (Yaman, 2018:46). 1281 cm^{-1} civarında gözlenen pikler ise selüloz yapısındaki C-H gerilmesinden kaynaklanmaktadır (Devi ve Saroha, 2015: 316). 1021 cm^{-1} ve 1262 cm^{-1} 'de görülen iki pik alkol, fenol, eter ve ester gruplarına ait C-O gerilme titreşimine aittir (Yuan vd., 2015: 333).



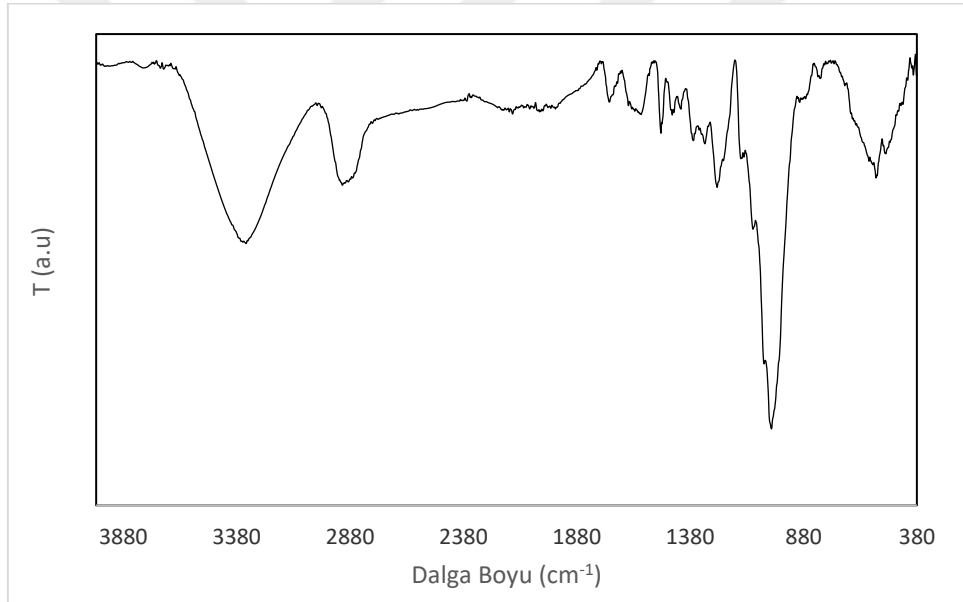
Şekil 7.2. Karaçam ağacı talaşının FT-IR spektrumu.

Şekil 7.3'de meşe ağacı talaşına ait FT-IR spektrumu verilmiştir. 3321 cm^{-1} 'de görünen geniş bant aralığı hidroksil grupları, 2887 cm^{-1} de görünen pik ise alifatik CH_3 gruplarının C-H gerilim titreşim bantları olarak tanımlanmaktadır. 1725 cm^{-1} , 1588 cm^{-1} ve 1508 cm^{-1} gözlenen pikler C=O titreşimlerinden oluşmaktadır. 1254 cm^{-1} 'de gözlenen pik ise C-H gerilmesine aittir. 1019 cm^{-1} 'de gözlenen yüksek pik şiddeti C-O ve C-O-C bağlarını belirtmektedir (Ulusal, 2016: 37).

Pirinç kabuğuna ait FT-IR spektrumunda 3321 cm^{-1} gözlenen geniş pik hidroksil grubunu belirtir (Yaman, 2018: 46). 2884 cm^{-1} pik alifatik CH_3 gruplarının C-H gerilim titreşimi bantları olarak tanımlanmaktadır. 1727 cm^{-1} , 1587 cm^{-1} ve 1507 cm^{-1} gözlenen pikler C=O titreşimlerinden oluşmaktadır. 1253 cm^{-1} civarında gözlemlenen pik C-H gerilmesini, 1019 cm^{-1} civarında merkezlenen yüksek şiddetli pik ise C-O ve C-O-C bağlarının bant titreşimi göstermektedir (Ulusal, 2016: 37).



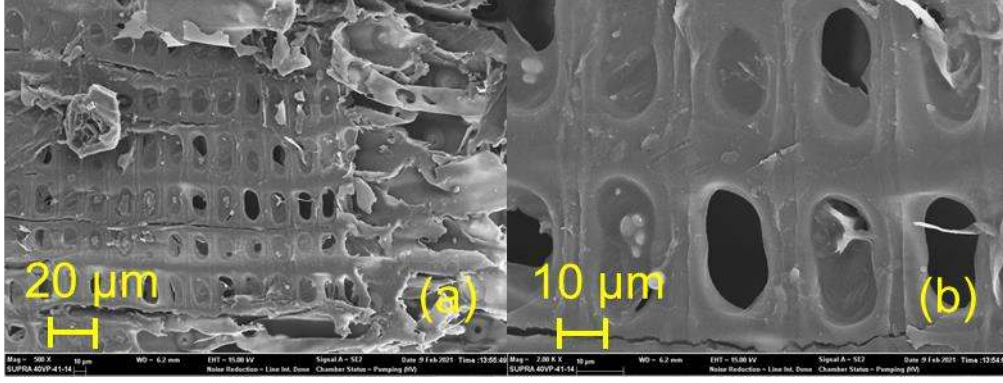
Şekil 7.3. Meşe ağacı talaşının FT-IR spektrumu.



Şekil 7.4. Pirinç kabuğu FT-IR spektrumu.

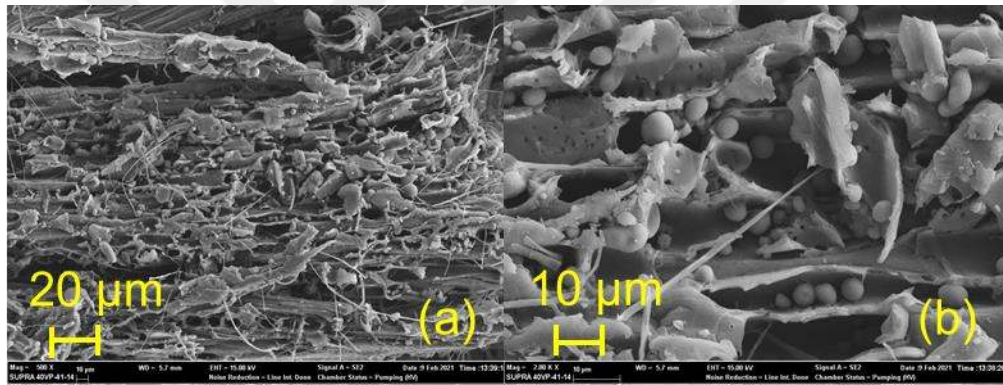
7.2.2. Hammaddelerin SEM Analiz Sonuçları

Karaçam ağacı talaşına yüzey morfolojisinin belirlenmesi için 15 kV voltaj altında 500 x büyütme ve 2 kx büyütme alınan SEM görüntüleri sırası ile Şekil 7.5 (a) ve Şekil 7.5 (b)'de verilmiştir. Bu görüntülerden, karaçam ağacı talaşının yüzeyinin az gözenekli ve düzlemsel yapıda olduğu görülmektedir.



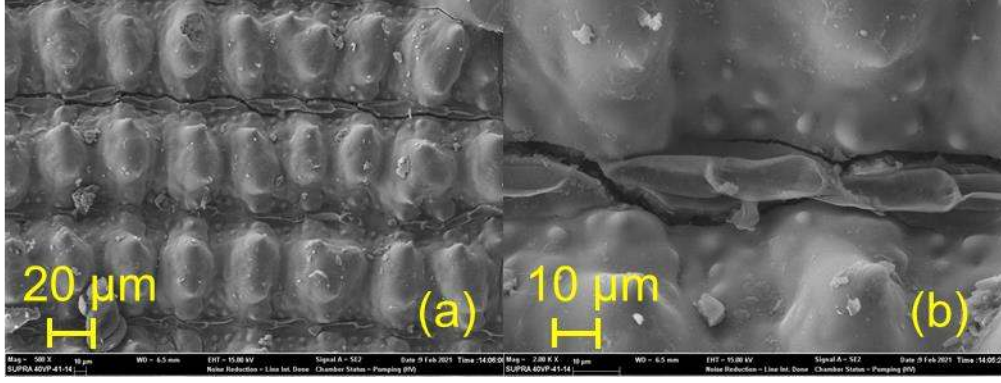
Şekil 7.5. Karaçam ağacı talaşına ait (a) 500 x (b) 2 kx büyütmelede alınmış SEM görüntüleri.

Meşe ağacı talaşına ait, 15 kV voltaj altında 500 x ve 2 kx büyütmelede alınan SEM görüntüleri sırası ile Şekil 7.6 (a) ve Şekil 7.6 (b)'de verilmiştir. SEM görüntülerinden meşe ağacı talaşının, kompleks, gözenekli ve çok tabakalı lifli lignoselülozik yapıda olduğu görülmektedir.



Şekil 7.6. Meşe ağacı talaşına ait (a) 500 x (b) 2 kx büyütmelede alınmış SEM görüntüleri.

Pirinç kabuğunun yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla 5 kV voltaj altında 500 x büyütme ve 2 kx büyütmelede alınan SEM görüntüleri sırası ile Şekil 7.7 (a) ve Şekil 7.7 (b)'de verilmiştir. Pirinç kabuğunun yüzeyinin gözeneksiz olduğu ve düz tabakalardan oluştuğu görülmektedir. Fakat bu düz tabakalar, diğer hammaddelerden farklı olarak oldukça pürüzlü yapıdadır.



Şekil 7.7. Pirinç kabuğuna ait (a) 500x (b) 2 kx büyütmelede alınmış SEM görüntüleri.

7.3. Biyo-char Örneklerine Uygulanan Analiz Sonuçları

Biyo-char örneklerine ait gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk değerleri Tablo 7.5'te verilmiştir. 400, 550 ve 700 °C sıcaklıklarda; karaçam ağacı talaşı, meşe ağacı talaşı ve pirinç kabuğu kullanılarak üretilen biyo-char örnekleri sırasıyla K-400, K-550, K-700, M-400, M-550, M-700, P-400, P-550 ve P-700 olarak kodlanmıştır. Karakterizasyon çalışmaları sonuçları verilirken bu kısaltmalar kullanılmıştır. Farklı sıcaklıklarda elde edilen biyo-char örneklerinin yoğunluk değerleri karşılaştırıldığında, sıcaklık arttıkça gerçek yoğunluk değeri kayda değer bir şekilde değişmezken, yığın yoğunluk değerleri sıcaklık arttıkça azalmıştır. Sıcaklık arttıkça gözeneklilik artmış ve buna bağlı olarak da elde edilen yığın yoğunluk değerleri de azalmıştır. En düşük yığın yoğunluk değerleri 700 °C'de üretilen K-700, M-700 ve P-700 örnekleri için sırasıyla 0,35 g/cm³, 0,40 g/cm³ ve 0,37 g/cm³ olarak bulunmuştur.

Tablo 7.5. Biyo-char örneklerine ait gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk değerleri

Biyo-char örneği	Gerçek Yoğunluk (g/cm³)	Yığın Yoğunluk (g/cm³)
K-400	1,39	0,49
K-550	1,34	0,49
K-700	1,35	0,35
M-400	1,24	0,50
M-550	1,28	0,48
M-700	1,26	0,40
P-400	1,02	0,48
P-550	1,04	0,52
P-700	1,05	0,37

Farklı sıcaklıklarda elde edilen biyo-char örneklerine uygulanan ön analizler sonucu belirlenen nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon miktarı kütlece yüzde değeri olarak Tablo 7.6’da verilmiştir. Buna göre, farklı sıcaklıklarda elde edilen biyo-char örneklerinin içerdiği nem değerleri karşılaştırıldığında, her bir biyokütle için, karbonizasyon sıcaklığı arttıkça genellikle nem değerinin azaldığı görülmüştür. Bu eğilime uymayan biyo-char örneklerinde yüksek nem değeri elde edilmesinin sebebi, biyo-char üretiminden sonra nem içeriğinin saklama koşullarından etkilenmesi olarak açıklanabilir.

Tablo 7.6. Biyo-char örneklerine ait ön analiz sonuçları

Biyo-char örneği	Nem	Kül	Uçucu Madde	Sabit Karbon*
K-400	1,17	1,03	56,54	41,26
K-550	0,75	2,01	53,67	43,57
K-700	0,87	1,65	49,23	48,25
M-400	0,88	23,82	50,76	24,54
M-550	1,33	19,73	48,07	30,87
M-700	0,51	21,47	35,27	42,75
P-400	3,35	35,41	44,89	16,35
P-550	0,74	27,21	42,09	29,96
P-700	0,92	41,38	38,77	18,93

*Sabit Karbon= 100-(Nem+Kül+Uçucu Madde)

Biyo-char örneklerinin içerdiği kül miktarları hammaddelerin içerdikleri kül miktarları ile kıyaslandığında daha yüksek olduğu görülmektedir. Karbonlaştırma sürecinde sıcaklık artarken biyokütle yapısında ki uçucu maddeler uzaklaşır, kül yapıcı inorganik bileşenlerin kütlece yüzdeleri ise buna bağlı olarak artar. Bu sebeple elde edilen biyo-char örneklerinin kül içerikleri orijinal hammaddenin kül içeriğinden daha yüksektir.

Karaçam biyo-char örneklerine ait elementel analiz sonuçları, molar gösterimleri ve ısı değerleri Tablo 7.7’de verilmiştir. Sıcaklık artıkça C miktarı ve buna bağlı olarak ısı değerinde artış gözlemlenirken, H, N ve O miktarında azalma olduğu görülmüştür. Karaçam ağacı talaşından elde edilen biyo-char örneklerine ait elementel analiz sonuçlarına göre en yüksek karbon içeriği 700 °C sıcaklığında %53,65 olarak elde edilmiştir. O ve H içeren uçucuların katı yapısından artan sıcaklıkla beraber daha fazla uzaklaşması ve C miktarının artması, H/C ve O/C oranlarının azalmasına neden olmuştur.

Tablo 7.7. Karaçam biyo-char örneklerine ait elementel analiz sonuçları, molar gösterimleri ve ısı değerleri

	K-400	K-550	K-700
Karbon (%)	42,05	47,98	53,65
Hidrojen (%)	5,97	5,32	5,88
Azot (%)	0,23	0,21	0,19
Oksijen (%) *	51,75	46,49	40,28
H/C	1,70	1,33	1,32
O/C	0,92	0,73	0,56
Molar Gösterim	$\text{CH}_{1,70}\text{N}_{0,005}\text{O}_{0,92}$	$\text{CH}_{1,33}\text{N}_{0,004}\text{O}_{0,73}$	$\text{CH}_{1,32}\text{N}_{0,003}\text{O}_{0,56}$
Isıl Değer (MJ/kg)	13,502	15,518	19,364

*Farktan

Meşe ağacı talaşı ve pirinç kabuğuna ait karbon, hidrojen, oksijen, azot, oksijen, H/C, O/C, molar gösterim ve ısı değerler sırası ile Tablo 7.8 ve Tablo 7.9’da verilmiştir. Karaçam ağacı talaşına benzer bir sonuç ile en yüksek karbon içeriği ve buna bağlı olarak en yüksek ısı değeri M-700 ve P-700 örneklerinde elde edilmiştir.

Tablo 7.8. Meşe ağacı talaşı biyo-char örneklerine ait elementel analiz sonuçları, molar gösterimleri ve ısı değerleri

	M-400	M-550	M-700
Karbon (%)	45,73	46,12	50,09
Hidrojen (%)	5,12	5,20	5,32
Azot (%)	0,29	0,34	0,21
Oksijen (%) *	48,86	48,34	44,38
H/C	1,34	1,35	1,28
O/C	0,80	0,79	0,67
Molar Gösterim	$\text{CH}_{1,34}\text{N}_{0,005}\text{O}_{0,80}$	$\text{CH}_{1,35}\text{N}_{0,006}\text{O}_{0,79}$	$\text{CH}_{1,28}\text{N}_{0,004}\text{O}_{0,67}$
Isıl Değer (MJ/kg)	14,04	14,38	16,61

*Farktan

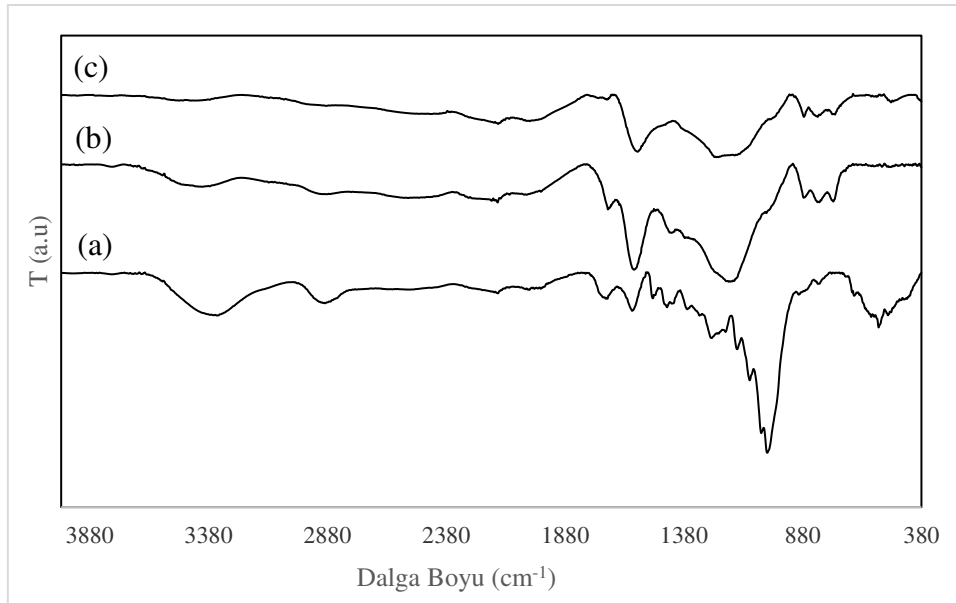
7.3.1. Biyo-char örneklerinin FT-IR Analiz Sonuçları

Karaçam ağacı talaşından farklı sıcaklıklarda üretilen biyo-char numunelerinin FT-IR spektrumları Şekil 7.8’de verilmiştir. 3350 cm^{-1} bölgesinde gözlenen O-H grubuna ait pik, K-400 örneğinde en yüksek şiddettedir. Ayrıca K-400’de 2868 cm^{-1} civarında bulunan metil ve metilen gruplarına ait (Özbay vd., 2018) C-H bant titreşimi de diğer örneklerle kıyasla daha yüksektir. 1688 cm^{-1} bölgesinde ve 1576 cm^{-1} bölgesinde bulunan keton, aldehit, karboksilik asit ve esterlerin gruplarına ait C=O gerilme titreşimi K-550 örneğinde en yüksek şiddettedir. Karbonizasyon sıcaklığı en düşük olan K-400 örneğinde ise, alkol, fenol, eter ve ester gruplarına ait C-O gerilme titreşimine ait pikin şiddetinin daha yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 7.9. Pirinç kabuğu biyo-char örneklerine ait elementel analiz sonuçları, molar gösterimleri ve ısı değerleri

	P-400	P-550	P-700
Karbon (%)	45,62	47,43	47,9
Hidrojen (%)	5,09	5,12	5,17
Azot (%)	0,29	0,33	0,32
Oksijen (%)*	49,00	47,12	46,61
H/C	1,34	1,30	1,30
O/C	0,81	0,75	0,73
Molar Gösterim	$\text{CH}_{1,34}\text{N}_{0,005}\text{O}_{0,81}$	$\text{CH}_{1,30}\text{N}_{0,006}\text{O}_{0,75}$	$\text{CH}_{1,30}\text{N}_{0,06}\text{O}_{0,73}$
Isıl Değer (MJ/kg)	13,94	14,93	15,25

*Farktan

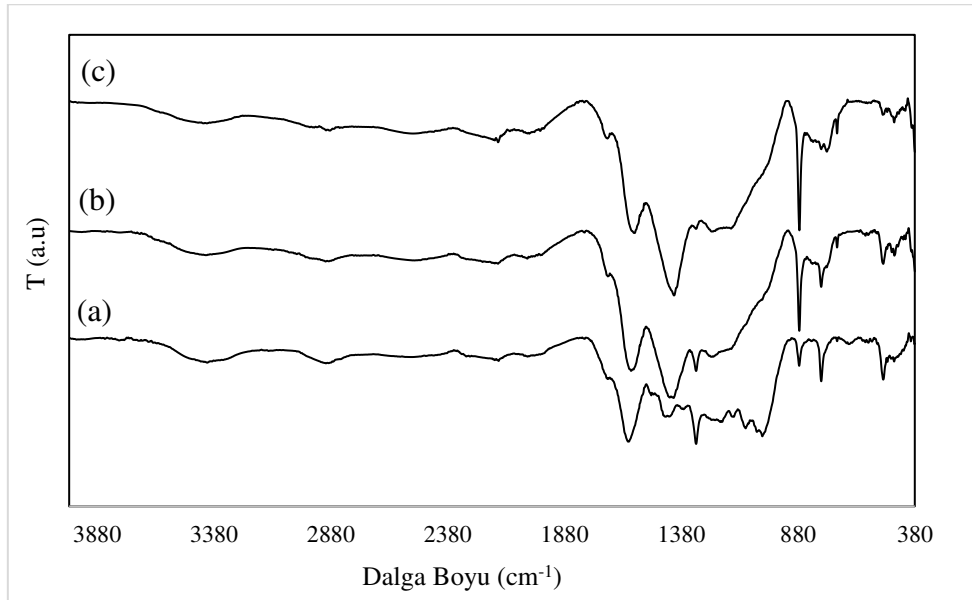


Şekil 7.8. Karaçam biyo-char örneklerin FT-IR spektrumları (a) K-400 (b) K-550 (c) K-700

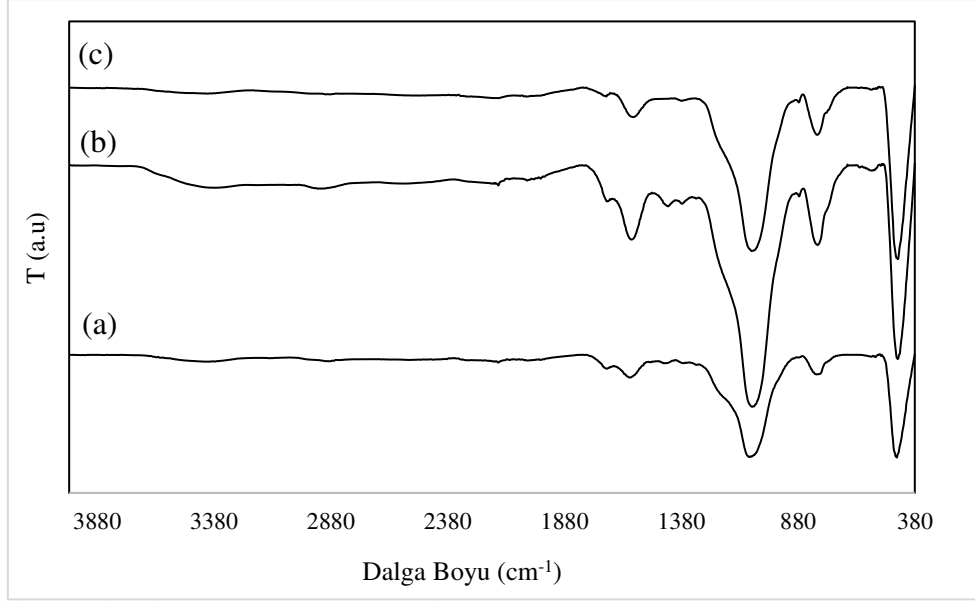
M-400, M-550 ve M-700 örneklerine ait FT-IR spektrumları Şekil 7.9’da verilmiştir. 3403 cm^{-1} bölgesinde gözlenen O-H grubuna ait bant titreşimi, 2874 cm^{-1} bölgesinde gözlenen metil ve metilen gruplarına ait C-H bant titreşimi ve 1590 cm^{-1} bölgesinde bulunan keton,

aldehit, karboksilik asit ve esterlerin gruplarına ait C=O gerilme titreşimi yaklaşık olarak üç farklı sıcaklık değerlerinde de aynı şiddette görülmüştür. Fakat 1594 cm^{-1} 'de gözlenen C=O gerilme titreşimi daha düşük sıcaklıkta üretilen M-400 örneğinde en yüksek pik şiddetine sahiptir. Karbonizasyon sıcaklığı arttıkça 1405 cm^{-1} bölgesinde gözlenen C-H gurubuna ait pikin şiddetinde artış görülmüştür. M-400 örneğindeki 1312 cm^{-1} bölgesinde görülen pik, C-H gerilmesini göstermektedir. 873 cm^{-1} bölgesinde görülen pik, C-H gurubuna aittir ve M-700'de en yüksek pik şiddetine sahiptir.

Farklı sıcaklıklarda elde edilen pirinç kabuğu biyo-char numunelerin FT-IR spektrumları Şekil 7.10'da verilmiştir. 3399 cm^{-1} bölgesinde gözlenen O-H grubuna ait bant titreşiminin pik şiddeti ve 1665 cm^{-1} bölgesinde gözlenen aromatik halka ve alkenlere ait C=C gerilme titreşimine ait olan pik üç farklı karbonizasyon sıcaklığında da yaklaşık olarak aynı olmak üzere düşük pik şiddetine sahiptir. P-550 örneğinde, 1576 cm^{-1} bölgesinde bulunan keton, aldehit, karboksilik asit ve ester gruplarına ait C=O gerilme titreşimin pik şiddeti, 1055 cm^{-1} bölgesinde bulunan alkol, fenol, eter ve ester gruplarına ait C-O gerilme titreşimine ait pik şiddeti ve 785 cm^{-1} bölgesinde bulunan C-H gurubuna ait pik şiddeti diğer biyo-char örneklerine göre daha yüksektir. Biyokütle ve biyo-char örneklerinin FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında, biyokütle yapılarının genellikle tek bağlı alkil bileşenleri içerdiği, karbonizasyon işlemi sonrası elde edilen biyo-char örneklerinin ise çift bağ ve aromatik halka yapılarına sahip olduğu tespit edilmiştir.



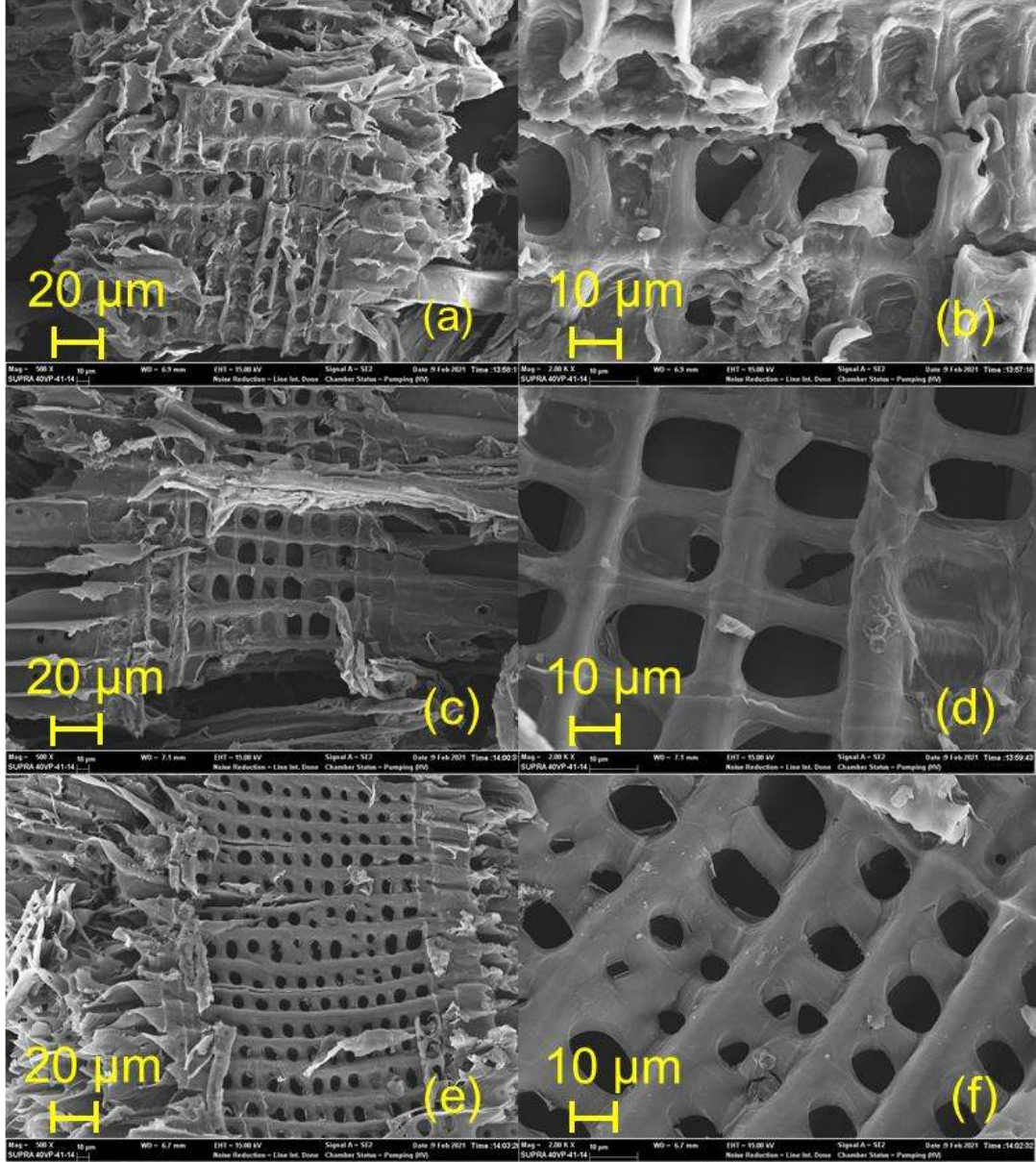
Şekil 7.9. Meşe biyo-char örneklerin FT-IR spektrumları (a) M-400 (b) M-550 (c) M-700



Şekil 7.10. Pirinç kabuğu biyo-char örneklerinin FT-IR spektrumları (a) P-400 (b) P-550 (c) P-700

7.3.2. Biyo-char örneklerinin SEM Analiz Sonuçları

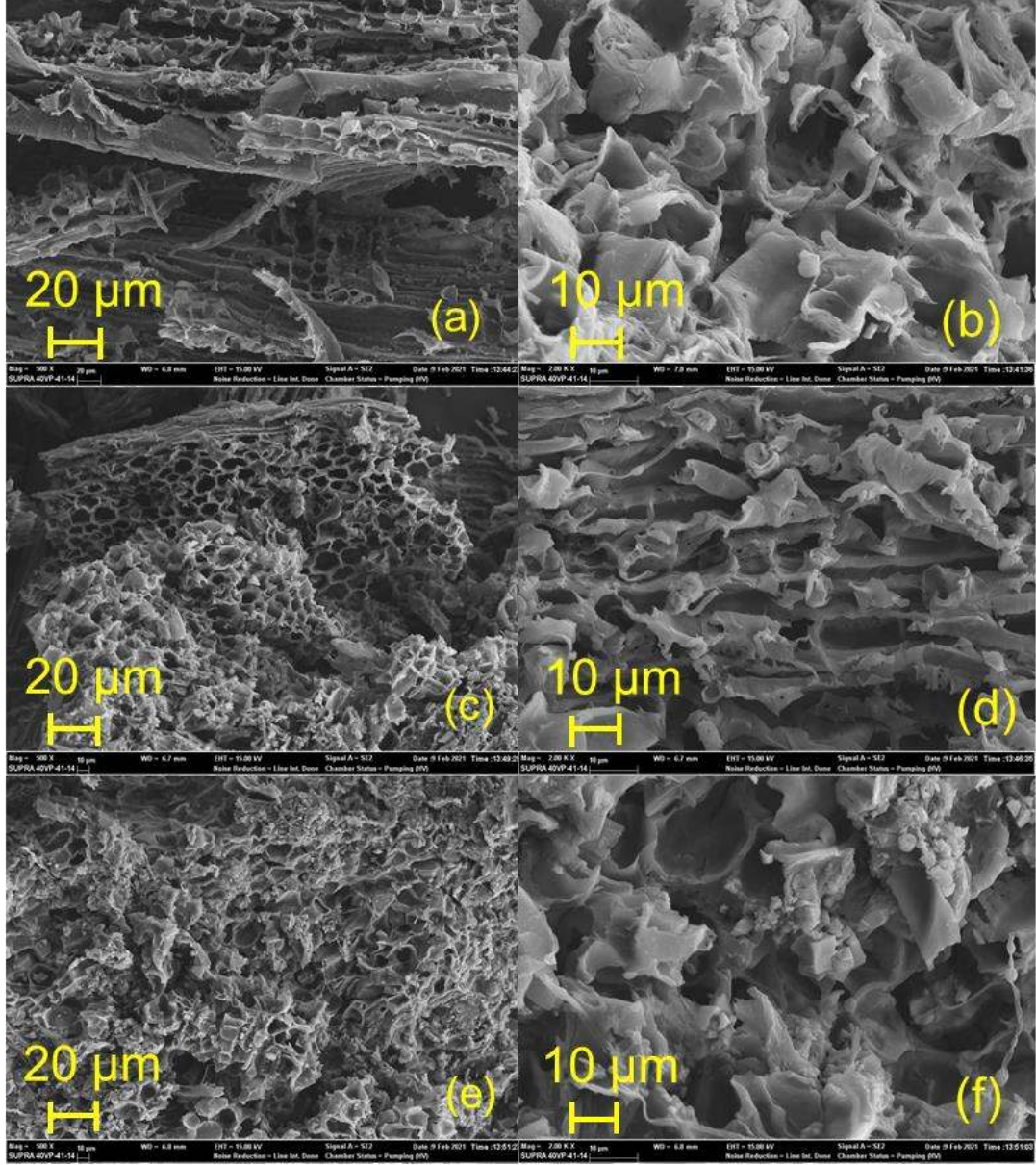
Karaçam ağacı talaşından farklı sıcaklıklarda üretilen biyo-char örneklerinin yüzey morfolojisinin belirlenmesi için 15 kV voltaj altında 500x büyütme ve 2 kx büyütme alınarak SEM görüntüleri Şekil 7.11’de verilmiştir. SEM tekniği kullanılarak elde edilen farklı büyütme ölçeklerindeki görüntülere bakılarak, biyo-char yüzey yapısının sıcaklık arttıkça gözeneklerin arttığı ve kafes yapılarının oluştuğu görülmektedir.



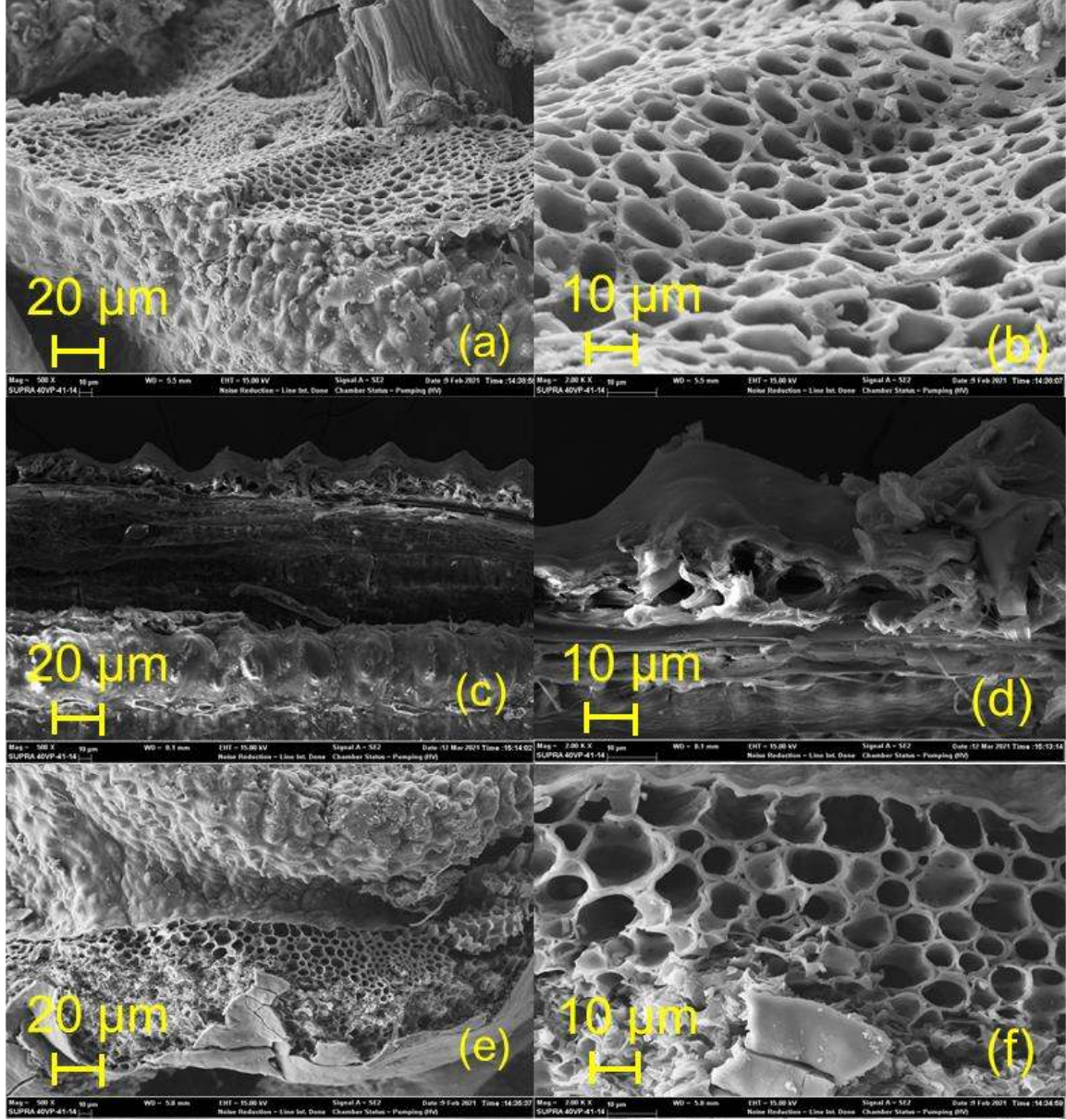
Şekil 7.11. Karaçam ağacı talaşının biyo-char örneklerine ait SEM görüntüleri (a) KC-400, 500x (b) KC-400, 2kx (c) KC-550, 500x (d) KC-550, 2 kx (e) KC-700, 500 x (f) KC-400, 2kx

Meşe ağacı talaşından farklı sıcaklıklarda elde edilen biyo-char örneklerine ait SEM görüntüleri Şekil 7.12’de verilmiştir. Sıcaklık arttıkça elde edilen biyo-char örneğinin gözenekliliğinin arttığı ve gözenek yapısının süngerimsi görüntüde olduğu belirlenmiştir.

Pirinç kabuğundan farklı sıcaklıklarda elde edilen biyo-char örneklerine ait SEM görüntüleri ise Şekil 7.13’de verilmiştir. Elde edilen yüzeylerde pirinç kabuğunun hammaddesinde görülen pürüzlü yüzeyin özelliklerinin korunduğu, kırık yüzeylerde ise geniş gözeneklerin oluştuğu belirlenmiştir.



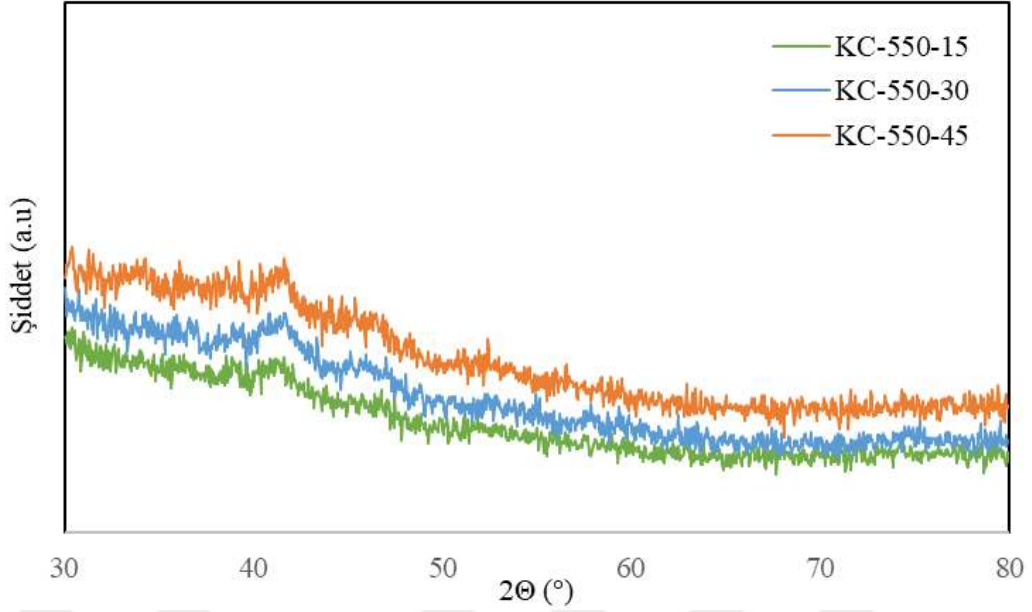
Şekil 7.12. Meşe ağacı talaşının biyo-char örneklerine ait SEM görüntüleri (a) M-400, 500x (b) M-400, 2kx (c) M-550, 500x (d) M-550, 2 kx (e) M-700, 500 x (f) M-400, 2kx



Şekil 7.13. Pirinç kabuğu biyo-char örneklerine ait SEM görüntüleri (a) PK-400, 500x (b) PK-400, 2kx (c) PK -550, 500x (d) PK-550, 2 kx (e) PK-700, 500 x (f) PK-400, 2kx

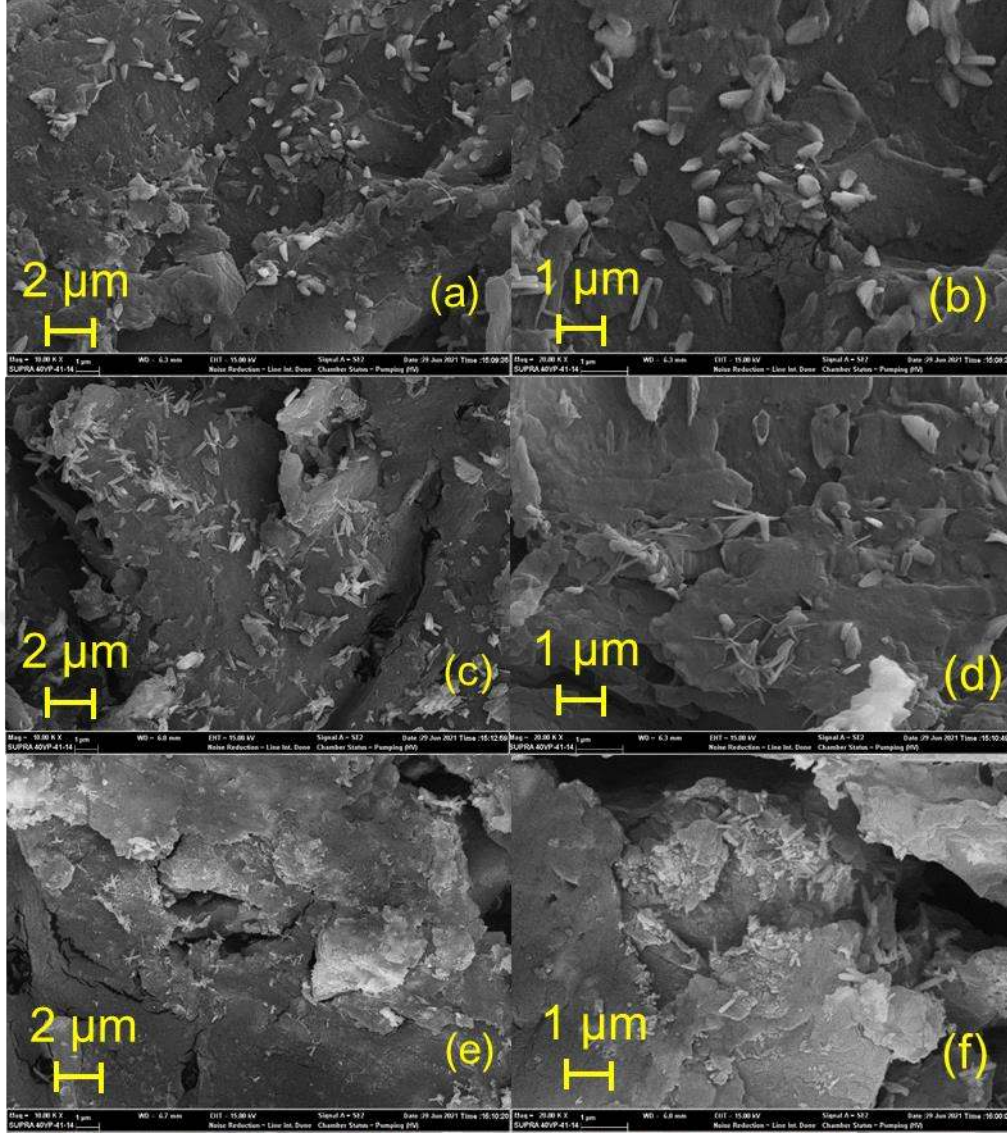
7.4. ZnO İnce Filmlerin Karakterizasyonu

Elde edilen ve karakterizasyon çalışmaları tamamlanan biyo-char örnekleri öncelikle kütlece 60:40 oranında biyo-char: selüloz oranı kullanılarak pelet haline getirilmiştir. CBD yönteminde kullanılacak morfolojik özelliklere ve sağlamlığa sahip olan biyo-char örnekleri 550 °C'de üretilen biyo-char örnekleri olarak seçilmiştir. Buna göre, CBD yöntemi ile 15, 30 ve 45 dk boyunca ZnO kaplanan karaçam ağacı biyo-char örneklerinin (KC-550-15, KC-550-30 ve KC-550-45) XRD spektrumları Şekil 7.14'de verilmiştir. Elde edilen XRD kırınım deseninde ZnO yapısına ait pik bulunmamaktadır ve malzeme amorf yapıdadır.



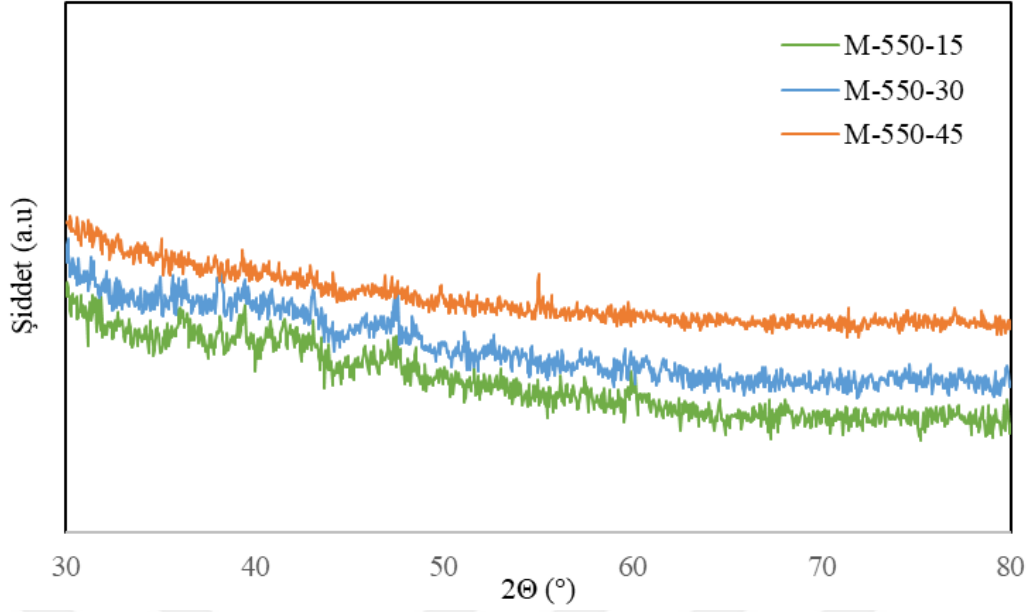
Şekil 7.14. Karaçam ağacı talaşından elde edilen biyo-char örnekleri üzerinde biriktirilen ZnO nano-çiçeklerin XRD spektrumları (a) KC-550-15, (b) KC-550-30 ve (c) KC-550-45

Karaçam ağacı talaşından elde edilen biyo-char örnekleri üzerinde biriktirilen ZnO nano-çiçek yapılarına ait SEM görüntüleri Şekil 7.15’de verilmiştir. Reaksiyon süresinin 15 dk olduğu KC-550-15 örneğinde elde edilen yapıların gelişimini tam olarak tamamlayamadıkları Şekil 7.15 (a) ve Şekil 7.15 (b)’de görülmektedir. Reaksiyon süresi artırılmasına rağmen, elde edilen çinko yapılarının sıkı düzenli ve homojen olmadığı görülmektedir. XRD sonuçları ile de desteklenen bu sonuçlara göre, karaçam ağacı talaşından elde edilen biyo-char örneği üzerinde kristal yapıda çinko yapısı görülmemektedir.



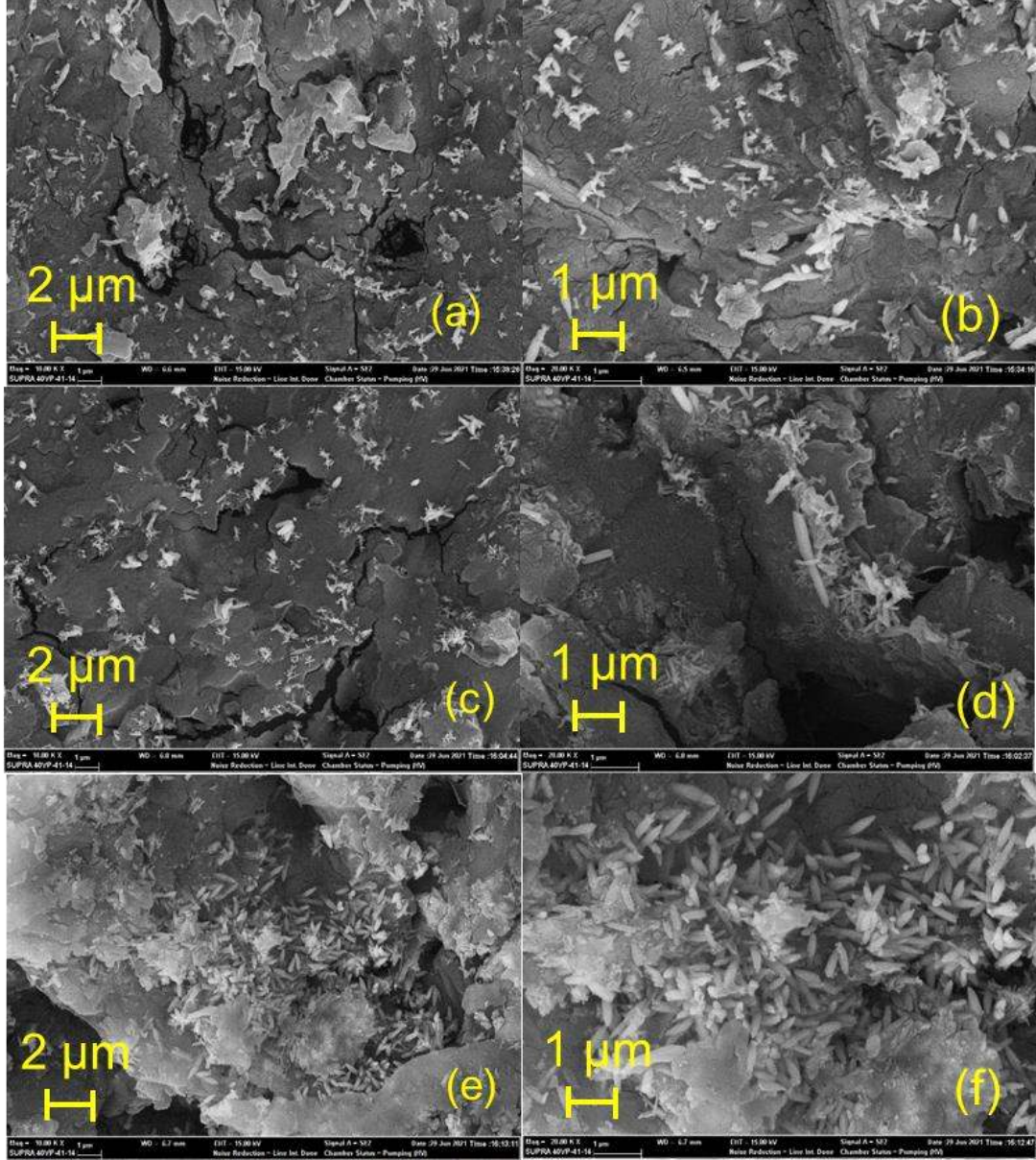
Şekil 7.15. Karaçam ağacı talaşından elde edilen biyo-char örnekleri üzerinde biriktirilen ZnO nano-çiçeklerin SEM görüntüleri (a) KC-550-15-10kx (b) KC-550-15-20kx (c) KC-550-30-10kx (d) KC-550-30-20kx (e) KC-550-45-10 kx (f) KC-550-45-20kx

Meşe ağacı talaşından 550 °C’de üretilip pellet haline getirilen biyo-char örnekleri üzerinde farklı reaksiyon sürelerinde (15, 30 ve 45 dk) ZnO biriktirilen örneklerle ait XRD spektrumları Şekil 7.16’da verilmiştir. Elde edilen yapıların XRD kırınım deseni, hegzagonal Zn ile eşleşmektedir (ICDD: 98-024-7162). M-550-15 örneğinde Zn yapısına ait $2\theta \sim 35^\circ$ ’de (002) ve $2\theta \sim 38^\circ$ ’de (010), M-550-30 örneğinde Zn yapısına ait (010) piki yanı sıra, $2\theta \sim 43^\circ$ ’de (011) piki de gözlemlenmiştir. M-550-45 örneğinde ise, $2\theta \sim 35^\circ$ ’de (002) ve $2\theta \sim 54^\circ$ ’de (012) pikleri yer almaktadır.



Şekil 7.16. Meşe ağacı talaşından elde edilen biyo-char örnekleri üzerinde biriktirilen ZnO nano-çiçeklerin XRD spektrumları (a) M-550-15, (b) M-550-30 ve (c) M-550-45

Meşe ağacı talaşının 550°C’de elde edilen biyo-char örnekleri üzerinde biriktirilen çinko yapılarına ait farklı büyütme ölçeklerinde alınan SEM görüntüleri Şekil 7.17’de verilmiştir. 15 dk ve 30 dk reaksiyon sürelerinde seyrek fakat homojen olarak dağılan yapılar elde edilmiştir. Reaksiyon süresi 45 dk olduğunda ise daha sıkı düzende yüzeyde dağılan Zn, yüzeyi daha kompakt bir şekilde kaplamaya başlamıştır.

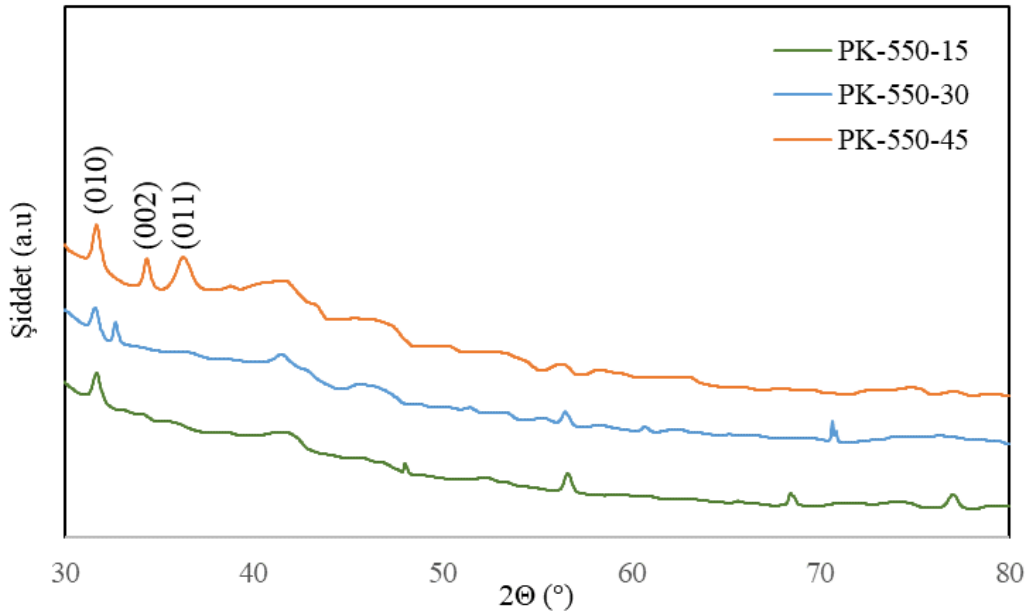


Şekil 7.17. Meşe ağacı talaşından elde edilen biyo-char örnekleri üzerinde biriktirilen ZnO nano-çiçeklerin SEM görüntüleri (a) M-550-15-10kx (b) M-550-15-20kx (c) M-550-30-10kx (d) M-550-30-20kx (e) M-550-45-10 kx (f) M-550-45-20kx

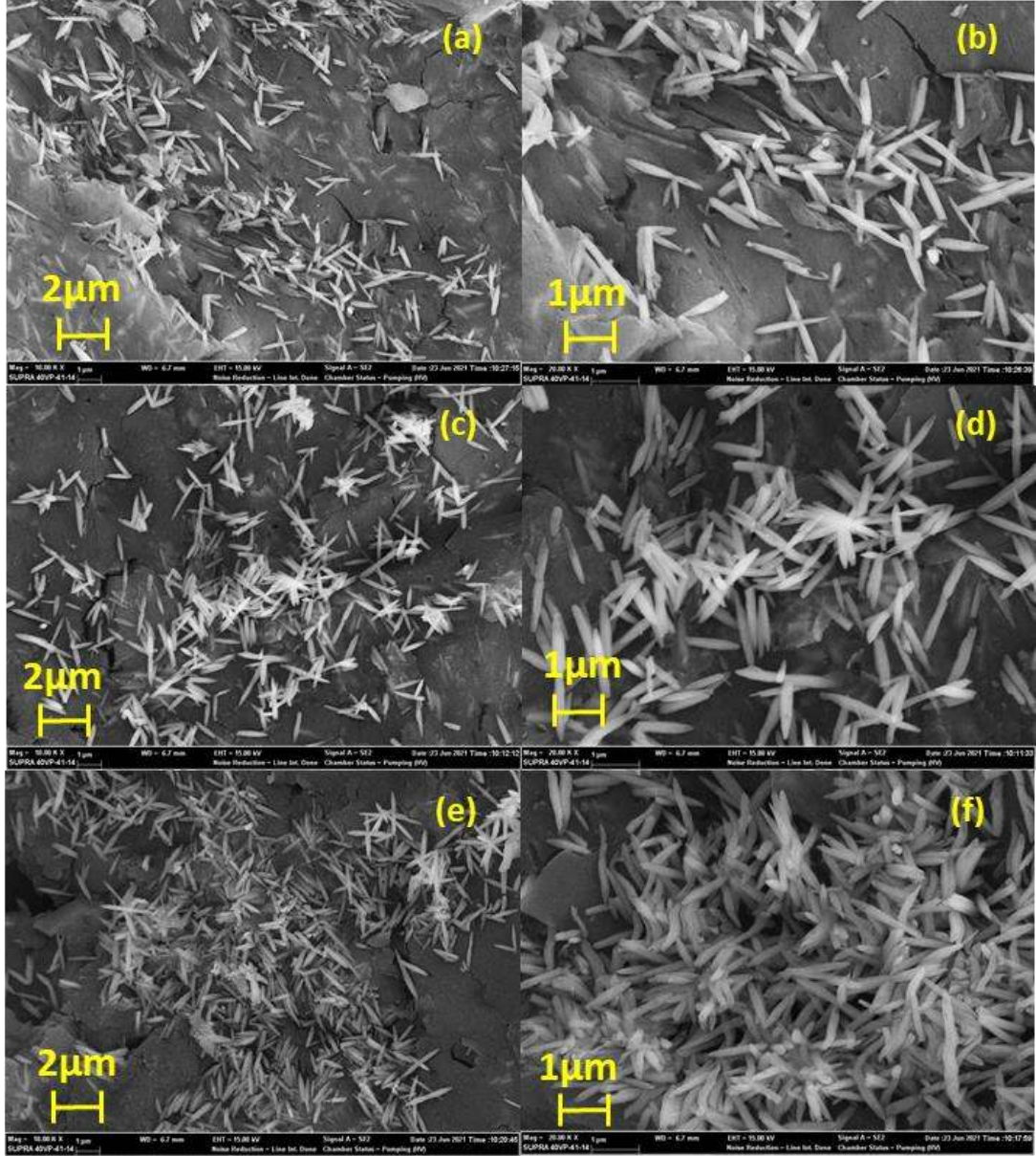
Pirinç kabuğundan 550°C’de elde edilen biyo-char üzerine 15, 30 ve 45 dk boyunca ZnO kaplanmış ve bu örneklerin (PK-550-15, PK-550-30 ve PK-550-45) kristal yapısının belirlenmesi için gerçekleştirilen XRD analiz sonuçları Şekil 7.18’de verilmiştir. Elde edilen ZnO-nano çiçek yapılarının XRD kırınım deseni, hegzagonal yapılu ZnO ile eşleşmektedir (ICDD: 96-900-4180). XRD spektrumlarından, reaksiyon süresi artırdıkça elde edilen pik şiddetlerinin ve kristallik seviyelerinin de arttığı görülmektedir. PK-550-15 örneğinde ZnO yapısına ait $2\theta \sim 31^\circ$ ’de (010) piki gözlemlenmiş, PK-550-30 örneğinde bu pikin yanı sıra $2\theta \sim 34^\circ$ ’de (002) piki de gözlenmiştir. PK-550-45 örneğinde ise ZnO yapısına ait (010) ve (002)

piklerinin yanında $2\Theta \sim 36^\circ$ 'de (011) pikinin de gözlenmiş olması kristalleşme seviyesinin en iyi olduğu örneğin PK-550-45 olduğunu desteklemektedir.

Şekil 7.19'da PK-550 örneği üzerinde biriktirilen ZnO nano-çiçek yapılarının yüzey morfolojileri verilmiştir. Elde edilen ZnO yapılarının her reaksiyon süresinde nano-çiçek benzeri olduğu, reaksiyon süresi arttıkça da bu yapıların daha kompakt hale geldiği belirlenmiştir. Düşük reaksiyon sürelerinde elde edilen kırık düzendeki nano-çiçek yapıları 45 dk sonunda tamamen çiçek düzenine dönüşmüştür. Ayrıca film yüzeyi 45 dk sonunda neredeyse homojen olarak dağılmış halde ve daha sıkı düzendedir.



Şekil 7.18. Pirinç kabuğundan elde edilen biyo-char örnekleri üzerinde biriktirilen ZnO nano-çiçeklerin XRD spektrumları (a) PK-550-15, (b) PK-550-30 ve (c) PK-550-45

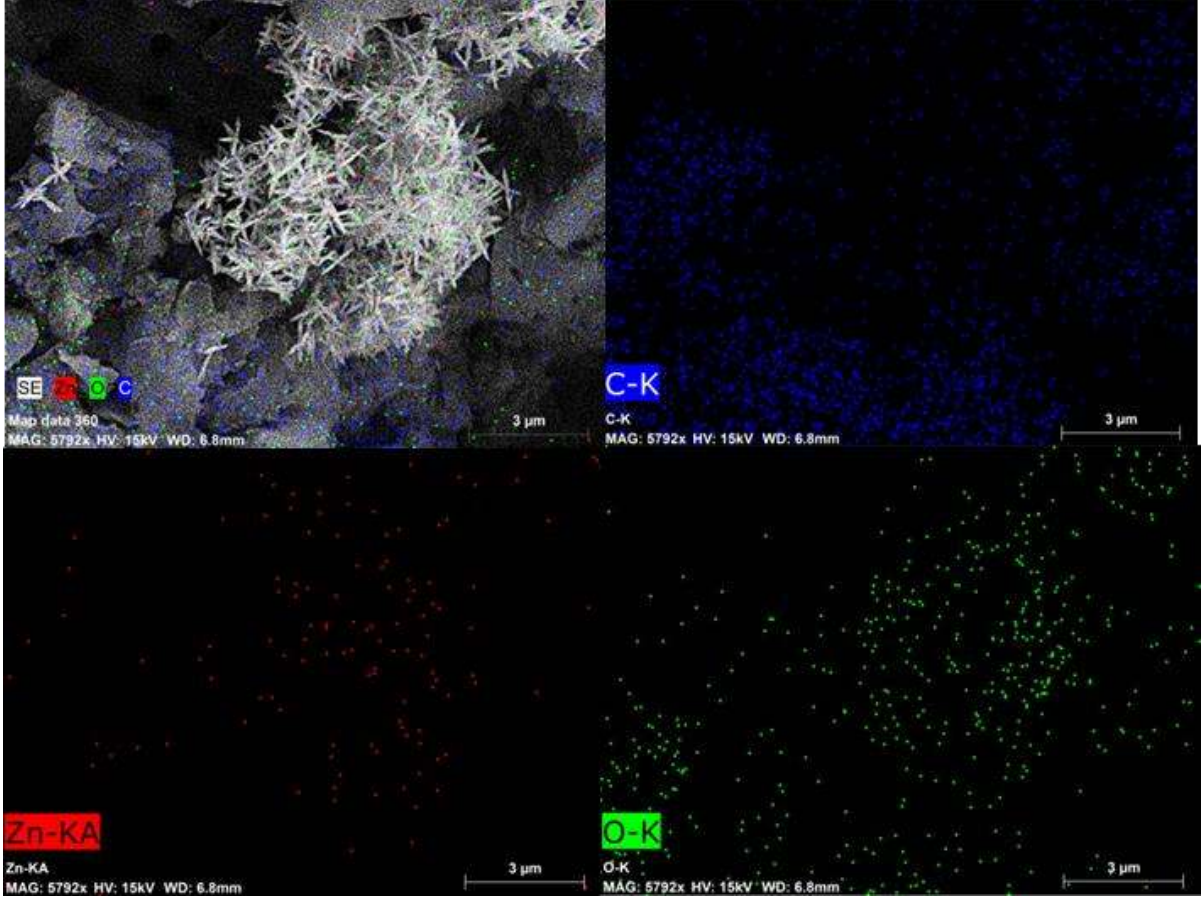


Şekil 7.19. Pirinç kabuğundan elde edilen biyo-char örnekleri üzerinde biriktirilen ZnO nano-çiçeklerin SEM görüntüleri (a) PK-550-15-10kx (b) PK-550-15-20kx (c) PK-550-30-10kx (d) PK-550-30-20kx (e) PK-550-45-10 kx (f) PK-550-45-20kx

Tez çalışması kapsamında farklı biyokütle, farklı karbonizasyon sıcaklıkları ve farklı ZnO biriktirme sürelerine göre gerçekleştirilen deneysel çalışmalar ve bunlardan elde edilen sonuçlar kapsamında, ZnO kristal yapısının pirinç kabuğu hammaddesinin 550 °C’de karbonlaştırılması ve üzerine 45 dk boyunca CBD tekniği ile ZnO kaplanması sonucu elde edildiği belirlenmiştir.

Buna göre de PK-550-45 örneği üzerinde biriktirilen ZnO nano-çiçek yapılarındaki çinko (Zn) ve oksijen (O) dağılımları ile altlık yüzeyindeki karbon (C) dağılımını belirlemek için SEM-EDX-Haritalama analizi gerçekleştirilmiştir ve elementel haritalama sonuçları Şekil

7.20’de verilmiştir. Analiz yapılırken, aradaki farkın görülebilmesi için ZnO nano-çiçek yapısının yoğun olduğu ve yoğun olmadığı her iki bölgeyi de içeren bir bölge seçilmesine dikkat edilmiştir. PK-45 örneği üzerinde homojen bir karbon dağılımı olduğu, ZnO nano-çiçek yapısının yoğun olduğu bölgede ise daha az karbon dağılımı olduğu dikkat çekmektedir. XRD analizi ile yüzeyde biriken yapının ZnO kristallerine ait olduğu belirlenmiş olup, elementel haritalama yöntemi ile de elde edilen nano-çiçek yapılarının Zn ve O elementlerini içerdiği kanıtlanmıştır.



Şekil 7.20. PK-550-45 Örneğine Ait Haritalama Analiz Sonuçları

8. GENEL SONUÇLAR

Bu başlık altında deneysel çalışmaların sonucunda elde edilen verilerin genel sonuçları değerlendirilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan karaçam ağacı talaşı, meşe ağacı talaşı ve pirinç kabuğu örneklerinin öncelikle yığın ve gerçek yoğunlukları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde meşe ve karaçam ağacı talaşının pirinç kabuğundan daha gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Daha sonra ön analiz uygulanarak hammaddelerin içerdiği nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon miktarları belirlenmiştir.

Biyokütle örneklerinin sahip olduğu azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarlarının belirlenmesi için elementel analiz gerçekleştirilmiş ve biyokütlelerin sahip olduğu ısı değerleri karaçam ağacı talaşı, meşe ağacı talaşı ve pirinç kabuğu için sırasıyla %13,55 MJ/kg, %13,61 MJ/kg ve %11,44 MJ/kg olarak hesaplanmıştır.

Hammaddelerin içerdiği fonksiyonel grupları tanımlamak için FT-IR analizi kullanılmıştır. Biyokütle yapılarında alkol, fenol, eter, keton, aldehit, karboksilik asit ve ester gruplarına ait pikler tespit edilmiştir.

Karaçam ağacı talaşı, meşe ağacı talaşı ve pirinç kabuğu örneklerinin morfolojik yapısının belirlenebilmesi için SEM tekniği kullanılarak yüzey görüntüleri alınmıştır. Elde edilen farklı büyütme ölçeklerindeki görüntülerin incelenmesi sonucunda pirinç kabuğunun yüzeyinin, karaçam ağacı talaşı ve meşe ağacı talaşına oranla daha az gözenekli, fakat pürüzlü bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir.

Hammaddelerden farklı sıcaklıklarda elde edilen biyo-char örneklerine ait gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk değerleri karşılaştırıldığında, sıcaklık arttıkça gerçek yoğunluk değerinde kayda değer bir değişiklik olmadığı görülmüştür. Yığın yoğunluk değerleri incelendiğinde ise en düşük yığın yoğunluk değerinin 0,35 g/cm³ olarak K-700 biyo-char örneğine ait olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar kıyaslandığında, karbonizasyon sıcaklığı arttıkça üretilen biyo-charların gözenekliliğinin daha çok arttığı belirlenmiştir.

Biyo-char örneklerinin ön analizi sonucunda içerdiği nem değerleri karşılaştırıldığında, karbonizasyon sıcaklığı arttıkça, nem içeriğinin düştüğü gözlemlenmiştir. Biyo-char üretiminden sonra nem içeriğinin, saklama koşullarından etkilenmesine bağlı olarak bazı biyo-char örneklerinde yüksek nem değeri elde edilmiştir. Karbonizasyon sürecindeki sıcaklığın etkisi ile uçucu maddeler uzaklaşıp kül yapıcı inorganik bileşenlerin bağlı yüzdesi malzeme içerisinde artmıştır. Böylelikle, biyo-char örneklerinin içerdiği kül oranı hammaddelerde bulunan kül oranından daha fazladır.

Biyo-char örneklerinin içerdiği fonksiyonel gurupları incelemek için örneklere ait FT-IR spekturumları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan, biyo-charların kimyasal yapısının metil ve metilen gruplarına, keton, aldehit, karboksilik asit, esterlerin gruplarına, alkol, fenol, eter ve ester gruplarına sahip olduğu belirlenmiştir.

Biyo-char örneklerinin yüzey morfolojisinin belirlenmesi amacıyla SEM görüntüleri incelenmiş ve yüzey yapısının sıcaklığın artmasına bağlı olarak gözenekliliğin arttığı gözlemlenmiştir.

Karakterizasyonu tamamlanan biyo-char örnekleri pelet işlemine tabi tutulmuş ve mekanik dayanımı en iyi olan biyo-char örnekleri 550°C’de üretilen biyo-char örnekleri olarak seçilmiştir. CBD yöntemi ile 15, 30 ve 45 dk boyunca ZnO kaplanan biyo-char örnekleri XRD ve SEM teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Karaçam ağacı talaşından elde edilen biyo-char örneği kullanıldığında, XRD kırınım deseninde ZnO yapısına ait pik bulunmamaktadır ve malzeme amorf yapıdadır. Reaksiyon süresi artırılmasına rağmen, elde edilen çinko yapılarının sıkı düzenli ve homojen olmadığı görülmektedir. XRD sonuçları ile de desteklenen bu sonuçlara göre, karaçam ağacı talaşından elde edilen biyo-char örneği üzerinde kristal yapıda ZnO görülmemektedir.

Meşe ağacı talaşından elde edilen biyo-char örneği kullanıldığında, elde edilen yapıların XRD kırınım deseni, hegzagonal Zn ile eşleşmektedir. Elde edilen SEM görüntülerine göre, 15 dk ve 30 dk reaksiyon sürelerinde seyrek fakat homojen olarak dağılan yapılar elde edilmiştir. Reaksiyon süresi 45 dk olduğunda ise daha sıkı düzende yüzeyde dağılan Zn, yüzeyi daha kompakt bir şekilde kaplamaya başlamıştır.

Pirinç kabuğundan elde edilen biyo-char örneği kullanıldığında ise, elde edilen ZnO-nano çiçek yapılarının XRD kırınım deseni, hegzagonal yapı ZnO ile eşleşmektedir. PK-550-45 örneğinde ZnO yapısına ait (010), (002) ve (011) pikinin de gözlenmiş olması kristalleşme seviyesinin en iyi olduğu örneğin PK-550-45 olduğunu desteklemektedir. Bu biyokütle örneği kullanıldığında, elde edilen ZnO yapılarının her reaksiyon süresinde (15 dk, 30 dk ve 45 dk) nano-çiçek benzeri olduğu, reaksiyon süresi arttıkça da bu yapıların daha kompakt hale geldiği belirlenmiştir. Düşük reaksiyon sürelerinde elde edilen kırık düzendeki nano-çiçek yapıları 45 dk sonunda tamamen çiçek düzenine dönüşmüştür. Ayrıca film yüzeyi 45 dk sonunda neredeyse homojen olarak dağılmış halde ve daha sıkı düzendedir.

Farklı biyokütle, farklı karbonizasyon sıcaklıkları ve farklı ZnO biriktirme sürelerine göre yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, elde edilen sonuçlar ZnO kristal yapısının pirinç

kabuğu hammaddesinin 550 °C'de karbonlaştırılması ve üzerine 45 dk boyunca CBD tekniği ile ZnO kaplanması (PK-550-45) sonucu elde edildiği belirlenmiştir. Elementel haritalama sonuçlarına göre ise, PK-550-45 örneği üzerinde homojen bir karbon dağılımı olduğu, ZnO nano-çiçek yapısının yoğun olduğu bölgede ise daha az karbon dağılımı olduğu dikkat çekmektedir. XRD analizi ile yüzeyde biriken yapının ZnO kristallerine ait olduğu belirlenmiş olup, elementel haritalama yöntemi ile de elde edilen nano-çiçek yapılarının Zn ve O elementlerini içerdiği kanıtlanmıştır.

Elde edilen genel sonuçlara göre, yenilenebilir bir kaynak olan biyokütleden karbonlu malzeme üretimi gelecek vadede bir çalışma olarak görülmektedir. Elde edilen bu malzemenin fizikokimyasal özellikleri hammaddeye bağlı olmakla beraber, hammadde seçimi sonraki uygulama alanlarına göre oldukça önemlidir. Bu hammaddenin atık kaynaklardan seçilmesi de hem üretim maliyetini azaltmakta hem de atık bertarafına katkı sağlamaktadır. Günümüzde ZnO ince film kaplamaların, işlevlerine göre teknoloji alanlarında yaygın olarak kullanılması bu tez çalışmasının motivasyonunu oluşturmaktadır. Optik özellikleriyle hafıza disklerinde, elektriksel özellikleriyle yarıiletken ve piezoelektrik cihazlarda, mekanik özellikleriyle mikro mekanik cihazlar ve sert kaplamalarda, kimyasal özellikleriyle sensör teknolojilerinde ve süperkapasitör uygulamalarında kullanılabilen ZnO, karbon temelli malzemeler ile iyi bir uyumluluk göstermektedir. Orman atığı olarak açığa çıkan karaçam ağacı talaşı ve meşe ağacı talaşı, gıda fabrikası atığı olarak açığa çıkan pirinç kabuğunun değerlendirilmesi ve maliyeti oldukça düşük olan bir yöntemle karbonlu malzeme üretimi çalışmanın en önemli amacı olmuştur. Çalışma kapsamında ayrıca, diğer ince film üretim yöntemleri içerisinde ekonomik bir yöntem olan CBD tekniği kullanılarak, ZnO nano-parçacık yapısına sahip karbonlu malzemenin üretim maliyetinin de düşürülmesi hedeflenmiştir.

KAYNAKÇA

- Abdel-Hamid, O., Mohamed, A. R., Jiang, H., Deng, L., Penn, G., & Yu, D.** (2014). *Convolutional neural networks for speech recognition*. IEEE/ACM Transactions on audio, speech, and language processing, 22(10), 1538.
- Afşin, C.** (2014). *Endüstriyel Atık Yönetimi ve Tüdemsaş Örneği*. (Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi). Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Akan, G.** (2013). *Biyokütleden Basınçlı Piroliz Yöntemiyle Elde Edilen Ürünlerin Cevap Yüzey Metodu Kullanılarak Optimizasyonu ve Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Eskişehir.
- Akbaş, A. M.** (2015). *Çinko-Oksit (Zno) İnce Filmlerin Sentezlenmesi ve Fotovoltaik Özelliklerinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Akın, M. E.** (2008) *N-Tipi Yarı İletken Malzemelere Dayalı Organik Alan Etkili Transistörlerin Üretimleri, Performans ve Karakteristiklerinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Akkaş R.** (2018). *Kimyasal Çöktürme Yöntemiyle Zn₄ (OH)₆SO₄ Sentezi, Karakterizasyonu ve Termal Bozunması İle Elde Edilen ZnO'nin Karakterizasyonu ve Optiksel Özelliklerinin Belirlenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Erzurum.
- Amakali, T., Daniel, L., Uahengo, V., Dzade, N. Y., & De Leeuw, N. H.** (2020). Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared by Molecular Precursor and Sol–Gel Methods. *Crystals*, 10(2), 132.
- Apaydın, E.** (2007). *Farklı Biyokütlelere Değişik Isıl İşlemler Uygulanması ve Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi*. (Doktora Tezi). Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- ASTM** (1983), *Standart test method for ash in wood*, In *ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts*, Easton, M.D., USA, D-1102-84.
- ASTM** (1983), *Standart test method for bulk density of densified particulate biomass fuels*, In *ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts*, Easton, M.D., USA, E 873-82.

ASTM (1983), *Standart test metho8d for volatile matter in analysis sample refuse derived fuel-3*, In *ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts*, Easton, M.D., USA, E-897-82.

Atukeren, E. Z. (2013). *Pirinç Kabuğu Külü Ve Çamaltı Tuzlası Atık Tuz Çözeltisi Kullanılarak Magnezyum Silikat Üretimi*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Babu, B. V., & Chaurasia, A. S. (2003). Modeling for pyrolysis of solid particle: kinetics and heat transfer effects. *Energy Conversion and Management*, 44(14), 2254.

Basu, P. (2010). *Biomass Gasification And Pyrolysis: Practical Design And Theory*. Academic Pres. Elsevier Publication, Usa.

Benramache, S., Aoun, Y., Lakel, S., Benhaoua, B., & Torchi, C. (2019). The calculate of optical gap energy and urbach energy of Ni 1– x Co x O thin films. *Sādhanā*, 44(1), 26.

Bridgwater, A. V., & Bridge, S. A. (1991). A Review Of Biomass Pyrolysis And Pyrolysis Technologies. *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading And Utilization*, 88.

Bridgwater, A. V., Toft, A. J., & Brammer, J. G. (2002). A Techno-Economic Comparison Of Power Production By Biomass Fast Pyrolysis With Gasification And Combustion. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 6(3), 200.

Bridgwater, T. (2006). Biomass For Energy. *Journal Of The Science Of Food And Agriculture*, 86(12), 1762.

Çalışkan, R., Yağcı, S., & Kocabaş, D. S. (2014). Lignoselülozik Biyokütlenin Ekstrüzyon İle Ön İşlemi Ve Enzimatik Yolla Ksilooligosakkarit Üretimi. *Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi. Mühendislik Ve Doğa Bilimleri Dergisi*, 1(1), 159

Çekulvakfi, 2021: Karaçam ağacı [Erişim: 30.03.2021, <https://7agac.cekulvakfi.org.tr/agaclar/karacam-pinus-nigra>]

Çolakoğlu, B. (2018). *Tarımsal Atıkların Alternatif Kullanım Alanları Konusunda Üretici Eğilimleri*. (Yüksek Lisans Tezi). Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Tekirdağ.

De Bhowmick, G., Sarmah, A. K., & Sen, R. (2018). Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels and value added products. *Bioresource technology*, 247, 1148.

De Leeuw, D. M., Simenon, M. M. J., Brown, A. R., & Einerhand, R. E. F. (1997). Stability Of N-Type Doped Conducting Polymers And Consequences For Polymeric Microelectronic Devices. *Synthetic Metals*, 87(1), 54.

Demirbas, A. (2004). Determination Of Calorific Values Of Bio-Chars And Pyro-Oils From Pyrolysis Of Beech Trunkbarks. *Journal Of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72(2), 218

Demirbilek, N., (2019) *Çinko oksit arayüzeyli yarıiletken-yarıiletken UV fotodedektörler*. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Doktora Tezi.

Devi, P., & Saroha, A. K. (2015). Effect of pyrolysis temperature on polycyclic aromatic hydrocarbons toxicity and sorption behaviour of biochars prepared by pyrolysis of paper mill effluent treatment plant sludge. *Bioresource technology*, 192, 316.

Diebold, J. P., & Bridgwater, A. V. (1997). *Overview Of Fast Pyrolysis Of Biomass For The Production Of Liquid Fuels*. In *Developments In Thermochemical Biomass Conversion* (Pp. 8). Springer, Dordrecht.

Diffen, (2021). Hardwood vs Softwood [Erişim: 31.03.2021, https://www.diffen.com/difference/Hardwood_vs_Softwood]

Doğa Dergisi, (2019). Meşe Ağacının Özellikleri ve Yetiştigi Yerler [Erişim: 28.03.2021, <https://www.dogadergisi.com/mese-agacinin-ozellikleri-ve-yetistigi-yerler/>]

Doğan, S. (2019). *Kamışın Pirolizi ve Piroliz Ürünlerinin Değerlendirilebilirliğinin Araştırılması* (Yüksek Lisans Tezi). Afyon Kocatepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Afyon.

Eskicioğlu, A. V. (2013). *Bitkisel Atıklardan Kompost Gübre Üretim Sisteminin Tasarımı*. (Yüksek Lisans Tezi), Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Tekirdağ.

Ghysels, A., Krämer, A., Venable, R. M., Teague, W. E., Lyman, E., Gawrisch, K., & Pastor, R. W. (2019). Permeability of membranes in the liquid ordered and liquid disordered phases. *Nature communications*, 10(1), 11.

Goyal, H. B., Seal, D., & Saxena, R. C. (2008). Bio-Fuels From Thermochemical Conversion Of Renewable Resources: A Review. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 12(2), 508

Gözükızıl M.F. (2020). *Katkılı Metal Oksit İnce Filmlerin Üretimi Ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*. (Doktora Tezi). Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilecik.

- Hamelinck, C. N., Van Hooijdonk, G., & Faaij, A. P.** (2005). Ethanol From Lignocellulosic Biomass: Techno-Economic Performance In Short-, Middle-And Long-Term. *Biomass And Bioenergy*, 28(4), 408.
- Harker, J.H., Backhurst, J.R.** (1981), Fuel and Energy 120, Academic Press Inc., London.
- Hermann, W., Bosshard, P., Hung, E., Hunt, R., & Simon, A. J.** (2005). *An Assessment Of Biomass Feedstock And Conversion Research Opportunities*. Global Climate And Energy Project (Gcep) Energy Assessment Analysis.
- Hmid, A., Mondelli, D., Fiore, S., Fanizzi, F. P., Al Chami, Z., & Dumontet, S.** (2014). Production and characterization of biochar from three-phase olive mill waste through slow pyrolysis. *Biomass and bioenergy*, 71, 337.
- Hodes, G.** (2002). *Chemical solution deposition of semiconductor films*. CRC press.
- Hossain, M. K., Strezov, V., Chan, K. Y., Ziolkowski, A., & Nelson, P. F.** (2011). Influence Of Pyrolysis Temperature On Production And Nutrient Properties Of Wastewater Sludge Biochar. *Journal Of Environmental Management*, 92(1), 225
- Jalayeri, H., & Pepe, F.** (2019). Novel and high-performance biochar derived from pistachio green hull biomass: production, characterization, and application to Cu (II) removal from aqueous solutions. *Ecotoxicology and environmental safety*, 168, 65.
- Kalmış E., & Kalyoncu, F.** (2007). Leninula Edodes' in Misel Gelisim Hızı Üzerine Mese Odunu Parça Büyüklüğünün Etkisi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7(2), 46.
- Kan, T., Strezov, V., & Evans, T. J.** (2016). Lignocellulosic Biomass Pyrolysis: A Review Of Product Properties And Effects Of Pyrolysis Parameters. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 57, 1139.
- Kanmaz, G.** (2011). *Biyokütlenin Katalitik Pirolizi*. (Yüksek Lisans Tezi). Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Eskişehir.
- Kapluhan, E.** (2014). Enerji Coğrafyası Açısından Bir İnceleme: Biyokütle Enerjisinin Dünyadaki Ve Türkiye'deki Kullanım Durumu. *Marmara Coğrafya Dergisi*, (30), 97.
- Karaosmanoğlu, F.** (2006). *Türkiye Biyoyakıt Potansiyeli Ve Son Gelişmeler*. Türkiye 10.Enerji Kongresi, Ankara, Türkiye, Kasım, 28

- Karayılmazlar, S., Saraçoğlu, N., Çabuk, Y. & Kurt, R.** (2011). Biyokütlenin Türkiye’de Enerji Üretiminde Değerlendirilmesi. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 13 (19), 63.
- Khan, A. S., Man, Z., Bustam, M. A., Nasrullah, A., Ullah, Z., Sarwono, A., ... & Muhammad, N.** (2018). Efficient conversion of lignocellulosic biomass to levulinic acid using acidic ionic liquids. *Carbohydrate polymers*, 181, 211.
- Khiari, B., Ghouma, I., Ferjani, A. I., Azzaz, A. A., Jellali, S., Limousy, L., & Jeguirim, M.** (2020). Kenaf stems: Thermal characterization and conversion for biofuel and biochar production. *Fuel*, 262, 116654.
- Kılıç, E.** (2019). *Grafen Esaslı Yeşil Nanokompozitlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu Ve Çeşitli Uygulamalarda Kullanılması*. (Doktora Tezi). Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Ankara.
- Kılıç, M.** (2015). *Biyokütle Esaslı Karbon Köpük Üretimi Ve Karakterizasyonu*. (Doktora Tezi). Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Kittel, C. & Mceuen, P.** (1996). *Introduction to Solid State Physics*. Vol. 8, Pp. 123. New York: Wiley.
- Konuşanağaç,** (2021). Konuşanagac 32 Karaçam [Erişim: 28.03.2021, <https://www.konusanagac.com/konusan-agac/32/karacam.html>]
- Kurt, G. & Koçer, N. N.** (2010). Malatya İlinin Biyokütle Potansiyeli Ve Enerji Üretimi. Fen Bilimleri Enstitüsü, *Erciyes Üniversitesi. Fen Bilimleri Dergisi*, 26(3), 242
- Kwietniewska, E., & Tys, J.** (2014). Process Characteristics, Inhibition Factors And Methane Yields Of Anaerobic Digestion Process, With Particular Focus On Microalgal Biomass Fermentation. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 34, 495.
- Lee, Y., Park, J., Ryu, C., Gang, K. S., Yang, W., Park, Y. K., ... & Hyun, S.** (2015). Comparison Of Biochar Properties From Biomass Residues Produced By Slow Pyrolysis At 500 C. *Bioresource Technology*, 148, 197
- Li, J., Yan, R., Xiao, B., Wang, X., & Yang, H.** (2007). Influence Of Temperature On The Formation Of Oil From Pyrolyzing Palm Oil Wastes In A Fixed Bed Reactor. *Energy & Fuels*, 21(4), 2403.

- Limayem A., Ricke S.C.,** (2012). Lignocellulosic Biomass For Bioethanol Production: Current Perspectives, Potential Issues And Future Prospects. *Progress In Energy And Combustion Science*, 38: 459
- Liu, H., Yang, J., Zhang, Y., Yang, L., Wei, M., & Ding, X.** (2009). Structure And Magnetic Properties Of Fe-Doped ZnO Prepared By The Sol–Gel Method. *Journal Of Physics: Condensed Matter*, 21(14),
- Liu, H., Yang, J., Zhang, Y., Yang, L., Wei, M., & Ding, X. (2009).** Structure And Magnetic Properties Of Fe-Doped ZnO Prepared By The Sol–Gel Method. *Journal Of Physics: Condensed Matter*, 21(14), 145803.
- Mahesar, S. A., Sherazi, S. T. H., Kandhro, A. A., Bhanger, M. I., Khaskheli, A. R., & Talpur, M. Y.** (2011). Evaluation Of Important Fatty Acid Ratios In Poultry Feed Lipids By Atr Ftr Spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 57(2), 179.
- Mamıkoğlu, N. G.** (2012). Türkiye'nin ağaçları ve çalıları. *NTV yayınları*, İstanbul, 326.
- Mckendry, P.** (2002). Energy Production From Biomass. Part 1: Overview Of Biomass. *Bioresource Technology*, 83(1), 40.
- Meier, D., & Faix, O.** (1999). State Of The Art Of Applied Fast Pyrolysis Of Lignocellulosic Materials—A Review. *Bioresource Technology*, 68(1), 72.
- Mohan, D., Pittman Jr, C. U., & Steele, P. H.** (2006). Pyrolysis Of Wood/Biomass For Bio-Oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, 20(3), 856.
- Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y. S., & Pittman Jr, C. U.** (2014). Organic And Inorganic Contaminants Removal From Water With Biochar, A Renewable, Low Cost And Sustainable Adsorbent—A Critical Review. *Bioresource Technology*, 160, 201.
- Nagabushana, B. R. & Vishwas, M.** (2018). Low Temperature Synthesis And Optical And Electrical Characterization Of ZnO Thin Films. *Materials Today: Proceedings*, 5(10), 21287.
- Nikafshar, S., Zabihi, O., Hamidi, S., Moradi, Y., Barzegar, S., Ahmadi, M., & Naebe, M.** (2017). A Renewable Bio-Based Epoxy Resin With Improved Mechanical Performance That Can Compete With Dgeba. *Rsc Advances*, 7(14), 8699.
- Novaes, E., Kirst, M., Chiang, V., Winter-Sederoff, H., & Sederoff, R.** (2010). Lignin And Biomass: A Negative Correlation For Wood Formation And Lignin Content In Trees. *Plant Physiology*, 154(2), 557

Obernberger, I., & Thek, G. (2004). Physical Characterisation And Chemical Composition Of Densified Biomass Fuels With Regard To Their Combustion Behaviour. *Biomass And Bioenergy*, 27(6), 662

Orman Genel Müdürlüğü (OGM), (2020). Ormanlarımız resmi istatistikler [Erişim: 31.03.2021, <https://www.ogm.gov.tr/tr/ormanlarimiz/resmi-istatistikler>]

Özbay, N., Yargıç, A. Ş., Şahin, R. Z. Y., & Yaman, E. (2018). Research on the Pyrolysis Characteristics of Tomato Waste With Fe–Al₂O₃ Catalyst. *In Exergetic, Energetic and Environmental Dimensions*, 815-828.

Özfidan, M. (2019). *Biyokütlenin Piroliz Reaktivitesinin Farklı Yöntemler Kullanılarak İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M., Doğan, S., ... & Morkoç, A. H. (2005). A Comprehensive Review Of Zno Materials And Devices. *Journal Of Applied Physics*, 98(4), 11

Özkan, E., (2011). *FT-IR Spektroskopisi Kullanarak Tahribatsız Tereyağı Kalitesi Değerlendirilmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Öztürk Tophanecioğlu, S. (2009). *Tarımsal Atıklardan Hızlı Piroliz Yöntemiyle Sentetik Sıvı Yakıt Eldesinde Piroliz Parametrelerinin Etkisi*. (Yüksek Lisans Tezi). Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Eskişehir.

Özütemiz, E. (2017). *Avrupa Birliği Enerji İhtiyacının Karşılmasında Biyoyakıtların Rolü*. (Yüksek Lisans Tezi). Beykent Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İstanbul.

Palabıyık, H., & Altunbaş, D. (2004). *Kentsel Katı Atıklar Ve Yönetimi, Çevre Sorunlarına Çağdaş Yaklaşımlar: Ekolojik, Ekonomik, Politik Ve Yönetimsel Perspektifler* (C. Marin, U. Yıldırım Ed.), Beta Yayınları. Beta, İstanbul.

Richards, G. N. (1993). Chemistry Of Pyrolysis Of Polysaccharides And Lignocellulosics. *In Advances In Thermochemical Biomass Conversion*, 729.

Sarıkaya, A. (2017). *Atık Lastik Ve Pirinç Kabuğu Kopyrolizinde Pirinç Kabuğunun Ürün Verimlerine Etkisi*. (Yüksek Lisans Tezi). Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Afyon.

- Sivam, A. S., Sun-Waterhouse, D., Perera, C. O., & Waterhouse, G. I. N.** (2013). Application Of Ft-Ir And Raman Spectroscopy For The Study Of Biopolymers İn Breads Fortified With Fibre And Polyphenols. *Food Research International*, 50(2), 577
- Sözen, E., Gündüz, G., Aydemir, D. & Güngör, E.** (2017). Biyokütle Kullanımının Enerji, Çevre, Sağlık Ve Ekonomi Açısından Değerlendirilmesi. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 19(1), 149
- Star,** (2021). Çorumda Pirinç Tarlaları Havadan Görüntülendi [Erişim: 31.03.2021, <https://www.star.com.tr/yasam/corumda-pirinc-tarlalari-goruntulendi-haber-1462365>]
- Stefanidis, S. D., Kalogiannis, K. G., Iliopoulou, E. F., Michailof, C. M., Pilavachi, P. A., & Lappas, A. A.** (2014). A Study Of Lignocellulosic Biomass Pyrolysis Via The Pyrolysis Of Cellulose, Hemicellulose And Lignin. *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, 105, 148.
- Şahin, İ.** (2019). *Menengiç (Pistacia Terebinthus) Tohumu Yağının Karakterizasyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Şanlı, S. K.** (2014). *Farklı Tarımsal Artıkların Pleurotus Eryngii Mantar Üretiminde Kullanım Olanakları*. (Yüksek Lisans Tezi). Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Şişman, C. B., & Gezer, E.** (2011). Effects Of Rice Husk Ash On Characteristics Of The Briquette Produced For Masonry Units. *Scientific Research And Essays*, 6(4), 991.
- Tangade, S., Manvi, S. S., & Lorenz, P.** (2020). Trust management scheme based on hybrid cryptography for secure communications in VANETs. *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, 69(5), 5233.
- Taşar, Ş., Duranay, N., & Yilgin, M.** (2011). Mobilya Fabrikası Atık Tozunun İzotermal Olmayan Şartlarda Gerçekleştirilen Pirolizinin Kinetik Parametrelerinin Belirlenmesi. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Dergisi*, 23(2).
- Temel S.** (2015) *(MgO)_x(ZnO)_{1-x} ince filimlerinin üretimi ve karakterizasyonu*. (Doktora Tezi). Eskişehir Osmangazi Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Eskişehir.
- Temel S., Gökmen, F. Ö., & Yaman, E.** (2017b). Short time synthesis of ZnO nanorods prepared by a hybrid deposition technique: Effects of seed layer, *Int J. Of current adv. Research* 7 (6).

- Temel, S., Gökmen, F. Ö., & Yaman, E.** (2019). An Energy efficient way to produce Zinc-based semiconductor Thin films via chemical bath deposition technique. *Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems*, 7(2), 254.
- Temel, S., Murat, N., & Peker, D.** (2017a). Sol-gel döndürerek kaplama tekniği ile saydam iletken ZnO ince filmlerin üretilmesi ve karakterizasyonu. *Gazi Üniversitesi. Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım Ve Teknoloji*, 5(3), 57.
- Thakur, V. K., Thakur, M. K., & Gupta, R. K.** (2014). Raw Natural Fiber-Based Polymer Composites. *International Journal Of Polymer Analysis And Characterization*, 19(3), 262.
- Thomas, D. G.** (1960). The Exciton Spectrum Of Zinc Oxide. *Journal Of Physics And Chemistry Of Solids*, 15(1-2), 93.
- Tomczyk, A., Sokolowska, Z., & Boguta, P.** (2020). Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 19(1), 193.
- Ulusal, A.** (2016). *Biyokütleden piroliz yöntemi ile üretilen biyocharin çevresel etkilerinin incelenmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), Anadolu Üniversitesi, 37.
- Uzkalan, S.** (2017) Kimyasal Püskürtme Tekniği İle Üretilen Katkısız Ve Ga Katkılı ZnO Bileşiklerinin Yapısal, Elektiriksel Ve Optiksel Özelliği. (Yüksek Lisans Tezi). Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimler Üniversitesi, Kütahya.
- Uzun, B. B.** (2005). *Pirininin İki Kademeli Pirolizi Ve Ürünlerinin Karakterizasyonu*. (Doktora Tezi). Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Üçgül, İ., & Akgül, G.** (2010). Biyokütle Teknolojisi. *SdÜ Yekarum E-Dergi*, 1(1):4
- Üner, B.** (2003). Kraf Hamurundan Kalıntı Lignin İzole Edilmesi Ve Yapısı. *Türkiye Ormancılık Dergisi*, 4(2), 96. 2003
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., Vassileva, C. G., & Morgan, T. J.** (2012). An Overview Of The Organic And İnorganic Phase Composition Of Biomass. *Fuel*, 94, 18.
- Wang, C. Y. & Inagaki, M.** (1999). Oxidation Resistance Of Pitch-Based Carbon Fibers During Heat-Treatment İn Carbon Dioxide. *Carbon*, 37(1), 159.
- Wang, N., Tahmasebi, A., Yu, J., Xu, J., Huang, F., & Mamaeva, A.** (2015). A comparative study of microwave-induced pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass. *Bioresource technology*, 190, 90.

- Williams, P. T., & Besler, S.** (1993). The Pyrolysis Of Rice Husks In A Thermogravimetric Analyser And Static Batch Reactor. *Fuel*, 72(2), 152.
- Williams, P. T., & Besler, S.** (1996). The Influence Of Temperature And Heating Rate On The Slow Pyrolysis Of Biomass. *Renewable Energy*, 7(3), 249.
- Wilson, R. H., & Belton, P. S.** (1988). A Fourier-Transform Infrared Study Of Wheat Starch Gels. *Carbohydrate Research*, 180(2), 340
- Yaashikaa, P. R., Kumar, P. S., Varjani, S., & Saravanan, A.** (2020). A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy. *Biotechnology Reports*, e00570.
- Yaman, E.** (2018). *Biyokütleden Fenolik Hidrokarbonlarca Zengin Değerli Kimyasalların Elde Edilmesi*. (Doktora Tezi). Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilecik.
- Yaman, S.** (2004). Pyrolysis Of Biomass To Produce Fuels And Chemical Feedstocks. *Energy Conversion And Management*, 45(5), 668.
- Yasar, S., Alma, M. H., Tosun, R., & Salan, T.** (2019). Improved By Potassium Chloride (Kcl) Dilution Predictive Ability Of Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared (Atr-Ftir) Spectroscopy To Determine Nutrient Contents Of Sunflower Meal. *Journal Of Animal And Feed Sciences*, 28(3).
- Yeğin, S.** (2017). *Aureobasidium Pullulans İle Ksılanaz Üretimine Etki Eden Biyoproses Parametrelerin Belirlenmesi*. *Gıda*, 42(1), 73.
- Yu, P.** (2004). Application Of Advanced Synchrotron Radiation-Based Fourier Transform Infrared (Sr-Ftir) Microspectroscopy To Animal Nutrition And Feed Science: A Novel Approach. *British Journal Of Nutrition*, 92(6), 871.
- Yuan, T., Tahmasebi, A., & Yu, J.** (2015). Comparative study on pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass using a thermogravimetric and a fixed-bed reactor. *Bioresource Technology*, 175, 333.
- Yüksel, Ö., Canikoğlu, N. & Toplan, H.** (2003). Kontrollü Kimyasal Çöktürme Yöntemi İle Üretilen Yüksek Voltajlı Zno Varistörlerin Mikroyapısal Özelliklerinin İncelenmesi. *Sakarya Üniversitesi Bilim Dergisi*, 7(2), 152.

Zakzeski, J., Bruijninx, P. C., Jongerius, A. L., Weckhuysen, B. M., (2010). The Catalytic Valorization Of Lignin For The Production Of Renewable Chemicals. *Chemical Reviews*, 110(6), 3597.

Zhang, Q., Chang, J., Wang, T., & Xu, Y. (2007). Review Of Biomass Pyrolysis Oil Properties And Upgrading Research. *Energy Conversion And Management*, 48(1), 89.

Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., & Joy, D. (2006). *Fundamentals Of Scanning Electron Microscopy (Sem)*. In *Scanning Microscopy For Nanotechnology*, 11.

Zhou, X., Li, W., Mabon, R., & Broadbelt, L. J. (2017). A Critical Review On Hemicellulose *Energy Technology*, 5(1), 216.

