T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALİ ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BİYOZİFT-ESASLI KARBON KÖPÜKLERİN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE SERT ŞABLON YÖNTEMİ VE KİMYASAL AKTİVASYONUN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YUNUS DOLAŞ

TEZ DANIŞMANI

DOÇ. DR. ADİFE ŞEYDA YARGIÇ

BİLECİK,2022
10467817

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALİ ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BİYOZİFT-ESASLI KARBON KÖPÜKLERİN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE SERT ŞABLON YÖNTEMİ VE KİMYASAL AKTİVASYONUN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YUNUS DOLAŞ

TEZ DANIŞMANI
DOÇ. DR. ADİFE ŞEYDA YARGIÇ

BİLECİK,2022
10467817

BEYAN

"Biyozift-Esaslı Karbon Köpüklerin Özellikleri Üzerine Sert Şablon Yöntemi ve Kimyasal Aktivasyonun Etkisinin Araştırılması" adlı yüksek lisans tezinin hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel araştırma ve etik 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.

<table>
<tr><td colspan="4">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.</td></tr>
<tr><td>DESTEK ALINMIŞTIR</td><td>X</td><td>DESTEK ALINMAMIŞTIR</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="4">Destek alındı ise;</td></tr>
<tr><td colspan="4">Destekleyen kurum;</td></tr>
<tr><td colspan="2">Desteğin Türü</td><td colspan="2">Proje Numarası</td></tr>
<tr><td colspan="2">1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi)</td><td rowspan="3" colspan="2">219M104</td></tr>
<tr><td colspan="2">2- TÜBİTAK</td><td>X</td></tr>
<tr><td colspan="2">Diğer;……</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="2">ETİK KURUL karar tarih/sayı:</td><td colspan="2">……/……..</td></tr>
</table>

Yunus Dolaş

Tarih

…….....

İmza

…….....

ÖN SÖZ

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 219M104 numaralı proje ile desteklenmiştir. Çalışma kapsamında gürgen talaşı biyozifti-esaslı karbon köpük üretiminde sert şablonun ağırlıkça yükleme oranlarının değiştirilmesi ve ayrıca potasyum hidroksit ile kimyasal aktivasyon uygulanmasının köpük özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, üretilen malzemelerin elementel analizi ve azot-sorpsiyon analizi gerçekleştirilmiş, yoğunluk, basma dayanımı ve ısıl iletkenlik katsayısı ölçülmüş, ayrıca taramalı ve geçirimli elektron mikroskopi görüntüleri incelenmiştir.

Bu lisansüstü tez çalışmamın her aşamasında, çalışmamı sahiplenerek takip eden ve bilgi birikimlerini paylaşarak bana yol gösteren değerli hocam Sayın Doç. Dr. Adife Şeyda YARGIÇ'a,

Çalışmalarım sırasında büyük yardımları ve destekleri ile yanımda olan Dr. Öğr. Üyesi Rahmiye Zerrin YARBAY ŞAHİN'e ve Dr. Öğr. Üyesi Gamze GÜNDÜZ MERİÇ'e,

Her zaman desteği ile yanımda olan değerli eşim Zehra DOLAŞ'a ve bana kazandırdığı sevgi dolu yeni ailemde babama ve anneme,

Teşekkürü bir borç bilir ve saygılarımı sunarım.

En umutsuz anlarımda hayata pozitif bakmam için beni telkin eden, bütün hayatım boyunca aldığım kararlarda beni cesaretlendiren, iyi bir eğitim almam, sağlam adımlarla ilerlemem ve mutlu bir hayat geçirmem için maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen canımdan çok sevdiğim aileme; babam Murat DOLAŞ'a, annem Reyhan DOLAŞ'a ve kız kardeşim Fatma Beyza DOLAŞ'a sonsuz minnettarım.

Yunus Dolaş

2022

ÖZET

BİYOZİFT-ESASLI KARBON KÖPÜKLERİN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE SERT ŞABLON YÖNTEMİ VE KİMYASAL AKTİVASYONUN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Bu çalışmada, kereste fabrikası atığı olan gürgen ağacı talaşından elde edilen biyozift kullanılarak karbon köpük üretilmesi amacıyla şablon tekniği uygulanmış ve malzemelerin karakteristik özellikleri incelenmiştir. Bu kapsamda, tez çalışmasının ilk aşamasında gürgen talaşının ısıtma hızı 7 °C/dk olacak şekilde 400 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen pirolizi sonucunda üretilen sıvı ürünün vakumlu distilasyonu sonucunda biyozift elde edilmiştir. Piroliz sıvı ürününe elementel analiz, GC/MS, FT-IR ve ^{1}H-NMR analizleri uygulanarak; biyozifte ise elementel analiz, FT-IR ve termogravimetrik analizin yanı sıra kül miktarı tayini, yumuşama noktası ve gerçek yoğunluk ölçümü yapılarak özellikleri incelenmiştir. İkinci aşamada ise, yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe biyozift-esaslı yeşil köpükler üretilmiş ve karbonize edilmiştir. Geleneksel köpükleşme yöntemi ile üretilen biyozift-esaslı karbon köpük özelliklerine karşı sert şablon katkı oranının (şablon: biyozift oranı = ağırlıkça %1, 5, 10, 20, 30) ve kimyasal aktivasyon işleminin (potasyum hidroksit: köpük oranı = ağırlıkça 1:1) etkileri araştırılmıştır. Farklı teknikler ile hazırlanan karbon köpüklerin yapıları elementel analiz, x-ışını kırınımı, BET yüzey alanı, taramalı ve geçirimli elektron mikroskobu gibi yöntemlerin yanı sıra gerçek ve yığın yoğunluk, basma dayanımı ve ısıl iletkenlik ölçümleri uygulanarak aydınlatılmıştır. Elde edilen veriler ışığında fosil yakıt-türevli ziftlere alternatif olarak odun-esaslı biyoziftin kullanımı ile karbon köpüklerin üretilebileceği, şablon tekniği veya kimyasal aktivasyon işleminin uygulanması ile ürün özelliklerinin çeşitlendirilebileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyozift, Gürgen Talaşı, Karbon Köpük, Kimyasal Aktivasyon, Şablon Yöntemi.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF HARD-TEMPLATE METHOD AND CHEMICAL ACTIVATION ON THE PROPERTIES OF BIOPITCH-BASED CARBON FOAMS

In this study, the template method was applied to produce carbon foam by using biopitch obtained from hornbeam wood sawdust, which is a sawdust waste, and the characteristics of the materials were investigated. In this context, biopitch was obtained as a result of vacuum distillation of the liquid product acquired as a result of the pyrolysis of hornbeam sawdust at 400 °C with a heating rate of 7 °C/min in the first stage of the thesis. By applying elemental analysis, GC/MS, FT-IR, and ^{1}H-NMR analyses to the pyrolysis liquid product; elemental analysis, FT-IR, and thermogravimetric analysis, as well as ash content determination, softening point and true density measurements were performed for the biopitch, and their properties were examined. In the second step, biopitch-based green foams were produced in the high temperature/pressure reactor and carbonized. Biopitch-based carbon foam properties produced by conventional foaming versus hard template addition ratio (template: biopitch ratio = 1, 5, 10, 20, 30 by weight) and chemical activation treatment (potassium hydroxide: foam ratio = 1:1 by weight) effects were investigated. The structures of carbon foams prepared with different techniques were elucidated by applying methods such as elemental analysis, x-ray diffraction, BET surface area, scanning/transmission electron microscopy, as well as true and bulk density, compressive strength, and thermal conductivity measurements. In the light of the data obtained, it has been concluded that carbon foams can be produced by using wood-based biopitch as an alternative to fossil fuel-derived pitches, and product properties can be diversified by applying the template method or chemical activation process.

Keywords: Biopitch, Hornbeam Shavings, Carbon Foam, Chemical Activation, Template Method.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖN SÖZ i

ÖZET ii

ABSTRACT iii

İÇİNDEKİLER iv

TABLOLAR LİSTESİ vi

ŞEKİLLER LİSTESİ vii

KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ viii

1. GİRİŞ 1

2. BİYOKÜTLE 3

2.1. Biyokütlenin Bileşenleri 3

2.1.1. Selüloz 3

2.1.2. Hemiselüloz 4

2.1.3. Lignin 5

2.1.4. İnorganik Mineraller 5

2.1.5. Ekstraktif Maddeler 6

2.2. Biyokütle Termokimyasal Dönüşüm Yöntemleri 6

2.2.1. Piroliz 8

2.2.2. Pirolizden elde edilen ürünler 9

2.3. Biyokütle Kaynağı Olarak Kullanılan Gürgen Ağacının Özellikleri 10

3. KARBONLU MALZEMELER 12

3.1. Karbon Köpük 13

3.2. Karbon Köpüğün Tarihçesi 14

3.3. Karbon Köpüğün Elde Edilmesi 15

3.4. Karbon Köpüğün Özellikleri 16

3.5. Karbon Köpüklerin Geliştirilmesi, Pazar Payı ve Kullanım Alanları 17

4. LİTERATÜRDE YER ALAN ÇALIŞMALAR 19

5. MATERYAL VE METOTLAR 26

5.1. Hammadde Temini ve Karakterizasyonu 26

5.1.1. Boyut küçültme ve parçacık boyut analizi 26

5.1.2. Yığın yoğunluğu tayini 26

5.1.3. Nem miktar tayini 27

5.1.4. Kül miktar tayini 27

5.1.5. Uçucu madde miktar tayini 28
5.1.6. Sabit karbon miktarı 28
5.1.7. Holoselüloz miktar tayini 28
5.1.8. Ekstraktif miktar tayini 29
5.1.9. Hemiselüloz miktar tayini 29
5.1.10. Lignin miktar tayini 30
5.1.11. Selüloz miktarı tayini 30
5.1.12. Uygulanan diğer karakterizasyon yöntemleri 30
5.2. SBA-15 Sentez ve Karakterizasyonu 31
5.3. Piroliz İşlemi ve Katran Karakterizasyonu 31
5.4. Biyozift Üretimi 32
5.5. Biyoziftten Karbon Köpük Üretimi 33
5.5.1. Şablon yöntemi uygulanmadan karbon köpük üretim süreci 33
5.5.2. Sert şablon kullanılarak karbon köpük üretim süreci 34
5.6. Kimyasal Aktivasyon Prosedürü 35
5.7. Karbon Köpüklerin Karakterizasyonu 37
6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA 39
6.1. Hammadde Özellikleri 39
6.2. Piroliz, Ürün Verimleri ve Katran Karakterizasyon Sonuçları 44
6.2.1. Piroliz sıvı ürününün karakterizasyonu 45
6.2.2. Piroliz sıvı ürününün FT-IR spektrumu 46
6.3. Biyozift Özellikleri 48
6.4. SBA-15 Sentezi ve Karakterizasyon Sonuçları 51
6.5 Karbon Köpüklerin Karakterizasyon Sonuçları 53
6.5.1. Elementel analiz 53
6.5.2. SEM analizi 55
6.5.3. XRD analizi 61
6.5.4. Yapısal analiz 64
6.5.5. TEM analizi 67
6.5.6. Basma dayanımı, yoğunluk, porozite analizi ve ısıl iletkenlik ölçümü 69
7. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER 71
KAYNAKÇA 75
EKLER 90

TABLOLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 6.1. Biyokütlenin temel ve yaklaşık analiz sonuçları **40**
Tablo 6.2. Hammaddenin FT-IR sonuçları ve fonksiyonel grupları **43**
Tablo 6.3. Gürgen talaşı katranının ^{1}H-NMR sonuçları **45**
Tablo 6.4. $GT_{@400\ ^{\circ}C}$ katranının elementel analiz sonucu **46**
Tablo 6.5. $GT_{@400\ ^{\circ}C}$ katranının FT-IR sonuçları ve fonksiyonel grupları **47**

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm yolları **7**
Şekil 5.1. Piroliz deney düzeneği **32**
Şekil 5.2. Yüksek sıcaklık/basınç reaktörü **33**
Şekil 5.3. Karbon köpük üretim sürecinin şematik diyagramı **34**
Şekil 5.4. Karbon köpüklere ait görüntüler **38**
Şekil 6.1. Gürgen talaşının termogravimetrik analizi **41**
Şekil 6.2. Gürgen talaşı FT-IR spektrumu **42**
Şekil 6.3. Gürgen talaşının SEM görüntüsü a) 2000x, b) 5000x **44**
Şekil 6.4. GT@400 °C katranının FT-IR spektrumu 47
Şekil 6.5. *GT@400* °C katranınınGC/MS kromatogramı **48**
Şekil 6.6. Biyoziftin FT-IR spektrumu (T=250 °C, P=50mbar, t=24 sa) **50**
Şekil 6.7. Azot ortamında GT-P50-250°C-24sakodlu biyozifte ait TG ve dTG eğrileri **51**
Şekil 6.8. SBA-15 malzemesinin SEM (20Kx) görüntüsü **52**
Şekil 6.9. SBA-15 şablonunun XRD profili **53**
Şekil 6.10. SEM Görüntüleri (100x) a) GZCF ve b) GZACF **56**
Şekil 6.11. SEM Görüntüleri (100x) a) GZ-S-1 ve b) GZA-S-1 ..... **57**
Şekil 6.12. SEM Görüntüleri (100x) a) GZ-S-5 ve b) GZA-S-5 ..... **58**
Şekil 6.13. Görüntüleri (100x) a) GZ-S-10 ve b) GZA-S-10..... **59**
Şekil 6.14. SEM Görüntüleri (100x) a) GZ-S-20 ve b) GZA-S-20 ..... **60**
Şekil 6.15. SEM Görüntüleri (100x) a) GZ-S-30 ve b) GZA-S-30 ..... **61**
Şekil 6.16. GZCF ve GZACF karbon köpüklerine ait XRD desenleri **63**
Şekil 6.17. SBA-15 şablon olarak kullanıldığında üretilen karbon köpüklerin XRD desenleri. Şablon oranı ağırlıkça (a) %1, (b) %5, (c) %10, (d) %20, (e) %30..... **63**
Şekil 6.18. SBA-15 şablon olarak kullanıldığında üretilen ve aktive edilen karbon köpüklerin XRD desenleri. Şablon oranı ağırlıkça (f) %1, (g) %5, (h) %10, (i) %20, (j) %30..... **64**
Şekil 6.19. Şablon kullanılmadan üretilen karbon köpükler için azot sorpsiyon izotermleri ve gözenek boyut dağılım grafikleri..... **65**
Şekil 6.20. SBA-15 şablonu kullanılarak üretilen karbon köpüklerin P/P0=0-0,4 aralığındaki adsorpsiyon izotermleri: a) aktive edilmeyen ve b) KOH ile aktive edilen..... **66**
Şekil 6.21. Şablon yöntemi uygulanmadığında TEM görüntüleri (a) *GZCF*, (b) *GZACF* **68**
Şekil 6.22. Sert şablon kullanıldığında TEM görüntüleri (a) *GZ-S-1*, (b) *GZA-S-1* **69**

KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

AI(%) : Asetonda çözünmeyen kısım

ATR : Azaltılmış Toplam Reflektans

BET : Brunauer-Emmett-Teller yöntemi

^{13}C-NMR : Karbon-13 nükleer manyetik rezonans spektroskopisi

CNT : Karbon nano tüp

CTP : Kömür katran zifti

DFT : Yoğunluk fonksiyonel teorisi

dTG : Diferansiyel termogravimetrik analiz

FT-IR : Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

GC/MS : Gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi

GT : Gürgen ağacı talaşı

GT$_{@400°C}$: 400 °C'de elde edilen piroliz katranı

Kkb : Kuru külsüz baz

GZCF : Gürgen biyozifti-esaslı karbon köpük

GZACF : Gürgen biyozifti-esaslı aktive edilmiş karbon köpük

GZA-S-1 : %1 oranında SBA-15 şablonu kullanılarak üretilen gürgen biyozifti esaslı aktive karbon köpük

GZA-S-5 : %5 oranında SBA-15 şablonu kullanılarak üretilen gürgen biyozifti esaslı aktive karbon köpük

GZA-S-10 : %10 oranında SBA-15 şablonu kullanılarak üretilen gürgen biyozifti esaslı aktive karbon köpük

GZA-S-20 : %20 oranında SBA-15 şablonu kullanılarak üretilen gürgen biyozifti esaslı aktive karbon köpük

GZA-S-30 : %30 oranında SBA-15 şablonu kullanılarak üretilen gürgen biyozifti esaslı aktive karbon köpük

GZ-S-1 : %1 oranında SBA-15 şablonu kullanılarak üretilen gürgen biyozifti esaslı karbon köpük

GZ-S-5 : %5 oranında SBA-15 şablonu kullanılarak üretilen gürgen biyozifti esaslı karbon köpük

GZ-S-10 **:** %10 oranında SBA-15 şablonu kullanılarak üretilen gürgen biyozifti esaslı karbon köpük

GZ-S-20 **:** %20 oranında SBA-15 şablonu kullanılarak üretilen gürgen biyozifti esaslı karbon köpük

GZ-S-30 **:** %30 oranında SBA-15 şablonu kullanılarak üretilen gürgen biyozifti esaslı karbon köpük

H/C **:** Hidrojen/karbon molar oranı

HHV **:** Üst ısıl değer (MJ/kg)

^{1}H-NMR **:** Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi

LTCT **:** Düşük sıcaklık kömür katranı

MP **:** Mezofaz zift

O/C **:** Oksijen/karbon molar oranı

PAN **:** Poliakrilonitril

PP **:** Polipropilen

QI(%) **:** Kinolinde çözünmeyen kısım

S_{BET} **:** BET yüzey alanı (m^2/g)

SEM **:** Taramalı elektron mikroskobu

SP **:** Yumuşama noktası (°C)

TEM **:** Geçirimli elektron mikroskobu

TG **:** Termogravimetri

TGA **:** Termogravimetrik analiz

V_{toplam} **:** Toplam gözenek hacmi (cm^3/g)

XRD **:** X-ışını kırınımı

λ **:** X-ışını dalga boyu (nm)

θ **:** X-ışını demetinin giriş açısı (°)

2θ **:** X-ışını demetinin yansıma açısı (°)

3D **:** 3-boyutlu

1. GİRİŞ

1900'lü yılların ikinci çeyreğinden sonra keşfedilen karbon köpük, günümüze kadar araştırılması ve geliştirilmesi halen devam eden bir ürün olmuştur. Yeni bir fonksiyonel karbon malzeme çeşidi olarak tanımlanan 3D ağ yapılı karbon köpük gelişmiş özelliklere sahip, yoğunluğu 0,2-0,8 g/cm^3 aralığında değişen hafif gözenekli bir malzemedir (Zhong ve Lin, 2011: 193; Ao, 2020: 213). Benzersiz köpük yapısı, yüksek korozyon direnci, ayarlanabilir termal ve elektriksel iletkenlik gibi olağanüstü fiziksel özelliklerinin yanı sıra, gün geçtikçe teknolojinin ilerlemesi ile üretiminin kolaylaşması sonucunda karbon köpüklerin kullanım alanı giderek genişlemeye başlamıştır (Zhong ve Lin, 2011: 193).

Birçok uygulama için ilgili özgün niteliklere sahip ileri düzey karbonlu malzemeler, kimyasal içerik açısından esas olarak karbondan oluşmaktadır. Çalışmalar, gelişmiş karbonlu malzeme öncüleri olarak yüksek potansiyeli olan fosil ziftleri (petrol zifti ve kömür katranı zifti) konusunda yoğunlaşmıştır (Khan vd., 2017: 196; Xu vd., 2018: 63). Gelişmiş karbonlu malzeme hazırlanması, teknolojik ve ekonomik açıdan ele alındığında yüksek öneme sahiptir, çünkü birçok uygulamada kullanılabilecek malzemeleri bol ve ucuz hammaddelerden elde etme imkanı sağlamaktadır (Praucher vd., 2001a: 449; Jones ve Bucker, 1994: 423).

Özellikle küçük gözenekleri daha büyük gözenek kanalları ile birbirine bağlayan hiyerarşik gözenekli karbonlar (hierarchical porous carbons, HPC'ler), etkili iyon difüzyon yollarını ve yüksek spesifik yüzey alanını aynı anda yapısında barındırmaktadır. Genellikle, hiyerarşik gözenekli karbonlar *i)* sert/yumuşak şablonlama yöntemlerine dayalı sentetik polimer öncüllerinin karbonizasyonu ve şablonların (SiO_2, ZnO, yüzey aktif maddeler, blok-kopolimerler, vb.) uzaklaştırılması ile gözenekliliğin oluşumunun sağlanması (Chen X vd., 2013a: 7379; Wang vd. 2008a: 373; Zhang vd., 2016a: 4579; Calvo vd., 2013: 206), *ii)* selüloz, hemiselüloz ve lignin biyopolimeri içeren biyokütlenin doğrudan karbonizasyonu (Yu vd., 2016a: 159: 5973; Lv vd., 2012: 152) olmak üzere iki temel yaklaşım ile sentezlenebilmektedir. Sentetik polimerlere uygulanan şablon stratejisi güçlü ve çok yönlüdür. Ancak işlemlerin zaman alıcı olması ve hatta çevre dostu olmayan çalışma koşullarının bulunması, genellikle hiyerarşik gözenekli karbonların yapısında mikro gözenekler oluşturmak ve özgül yüzey alanını genişletmek için sonradan fiziksel ve/veya kimyasal aktivasyon gereksinimi nedeniyle bu prosedürün maliyeti artmakta ve uygulamada kullanım zorluğu oluşmaktadır (Li ve Wei, 2013; Alatalo vd., 2016: 1137). Hiyerarşik gözenekli karbonların biyokütle-esaslı sentezi, sentetik polimerlerin çok-basamaklı şablon ve aktivasyon sonrası işlem yaklaşımının aksine hazırlama prosedürünü basitleştirmekte, ancak yine de öncü maddelerin sınırlı işlem yöntemlerinden

(örneğin, aktivasyonun ardından karbonizasyon veya tek adımlı karbonizasyon/aktivasyon) ve biyokütlenin içsel mikro yapısı nedeniyle gözenek yapısının ayarlanmasındaki güçlükten dolayı dezavantaja sahiptir (Miao vd., 2017: 1). Bu bilgiler ışığında, hiyerarşik gözenekli karbonların üretilmesi için biyokütle-esaslı, çevre dostu ve kolayca uygulanabilen stratejilerin geliştirilmesi üzerindeki çalışmaların gün geçtikçe öneminin arttığı açıktır.

Tez çalışmasında, değerli karbon köpük malzeme üretiminde fosil ziftlere alternatif olarak yenilenebilir bir endüstriyel atık kaynağından üretilen biyoziftin kullanılmasının önemi vurgulanmaktadır. Türkiye'de zengin tarım, ormanlık alanlar açısından yaygın olarak yapıldığı gibi, önemli miktarda atık biyokütle açığa çıkmaktadır. Bu atıklardan yararlanarak istenilen niteliklerde karbon köpükler üretildiğinde yapılan araştırmanın bu alandaki çalışmalara katkı sağlayabileceği düşünülmektedir. Bunların ışığında yapılan tez çalışmada, son yıllarda yaygın olarak birçok alanda kullanılan karbon köpükler için uygulanan yüksek sıcaklık/basınç üretim yönteminde katkı maddesinin ve kimyasal aktivasyonun etkileri araştırılmıştır. Kömür ve petrol işleme tesislerinde yan ürün olarak alınan katrandan kömür katranı zifti, petrol zifti ve mezofaz zifti elde edilebilmektedir. Bu ziftlerin değerlendirilmesi ile karbonlu malzemelerin hazırlanması işleminde kullanılan yüksek basınç ve sıcaklık uygulamaları pahalı olup, oldukça zorlayıcı koşullar gerektirmektedir. Bu yöntemlerle karşılaştırıldığında, biyokütle katran ziftlerinin kullanılması ile daha ekonomik ve daha basit yöntemlerle karbon köpüğü üretilebilmektedir. Tez çalışması kapsamında, zift-esaslı hazırlama tekniklerine alternatif biyokütle olarak kereste fabrikası atığı olan gürgen ağacı talaşı seçilmiş ve karbon köpük üretiminde ağırlıkça farklı oranlardaki (%1, 5, 10, 20 ve 30) şablon katkı maddesinin (SBA-15) ve potasyum hidroksit ile kimyasal aktivasyonun etkileri incelenmiştir.

2. BİYOKÜTLE

Biyokütle, dünyada en bol bulunan yenilenebilir enerji kaynağıdır (Demirbas, 2002:105). Fosil yakıtlar, azalan rezervler ve siyasi çatışmalar nedeniyle daha pahalı hale geldikçe yenilenebilir biyokütle, kimyasal üretmek için büyük fırsatlar sunmaya başlamıştır. Bu nedenle, biyokütle rafinasyonuna dayalı yeni yöntemler ve yeni malzemeler sürekli olarak ortaya çıkmaktadır. Biyokütle, kimya endüstrisinde hammadde olarak kullanılır. Son yıllarda, modern kimyasallar için hammadde üretmek üzere biyorafineri geliştirme konsepti popülerlik kazanmıştır (Collinson ve Thielemans, 2010: 1854). Dünyanın en bol yenilenebilir kaynağı olan lignoselülozik biyokütle, kimyasallar ve biyomalzemelerin üretilmesinde potansiyel kullanıma sahiptir. Lignoselüloz, bol miktarda bulunan düşük-maliyetli bir biyokütledir. Biyokütlenin ana bileşenleri selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Üç bileşenden selüloz en bol bulunan doğal kaynak olup, çevre dostu ve biyo-uyumlu doğası nedeniyle selüloza olan talep sürekli olarak artmaktadır. Selüloz, günümüzde yapı malzemeleri, kağıt, tekstil ve giyim uygulamalarında bir enerji kaynağı olarak işlev görmek üzere odundan bitki liflerine kadar çeşitli biçimlerde kullanılmıştır (Watkins vd., 2015: 26).

Biyokütle, ısı, yakıt ve kimyasallar elde etmek için doğrudan yakma, kömürle birlikte yakma, karbonizasyon, sıvılaştırma ve gazlaştırma işlemlerinde kullanılabilmektedir. Biyokütlenin buharla gazlaştırılması ile yakıtlarda hammadde olarak kullanılabilen sentez gazını oluşturan H_2 ile CO karışımı üretilmektedir (Demirbas, 2002: 105).

Biyokütle ısı, güç ve ulaşım yakıtlarının üretimi için enerji uygulamaları alanlarında kullanılabilmektedir. Kimyasalların üretimi (gıda katkı maddeleri, ilaçlar, yüzey aktif maddeler, organik çözücüler, gübreler) ve biyokütleden elde edilen biyomalzemeler de giderek daha fazla yaygın hale gelmektedir. Bu uygulamalar için biyokütle kullanımı genellikle ham maddenin çok aşamalı dönüşümlerini gerektirmektedir. Daha rekabetçi süreçler geliştirmek için, petrol ürünleri için kullanılan modellerden esinlenerek biyorafinerilerdeki biyokütle içeriğinin tamamının değerlendirilmesi kilit konulardan birini oluşturmaktadır (Collard ve Blin, 2014: 594).

2.1. Biyokütlenin Bileşenleri

2.1.1. Selüloz

Son zamanlarda, fosil yakıtların kıtlığı ve bozunmayan polimerlerden kaynaklanan çevre kirliliği nedeniyle sürdürülebilir kaynaklar kapsamında yenilenebilir, çevre dostu ve doğal kaynaklardan elde edilen ürünlere artan bir ilgi olmuştur. Selüloz yıllık üretimi ile

dünyanın en bol biyo-polimeridir ve bu noktada selüloz gelecek vaat eden bir malzeme haline gelmiştir. Selüloz $(C_6H_{10}O_5)_n$ genel formülüne sahip, bitki hücre duvarının temel yapısını oluşturan, yeryüzünde bol miktarda bulunan ve doğal olarak oluşan bir glikoz polimeridir. D-anhidroglukoz (glikopiranoz) ünitelerinin β-1,4-glikozidik bağlarla birbirine bağlanması sonucu oluşur. Tatsız ve kokusuz bir polimer olan selüloz suda ve çoğu organik çözücüde çözünmezler ancak konsantre asitlerle yüksek sıcaklıkta işlemden geçirilerek glikoz birimlerine ayrılabilmektedir (Bayrak, 2017: 12; Sarıdanışmet, 2021: 9).

Selülozun yapısı bitkiye göre farklılık göstermektedir. Doğada yaygın olarak bulunan materyallerden odun; yaklaşık %40-50 oranında selüloz içermektedir. Kenevir bitkisi %75-80, keten %70-75, buğday %49-54, bambu %40-55, yulaf %44-53, pirinç %43-49 oranında selüloz içeriğine sahiptir. Şeker pancarı posası yaklaşık %40 selüloz içermektedir. Selülozu en fazla ve en saf olarak içeren kaynak ise pamuk tohumu tüyleridir ve %90-99 oranında selüloz içermektedir. Yıllık selüloz biyokütlesi üretimi yaklaşık olarak $1{,}5x10^{12}$ tondur ve her geçen yıl selüloza olan talep artmaktadır. Bu nedenle selüloz, artan talebi karşılayabilecek olan ve neredeyse tükenmez bir hammadde kaynağı olarak kabul edilmektedir. Selüloz geniş ölçekli biyo-yararlanımı, iyi biyo-bozunurluğu, rijit yapısı, ucuz olması ve kolay elde edilebilmesi gibi özelliklerinden dolayı gün geçtikçe daha da fazla önem kazanmaktadır. Bahsedilen bütün özelliklerinin yanı sıra selüloz bazı dezavantajlara sahiptir. Bunlardan başlıcaları, yaygın çözücülerde çözünmemesi, kıvrılma direncinin zayıf olması ve antimikrobiyal özelliklerin bulunmamasıdır (Sarıdanışmet, 2021: 9).

2.1.2. Hemiselüloz

Hemiselüloz, doğada selülozdan sonra en bol bulunan ikinci polisakkarittir ve aynı zamanda en bol bulunan heteropolisakkarittir. Selüloz ve lignin ile birlikte hemiselüloz, bitki hücre duvarının temel yapısal bileşenidir. Selülozun aksine, hemiselüloz polisakkaritleri, çözünürlük davranışını belirgin şekilde farklı kılan amorf ve dallı bir yapıya sahiptir. Örneğin hemiselüloz, alkali muamelesi ile selülozdan ve bitki hücre duvarlarından ayrılabilir (Asinall, 1959: 429).

Hemiselülozun monomerleri, üronik asitli heksozlar ve pentozlar gibi basit şekerlerdir. Heksozlar 6 karbonlu şekerlerdir ve esas olarak D-glukoz, D-galaktoz ve D-mannoz içermektedir. Üronik asitler, D-glukuronik asit, D-galaktoronik asit ve 4-O-metil-D-glukuronik asit; pentozlar ise arabinoz, ksiloz ve ramnoz içermektedir. Hemiselüloz, bitki hücre duvarının %20-40'ını oluşturur. Kökenine göre; yumuşak ağaçlar (gymnospermler), sert ağaçlar (anjiyospermler), çimen ve tahıllar (gramineae) için bileşenlerinin bileşimi değişmektedir.

Örneğin, mısır sapları ve arpa samanının hücre duvarları sert selüloz mikrofibrillerden (%37-38), heteropolisakkarit matristen (%28-35) ve bağlı ligninden (%15-16) oluşmaktadır (Erdemir, 2015: 13).

2.1.3. Lignin

Lignin bitkilerde fiberleri, hücreleri ve damarları birbirine bağlayan bir organik maddedir. Selülozdan sonra doğada en yüksek oranda bulunurlar, odunun kuru ağırlığının yaklaşık %20-30'unu meydana getirir ve yenilenebilen bir karbon kaynağıdır. Odunun mekanik özelliklerini amorf bir polimer olan lignin belirlemektedir. Hücre çeperinde lignin daima hemiselülozla beraber bulunmaktadır. Bu hem fiziksel hem de kovalent bağlardan ötürüdür. Birçok lignin esterleşmiş durumda aromatik karboksilli asitleri içermekte ve ligninlerin kimyasal bileşimi değişim gösterebilmektedir. Genel olarak, fenilpropen temel birimlerinin dallı polimerleri olarak tanımlanabilirler. Bir kimyasal madde olarak ligninin temel yapısının tanımlanması mümkün değildir. Kükürtsüz ve kükürtlü olmak üzere iki temel lignin grubu vardır. Bu zamana dek ticari amaçlı kullanılan ligninler, kükürt barındıran ligninlerdir. Bunlar kraft ve lignosülfonatlar ligninidir. Kükürt barındırmayan ligninlerin henüz ticari bir önemi yoktur. Lignin ve lignin kullanılan ürünler, hayvan besiciliğinde ve toprakların oluşumunda önemli bir rol oynar. Lignin yapısındaki hidrofilik ve hidrofobik gruplardan dolayı kozmetik ve gıda sektörlerinde jelleşmede veya emülsiyonların ve dağıtıcıların niteliklerinin iyileştirilmesinde kullanılır. Uygun fiyatından dolayı doğal ve yenilenebilir hammadde olarak, bugün petrokimyasal maddelere alternatif olarak kullanılabilir. Ligninlerin antioksidan, antiviral ve antibakteryal özellikleri de sahip olduğu bildirilmiştir (Çalgeriş, 2010: 8).

Ligninin yapısındaki moleküler detayları ortaya çıkarmak için çeşitli metotlar vardır. Kullanılan metotlarda genellikle, ligninin kompleks ve heterojen bir polimerler karışımı olmasından dolayı, polimerdeki ana ünitelerin ve ana bağ tiplerinin ortalama frekansı hesaplanmaya çalışılmaktadır. Permanganat oksidasyonu, nitrobenzen oksidasyonu, GC/MS pirolizi, tiyoasidoliz ve türevlendirme sonrası indirgeyici parçalama (DFRC) yöntemleri lignin polimerini kısmen bozmakta ve ligninde H/G/S bileşimini (p-hidroksi fenil/gayasil/siringil birimlerinin oranı) ortaya çıkaran tanısal monomerleri serbest bırakmaktadır (Özer, 2012: 5; You ve Xu, 2016: 237).

2.1.4. İnorganik Mineraller

Biyokütle düşük oranda (%1-10) mineral madde içermekte ve inorganik mineraller termokimyasal dönüşüm süreçlerinden biri olan piroliz işlemi sonrasında kül içersinde

kalmaktadır. İnorganik mineraller kapsamında potasyum, sodyum, kalsiyum, magnezyum ve fosfor sıralanabilmektedir (Yargıç, 2017: 7; Keleş, 2009: 18).

2.1.5. Ekstraktif Maddeler

Odun, ana komponentleri olan selüloz, lignin ve hemiselüloz dışında az oranlarda yüksek ve düşük moleküler yapıda, bazı çözücülerde kolayca çözünebilen bileşikleri de içermektedir. Mineraller ve ekstraktifler olan bu bileşenlerin çeşidi ve oranları odun cinsine göre farklılık gösterir. Bu bileşikler odunda çok az oranda olmasına karşı odunun kullanılabilme vaziyetine göre özelliklerini büyük miktarda etkilemektedir. Odun ekstraktifleri olarak isimlendirilen bileşikler dietileter, petrol eteri, diklorometan, metanol, aseton ve su gibi nötral çözücülerde çözünebilirler. Odunların tüm niteliklerinde önemli etkileri olan ekstraktif maddelerin detaylı biçimde araştırılması, önemli ağaç türlerinin ekstraktif bileşimlerinin ortaya konması gerekmektedir (Biçil, 2014).

Organik çözücülerde çözünen kısım ılıman bölge ağaçlarında sadece %1-5'dir. Fakat yoğunlaşma ağacın belirli bölgelerinde yani dal diplerinde, öz odunda, köklerde, yara bölgelerinde çok daha fazla olabilmektedir. Oldukça yüksek miktarda ekstraktif maddeler belirli tropik ve subtropik odunlarda bulunmaktadır. Ekstraktif maddeler, çoğunlukla odun ağırlığının % 3–8'ini oluşturmakta; reçine, sıvı yağ, vaks, yağ, tanen, şeker, boya maddeleri, nişasta, pektin, protein, organik asitleri ve zamk içermektedirler. Ekstraktif maddeler hücre duvarında değil, daha çok hücrelerin boşluklarında bulunmaktadır. Odunlarda bulunan ekstraktiflerin büyük kısmını epitel hücrelerinden salgılanan maddelerle, parankima hücrelerinin bileşiminde bulunan maddeler oluşturmaktadır. Odundaki ekstraktif madde miktarını en iyi şekilde gösteren ölçü alkol-benzen karışımında çözünen madde miktarıdır (Biçil, 2014; Sen, 2005).

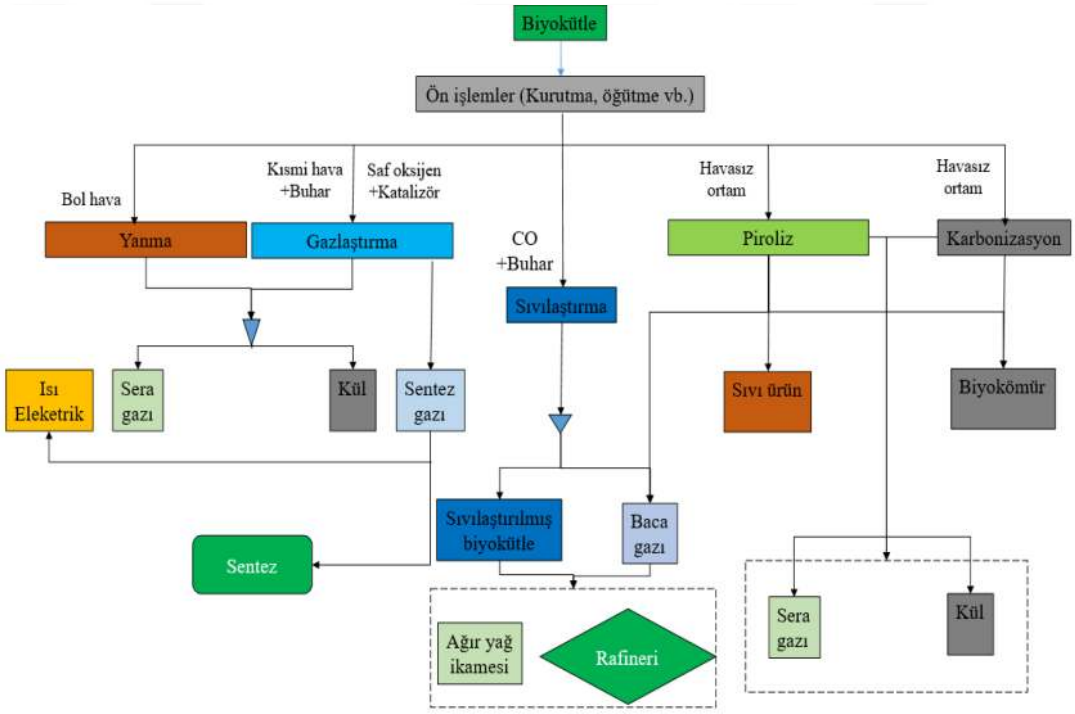
2.2. Biyokütle Termokimyasal Dönüşüm Yöntemleri

Biyokütleyi biyo-ürünlere dönüştürmenin çeşitli yöntemleri olsa da, bunlar biyokimyasal ve termokimyasal dönüşüm olmak üzere temel olarak iki bölüm altında incelenmektedir. Genel olarak uygulanan biyokimyasal dönüşüm teknolojilerine anaerobik dönüştürme ve fermentasyon süreçleri örnek olarak gösterilebilir. Anaerobik dönüşüm gibi biyokimyasal dönüştürme süreçleri, daha düşük sıcaklıklarda organik materyallerin bozunduğu ve metan ile karbondioksit gibi kararlı ürünlerin elde edildiği süreçlerdir. Biyokimyasal dönüştürme süreçlerinde, biyokütlenin sadece selüloz ve hemiselüloz bölümlerinin dönüşümü gerçekleşmekte ve genelde uzun zaman gerekmektedir. Bunun aksine, termokimyasal dönüşüm

teknolojileri normalde daha esnek ve verimli kabul edilmektedir (Aliyev, 2021: 23). Termokimyasal dönüşüm ise beş alt kategoriden oluşmaktadır:

- Karbonizasyon
- Sıvılaştırma
- Piroliz
- Gazlaştırma
- Yanma

Tüm termokimyasal dönüşümlerde ürün verimi ve bileşimi için hammadde, sıcaklık, ısıtma hızı ve proses süresi temel belirleyici faktörlerdir. Biyokütleye uygulanan termokimyasal dönüşüm yöntemleri ve elde edilen ürünlere ait şematik gösterim Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm yolları

Kaynak: (Aliyev, 2021; Basu, 2013)

Karbonizasyon, inert gaz varlığında karbon oksitler (CO, CO_2), hafif hidrokarbonlar ve hidrojen formundaki uçucu maddeleri uzaklaştırarak biyokütle gibi katı yakıtlardaki karbon bileşimini zenginleştirmek için uygulanan bir termal bozunma işlemi olup, elde edilen ürün kömür olarak adlandırılmaktadır (Bilgiç, 2014; Katyal vd., 2003: 713).

Sıvılaştırma, biyokütlenin düşük sıcaklıklar ve yüksek hidrojen basınçları kullanılarak sıvı hidrokarbonlara dönüştürme işlemidir. Sıvılaştırma ise hidrojen ortamı ve yüksek basınç

gerektirmesi gibi nedenler yüzünden çok tercih edilen bir yöntem değildir (Apaydın Varol, 2007: 23; McKendry, 2002: 37).

Piroliz, oksijen koşulu sağlanmadadığında biyokütleden karbon-esaslı malzemeler üretmek için yapılan bir termal bozunma işlemidir. Öncelikle, birincil bozunma reaksiyonları sırasında gaz ve katı çar oluşmaktadır. İkinci olarak, yoğunlaşabilir gazlar bozunarak CO, CO_2, H_2 ve CH_4 gibi yoğunlaşamayan gazlara, sıvı ve çara dönüşebilmektedir (Bilgiç, 2014; Basu, 2013).

Gazlaştırma, katı ya da sıvı materyalin doğrudan ısıtılarak kısmi oksidasyonu ile yakıt gazlarına (kullanılan üretim yöntemine bağlı olarak genellikle CO, H_2, CH_4, CO_2, N_2) dönüşmesi işlemidir. Biyokütlenin gazlaştırılması, kullanılan gazlaştırma ajanına (hava, buhar-oksijen, hava-oksijen karışımları, oksijenle zenginleştirilmiş hava) göre sınıflandırılabilmektedir (Hammad, 2019).

Yanma, biyokütlede depolanmış olarak bulunan kimyasal enerjinin elektrik, ısı veya mekanik enerjisine dönüştürülmesi amacıyla kullanılmaktadır. Her çeşit biyokütlenin yanması olanaklıdır, fakat doğrudan yanma nem içeriği % 50'den fazla olan kaynaklarda ön kurutma işlemi gerektirdiği için tercih edilmemektedir (McKendry, 2002:3 7; Apaydın Varol, 2007).

2.2.1. Piroliz

Piroliz, oksijensiz ortamda biyokütleye uygulanan ısıl bozundurma işlemidir. Birincil ürünlerin tam veya kısmi oksidasyonunun takip ettiği yanma ve gazlaştırma işlemleri de aynı zamanda piroliz işleminin ilk basamağıdır. Düşük proses sıcaklığı ve uzun reaksiyon süresi katı ürün (çar) üretimi için idealdir. Yüksek sıcaklık ve daha uzun reaksiyon süresi biyokütlenin gaz ürüne dönüşümünü artırmaktadır, orta sıcaklık ve kısa reaksiyon süresi ise sıvı ürün üretimi için optimum şartlardır. Yavaş piroliz yöntemi geleneksel piroliz olarak da isimlendirilen verimli ve ucuz ve bir tekniktir. Piroliz işlemi sonucunda gaz, katı ve sıvı ürünler açığa çıkmaktadır. Gaz ürün veriminin arttırılmasında yüksek sıcaklıklarda çalışılırken, sıvı ürün eldesinde daha düşük sıcaklıklar kullanılmaktadır. Yavaş piroliz yöntemi çoğunlukla yüksek katı ürün veriminin elde edilmesi için kullanılmaktadır. Hızlı piroliz, çok yüksek sıcaklıklarda çok kısa reaksiyon süresinde sıvı ürün elde etmek için kullanılan ileri bir teknolojidir. Sıvı ürün üretiminde kullanılan hızlı piroliz işleminin temel özellikleri:

- İnce öğütülmüş biyokütle ile besleme gerektiren oldukça yüksek ısıtma ve ısı transfer hızları,
- 500 °C civarında piroliz sıcaklığının dikkatli kontrolü,

- Çok kısa reaksiyon süresi,
- Sıvı ürün için piroliz buharının hızlı bir şekilde soğutulması olarak sıralanmaktadır.

Hızlı piroliz işleminde asıl ürün olan sıvı ürün yan ürün olan katı ve gaz ürünle birlikte yaklaşık kuru olarak ağırlıkça %75'e kadar elde edilmektedir. Hızlı piroliz ile yüksek oranda sıvı ürün elde etmek için çok sayıda reaktör araştırılmıştır. Bunlardan en popüler olanları akışkan yataklı reaktör ve kabarcıklı reaktörlerdir. Aynı zamanda sirkülasyonlu akışkan yatak, ablative, sürüklenen akışkanlı, girdap, vakum etkili yatak ve taşıma yataklı rektörler de mevcuttur. Bu reaktörler reaksiyon sıcaklığını hammaddeye hızlı bir şekilde iletmek için kusursuz akışkan yatak ısı transfer karakteristiklerini kullanmaktadırlar.

2.2.2. Pirolizden elde edilen ürünler

Sıvı ürün (katran) suda çözünen düşük molekül ağırlıklı bileşikler ile yakıt özelliği taşıyan suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerden oluşmaktadır. Pirolizden elde edilen sıvı ürün genel olarak koyu kahve renge sahiptir. Yararlanılan hammadde ile piroliz yöntemine göre, katranın rengi koyu kırmızı-kahverengi, siyah veya koyu yeşil olabilmektedir. Katran belirgin ve keskin bir kokuya sahip olup, bahsedilen kokunun nedeni düşük molekül ağırlıklı asitler ve aldehitlerdir. Katran, asetik asit ve formaldehitten karmaşık yüksek molekül ağırlıklı şekerler, fenoller ve diğer oligosakkaritlere kadar değişen oranlarda çeşitli kimyasalları içermektedir. Sıvı ürün üretim tekniğine ve toplanmasına göre farklı miktarlarda su (%15-30) bünyesinde barındırmaktadır. Piroliz sıvısı bir miktar su ilavesini tolere edebilir. Fakat faz ayırımı olmadan önce sıvıya ilave dilen suyun bir limiti vardır. Diğer bir ifadeyle sıvı ürün suda çözünmez. Metanol ve aseton gibi polar çözücülerde çözünmekte ve petrol esaslı yakıtlar ile tamamen karışmamaktadır (Farhan vd., 2014: 229).

Piroliz işlemi sonrasında elde edilen katı ürün, sahip olduğu gözenekli yapı sayesinde aktif karbon olarak değerlendirilebilmektedir. Katı ürün çar veya odun kömürü olarak adlandırılmakta, yapısında ise dönüşüme uğramayan karbonsu organik bölüm ile inorganik bölüm bulunmaktadır. Piroliz çarından evsel ısıtmada, adsorban, metalürji ve kimyasal üretiminde yararlanılmaktadır (Farhan vd., 2014:229).

Gaz ürün piroliz sonucu meydana gelen ve yoğunlaşmayan doymuş ve doymamış hidrokarbon karışımlarından meydana gelmektedir. Gaz bileşimi H_2, CO_2, CH_4, CO, H_2O ve organik bileşenlerin gazlarından oluşmaktadır. Gaz ürün güç santrallerinde ve ısıtma işlemlerinde enerji amaçlı kullanılabilmektedir (Farhan vd., 2014: 229).

2.3. Biyokütle Kaynağı Olarak Kullanılan Gürgen Ağacının Özellikleri

Gürgen ağacının dünya üzerinde Asya, Himalaya, Avrupa, Kuzey ve Orta Amerika'da doğal olarak yayılışı bulunmaktadır. Ülkemizde ise 2 türü doğal olarak yetişmektedir. Türkiye'de genel ormanlık alanın %40'ını geniş yapraklı ormanlar oluşturmaktadır. Ülkemizde servet (odun hacmi) olarak da %32 geniş yapraklı ağaç serveti bulunmaktadır (Mansuroğlu, 2006: 35). Gürgen geniş yapraklı bir ağaç türüdür ve *Betulaceae* familyası altında ve *Carpinus* cinsi içinde yer alır. *Carpinus* cinsinin halen Avrupa, Asya ve Kuzey Amerika'da doğal olarak yetişen 26 kadar türü bulunmaktadır. Gürgenler, kışın yaprağını döken ağaç veya boylu çalılardır. Yaprak kenarları keskin, çift sıralı dişlidir. Meyveleri yandan hafif basık, sivri uçlu, üzeri boyuna oluklu ve kaburgalı, sert kabuklu küçük bir yemiştir (Özkazanç, 1998). Ülkemizde 7170 hektar koru, 1031 hektar da baltalık gürgen ormanı bulunmaktadır. Ormanlarımızda *Carpinus betulus L.* ve *Carpinus orientalis Mill.* olmak üzere iki gürgen türü mevcuttur (Moralı, 2012; Alkız, 2019).

Gürgen ağacının morfolojik özellikleri; *i)* iklim: ılıman veya soğuğa dayanıklıdır, *ii)* ışık isteği: yarı gölgeye dayanıklıdır, *iii)* toprak gereksinimi: asidik, hafif alkali ıslak kumlu balçık ve ağır toprak balçıklarıdır, *iv)* nem isteği: tüm nemli ortamlarda (yüksek, orta, düşük nemli) yetişmektedir. Gürgen, çürüme direncine karşı çıkacak kadar dayanıklı olmamasına, böcek saldırısına duyarlı olmasına karşın yine de aşınmaya karşı mükemmel direnç gösterebilmektedir (Yavuzel, 2014; Naycı, 2019).

Carpinus orientalis Mill. 5-6 m'ye kadar boy yapabilen boylu çalı veya ufak ağaç görünümlüdür. Gövde kabuğu düzgün ve gri renklidir. Kırmızımtırak-kahverengi görünüme sahip genç sürgünler sık olup sürgüne yatık halde uzun tüylerle örtülüdürler. Tomurcuklar pullarla örtülü ve üzeri tüylüdür. Yapraklar ya yumurtamsı ya da yumurtamsı mızrak şeklindedir. Yaprak özellikleri bakımından sürgün üzerinde almaşlı dizilişte, saplı ve yaprak kenarları çift sıralı dişlidir. Kabuk yapısı çatlaklı olup, gri renktedir. Dallar ise ince yapılıdır. Nuks meyve yüzeyi oluklu veya boylu şekilde girintili çıkıntılı yapıdadır. Yaprakların dip tarafı hafif yüreksi veya yuvarlak şekildedir. Yapraklar 3-6 x 2-3 boyutlarındadır. Meyve örtüsünün kenarları kaba dişli ve düzensizdir. Meyve yumurta biçimde, rengi yaprak rengine göre daha açık sarımtırak yeşil olup, alt yüzleri de tüylüdür (Çalıkoğlu, 2017; Alkız, 2019; Hızal vd., 2012: 400).

Gürgen odunu tüm yerli ağaçların en zorudur. Yoğun ve sert, sert ve elastiktir. Meşeye göre kırılmaya karşı daha dayanıklıdır. Doğal dayanıklılığı genellikle düşüktür, ancak su altında

kullanıldığında daha iyidir. Yoğunluğu 0,83 g/cm^3 olan gürgen ile yoğunluğu ve dayanıklılığı nedeniyle çalışmak zordur. Ancak bununla birlikte, aynı yoğunluk, incelik ve gözenek ile birleştiğinde mükemmel bir ağaç tornacılığını oluşturmaktadır. Yoğunluğu ve sertliği nedeniyle, yüksek yük ağacının gerekli olduğu her yerde, ayakkabı yapımı, aletler, yakacak odun, yer döşemesi, kaplama, müzik aletleri (perküsyon), tekerlekler, spor ekipmanları, tutamaklar, miller, dönen nesneler, arabalar, yel değirmenleri, uçak tabanları vs. için kullanılmaktadır (Naycı, 2019). Ayrıca, mobilya, odun kömürü, alet sapları, ev ve süs eşyaları yapımında, yaraların tedavisinde kullanılabilmesinin yanında infüzyon şeklinde kullanıldığında kan basıncını düzenlemektedir. Yapraklarından elde edilen distile su, göz losyonları yapımında kullanılmaktadır (Moralı, 2012).

3. KARBONLU MALZEMELER

Periyodik tablodaki altıncı element olan karbon, tüm yaşam formlarının temeli olan evrende, dünyada ve insan vücudunda en bol bulunan elementlerden biridir. Diğer birçok element ve molekülü bağladığı gibi kendi atomları arasında da bağlar oluşturabilen bu element, çok yönlülüğü sayesinde bilim alanında her zaman çok ilgi görmüştür. Karbonun önemli ve eşsiz özelliği, periyodik tablodaki konumuyla ilgilidir. Karbon atomunun atomik konfigürasyonu $2s^2$ $2p^2$ olan dört değerlik elektronu vardır. Bu dört değerlik elektronu, çeşitli allotroplar veya farklı bağlanma konfigürasyonlarına sahip bileşikler meydana getirmek için sp, sp^2 ve sp^3 hibridizasyonuna dahil edilebilir. Örneğin, karbon, karbinde sp hibridizasyonunda üçlü bağlar, grafende sp^2 hibridizasyonunda çift bağlar ve elmasta sp^3 hibridizasyonunda tekli bağlar oluşturabilir. Karbonlu yapılar aynı anda konfigürasyonun boyutluluğuna göre de sınıflandırılır. Elementel karbon bu enteresan durumu sebebiyle sıfır boyutlu nano yapılardan başlayıp tüm boyutlarda var olma niteliğine sahiptir. Fullerenler, grafen kuantum noktaları, soğan benzeri karbon yapılar sıfır boyutlu allotroplara; karbon nanotüpler (CNT) tek boyutlu allotroplara; grafen ve türevleri iki boyutlu allotroplara; elmas, grafit ve sentetik karbon yapılar ise üç boyutlu allotroplara örnek gösterilebilir (Aliyev, 2021).

Aktif karbonlar, karbon fiberler, karbon nanotüpler, grafenler ve karbon köpükler karbon malzemelere örnek olarak verilebilir. Aktif karbon, gözenekli karbon ürünler arasında önemli bir sınıf olarak bilinmektedir. Bununla birlikte çok çeşitli formlarda üretilir. Bu malzemeler özellikle sulardan safsızlıkların ayrıştırılmasında, gaz ayırma işlemlerinde, katalizör destek maddesi amacıyla, yakıt hücrelerinde ve elektrotların yapımında olmak üzere pek çok alana uygulama alanına sahiptirler. Bunların arasında aktif karbon için bilinen üretim yöntemleri ve uygulama alanları ile günümüze kadar kalmayı başararak, araştırmacılar tarafından gelişimi devam ettirilen gözenekli karbon malzemelerden bir tanesi olmuştur. Karbon fiberler, çapları 0,005-0,010 mm olan son derece ince liflerden oluşan ve genellikle karbon atomlarından oluşan ve kimyasal yapılarında %90'dan fazla karbon ile farklı oranlarda azot, hidrojen ve oksijen elementlerini içeren malzemelerdir. Karbon fiber epoksimatriksleriyle birleştirildiğinde sertlik ve olağanüstü dayanıklılık özellikleri gösterir. Karbon fiber üreticileri devamlı bir şekilde gelişim içerisinde çalışmalarından dolayı, karbon fiberlerin çeşitleri sürekli farklılaşmaktadır. Hafif ve iyi mekanik özelliklere sahip olduklarından dolayı otomotiv, savunma ve denizcilik sanayinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Karbon fiberler, son yıllarda performansı yüksek kompozitlerin hazırlanmasında en fazla kullanılan takviye elemanlarından bir tanesidir. Kaporta, tampon, lastik, koltuk, yelkenli gövdesi gösterge paneli

gibi çeşitli parça karbon fiber esaslı veya karbon fiber kompozitler kullanılarak yapılmaktadır. Bal peteği gibi kristal yapıda, sp^2 melezleşmesi yapan; nanotüpün, grafitin ve fullerenin (C_{60}) ana yapıtaşı olan grafen, iki boyutlu düzlemsel yapıların çok nadir örneklerinden birisidir. Bir başka tanımıyla grafitin, sadece bir atom kalınlığında tabakalara ayrılmış şeklidir. Karbon atomları 1s ve 2p orbitallerinin birleşimiyle 120° açılı sp^2 melezleşmesi yaparlar ve boşta kalan pz orbitalleri de grafen malzemesine sıra dışı özellikler kazandırmaktadır. Grafendeki güçlü karbon bağları ona dünya üzerindeki bilinen en sağlam malzemelerden birisi olma (çelikten 200 kat daha güçlü) özelliğini kazandırmıştır. Karbon köpükleri diğer gözenekli malzemelerden ayıran en önemli özelliği içten bağlantılı bir ağ yapısından oluşmasıdır. Karbon köpükler eşsiz özellikleri sebebi ile havacılık ve uzay sanayi, ısıl koruma sistemleri, otomotiv sanayi, yakıt pilleri, izolasyon panelleri, ısı transfer sistemleri, , medikal malzemeler, katalitik konvertörleri gibi birçok kullanım alanlarına sahiplerdir.

3.1. Karbon Köpük

Yeni bir tür fonksiyonel karbon malzeme olan karbon köpük, özel üç boyutlu ağsı yapıya sahiptir (Irwandi vd., 2016: 243). Karbon köpük, yoğunluğu sudan daha az olan gözenekli karbonlu bir malzemedir. Aynı zamanda yüksek basınç mukavemetine sahiptir. Bu iki özelliğin birleşimi, karbon köpüğü, yapısal malzemeler, karbon kompozitler, piller için elektrotlar, yüksek sıcaklık reaksiyonları için katalizör desteği, fırın için yalıtım malzemesi ve benzeri gibi çeşitli alanlarda kullanılabilecek yeni nesil bir malzeme haline getirir (Inagaki vd., 2004: 497). Karbon köpükler ayrıca gaz ayırma veya depolama uygulamalarında adsorban olarak düşük temas süresinde (hızlı periyodik işlemler) çalışmayı kolaylaştırmaktadır (Niya vd, 2016: 115).

Gelişmiş karbonlu malzemeler arasında yer alan karbon köpükler hazırlama esnasında faydalanılan öncü madde ve uygulanan ısıl işlem gibi koşullara bağlı olarak iki kategoriye ayrılır: *i)* grafitik karbon köpükler ve *ii)* grafit olmayan karbon köpükler. Grafitik olan köpük, kömür katranı zifti, petrol zifti ve kömürün köpürmesinden sonra uygulanan karbonizasyon ve grafitizasyon işlemleri ile üretilmektedir. Buna karşılık, grafitik olmayan (amorf) karbon köpükler sükroz veya tanen gibi doğal ürünler, oksijenli öncüler veya sentetik polimerlerden sentezlenir ve yüksek miktarlarda piroliz karbon kalıntıları oluşur. Genellikle termoset polimerden türetilen grafik olmayan köpükler, düşük termal ve elektrik iletkenliği sergilerler (Yargıç ve Özbay, 2019: 58). Ayrıca, köpükleşme ve poliüretan şablon yöntemleriyle büyük ölçekte grafit köpüğü elde etmenin zor olduğu da bilinmektedir. Yüksek sıcaklık-yüksek basınçlı otoklav sistemlerinde köpükleşme işleminde, köpüğün hücre boyutu köpürme sırasında

gazların gelişimine bağlı olduğundan, tek tip hücre boyutuna sahip grafit köpük elde edilememektedir (Kumar vd., 2019: 121).

Karbon köpüklerdeki boşluk hacimleri, gözenekler ve köpüğün dış yüzeyi arasındaki bağlantıyı sağlayan gözeneklilik tarafından kontrol edilmektedir. İçi boş yapıya sahip köpüklere "açık hücreli" veya "gözenekli" yapılar denir. Aksi takdirde, iç boşluk hacimleri olmayan veya malzemenin dış kısmı ile temas etmeyen boşlukları olan malzemeler "kapalı hücre" veya "gözeneksiz" malzemeler olarak tanımlanmıştır (Yargıç ve Özbay, 2019: 58).

Son yıllarda araştırmacılar kendiliğinden köpükleşme, kalıp ve süper kritik köpükleşme, karbonlu öncüler kullanılarak köpükleşme yöntemlerinin araştırılması ve karbon köpükler için potansiyel uygulamalar üzerinde yoğunlaşmaktadır (Wang vd., 2016: 95).

Karbon köpüklerin sahip olduğu düşük yoğunluk, düşük ısıl iletkenliği, düşük ısıl genleşme katsayısı, iyi ısıl kararlılık, yüksek korozyon direnci, şok direnci, mikrodalga emilimi, gürültü direnci ve yüksek elektrik iletkenliği vb. benzersiz özellikler, karbon köpükleri ultra-yüksek performanslı fonksiyonel malzemeler olarak tanımlamakta ve sayısız alanda birçok potansiyel uygulamalarını belirlemektedir. Karbon köpükler havacılık-uzay modülleri, roket nozullar, motorlar, yüksek ısı yalıtım sistemleri, ısı transfer sistemleri, elektromanyetik ekranlama ve anten sistemi; savunmayla ilgili duyarsız mühimmatlar, kalkanlar, hafif yapısal zırh; kemik cerrahisi tıbbi malzemeleri, protez, diş implant malzemeleri; enerji-enerji depolama elektrotları, yakıt hücresi; yapı malzemesi, katalizör desteği, dolgu malzemesi olmak üzere çeşitli potansiyel uygulama alanları için ticari olarak üretilmiştir (Irwandi vd., 2016: 243). Karbon köpüğün birbirine bağlı üç boyutlu yapısı, mikro boyutlu gözenek yapısı, düşük yoğunluk ve yüksek basınç dayanımlı olması ısı eşanjöründe, mikrodalga emiliminde, katalizör taşıyıcı, biyolojik gazlı filtre, havacılık malzemesi ve elektrot malzemeleri olmak üzere kullanım alanlarını genişletmiştir (Wang vd., 2016: 95).

3.2. Karbon Köpüğün Tarihçesi

Walter Ford (1964) ilk olarak 1960'ların sonlarında karbon köpüğü geliştirmiştir. Bu ilk ağsı camsı karbon köpük, termoset polimer köpükler karbonize edilerek üretilmiştir. Bu ilk karbon köpük, fenolik reçineler ve poliüretanlar gibi plastik malzemelerin köpüklerinin karbonlaştırılmasıyla elde edilmiştir. 1967'de karbon köpüğün yapısını ve malzeme özelliklerini kontrol etmek için ilk işlem olarak kısmen kürlenmiş üretan köpüğü elde etmek için furfuril alkol ve üretan polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Çeşitli karbon köpük uygulamalarına odaklanan araştırmalarda karbon köpük elektrot, yalıtkan, filtre, katalizör

yatağı ve katalizör desteği olarak kullanılmıştır. Karbon köpüklerdeki boşluk hacimleri, gözenekler ve köpüğün dış yüzeyi arasındaki bağlantıyı sağlayan gözeneklilik tarafından kontrol edilmektedir. 1970'lerde ve 1980'lerde, karbon köpüğü üretmek ve özelliklerini değiştirmek için alternatif öncüler ve işleme koşulları araştırılmıştır. 1970'lerde, temel olarak alternatif öncüllerden karbon köpüklerin üretilmesi, çeşitli işleme ve öncü maddelerin kullanılarak özelliklerin değiştirilmesi ve maliyetin düşürülmesi amacıyla yapılan araştırmalar üzerinde durulmuştur. Raley ve Asher (1976) karbon köpük elde etmek için amonyaklı viniliden klorür polimerleri kullanmıştır. Bu karbon köpük, katalizör desteği, sigara dumanı gibi gazlar ve sıvılar için filtre malzemesi olarak kullanılmıştır. 1981'de Bonzom vd. (1981: 84) petrol ve kömür katranı ziftinden karbon köpük geliştirmiştir. Karbon köpüğü, ısı ve ses yalıtımı için kullanılmıştır. 1988'de, Hopper (1988) toz haline getirilmiş sodyum klorür partiküllerini ve fenolik polimerik reçineyi karbon köpüğünün öncüsü olarak tetrahidrofuran (THF) içinde çözmüştür. Mezofaz zift türevli karbon köpüğü 1990'lı yılların başında keşfedilmiştir. Bu çalışmada, çok yüksek spesifik termal iletkenlik sergileyen yapısal olarak oldukça hafif bir malzeme geliştirmeye odaklanılmıştır. 1997'de, 180 W/m.K'e kadar yığın ısı iletkenliğine sahip ilk grafit köpükler Oak Ridge Ulusal Laboratuarı'nda yapılan çalışmalar sonucunda bildirilmiştir. Öncü olarak naftalen türevi mezofaz zifti kullanılmıştır. Grafitik karbon köpük yüksek termal iletkenlik nedeniyle, termal yönetim malzemeleri olarak potansiyel bir malzemedir (Gül, 2012).

3.3. Karbon Köpüğün Elde Edilmesi

Karbon köpük gözenek boyutu küçük olan düzgün bir gözenek yapısına sahip, basınç dayanımı ve verimi yüksektir. Geniş ölçekli ve geniş uygulama alanlarına sahip karbon köpükler genellikle yüksek sıcaklık ve yüksek basınç olmak üzere sıkı koşullar altında hazırlanır. Bu nedenle, atmosferik basınçta karbon köpüğün hazırlanabilmesi oldukça zordur. Buna ek olarak, mezofaz zift ve fenol-formaldehit reçinesi genellikle karbonlu öncüler olarak kullanılmaktadır (Yargıç ve Özbay, 2019: 58).

Başlangıçta, termoset-fenolik köpüklerin hazırlanmasında termal bozunma işlemi uygulanmıştır. Hammadde olmak üzere organik polimerin değerlendirildiği bu çeşit karbon köpük sınırlı mekanik mukavemete sahiptir (Farhan vd., 2014: 229). Büyük ölçekli karbon köpük üretimini gerçekleştirmek için gereken uygulamalar çok pahalıdır. Bu nedenle, karbon köpük hazırlanması için düşük maliyetli karbonlu öncü köpüklerin araştırılması oldukça önemlidir. Tübüler, küresel, pulcuk ve granül gibi çeşitli karbon materyallerinin morfolojileri arasında karbon köpük, makro gözeneklerin çoğunun birbirine bağlandığı açık hücreli kendine

özgü bir gözenek yapısı içermektedir. Fenolik-furanik sert köpüklerin pirolizinde formülasyonda bazı değişikliklerin uyarlanması ile 60'tan fazla farklı hücresel karbon köpük yapısı elde edilmiştir (Gao vd., 2017: 243).

3.4. Karbon Köpüğün Özellikleri

Tanımı gereği köpükler yüksek gözenekliliğe sahiptir ve bu nedenle iyi bir potansiyel akustik malzeme özelliği sergilerler. Polimer köpükler bu amaç için tasarlanmış ve ticari olarak üretilmiştir (Banerjee vd., 2019: 83). Karbon köpükler, 100 ve 500 μm arasında tipik boyutları olan rastgele dağılmış gözeneklerden oluşmaktadır. Esas olarak öncüllerin özellikleri ve sentez koşullarına bağımlı olan bu eşsiz özellikler, karbon köpükleri sayısız endüstride birçok potansiyel uygulamaları olan yüksek performanslı mühendislik malzemeleri haline getirmektedir (Tzvetkova vd., 2016: 34).

Karbon köpükler, mükemmel yangın direncine, ayarlanabilir elektriksel ve termal iletkenliklere, ses ve elektromanyetik dalgaları emme kabiliyetine sahip hafif makrogözenekli karbon malzemelerdir. Yüksek sıcaklıkta termal koruma, termal enerji depolama malzemeleri için ana yapı, piller için elektrotlar, elektromanyetik kalkanlama, akustik panel ve gemi inşası için hafif yangına dayanıklı yapısal malzeme gibi ileri teknolojik uygulamalardaki potansiyelleri karbon köpüğe olan ilgiyi arttırmıştır. Genellikle köpük fenolik reçineler, furfural reçine, polietilen, polibenzoksazin, siyanat ester, poliimid veya ziftler olmak üzere sentetik polimerin karbonizasyonu/grafitizasyonu yapılarak hazırlanırlar. Zifttten türetilen grafitik karbon köpükler yüksek ısı iletkenliğe (40 ila 150 W/m.K), sentetik polimer reçine esaslı amorf köpükler düşük ısı iletkenliğe (0,023 ila 0,54 W/m.K) sahiptir. Karbon köpüğün mekanik, termal ve elektriksel özellikleri karbon nanofiber, karbon tozu, karbon mikro küreler, karbon nanotüp, grafen, seramik iplikler, alüminosilikat ve nanokil parçaları gibi katkı maddeleri dahil edilerek değiştirilebilir (Chithra vd., 2018: 65; Gao vd., 2018: 219).

Karbon köpük hazırlığı için sentetik polimer reçinesi ziftleri ve monomerleri, tükenmekte olan petrol veya kömüre dayanmaktadır. Bu nedenle, karbon köpüklerin hazırlanması amacıyla sürdürülebilir kalkınma için kirletici içermeyen ve kirletmeyen işleme protokolleri ile doğal olarak yenilenebilir öncülerin kullanımı ile ilgili bir arayış vardır. Ayrıca, karbon malzemelerin üretimi için hammadde olarak biyo-atıkların kullanılması dökülmelerinden kaynaklanacak toprak kirliliğini ve sonrasında biyolojik bozunmaları nedeniyle oluşacak karbondioksit emisyonunu önler. Tanen, zeytin çekirdeği, lignin gibi bitkisel kökenli doğal yenilenebilir malzemeler, sıvılaştırılmış talaş, nişasta ve sakaroz, düşük

ısıyla amorf karbon köpüklerin (ısıl iletkenliği: 0,025-0,348 W/m.K) hazırlanması için sürdürülebilir öncüler olarak kullanılmaktadır. Tanen ve sakarozdan türetilen karbon köpüklerin termal iletkenliklerinde dolgu maddesi olarak grafit tozu kullanılması ile önemli bir gelişme elde edilmiştir (Chithra vd., 2018: 65).

3.5. Karbon Köpüklerin Geliştirilmesi, Pazar Payı ve Kullanım Alanları

Bir tür bol endüstriyel yan ürün olan kömür katranı zifti karbon malzemeleri için mükemmel bir karbonlu öncü olarak bilinir. Yüksek karbon içeriği ve düşük fiyatı nedeniyle geliştirilmeye çalışılır. Ne yazık ki, kömür katranı ziftinin sadece küçük bir kısmı sanayide ticari emprenye zifti olarak uygulanmıştır, ancak ziftin çoğu katı atık haline gelmiştir. Bu nedenle, yeni bir kömür katranı zifti-esaslı malzeme geliştirmek anlamlıdır, daha da önemlisi, bu malzemenin gelecekteki pazar kapasitesi, kullanılmayan kömür katranı ziftinin çoğunu tüketebilecek kadar büyüktür (Wang vd., 2016: 95). Bununla birlikte, adsorpsiyon ve katalizör-destek uygulamalarında karbon köpüklerin potansiyel avantajlarını geliştirmek amacıyla, yüksek özgül yüzey alanına, kontrollü mikro gözenekliliğe ve yüksek adsorban yoğunluğuna sahip köpükler elde etmek için üretim yöntemlerinin iyileştirilmesine ihtiyaç vardır (Niya vd., 2016: 115). Bu nedenle, karbon köpüklerin sağlamlığını ve mekanik mukavemetini arttırmak için teknikler araştırılmıştır. Geliştirilmiş mekanik mukavemete sahip karbon köpükler, *i)* öncü maddenin yüksek basınçlarda (örn. 30-100 bar) şişirilmesi veya *ii)* kil, kömür, grafit, karbon nanofiberler veya karbon nanotüpler dolgu parçacıklarının karbon köpük yapısı ile birleştirilmesi sonucu elde edilebilmektedir (Gao vd., 2016: 19).

Kömür ve petrol katranı ziftinden polimerik öncüller, sükroz ve biyokütle malzemelerinden karbon köpükler hazırlanmıştır. Petrol katranı zifti yüksek karbon içeriği, düşük fiyat, bulunabilirlik ve çeşitli karbon yapılarının üretilmesine izin verdiği için karbon üretim endüstrisinde kullanılan hammaddeler arasında en yaygın olanlardan biridir. Tipik ön işlemden geçirilmiş zifttten düşük basınçlarda üretilen karbon köpükler herhangi bir ilave köpük stabilizasyon aşaması olmadan büyük gözenek içermekte, karbonizasyondan sonraki hacimler ancak düşük kütle yoğunluğuna sahip olmaktadır. Bu köpük malzemelerin bir adsorpsiyon işleminde kullanılması planlandığında, eğer karbon köpükler peletler veya granüler paketlenmiş yataklarla rekabet edecekse adsorpsiyon yatağındaki adsorban bölgelerinin konsantrasyonlarının arttırılması gerekmektedir (Niya vd., 2016: 115).

Mezofaz ziftlerden türetilmiş karbon köpüklerin düzgün ağsı yapıya sahip olduğu bulunmuştur. Yüksek karbon içeriği ve mezofaz ziftlerin iyi akışkanlığı, onları karbon

köpüklerin öncüsü olarak uygun bir aday yapmaktadır. Kömür katranı ziftleri mezofaz ziftlerin ana hammaddesidir. Hammadde olarak kömür katran ziftleri kullanan bu yöntem ekonomiktir ve sonuçta ortaya çıkan karbon köpükler daha yüksek mekanik mukavemet göstermektedir (Irwandi vd., 2016: 243).

Kömür katranı zifti, büyük çapta üretilen bir karbon malzemesidir. İlk sanayi devriminden bu yana metalürjik kokların yan ürünüdür. Daha yakın zamanda, petrol ziftleri önemli bir alifatik olan farklı bir kimyasal özellik sunan kömür katranı ziftlerine uygun bir alternatif olarak kabul edilmiştir. Temel bileşenleri olarak büyük polisiklik aromatik hidrokarbonları (LPAH) içermektedir. Farklı bileşimin bir sonucu olarak, kömür katranı zifti (CTP) ve petrol ziftinin (PP) termal dönüşümleri ile elde edilen karbon ürünlerinin kalitesi çok farklı olabilmektedir. Bu nedenle, özellikle grafitleşme (veya amorflaşma) eğilimlerini araştırmak ve öngörmek için kaynak ziftlerin yanı sıra ara maddeler ve ziftin ısıl işleminden türetilen nihai ürünlerin bileşim ve yapısal bilgisi gerekmektedir.

Ağsı köpükler, aynı ortalama gözenek çapındaki hücresel köpüklerinkine kıyasla daha yüksek hava geçirgenliğine sahiptir. Karbon köpüğü, endüstriyel atık sudan ağır metallerin uzaklaştırılması için adsorban bir malzeme olarak da kullanılır (Banerjee vd., 2019: 83).

Karbon köpükler umut verici radar emicilerdir, bu malzemelerin gelişmiş radar anten yapımına uygun olması için istenilen elektriksel direnç, dielektrik sabiti ve radar yansıma katsayısı değerlerine sahip olarak üretilmesi gerekir. Karbon köpükler yüksek sıcaklıklarda ve radyasyonda (nükleer reaktörler için nükleer kalkanlar ve çubuklar) bile nispeten inert ve stabildir. Karbon köpüklerin inertliği ve mekanik mukavemeti, bu materyallerin kemik cerrahisi materyalleri, protezler ve diş implantları için uygunluğunu mümkün kılmaktadır.

Mezofaz ziftlerin olağanüstü grafitizasyonu ve mükemmel elastik, elektriksel ve termal özellikleri, uzay, havacılık ve spor/eğlence ürünü alanları dahil olmak üzere birçok alanda karbon malzemeleri olarak kullanılmalarını sağlamıştır. Ayrıca, yüksek-modüllü/yüksek-mukavemetli karbon fiberler, grafit elektrotlar ve yüksek-kaliteli bağlayıcı ziftler gibi yapay karbon malzemelerde sıklıkla kullanılmaktadırlar (Yang vd., 2019: 467).

4. LİTERATÜRDE YER ALAN ÇALIŞMALAR

Karbon köpük yoğunluğu sudan daha az olan gözenekli bir karbonlu malzemedir. Aynı zamanda yüksek basınç dayanımına sahiptir. Bu iki özelliğin birleşimi, karbon köpüğü, yapısal malzemeler, karbon-karbon kompozitler, piller için elektrotlar, yüksek sıcaklık reaksiyonları için katalizör desteği, fırın için yalıtım malzemesi ve benzeri gibi çeşitli alanlarda kullanılabilecek yeni nesil bir malzeme haline getirmektedir. Banerjee vd. (2019: 83) sıvı matrisin viskozitesinin öncü maddenin erimesi ile oluşan sıvı havuzundan kaçmak için kabarcıklara karşı direnç sağlamaya yeterli olduğu bir sıcaklıkta uçucu maddeleri serbest bırakan bir öncü madde hazırlamayı amaçlamıştır. Öncü madde modifikasyonu için uygulanan yöntem asit muamelesidir. Yaptıkları çalışmada, kömür katranı ziftini asit muamelesi ile modifiye etmiş ve kömür katranı ziftinden yüksek basınç dayanımlı karbon köpük hazırlamışlardır. Bu yöntemle hazırlanan köpükler yüksek gözeneklilik ve açık hücreli birbirine bağlı yapı sergilemiştir. Ayrıca, 600 °C'ye kadar oksitleyici atmosfere karşı gösterdikleri direnç, bu malzemeleri düşük sıcaklık fırınları için yalıtım malzemesi olarak uygun hale getirmiştir. Kapalı bir kapta inert gaz akışını koruyarak köpürme basıncının arttırılması ile ilgili başka deneylerin yapılması planlanmıştır. Daha yüksek basıncın, daha kompakt bir yapıya ve daha yüksek basınç dayanımına yol açabileceği öngörülmüştür (Banerjee vd., 2019: 83).

Aktif karbonlar, karbon nanofiberler, karbon nanoküreler, grafen ve karbon nanotüpler dahil olmak üzere karbon malzemelerin sınırlı bir spesifik kapasitansa sahip olması süper kapasitörlerin düşük enerji yoğunluğuna neden olmaktadır (Zhang vd., 2020: 448).

Karbon malzemelerin kapasitif performansını iyileştirmek için birçok çözüm önerilmiştir. Bu yöntemlerden ilki, elektrolit iyon difüzyonunu kolaylaştıran ve hız kapasitesini artıran, geniş özgül yüzey alanı ve uygun mikro-, mezo- ve makro-gözenek oranlarına sahip hiyerarşik gözenekli bir yapının tasarlanmasıdır (Huang vd., 2017: 504; Xu vd., 2016: 5222). Diğer bir yöntem ise O, N, S, B ve P elementleri gibi heteroatomların karbon yapısına eklenmesidir (Shao vd., 2016: 793; Kong vd., 2017: 249). Heteroatomlar, aktif malzemelerin sadece elektriksel iletkenliğini ve ıslanabilirliğini iyileştirmekle kalmamakta, aynı zamanda ilave pseudo-kapasitansı da oluşturmaktadır (Liu vd., 2016: 11693; Zhu vd., 2017:1) . Bunlar arasında, N-katkılı karbon malzemeler, yüksek-performanslı süper kapasitörler için umut verici bir elektrot malzemesi olarak kabul edilmiştir (Zhang vd., 2018: 642). Yüksek gözeneklilik ve birbirine bağlı yapıları nedeniyle melamin köpükler yoğun ilgi görmektedir. Bu malzemeler karbon malzemelerin (örn. grafen, CNT), iletken polimerin (polipirol ve polianilin), metal oksitlerin ve metal organik çerçevelerin yüklenmesi için destek olarak kullanılabilmektedir.

Süperkapasitör elektrot malzemeleri olarak kömür katranı ziftinden türetilmiş gözenekli karbonların değerlendirilmesinde karşılaşılan dezavantajların üstesinden gelmek için, polimer bağlayıcı içermeyen kendi kendine durabilen elektrotların kullanılması ile ilgili etkili bir strateji geliştirilmiştir. Wang vd. (2020: 506) yaptıkları çalışmada, kömür katranı zifti ve KOH yüklü ticari melamin köpüğün karbonizasyonu ile serbest durabilen petek-benzeri N-katkılı karbon köpüğü (FHNC) hazırlamıştır. Bu malzeme polimer bağlayıcı içermeyen kendinden-destekli elektrot malzemeleri olarak doğrudan kullanılabilmektedir. Melamin köpüğünden türetilen N-katkılı karbon köpükler, sadece kömür katranı ziftinden türetilen petek-benzeri gözenekli karbonun yüklenmesi için iletken substratlar olarak görev yapmakla kalmamış, aynı zamanda elektrolit difüzyonunu ve erişilebilen yüzey alanını geliştirmek için 3D hiyerarşik gözenekli yapıyı oluşturmuştur. Optimize edilen FHCN malzemesinin 1 A/g'da 280,3 F/g olmak üzere yüksek özgül kapasitansı sağladığı, mükemmel hız kapasitesine ve olağanüstü çevrim kararlılığına ulaştığı belirlenmiştir (Wang vd., 2020: 506).

Zhang vd. (2020: 448) çalışmalarında, herhangi bir şablon olmaksızın sırasıyla solvent ekstraksiyonu-ılımlı şartlarda gerçekleştirilen modifikasyon-aktivasyon prosesi yoluyla kömür katranı ziftinden ayarlanabilir mezogözeneklere sahip bal peteği-benzeri gözenekli karbon nanotabakaları üretmiştir. Ziftin moleküler aralığının mühendislik tasarımı, ılımlı koşullar altında oksitlenmiş polisiklik aromatik hidrokarbonların kenarına reçine yapılarının aşılanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu işlem, moleküllerin aşırı kümelenmesini önlemekte ve aktivasyon sırasında K^+ aşındırmasını ve araya girmesini desteklemektedir. Elde edilen karbon nanotabakalar, spesifik olarak 2-5 nm boyutlarında ayarlanabilir mezogözeneklerle birlikte iyi tanımlanmış bal-peteği nanotabaka özelliklerini sergilemiştir. Hiyerarşik mikro-mimarilerin sinerjisinden yararlanan optimize edilmiş karbon nanotabakaların 411,2 F/g değerinde ultra-yüksek spesifik kapasitansa ve mükemmel bir hız performansına sahip olduğu belirlenmiştir (Zhang vd., 2020: 448).

CTP-esaslı karbon köpükler, doğrudan termal modifikasyon ve kimyasal modifikasyon yoluyla modüle edilmiş CTP'den hazırlanmaktadır. Liu vd. (2014: 442), sinnamaldehit (CMA) ve borik asit ile modifiye edilmiş mezofaz CTP'leri kullanarak yüksek-dayanımlı karbon köpükler hazırlamıştır. Tsyntsarski vd. (2010: 3523; 2016: 34), yüksek-dayanımlı karbon köpükler üretmek için H_2SO_4 ve HNO_3 ile modifiye edilmiş CTP öncü maddelerini kullanmıştır. Ön işleme tabi tutulmuş CTP öncü maddelerinin kimyasal bileşimi ve özellikleri, düşük-maliyetli köpükleşme koşulları için elverişlidir. CTP'nin ön işleme tabi tutulmasının başka bir yöntemi ise çözücü ekstraksiyonudur. Bu işlemde, CTP öncü maddeleri toluen ile

ekstrakte edilir ve daha sonra uygun mezofazı elde etmek için vakumlanır (Wang vd., 2016: 95; Li vd., 2007: 2843). Yu vd. (2019: 141) yaptıkları çalışmada, karbon köpüğün oksidasyona dayanıklı ısı yalıtım performansını arttırmak için kömür katranı zifti (CTP) öncüllerinin özel olarak üretilmesi için yeni bir yöntem önermiştir. 340 °C ile 460 °C arasındaki sıcaklıklarda düşük sıcaklıkta kömür katranı kullanılarak kontrol edilebilir CTP üretmek için bir gradyan ayırma yöntemi kullanılmıştır. Farklı işlem sıcaklıklarında düşük-moleküler ağırlıklı türlerin gradyan ayrımı yoluyla uzaklaştırılmasının CTP'nin kimyasal bileşimi, piroliz ve reolojik davranışı üzerindeki etkileri analiz edilmiştir. Uygun kimyasal bileşime sahip CTP'ler, 420 °C'lik optimal koşul altında 1 saatte gradyan seçicilik ayrımı ile düşük-sıcaklık kömür katranından (LTCT) elde edilmiştir. CTP'lerdeki aromatik bileşik içeriği, termal işlemin arttırılması ve gradyan seçicilik ayrımı ile düşük moleküler ağırlıklı türlerin uzaklaştırılması ile arttırılabilmektedir. CTP'lerin düşük viskozitesi, köpürme işlemi sırasında kabarcık büyümesini kolaylaştırmıştır. Yapılan çalışmada üretilen karbon köpükler, beşgen dodekahedron (oniki yüzlü) yapıları nedeniyle düşük termal iletkenliğe (0,028-0,056 W/m·K) sahip olmuştur (Yu vd., 2019: 141).

Tipik olarak karbon köpükler, petrol zifti (Rodriguez ve Garcia, 2017: 235), kömür katranı zifti (Tzvetkov vd., 2016: 34; Gao vd., 2018: 243), kömür (Arami-Niya vd., 2016: 115), fenolik reçine (Li vd., 2016: 90; Lee vd., 2017: 203) , poliüretan (Farhan vd., 2016: 332), siyanat (Chen vd., 2015: 539), sakaroz (Jana vd., 2016: 498), protein (He vd., 2013: 55), şeker-alkol (Jana vd., 2016: 771) veya tanenden (Santigo-Medina vd., 2018: 316; Celzard vd., 2012: 4102), türetilen bir öncü köpüğün karbonizasyonu sonucu üretilmektedir. Önceki çalışmalar, karbon köpüğün yapısının ve özelliklerinin, köpükleşme ve karbonizasyon koşullarının yanı sıra öncü maddelerin moleküler bileşimi ile yakından ilişkili olduğunu göstermiştir. Chen vd. (2003: 291), CTP öncü maddelerinin akışkanlığının ve dilatasyonunun köpükleşme performansı ve köpük yapısı üzerindeki etkisini araştırmıştır. Buna göre, daha yüksek akışkanlığa sahip öncü maddelerin daha güçlü köpükler ürettiği sonucuna ulaşılmıştır. Yu vd. (2018: 293) yaptıkları çalışmada, hammadde olarak değerlendirdikleri düşük-sıcaklık kömür katranından (LTCT) katran ekstraksiyonu için seçici çözücülerin kullanımıyla birlikte vakum distilasyonu ile gerçekleştirilen termal işlemden sonra öncü madde olan kömür katranı ziftini (CTP) elde etmiştir. Bu işlem, uçucu maddeleri ve küçük molekülleri seçici olarak LTCT'den uzaklaştırmış; böylece hafif, orta ve ağır bileşenlerin bağıl içeriği değiştirilmiştir. Düşük sıcaklık ve düşük basınçta kendiliğinden-köpükleşme işlemi sonucu elde edilen CTP'den

yüksek basınç dayanımına ve düşük ısı iletkenliğe sahip karbon köpüklerin üretilebildiği bildirilmiştir (Yu vd., 2018: 293).

Karbon köpüklerin potansiyel uygulamaları, ısı değiştiriciler, yüksek-sıcaklıkta termal yalıtım, elektromanyetik kalkanlama, yakıt hücreleri için elektrotlar, katalizör desteği, radar absorpsiyonu, filtreler vb. gibi olmak üzere çok çeşitlidir (Velasco vd., 2010: 843; Antunes ve Velasco, 2014: 486). İlk olarak, polimerik köpüklerin karbonizasyonu ile karbon köpükler elde edilmiştir. Bu tür karbon köpüğün uniform ağsı yapıda olmasına rağmen sınırlı mekanik mukavemete sahip olduğu belirlenmiştir (Liu vd., 2007: 3055; Narasimman vd., 2012: 5583). Kömür katranı zifti, yüksek karbon içeriği, iyi akışkanlığı, kolay grafitleşmesi ve düşük maliyeti nedeniyle karbon köpük sentezlemek için mükemmel bir öncü maddedir (Blanco vd., 2000: 517; Petrova vd., 2005: 261). Sinnamaldehit (CMA), çapraz bağlama maddesi olarak sıklıkla kullanılmaktadır (Balaguer vd., 2011: 6689). Ayrıca, asit katalizörü kullanıldığı koşullarda büyük moleküller oluşturmak için, CMA'nın aldehit grubunun küçük kömür katranı zift molekülü ile reaksiyona girebildiği bildirilmiştir (Lin vd., 2005: 177). Bu nedenle, Liu vd. (2014) yaptıkları çalışmada, yüksek basınç dayanımına sahip karbon köpükleri hazırlamak için öncü madde olarak seçtikleri kömür katranı ziftlerini borik asit varlığında CMA'nın reaktif olarak kullanılması ile modifiye etmişlerdir. Modifiye edilmiş kömür katranı ziftlerinin kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri (yumuşama noktası, hücre boyutu, yoğunluk, basma dayanımı vs.) ile elde edilen karbon köpüklerin özellikleri arasındaki ilişkiyi açıklamışlardır. CMA katkı miktarı ağırlıkça %7 iken en yüksek mekanik dayanım 21,27 MPa olarak belirlenmiştir (Liu vd., 2014: 442).

Mirzaei vd. (2020: 101) yaptıkları çalışmada, kömür katranı zifti (CTP) gibi düşük maliyetli ve bol bulunan bir öncü madde kullanarak yüksek metan (CH_4) tutumuna sahip bir aktif karbon üretmişlerdir. Bu çalışmada, CTP'nin iki-aşamalı işleminin (asidifikasyon ve karbonizasyon) yüzey ve yapısal özellikleri üzerindeki etkisi ve ayrıca üretilen aktif karbon ürünlerinin metan adsorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır. Asitle muamele işlemi sırasında, CTP'nin bazı uçucu bileşenleri düşük sıcaklıkta etkili bir şekilde elimine edilmiştir. Karbonizasyon sürecinde ise, gerçekleşen yüksek-sıcaklık reaksiyonları zinciri sonucu yüksek karbon içeriğine sahip zift öncü maddesinin oluşumu sağlanmıştır. Sonuç olarak, nispeten geniş mikrogözenek ve dar mezogözenek hacmine sahip aktive edilmiş AC600CTP kodlu adsorbanın 25 °C ve 40 bar'da hacimsel temelde 184/110 $cm^3_{(STP)}/cm^3$olmak üzere en yüksek CH_4 alımı/verimi oranı sergilediği belirlenmiştir (Mirzaei vd., 2020: 101).

Geçmiş yıllarda, 3D doğal kaynaklı karbonlar, metal/metal oksitler, iletken polimerler, karbon nanotüpler (CNT'ler) ve grafen yüzey modifikasyonu için anot malzemeleri olarak geniş çapta benimsenmiştir (Cai vd., 2020). Örneğin, Delord vd. (2017: 1227) 3D gözenekliliğe sahip CNT esaslı tekstil elyaf elektrotunun, *Geobacter suppurreducens* bakterisinin kolonizasyonunu arttırdığını göstermiştir. Bu arada, Sonawane vd. (2018: 103) polianilin ile modifiye edilmiş paslanmaz çelik yünün biyofilm kaplaması için daha fazla yüzey alanı sağladığını ve maksimum 2880 mW/m^2 güç yoğunluğu ürettiğini gözlemlemiştir. Ayrıca, Hu vd. (2019: 142) Fe_3C'nin elektrokimyasal olarak aktif mikroorganizmaları zenginleştirebileceğini ve redoks türlerine doğru elektrokatalitik aktiviteyi artırabileceğini bildirmiştir.

Şimdiye kadar, gözenekli karbonlu malzemelerin üretiminde esas olarak hidrotermal karbonizasyon yöntemi, sert ve yumuşak şablon yöntemi ve fiziksel/kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılmıştır (Zhang vd., 2019a: 447; Yan vd., 2020: 358; Jiang vd., 2020: 19006). Bunlar arasında, sert şablon destekli karbonizasyonun, yüksek kaliteli gözenekli karbon malzemeleri üretmek için ideal bir teknoloji olduğu kanıtlanmıştır. Günümüzde, gözenekli karbonlu malzemeler, düşük maliyeti, mükemmel elektriksel iletkenliği ve fiziksel/kimyasal kararlılığı gibi avantajları nedeniyle süper kapasitör elektrot malzemesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Chen vd., 2019: 535; Yao vd., 2017: 606).

Kömür katranı zifti, oda sıcaklığında sabit olmayan bir erime noktasına sahip siyah katı bir malzemedir. Hafif yağ, fenol yağı, naftalin yağı, yıkama yağı ve antrasen yağının damıtılarak elde edilmesinden sonra kömür katranının kalıntısıdır. Esas olarak polisiklik aromatik hidrokarbonlardan oluşur (He vd., 2013: 3098). Kömür katranının özellikleri yüksek karbon içeriği, geniş kaynaklar, düşük fiyat ve kolay grafitleşmedir. Kömür katranı zifti yaklaşık olarak kömür katranının %50-60'ını oluşturur. Yumuşama noktasına göre yumuşak (yumuşama noktası 30-75 °C), orta sıcaklık (yumuşama noktası 75-95 °C) ve sert (yumuşama noktası 95-120 °C) olarak sınıflandırılabilir. Şu anda, kömür katranı zift modifikasyon teknolojileri, oksidasyon termal polimerizasyon yöntemini, ısıtma polimerizasyon yöntemini, basınçlı termal polimerizasyon işleme yöntemini içerir (Xiao vd., 2010: 2; Dang vd., 2018: 250; Liu vd., 2013a: 1). Kömür katranının doğal karmaşıklığı, yapısının tam olarak tanımlanmasını engellemektedir. Daha yaygın tanımlama yöntemi, dahili bileşenlerini ayırmak için ekstraksiyon çözücüsünü kullanmak, ardından her bir uçucu bileşeni ve karşılık gelen fonksiyonel grupları ayrı ayrı ölçmektir (Diaz ve Blanco, 2003: 907; Sun vd., 2015: 413). Sıvı yakıt üretmek için kömür katranı ziftinin katı-sıvı birlikte rafine edilmesi konusunda çok az

araştırma bulunmaktadır, bu nedenle bu alanda araştırma için geniş bir geliştirme alanı düşünülmektedir. Kömür katranının damıtılmasından elde edilen kalıntı olan kömür katranı zifti ucuz, kolay bulunabilen ve yüksek karbon verimine sahip bir maddedir. Bu nedenle, süper kapasitörler olarak nanogözenekli karbonların (nanoporous carbon, NPC'ler) üretiminde karbonlu bir öncü olarak kullanılmaktadır.

Son zamanlarda, kömür katranı ziftleri, 1 boyutlu ila 3 boyutlu karbon-karbon kompozitlerin (C/C'ler) üretimi için karbon matris öncüleri olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Dang vd,. 2016: 18; Morgan, 2005: 100; Esmaeeli vd., 2015: 250). Kömür katranı ziftleri, düşük fiyatları, yüksek karbon verimi ve mükemmel grafitize edilebilirlikleri nedeniyle karbon matris öncüleri olarak umut vaat etmektedirler. Elde edilen C/C'lerin yoğunluğu 1,9 g/cm^3'ten fazla olduğu için havacılık uygulamalarında daha verimli mekanik özelliklere sahiptir (Zaman vd,, 2012: 134). Bu uygulamada izotropik adımın anizotropik karbon matrisine dönüştürülmesi piroliz işlemini gerektirmektedir. Petrol ziftlerinin aksine, kömür katranlı ziftler, küçük parçacıklara sahip olma gibi benzersiz özelliklere sahiptir. Bu parçacıklar, kinolin gibi güçlü bir çözücü içinde bile çözünmezler ve bu nedenle kinolinde çözünmez (QI) olarak adlandırılırlar. Ziftin karbonizasyon davranışı bu partikül maddelerden etkilenmektedir (Fernandez-Garcia vd., 2017: 99). Elementel analizler, QI malzemesinin yüksek oranda yoğunlaştırılmış aromatiklerin ve/veya oksijen işlevselliklerine sahip yüksek oranda polar bileşiklerin varlığını destekleyen yüksek karbon ve oksijen içeriğine ve düşük hidrojen içeriğine sahip olduğunu göstermiştir (Yang vd., 2011: 672; Zhang vd., 2019b: 390; Lee vd., 2017: 479). Zift karbon verimi, birincil QI içeriği ile doğru orantılıdır. QI partiküllerinin varlığı, yüksek oranda karbon matrisli, daha az mikro çatlaklı ve daha az kapalı gözenekli C/C'ler üretimini sağlamakta, dolayısıyla kompozitin performansını ve mekanik özelliklerini arttırmaktadır (Figueiras vd., 1998: 883; Granda vd., 2000: 2151).

Literatürde, karbon köpük hazırlanması amacıyla genel olarak petrol veya kömür esaslı ziftlerin değerlendirildiği belirlenmiştir (Tsyntsarski vd., 2012: 56; Li vd., 2007: 2843). 2007 yılı içinde, yüksek basınç ve sıcaklık sıcaklık koşullarında kömür katranı-türevli mezofaz zift kullanılarak grafitik köpük hazırlanmıştır (Wang vd., 2007: 741). Bununla birlikte, grafitik gözenekli köpük üretiminde, bitümlü kömüre çeşitli basınç ve sıcaklık şartlarında ısıl işlem uygulanmıştır (Calvo vd., 2005: 2184). Buna ek olarak, şablon tekniği uygulanarak ağsı grafitik köpükler üretilmiştir (Chen vd., 2007: 2132; Jana vd., 2014: 312; Yadav vd., 2011: 3622). Biyokütlenin sıvılaştırılması yöntemi ile karbon köpük üretilebildiği (Yargıç ve Özbay, 2019: 58; Liu vd., 2013c: 2437; Wang ve Kaskel, 2012: 11512) son yıllarda biyokütlenin yavaş piroliz

ürünü olan katrandan (Yargıç, 2017; Kılıç ve Pütün, 2013: 484) köpük hazırlanması ile ilgili çalışmalar üzerinde yoğunlaşıldığı tespit edilmiştir. Karbon köpük üretimi konusunda oldukça çok çalışma yapılmıştır (Liu vd., 2007: 3042; Xeu vd., 2008: 3714). Son zamanlarda, karbon köpük sentezinde süperkritik teknoloji, mikrodalga teknolojisi, kolloid ve yüzey kimyası uygulamalarından yararlanılmaktadır (Burn vd., 2012: 1408; Gross ve Nowak, 2010: 11378). Şablon tekniği gözenek yapısı düzgün olan ve düzenli morfolojiye sahip karbon köpüklerin elde edilmesinde yararlanılan etkin bir yöntemdir.

Fosil yakıt-esaslı öncü maddelerden karbon köpük üretimine alternatif olarak biyokütle-esaslı öncü maddelerin kullanıldığı çalışmalar oldukça sınırlıdır. Araújo vd. (2005: 1420) okaliptüs kömürü üretimi sırasında açığa çıkan sıvı ürünü değerlendirerek biyozift üretmiş ve esnek poliüretan köpüklerin yapısı üzerindeki etkisini araştırmıştır. Sentez ortamına eklenen biyozift miktarı arttığında, ısıl kararlılığın arttığı ve esnek köpüklerin hava ortamındaki yoğunluğunun azaldığı belirlenmiştir. Buna karşın, elementel analiz sonuçlarına göre sentez ortamına katılan biyozift arttırıldıkça köpüğün oksijen içeriğinin (O/H) ve aromatikliğinin (H/C) arttığı gözlenmiştir. Prauchner vd. (2005: 53) benzer şekilde okaliptüs katranı zifti-esaslı karbon üretiminde karbonizasyon yöntemini kullanmış ve sıcaklığın etkisini araştırmıştır. 600-800 °C arasında mikro ve mezo-gözeneklerin oluştuğu, ancak sıcaklık yükseldikçe yüzey alanı ve gözenekliliğin azaldığı, turbostratik yapının oluştuğu ve 2100 °C'den sonra kristal fazın oluşmaya başladığı belirlenmiştir. Li vd. (2019: 110) mısır samanı pirolizinden elde edilen katranı doğrudan KOH ile aktive ederek yüksek yüzey alanına sahip karbon köpük üretmiş ve Dicamba adı verilen tarım ilacının adsorpsiyonunda değerlendirmiştir. Yargıç ve Özbay'ın yaptıkları çalışmada (2019: 58) ladin ağacı talaşı-esaslı biyozift kullanılarak karbon köpük üretimi araştırılmış ve KOH ile aktivasyon işleminin köpük yapısı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Geleneksel reçine-esaslı köpüklerden daha yüksek basma dayanımı olan biyozift-esaslı karbon köpüğün kimyasal aktivasyonu sonucunda yüzey alanı artmıştır. Ancak, gözenekliliğin artmasına bağlı olarak basma dayanımında azalma gözlenmiştir. TEM analizi sonucuna göre, her iki koşulda da karbon köpüklerin çok katmanlı grafen yapısına sahip olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, KOH aktivasyonu ile daha düzenli gözenek yapısı elde edilmiştir. Bu çalışmalar ışığında, biyokütle ve katranın karbon köpük benzeri yapıların üretilmesinde öncü madde olarak kullanılabildiği görülmektedir.

5. MATERYAL VE METOTLAR

5.1. Hammadde Temini ve Karakterizasyonu

Bu tez çalışmasında biyokütle olarak seçilen ve endüstriyel atık olarak ağaç işleme fabrikasından alınan gürgen ağacı talaşı (*GT*) ilk olarak saf su ile yıkanarak kirlilikleri uzaklaştırılmış ve laboratuvarda kurutmaya bırakıldıktan sonra depolanmıştır. Ardından, Armfield FT-7A model öğütme makinası ile gürgen talaşının parçacık boyutu küçültülerek boyut analizi gerçekleştirilmiştir. *GT*'nin 0,497 mm ortalama parçacık boyutuna sahip olduğu bulunmuştur. Parçacık boyutu 0,425>Dp>0,25 mm arasında olacak biçimde *GT* elenmiş ve deneylerde kullanılmıştır. Ardından, kısa analizi yapılarak nem, uçucu madde, kül ve sabit karbon oranları; bileşen analizi ile selüloz, ekstraktif madde, lignin, hemiselüloz içerikleri belirlenmiştir. *GT*'nin sabit karbon (ASTM E 870-82), kül (ASTM D 1102-84*)*, nem (ASTM E 871-82) ve uçucu madde (ASTM E 872-82) oranblarını belirleyen kısa analizi ile selüloz, ekstraktif madde (ASTM D 1107-96), hemiselüloz, holoselüloz (TS 4431) ve lignin (ASTM D 1106-96) içeriğini inceleyen bileşen analizleri ASTM standart test tekniklerinden yararlanılarak yapılmıştır (Yargıç, 2017). Ayrıca, hammaddenin elementel analizi gerçekleştirilerek ısıl değeri bulunmuş, termogravimetrik analiz (TGA) sonucunda ısıl bozunma davranışı incelenmiştir. Hammaddeye uygulanan Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) yöntemi ile içerdiği fonksiyonel gruplar tespit edilmiş, taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ile yüzey morfolojisi incelenmiştir.

5.1.1. Boyut küçültme ve parçacık boyut analizi

Hammadde, "Armfield FT-7A" çekiçli değirmende 20 dakika kırıldıktan sonra, Uslu Lab. marka elekten altı farklı parçacık ölçüsüne (0,250-0,425-0,600-0,850-1,0-1,8 mm) ayırmak için elenmiş ve ortalama parçacık boyutu hesaplanmıştır.

5.1.2. Yığın yoğunluğu tayini

Biyokütlenin yığın yoğunluğunun kararlaştırılması amacıyla, ağırlığı ve hacmi belirli olan küp biçimindeki kapaklı kutuya elenmemiş örnek sıkıştırılmadan yerleştirilmiştir. Kutu ve örnek tartımı alındıktan sonra, hammaddenin yığın yoğunluğu Eşitlik (5.1)'den hesaplanmıştır (ASTM E 873-83).

$$Yığın\ yoğunluğu\ (g/cm^3) = (g_2 - g_1)/V \quad (5.1)$$

Eşitlik 5.1'de;

g_1= Boş kutu ağırlığı, (g)

g_2= Örnek ve kutunun toplam ağırlığı, (g)

V = Kutunun hacmi, (cm^3)

5.1.3. Nem miktar tayini

Analizde kullanılmak için hazırlanan numune, sabit tartıma getirilen saat camının üstüne, %0,2 duyarlılıkta bir miktar koyularak, 103±2 °C'ye ısıtılmış etüvde kurutulmuştur. İki ölçüm arasındaki fark eşitleninceye dek 2 saat daha etüvde beklenip, desikatörde soğutulduktan sonra tartımı tekrarlanmış olup, hammaddenin ağırlık yüzdesi olarak nem miktarı Eşitlik (5.2)'den hesaplanmıştır (ASTM E 871-82).

$$Nem\ (\%) = [(g_1 - g_2)/g_1] * 100 \quad (5.2)$$

Eşitlik 5.2'de;

g_1 = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_2 = Etüvde kurutulduktan sonraki örnek ağırlığı, (g)

5.1.4. Kül miktar tayini

Hammaddeden, yaklaşık 2,0 g tartılmıştır ve 600 ºC'de sabit tartıma getirilmiş krozeye alınmış, üstü örtülüp tartımı alınmıştır. Sonrasında örneğin, 100-105 °C sıcaklığa ısıtılmış bir etüv içinde kurutulması sağlanmıştır. Bir saat sonrasında etüv içerisinden alınan krozenin kapağı kapatılmış, desikatörde soğutulduktan sonra tartılmış ve bu işlemler iki tartım arasındaki fark 0,1 mg olana kadar sürdürülmüştür. Etüvdeki net kuru örnek ağırlığı belirlenmiştir. Kroze içersindeki örnek, kroze kapağı açık bırakılarak karbonun hepsi giderilinceye dek 580-600 °C sıcaklık aralığına ısıtılmış fırında yakılmıştır. Isıtma işleminde, yakılan örneğin alev almamasına ve ısıtmanın yavaş olmasına özen gösterilmiştir. Yakma işleminin ardından fırın içersinden alınan krozenin, kapağı kapatılarak desikatör içinde soğuması sağlanmıştır. Bahsedilen işlem, 30 dakika ara ile ölüçülen iki tartım aralarındaki fark 0,2 mg olana dek yinelenmiştir. Ağırlık yüzdesi olarak kül Eşitlik (5.3)'den hesaplanmıştır (ASTM D 1102-84).

$$Kül\ miktarı\ (\%) = (g_1/g_2) * 100 \quad (5.3)$$

Eşitlik 5.3'de;

g_1 = Kül ağırlığı, (g)

g_2= Fırındaki kuru örneğin ağırlığı, (g)

5.1.5. Uçucu madde miktar tayini

Sabit tartıma getirilen kroze içersine, hava ortamında kurutulan örnekten 0,1 mg hassaslıkta yaklaşık olarak 1,0 g alınmıştır. Kroze kapağı ile kapatılarak 950±20 °C'ye ısıtılmış fırına koyulmuştur. Deneyde kullanılacak hammaddenin yanmamasına özen gösterilip, kroze fırın içinde tam olarak 7 dk bekletilmiş, fırın içersinden alınarak desikatörde soğutulmuş ve ardından tartılmıştır. Hammaddedeki uçucu madde miktarı Eşitlik (5.4)'ten hesaplanmıştır (ASTM E 872-82).

$$Uçucu\ madde\ miktarı\ (\%) = \{[(g_1 - g_2)/g_1] - M\} * 100 \quad (5.4)$$

Eşitlik 5.4'de;

g_1 = Kullanılan örneğin ağırlığı, (g)

g_2 = Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı, (g)

M = Kullanılan örneğin nem yüzdesi

5.1.6. Sabit karbon miktarı

Sabit karbon değeri yüzde kül, nem ve uçucu madde toplamının 100'den çıkarılmasıyla belirlenmiştir. Ağırlıkça yüzde olarak sabit karbon miktarı Eşitlik (5.5)'ten hesaplanmıştır (ASTM E 870-82).

$$Sabit\ Karbon\ Miktarı\ (\%) = 100 - (\%\ Nem\ +\ \%\ Kül\ +\ \%\ Uçucu\ madde) \quad (5.5)$$

5.1.7. Holoselüloz miktar tayini

Öğütücüden geçirilmiş olan hammaddeden 0,001 g hassasiyette 3 gram alınmış, 200 mL 0,255 N H_2SO_4 çözeltisi ile birlikte kaynatılmış, sonrasında süzülmüştür. Süzgeç kağıdı distile su kullanılarak yıkanmıştır ve alınan numune kaynatma kabının içersinde 200 mL 0,313 N NaOH çözeltisi eklenerek kaynatıldıktan sonra yeniden süzülmüştür. Distile su ile yıkanmasının ardından bir kere daha 25 mL 0,255 N H_2SO_4 ile yıkanmış ve etanol kullanılarak suyu uzaklaştırılmıştır. Süzgeç kâğıdının içinde kalan bölüm önceden sabit tartıma getirilen yakma kapsülüne alınmıştır ve iki tartım arasındaki farkı 0,001 g oluncaya dek 103±2 °C sıcaklıkta etüvde bekletilmiştir. Etüv içinde kurutma işlemi sonrasında 550±15 °C sıcaklıkta kapsül sabit tartıma getirilene kadar yakma işlemi sürdürülmüştür. Holoselüloz miktarı ağırlıkça yüzde olarak Eşitlik (5.6)'dan hesaplanmıştır (TS 4431).

$$Holoselüloz\ miktarı(\%) = [(g_1 - g_2)/g_0] * 100 \quad (5.6)$$

Eşitlik 5.6'da;

g_0 = Örneğin ağırlığı, (g)

g_1 = Kurutma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

g_2 = Yakma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

5.1.8. Ekstraktif miktar tayini

Nem içeriği belirlenmiş g_0 gram biyokütle örneği alınmış ve etanol: toluen (1,0 L etanol: 427 mLtoluen) karışımıyla birlikte sabit sıcaklıkta 6-8 saat süresince özütleme işlemi yapılmıştır. Özütlenen katı madde hava ortamında kurutulmasının ardından, 105-110 °C sıcaklığa ısıtılmış etüv içinde sabit tartıma gelene dek kurutulmuş, sonrasında bir desikatör yardımı ile oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve tartılmıştır. Ağırlıkça yüzde olarak ekstraktif miktarı Eşitlik (5.7)'de hesaplanmıştır (ASTM D 1107-96).

$$Ekstraktif\ miktarı\ (\%) = [(g_0 - g_1)/g_0] * 100 \quad (5.7)$$

Eşitlik 5.7'de;

g_0 = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_1 = Özütleme işleminden sonraki kuru örnek ağırlığı, (g)

5.1.9. Hemiselüloz miktar tayini

Ekstraktifleri belirlenen örnekten g_1 gram balon içine konulduktan sonra içerisine 150 mLNaOH çözeltisi (20 g/L) eklenmiş, ardından 3,5 saat riflaks işlemi uygulanmıştır. Kaynama işlemi sonrasında çözelti süzülmüş ve çökelek, içerisinde Na^+ iyonu kalmayana kadar distile su ile yıkanmıştır. Hammadde açık havada doğal şartlarda kurutulmasının ardından, 105-110 °C'ye ayarlanmış etüv içinde sabit tartıma gelene dek kurutma işlemi sürdürülmüştür. Sonrasında oda sıcaklığına gelene dek bir desikatör içinde soğutulmuş ve tartımı alınmıştır. Ağırlıkça yüzde olarak hemiselüloz miktarı Eşitlik (5.8)'den hesaplanmıştır.

$$Hemiselüloz\ miktarı\ (\%) = [(g_1 - g_2)/g_0] * 100 \quad (5.8)$$

Eşitlik 5.8'de;

g_0= Ekstraktif miktar tayinindeki örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_1= Özütleme işleminden sonraki kuru örnek ağırlığı, (g)

g_2= Son kurutma işleminden sonraki örnek ağırlığı, (g)

5.1.10. Lignin miktar tayini

Nem ve ekstraktiflerinin oranı belirlenen örnekten 1,0 gram alınmış ve küçük bir cam kaba yerleştirilmiştir. Hammadde sabit tartıma gelene dek 105-110 °C sıcaklıktaki etüv içinde kurutulmuştur. Bu işlemin ardından oda sıcaklığına düşene kadar bir desikatör içinde soğutulup tartılmıştır. Kurutulan örnek üstüne 15 mL soğuk %72'lik H_2SO_4 çözeltisi yavaş yavaş eklenip, manyetik karıştırıcı yardımıyla en az 1 dk süre ile karıştırılmış, sonrasında 2 saat daha karıştırılmaya devam edilmiştir. Örnek bir behere alınıp, üstüne 560 mL distile su eklenmesiyle seyreltilmiş ve 4 saat süresince kaynatılmıştır. Süzme işleminin sonrasında, çökelek içerisinde sülfat iyonu bitinceye kadar distile suyla yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Katı sabit tartıma gelene dek 100-105 °C'lik etüvde kurutulmuştur. Sonrasında oda sıcaklığına gelene dek desikatörde soğutulup tartımı alınmıştır. Ağırlıkça yüzde olarak ligninin miktarı Eşitlik (5.9)'da hesaplanmıştır (ASTM D 1106-96).

$$Lignin\ miktarı\ (\%) = (g_4/g_3) * 100 \quad (5.9)$$

Eşitlik 5.9'da;

g_3= İlk kurutmadan sonraki örnek ağırlığı, (g)

g_4= Son Kurutmadan sonraki örnek ağırlığı, (g)

5.1.11. Selüloz miktarı tayini

Selüloz, lignin, hemiselüloz ve inorganik maddeleri içeren biyokütlenin ağırlıkça yüzde olarak selüloz miktarı Eşitlik (5.10)'da hesaplanmıştır:

$$Selüloz\ miktarı\ (\%) = 100 - (\%\ Kül + \%\ Ekstraktif + \%\ Lignin + \%\ Hemiselüloz\ ) \quad (5.10)$$

Hemiselüloz ve holoselüloz miktarları kullanılarak ağırlıkça yüzde olarak toplam selüloz miktarı Eşitlik 7.11'den hesaplanmaktadır:

$$Selüloz\ miktarı\ (\%) = \%\ Holoselüloz - \%\ Hemiselüloz \quad (5.11)$$

5.1.12. Uygulanan diğer karakterizasyon yöntemleri

Elementel analiz cihazı (Leco CNH628 S628) kullanılarak 950 °C'de yapılan organik numune yakma işlemiyle hammaddenin yapısındaki CHN oranları ölçülerek bileşen analizi gerçekleştirilmiş ve Eş. (5.12)'de verilen Dulong formülü (Harker ve Backhurst, 1981) doğrultusunda kalorifik değeri hesaplanmıştır. Bu işlemden belirlenen toplam ağırlıkça %CHN değeri %100'den çıkarılarak oksijen oranı hesaplanmıştır. Bununla birlikte, TGA (Setaram Labsys Evo) işlemiyle hammaddenin pirolitik davranışı ve SEM (Zeiss Supra VP 40)

kullanılarak yüzey morfolojisi araştırılmış, termogravimetrik analiz işlemi sırasında ise ısıtma hızı 20 °C/dk olacak şekilde 20 mL/dk'lık argon gazı akış altında hammadde ısıtılmıştır. FT-IR spektroskopisiyle (Perkin Elmer Spectrum 100) fonksiyonel grupları belirlenmiş olup, bant aralığı 4000-400 cm^{-1} olacak şekilde, 4 cm^{-1} spektral çözünürlükte, azaltılmış toplam reflektans yöntemi (ATR, Attenuated Total Reflectance) uygulanarak FT-IR spektrumları elde edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri alınmadan önce Quorum Q 150 R ES DC Sputter cihazı kullanılarak vakum altında hammaddenin platin ile kaplanması sağlanmıştır.

$$Üst\ Isıl\ Değer\ (kj/kg) = 338{,}2C + 1442{,}8[H - (O/8)] + 94{,}2S \quad (5.12)$$

5.2. SBA-15 Sentez ve Karakterizasyonu

SBA-15 sentezi için, 4 g iyonik olmayan kopolimer yüzey aktif maddesi (Pluronic P123; ortalama MW 5800, Sigma-Aldrich) 125 mL distile su ve 20,59 mL HCl içinde manyetik karıştırıcıda çözüldükten sonra üzerine 9,04 mL tetraetil ortosilikat (TEOS, Sigma-Aldrich) damla damla eklenmiştir. Elde edilen çözelti 24 saat 35 °C'de karıştırıldıktan sonra teflon şişeye transfer edilerek 120 °C'de 24 sa boyunca yaşlandırılmıştır. Reaktör oda sıcaklığına soğutulduktan sonra elde edilen ürün süzülmüş, distile su ile yıkanmış, etüvde 65 °C sıcaklıkta bir gece boyunca kurutulmuş ve ardından hava atmosferinde 550 °C'de 5 saat kalsine edilmiştir (Jeon vd., 2020: 12; Ozbay vd., 2019: 633). SBA-15 destek malzemesi çok noktalı BET analizi (Quantachrome Quadrosorb SI), XRD (PANalytical Empyrean, 2θ = 0–10° aralığında) ve SEM (Zeiss Supra VP 40) kullanılarak karakterize edilmiştir. Çok noktalı BET analizi öncesinde yapıda kalan nemin uzaklaştırılması amacıyla 300 °C'de 5 saat degaz işlemi uygulanmıştır.

5.3. Piroliz İşlemi ve Katran Karakterizasyonu

Piroliz işleminde paslanmaz çelik (#316) Heinze reaktör içinde, ısıtma hızı 7 °C/dk olarak statik ortam koşullarında çalışılmıştır. Reaktör sıcaklığının ölçülmesinde ısıl-çift kullanılarak cihazdaki rezistanslı fırının reaktörü ısıtması kontrollü olarak takip edilmiştir. Reaktöre konulan hammadde (15 g) son piroliz sıcaklığı olan 400 °C'ye kadar ısıtıldıktan sonra belirgin bir gaz çıkışı gözlenmeyene dek aynı sıcaklık değerinde 20 dk daha reaksiyonun tamamlanması sağlanmıştır. Katran ve sulu faz karışımı 0 °C'deki sıvı ürün biriktirme kaplarında yoğunlaştırılmış ve diklorometan (DCM) ile yıkanmış, organik fazdaki çözücü döner buharlaştırıcı kullanılara ayrıldıktan sonra katran verimi belirlenmiştir. Katı ürün verimi reaktördeki çarın tartımı yapılarak, gaz ürün verimiyse toplam kütle denkliği kullanılarak hesaplanmıştır. Piroliz ürün dağılımının belirlenmesi kuru külsüz baz (kkb) üzerinden yapılmış ve üçer deneyin ortalaması alınmıştır.

Şekil 5.1. Piroliz deney düzeneği

Piroliz deneyleri sonrasında üretilen katranın yapısının incelenmesi amacıyla FT-IR (Perkin ElmerSpectrum 100 model Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometre), ^{1}H-NMR (VarianMercury 300 MHz Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometre), elementel analiz (Leco CHN628, S628) ve GC/MS (Shimadzu GC-2010 Plus gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi cihazı ve 30mx0.25mmx0.25µm ölçüsünde TRB-5MS model kolon) analizleri yapılıp, ısıl değerleri elementel analiz sonuçlarına göre tayin edilmiştir.

5.4. Biyozift Üretimi

Literatürde yer alan odun-esaslı öncü maddelerden biyozift üretimi ile ilgili çalışmalar (Rocha vd., 2002: 127; Praucher vd., 2004: 1604; Yargıç, 2017) doğrultusunda; gürgen ağacı talaşı katranı 250 °C sıcaklıkta 50 mbar vakum basıncında 24 saat süresince vakumlu distilasyon işlemine tabi tutulmuştur. Böylece, katran yapısında bulunan ağır fazdaki aromatik yapılardan karbon köpük hazırlanmasında öncü madde olarak değerlendirilecek gürgen ağacı-esaslı biyozift üretilmiştir. Biyoziftin yapısı incelenirken yumuşama noktası (Mettler Toledo FP90-83 HT) ölçümü ve kül miktarı (ASTM D 2415) tayini gerçekleştirilmiş, helyum gaz piknometresi (Micromeritics, Accupyc II 1340), Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (Perkin Elmer Spectrum 100), elementel analiz (Leco CNH628 S628) ve termogravimetrik analiz (Setaram Labsys Evo) tekniklerinden yararlanılmıştır.

5.5. Biyoziftten Karbon Köpük Üretimi

5.5.1. Şablon yöntemi uygulanmadan karbon köpük üretim süreci

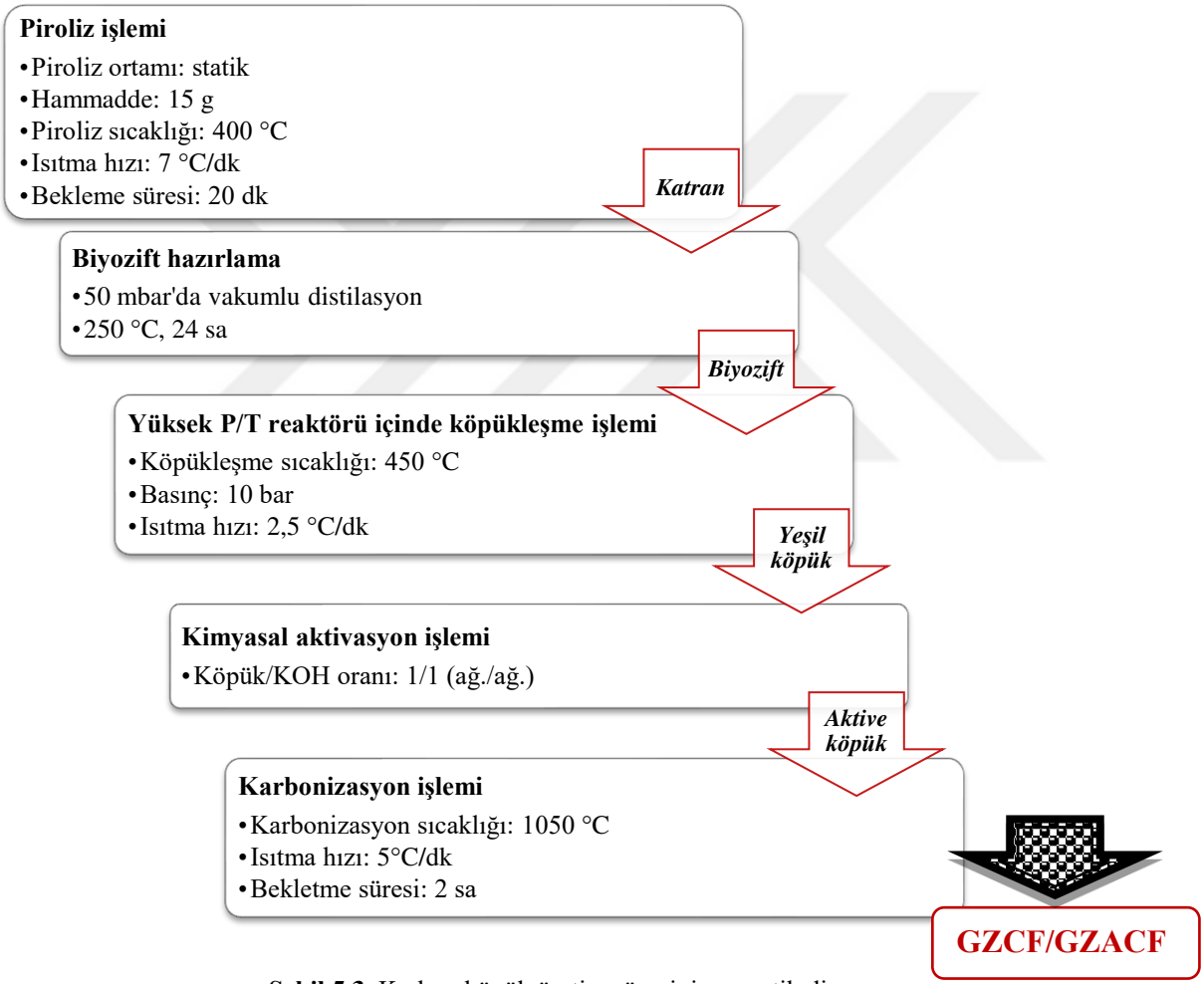
Biyoziftten karbon köpük üretiminde vakum basıncı 50 mbar olacak şekilde 250 °C'de üretilen ziftler karbon köpük üretilmesinde kullanılmıştır. Parr 4575B model reaktör (Parr Instrument Company, USA) içinde 10 bar reaktör basıncında biyoziftin köpükleştirilmesi sonucu sentezlenmiş-yeşil köpük hazırlanmıştır.

Şekil 5.2. Yüksek sıcaklık/basınç reaktörü

Üretilen zift alüminyum kalıp içersinde tartılmış ve bu kalıp yüksek sıcaklık/basınç reaktörüne yerleştirilmiştir. Sisteme gerekli çalışma basıncı sağlaması maksadıyla azot gazı gönderilmiştir. İstenilen basınç değerine ulaşılması sonrasında 2,5 °C/dk'lık ısıtma hızı kullanılarak reaktörün çalıştırılma sıcaklığına ısıtılmıştır. Sistem belirlenen sıcaklığa ısıtıldıktan sonra 1 saat aynı sıcaklık değerinde bekletilmiş, reaktörün eşit biçimde ısıtılması sağlanmıştır. Bekletme süresi bittiği zaman sistemdeki basınç 5-6 saniye içersinde hızlıca atmosferik basınca getirilerek, biyoziftteki uçucu bileşenlerin reaktör içinden uzaklaştırılması sağlanmış ve sentezlenmiş-yeşil köpük üretilmiştir. Reaktör oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutulmuştur.

Sentezlenmiş-yeşil köpüklerin ısıtma hızı 5 °C/dk olacak şekilde 1050 °C'ye kadar ısıtılmış tüp fırın içinde azot atmosferinde (100 mL/dk'lık akış hızı) karbonizasyonu

gerçekleştirilmiştir. Bunun için, sentezlenmiş-yeşil köpükler ilk olarak oda sıcaklığından başlayarak yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe uygulanan sıcaklığa kadar 5 °C/dk ısıtma hızıyla ısıtılmış ve belirlenen sıcaklıkta 10 dk bekletilmiştir. Ardından, örnekler 1050 °C'ye ısıtıldıktan sonra 2 saat süreyle 1050 °C'de tutulmuş ve oda sıcaklığına kadar soğuması için beklenmiştir. Karbonizasyon sürecinde, sistem içersine beslenen azot gazı sayesinde köpüğün yüksek sıcaklıkta parçalanması önlenmiş, ayrıca ortaya çıkan uçucu maddelerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Şekil 5.2'de, gürgen ağacı-esaslı biyoziftin öncü madde olarak kullanılması ile gerçekleştirilen karbon köpük ve aktive köpük üretim sürecine ait akış diyagramı sunulmuş, karbon köpük örneklerine ait görüntüler Şekil 5.3'de verilmiştir.



Şekil 5.3. Karbon köpük üretim sürecinin şematik diyagramı

5.5.2. Sert şablon kullanılarak karbon köpük üretim süreci

Sert şablon kullanılarak köpük hazırlanması amacıyla, uygulanacak şablon oranına göre belirli miktardaki SBA-15 ile biyozift karıştırıldıktan sonra yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe 450 °C'de köpükleşme ve 1050 °C'de karbonizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Karbonize edilen köpüklerin yapısındaki SBA-15 şablonlarının çözülmesi ve köpük kafesinden

uzaklaştırılması için, numuneler 2 M NaOH çözeltisi içinde 150 dk boyunca bekletilmiş, sonrasında süzülmüş, pH nötr olana kadar yıkanmış ve 100 °C'de kurutulmuştur (Yuan vd., 2020: 365). SBA-15 yapısında bulunan silikon atomlarının uzaklaştırılması amacıyla gerçekleştirilen sodyum hidroksit ile muamele işlemi anizotropik ıslak dağlama (anisotropic wet etching) olarak tanımlanmaktadır. Potasyum hidroksit ve sodyum hidroksitin saf inorganik sulu çözeltilerinin silikonu anizotropik olarak aşındırdığı uzun zamandan beri bilinmektedir. Bunların yanı sıra etilendiamin pirokatekol (EDP), hidrazin (N_2H_4-H_2O) ve LiOH ya da CsOH gibi diğer alkali metallerin hidroksitlerini içeren tüm sulu çözeltilerin aşındırıcı olarak anizotropik dağlama işleminde kullanıldığı bilinmektedir (Seidel vd., 1990: 137). Buna karşılık, izotropik dağlayıcılar arasında bulunan HF, HF:NH_4F ve HF:HNO_3:CH_3COOH:H_2O kullanımının çevresel açıdan dezavantajlara sahip olduğu bilinmektedir (Shi vd., 2021: 858). Silikonun hidroksit ile dağlanma reaksiyonu Eş. 5.13-5.15'te gösterilmiş olup tüm redoks reaksiyonu Eş. 5.16'da verilmiştir. Reaksiyon mekanizmasına göre, ilk adımda hidroksil iyonları tarafından silikon oksidasyonu sonucu silikat oluşumu gerçekleşmekte (Eş. 5.13), ikinci adımda su indirgendikten (Eş. 5.14) sonra silikat iyonları suda çözünür kompleks oluşturmak için hidroksillerle reaksiyona girmektedir (Eş. 5.15) (Seidel vd., 1990: 137; Palik vd., 1985: 132).

$$Si + 2OH^- \rightarrow Si(OH)_2^{2+} + 4e^- \quad (5.13)$$

$$4H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- + 2H_{2\,(gaz)} \quad (5.14)$$

$$Si(OH)_2^{2+} + 4OH^- \rightarrow SiO_2(OH)_2^{2-} + 2H_2O \quad (5.15)$$

$$Tüm\ reaksiyon:\ Si + 2OH^- + 2H_2O \rightarrow SiO_2(OH)_2^{2-} + 2H_{2\,(gaz)} \quad (5.16)$$

Ayrıca köpük yapısındaki karbon atomları da, eliminasyon ve dehidrasyon reaksiyonlarının yanı sıra yapıdaki C–O–C ve C–C bağlarını kıran sodyum hidroksit ile Eş. 5.17'de verilen aktivasyon mekanizmasına göre reaksiyona girmektedir (Basta vd., 2009: 17; Cazetta vd., 2011: 117; Wu vd., 2005: 10).

$$6NaOH + 2C \leftrightarrow 2Na + 2Na_2CO_3 + 3H_2 \quad (5.17)$$

5.6. Kimyasal Aktivasyon Prosedürü

Geleneksel köpükleşme yöntemi ile hazırlanan sentezlenmiş-yeşil köpüğe ait yüzey alanını iyileştirmek amacı ile köpük: aktivasyon ajanı karışım oranı ağırlıkça 1:1 olmak üzere potasyum hidroksit (KOH) kullanılarak kimyasal aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir (Tondi vd., 2010: 327). Şablon tekniği ile üretilen sentezlenmiş-yeşil köpüklerde ise, SBA-15 şablonu

yapıdan uzaklaştırıldıktan sonra köpük: aktivasyon ajanı ağırlıkça oranı 1:1 (ağ./ağ.) olmak üzere potasyum hidroksit kullanılarak aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Kimyasal aktivasyon işlemi sonrası 1050 °C'de 2 sa karbonize edilen numuneler pH nötr olana kadar distile su ile yıkanıp 110 °C'de etüvde kurutularak aktive köpük üretimi tamamlanmıştır. Şablon kullanılmadan hazırlandıktan sonra karbonize edilen köpükler gürgen ağacı talaşı-esaslı biyoziftten sentezlenmiş (*GZCF*) veya aktive edilmiş (*GZACF*) olmasına göre kodlanmıştır. Sert şablon kullanılarak hazırlanan karbon köpükler aktive edilme durumuna göre *GZ-S-x* veya *GZA-S-x* şeklinde kodlanmıştır. Burada "*x*" terimi %1, 5, 10, 20 ve 30 olmak üzere ağırlıkça eklenen SBA-15 şablon oranını temsil etmektedir.

Potasyum hidroksit kullanılarak yüzey alanının arttırılması sürecinde gerçekleştirilen ısıl işlem boyunca oluşan kimyasal reaksiyonlar detaylı bir şekilde verilmiştir (Yargic ve Ozbay, 2019). Potasyum hidroksit kullanıldığında; köpük yapısındaki karbon ve aktivasyon ajanı arasındaki reaksiyon, katı-katı faz reaksiyonu olarak gerçekleşmekte ve katı-sıvı reaksiyonu olarak devam etmektedir. Bu durumda, potasyum kaynağı indirgenerek K metalini oluşturmakta, karbon oksitlenerek karbon oksit ve karbonatlara dönüşmekte, ayrıca çeşitli aktif ara ürünler arasında diğer reaksiyonlar meydana gelmektedir (Wang ve Kaskel, 2012: 11512). Potasyum karbonat (K_2CO_3) ve potasyum hidroksit (KOH) köpük yapısında bulunan karbon ile beraber reaksiyona girerek metalik potasyum oluşturmaktadır. Ayrıca, K_2CO_3'ın parçalanmasıyla karbon monoksit gazı oluşmakta ve ortaya çıkan gaz, depolimerizasyon reaksiyonları esnasında ikincil aktivasyon ajanı olarak işlev yapmaktadır. KOH ve karbon arasındaki redoks reaksiyonu ve diğer olası reaksiyonlar Eşitlik 5.18-5.26'da tanımlanmıştır (Apaydın-Varol ve Erülken, 2015: 92; Sun ve Webley, 2011: 9286).

$$6KOH + 2C \rightarrow 2K + 3H_2 + 2K_2CO_3 \quad (5.18)$$

$$2KOH \rightarrow K_2O + H_2O \quad (5.19)$$

$$K_2CO_3 \rightarrow K_2O + CO_2 \quad (5.20)$$

$$K_2CO_3 + 2C \leftrightarrow 2K + 3CO \quad (5.21)$$

$$K_2O + H_2 \rightarrow 2K + H_2O \quad (5.22)$$

$$K_2O + C \rightarrow 2K + CO \quad (5.23)$$

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \quad (5.24)$$

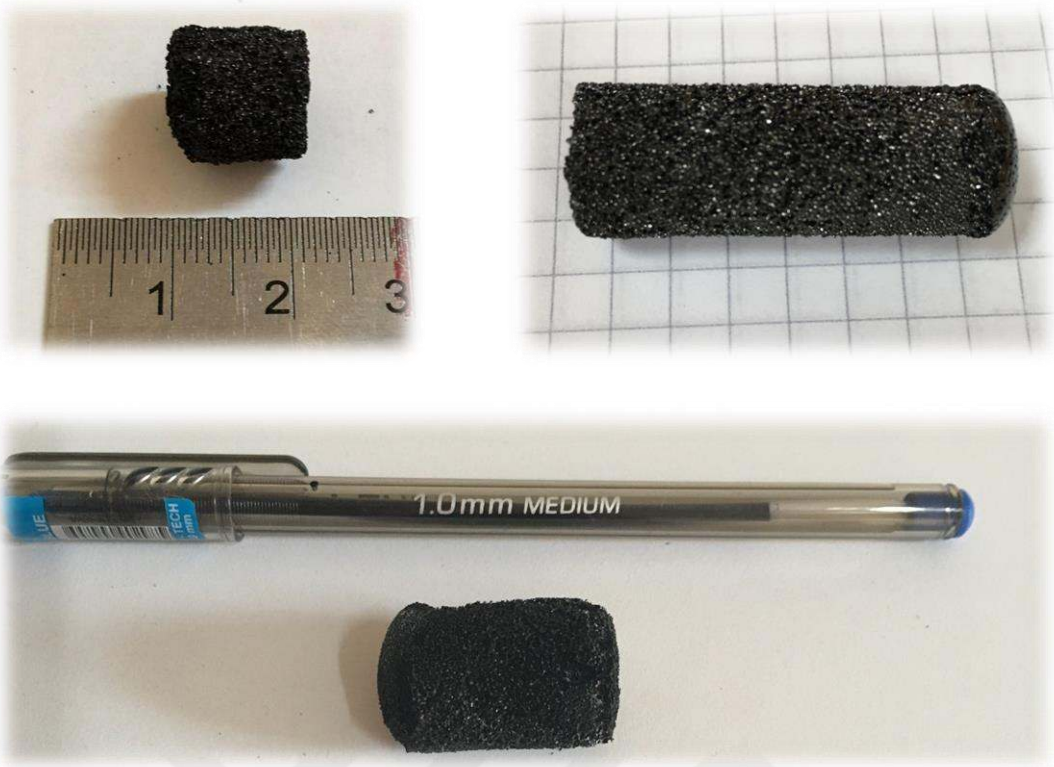
$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \quad (5.25)$$

$$CO_2 + C \rightarrow 2CO \quad (5.26)$$

Literatürde, çeşitli karbon kaynaklarının KOH ile aktivasyonu sırasında meydana gelen reaksiyonların *i)* kimyasal aktivasyon (Eş. (5.12), (5.20), (5.22)) ve *ii)* fiziksel aktivasyon (Eş. (5.18), (5.19), (5.21), (5.23), (5.24), (5.25)) ile gözenek ağının oluşumu, *iii)* metalik K'nın karbon matrisine eklenmesi ve karbon kafeslerinin genişlemesi olmak üzere temel olarak üç mekanizmaya dayandığı sonucuna varılmıştır (Wang ve Kaskel, 2012: 11512; Zhang vd., 2016b: 4181).

5.7. Karbon Köpüklerin Karakterizasyonu

Hazırlanan karbon köpüklerin boyutlarına ait görüntüler Şekil 5.4'de verilmiştir. Köpüklerin karakteristik özelliklerinin aydınlatılması için elementel analiz (Leco CNH628 S628), XRD (PANalytical Empyrean, $2\theta = 0–80°$ aralığında), SEM (Zeiss Supra VP 40), azot sorpsiyonu (Micromeritics ASAP 2020, @77 K) yöntemleri kullanılmıştır. Üretilen köpüklerin yapılarındaki karbon, azot, hidrojen ve oksijen bileşimlerinin belirlenmesi için elementel analizleri yapılmıştır. Köpüklerin şekilleri, parçacık boyutları ve dağılımlarını kapsayan yüzey morfolojileri ise taramalı elektron mikroskobu kullanılarak görüntülenmiştir. Kristal yapı ve atomik örgü içersindeki tabakalar arası mesafe değerleri dalga boyu 0,15406 nm olan CuKα ışımasının kullanıldığı x-ışını kırınım cihazında (PANalyticalEmpyrean) incelenmiştir. Brunauer Emmett ve Teller yöntemi ile BET yüzey alanı (S_{BET}) ve gözenek hacmi Micromeritics ASAP 2020 cihazı yardımıyla tespit edilmiştir. Öncelikle, azot atmosferinde 300 °C sıcaklıkta 6 saat süresince degaz işlemi uygulanmış, ardından köpüklerin 77 K'de azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri elde edilmiştir. Şablon tekniği uygulanmadan üretilen karbon ve aktive köpüklerin gözenek boyut dağılımları yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT, density functional theory) doğrultusunda belirlenmiştir. Ayrıca, gerçek yoğunluk değerleri helyum gaz piknometresinde (Micromeritics, Accupyc II 1340) ölçülmüş, belirli boyuttaki köpük parçalarının tartılması ile yığın yoğunlukları hesaplanmış, bu verilere göre ise %gözeneklilik değerleri belirlenmiştir. Kristal yapı, yüzey alanı ve basma dayanımı değerleri göz önünde bulundurulduğunda, optimum çalışma koşullarında üretilen köpüklerin geçirimli elektron mikroskobu (TEM, JEOL 1220 JEM, 80 keV) görüntüleri ve oda sıcaklığında ısıl iletkenlik ölçüm değerleri (C -Therm TCI 2A) incelenmiştir.



Şekil 5.4. Karbon köpüklere ait görüntüler

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında, öncelikle özellikleri belirlenen hammaddeye sabit yataklı reaktörde düşük ısıtma hızlarında piroliz işlemleri uygulandığında elde edilen ürünlerin verimleri hesaplandı. Piroliz sıvı ürününün özellikleri belirlendikten sonra biyozift üretimi gerçekleştirilerek biyoziftin karakterizasyon işlemleri tamamlanmıştır. Son aşamada ise, biyoziftin öncü madde olarak kullanılması ile karbon köpüklerin üretimi yapılmıştır. Bu doğrultuda, sert şablon (SBA-15) oranı ve kimyasal aktivasyon işleminin köpük özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma bölümünde sırasıyla hammaddenin ve SBA-15'in özellikleri, piroliz ürün verimleri, katranın/biyoziftin ve karbon köpüklerin özellikleri incelenecektir.

6.1. Hammadde Özellikleri

Piroliz işlemi uygulanacak hammadde (gürgen ağacı talaşı) açık alanda kurutulmuş, parçalanmış, çeşitli parçacık boyutları elde edilebilmesi için elekten geçirilmiştir. Ortalama parçacık boyutlarındaki hammaddenin elementel, bileşen ve kısa analizleri yapılmıştır. Tablo 6.1'de biyokütleye uygulanan elementel analiz ve ön analizlerin sonuçları verilmiştir. Elementel analiz verilerine göre, Eş. (5.12)'de verilen Dulong formülünden *GT*'nin kalorifik değeri 16,33 MJ/kg olarak belirlenmiştir. Hammaddenin yapısındaki düşük kül (%0,45) ve yüksek uçucu madde (%85,21) oranları ile lignin içeriği (%30,92) ve karbon (%45,99) miktarı kullanılan biyokütle-esaslı hammaddenin karbon köpük hazırlanmasında gerçekleştirilecek piroliz ve biyozift hazırlama süreçleri için uygun olduğunu desteklemektedir. Biyokütlenin yapısının aydınlatılması için yapılan kısa analiz kapsamında uçucu madde, kül, nem ve sabit karbon miktarları tayin edilmektedir. Ayrıca bileşen analizi kapsamında hemiselüloz, selüloz, ekstraktif madde ve lignin içeriği belirlenmektedir. Biyokütle içeriğindeki mineral maddeleri belirten kül miktarı yüksek olduğunda atık maliyeti yükselmekte, ısıl bozunma verimi etkilenmektedir. Uçucu madde miktarı katran verimi ile direkt olarak ilişkili olup, biyokütle ısıtıldığı zaman açığa çıkan yoğuşamayan/yoğuşabilen gazların varlığına işaret etmektedir. Piroliz işleminde katran veriminin arttırılması amacıyla uçucu madde içeriği yüksek biyokütle seçilmektedir. Biyozift üretiminde ise fenolik bileşikler bakımından zengin katrandan yararlanılması tercih edilmekte, buna göre kullanılacak biyokütlenin ısıl bozunma işlemi sonrası fenolik bileşiklerin oluşumunu destekleyecek lignini yapısında barındırması gerekmektedir.

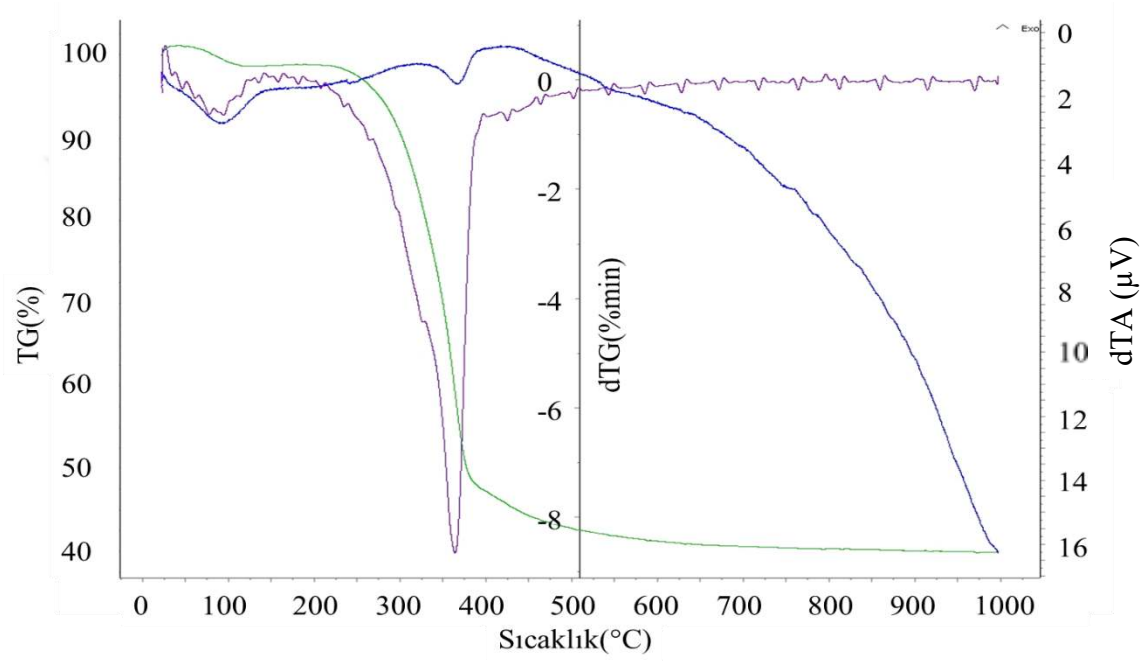
Tablo 6.1. Biyokütlenin temel ve yaklaşık analiz sonuçları

GT'nin Temel Analizi	
Bileşen (%)	
C	45,99
N	4,58
H	5,97
O[a]	43,46
Molar gösterim	$CH_{1,56}N_{0,08}O_{0,71}$
H/C	1,56
O/C	0,71
HHV (MJ/kg)	16,33
GT'nin Yaklaşık Analizi	
Kısa analiz (% ağırlıkça)	
Nem	5,72
Kül	0,45
Uçucu Madde	85,21
Sabit Karbon[a]	8,62
Bileşen analizi (% ağırlıkça)	
Holoselüloz	67,92
Hemiselüloz	32,58
Ekstraktif madde	0,72
Lignin	30,92
Selüloz[a]	35,34
Ortalama parçacık boyutu (mm)	0,497
Yığın yoğunluğu (g/cm^3)	0,26

[a] Farktan hesaplanmıştır.

Biyokütlenin pirolitik ve ısıl davranışlarını incelemek amacıyla gerçekleştirilen termogravimetrik analiz sonucu oluşturulan TG ve dTG eğrileri Şekil 6.1'de sunulmuştur. Biyokütlelerin termal bozunmasının yapısına ve kimyasal bileşimlerine bağlı olduğu bilinmektedir. Genellikle, biyokütlelerin ısıl bozunma eğrileri üç temel kısma bölünebilmektedir. 80-120 °C aralığında beliren ilk kütle kaybı hammaddenin yapısında bulunmakta olan nemin uzaklaştırılması sonucu oluşmaktadır. İkinci kısım ise piroliz

reaksiyonlarının gerçekleştiği ve biyokütlenin kütle kaybının en çok görüldüğü bölümdür. Genel olarak, 150 °C'den başlamakta olan kütle kaybı 400 °C'ye dek devam etmektedir. Son bölümdeyse kütle kaybı gittikçe azalmakta ve sabit bir hal almaktadır. Bu eğilimle elde edilen kütle kaybının kapsamlı bir şekilde açıklanabilmesi için biyokütlenin temelde hemiselüloz, lignin ve selüloz bileşenlerini kapsandığı göz önünde bulundurulmalıdır. Bahsedilen her üç bileşene ait gerçekleştirilen termogravimetrik analiz işlemleri bu bileşenlerin bozunma sıcaklıkları ile ilgili bilgi vermektedir. Selüloz ve ligninin 200-720 °C arasında ve hemiselülozun 250-350 °C arasında bozunduğu bilinmektedir (Apaydın Varol, 2007).

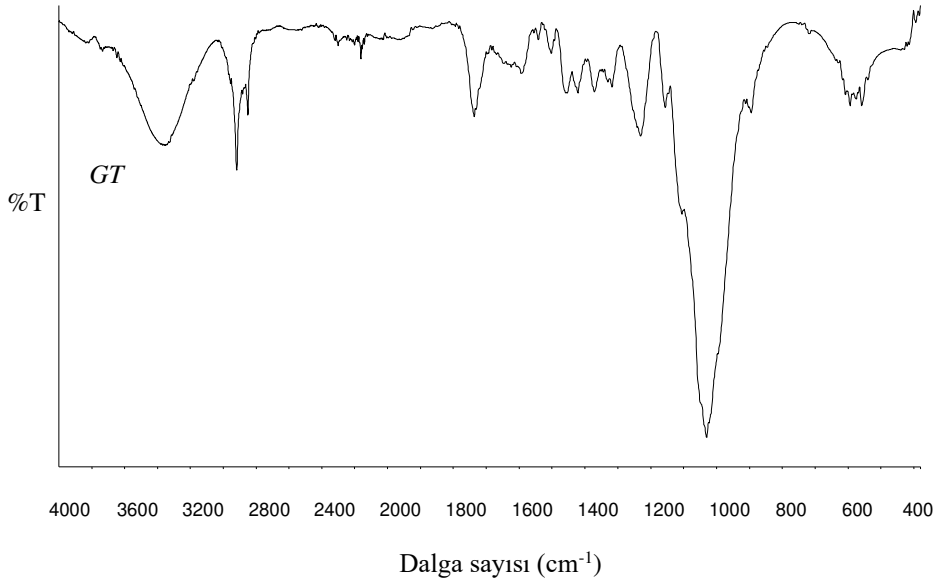


Şekil 6.1. Gürgen talaşının termogravimetrik analizi

Şekil 6.1'de gösterilen ısıl bozunma eğrisine göre, hammaddenin içersindeki nemin giderilmesi sonrasında piroliz tepkimesinin gerçekleştiği ve yükselen sıcaklıkla beraber uçucuların da uzaklaştırıldığı sonucuna ulaşılmıştır. Gürgen talaşının termogravimetrik analiz neticesine göre, 100 °C çevresinde hammaddenin neminin uzaklaşmasıyla ilk ağırlık kaybı oluşmuştur. 200 °C sıcaklık civarında piroliz reaksiyonunun başladığı ve bu sayede kütle kaybının hızlı bir biçimde oluştuğu görülmüştür. Uçucu bileşiklerin oluşmasından sorumlu olan hemiselüloz ve selüloz polimerleri parçalanarak ortamdan uzaklaştığına göre bu bölgede büyük bir kütle kaybı oluşmuştur. 450 °C sıcaklık civarında ani kütle kayıplarının son bulduğu belirlenmiştir. Hemiselüloz ve selüloz polimerlerinin parçalanarak ortamdan uzaklaştırılmasından sonra kütle kaybı yavaşlamış ve yaklaşık olarak 550 °C civarında sabitlenmiştir. 450-550 °C sıcaklık aralığında oluşan bu yavaş bozunmanın lignine ait olduğu bilinmektedir (Yargıç vd., 2021: 133). Bu bileşenler içersinde en son bozunan bileşen olan

ligninin katı ürün oluşumunda etkili olduğu bilinmektedir. Hammaddenin yapısında bulunan bozunmayan karbon ve külün miktarı ise termogravimetrik analiz sonrasında kalan kalıntıdan tespit edilmektedir.

Gürgen talaşının yapısında bulunan fonksiyonel grupların gözden geçirilmesi amacıyla FT-IR analizi yapılmış ve FT-IR spektrumu Şekil 6.2'de sunulmuştur. Lignoselülozik içerikli hammaddenin kimyasal yapısındaki fonksiyonel gruplar ile spektrumda yer alan pik bölgeleri Tablo 6.2'de verilmiştir. Tablo 6.2 incelendiğinde, 3600-3300 cm^{-1} bant aralığındaki yayvan ve geniş -OH bandı fenol, alkol veya karboksilik asitlerin bulunduğunu (Apaydın-Varol ve Erülken, 2015: 37); 2950-2800 cm^{-1} arasında beliren pikler alifatik yapıların asimetrik/simetrik C-H titreşimlerinin varlığını desteklemektedir. 1770-1500 cm^{-1} bant aralığındaki şiddetli pikler aromatik yapılarda bulunan C=O titreşimleri ile olefinik C=C titreşimlerini simgelemektedir. Bahsedilen pikler esterlerin, karboksilli asitlerin, aldehitlerin ve ketonların varlığına işaret etmektedir (Xu vd., 2018: 63). 1480-1420 cm^{-1} bant aralığında bulunan piklerin alifatik yapılardaki C–H eğilme titreşimlerini, fenollerin ve doyurulmamış eterlerin bulunduğunun bir işareti olan 1430-1200 cm^{-1} arasındaki piklerin ise –OH bükülme ve C–O gerilim titreşimlerini temsil ettiği bilinmektedir. Ayrıca, biyokütlenin yapısındaki lignine ait C–O gerilim bandı 1060-1020 cm^{-1} civarında gözlenen şiddetli pikler ile belirlenmiştir (Sun ve Webley, 2011: 9286).

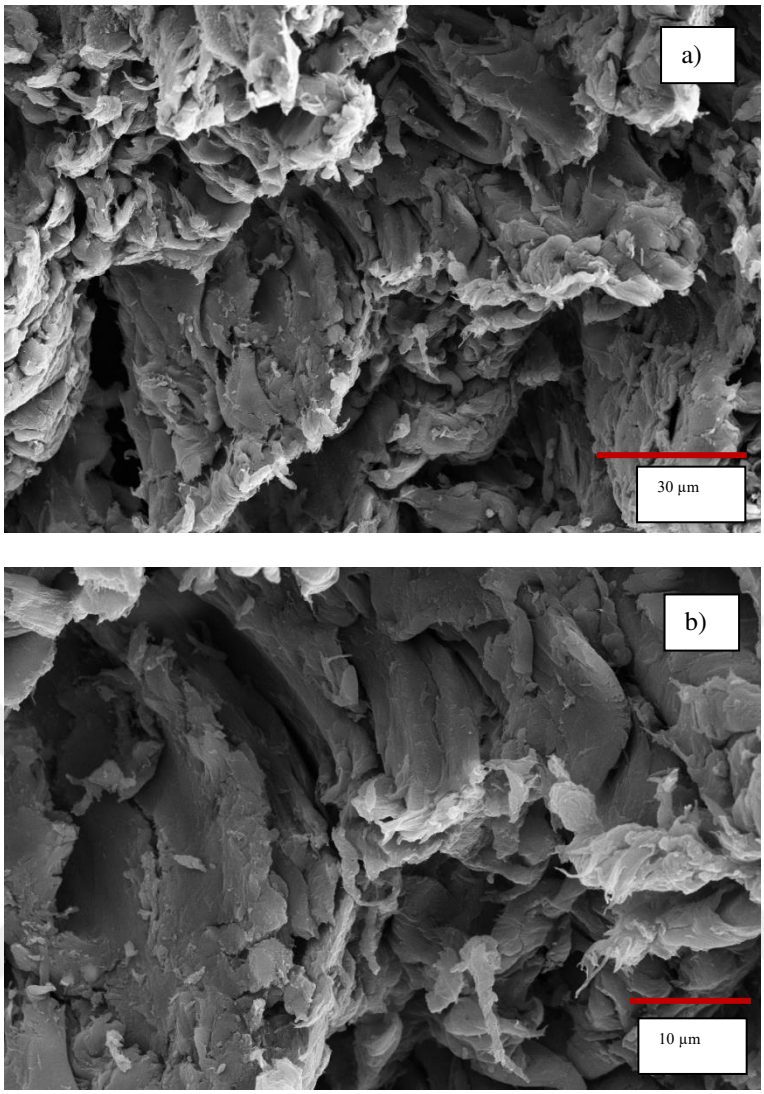


Şekil 6.2. Gürgen talaşı FT-IR spektrumu

Tablo 6.2. Hammaddenin FT-IR sonuçları ve fonksiyonel grupları

Dalga Sayısı (1/cm)	**Fonksiyonel Grup**	**Atomik yapı ve gruplar**	***GT***
3600-3300	O-H gerilim bandı	Hidroksil, asit, fenol	3380
3040-3000	C-H gerilme	Aromatik Halka	2980
2950-2800	C-H gerilim bandı	Simetrik ve asimetrik alifatik CH_3 ve CH_2	2917 2851
1770-1650	C=O gerilim bandı	Karbonil grubu	1737
1625-1590	C=C gerilim bandı	Olefinik yapılar	-
1600,1580,1450	C=C gerilim bandı	Aromatik yapılar	1605 1500
1450 ve 1375	C-H bükülme bandı	Alifatik CH_3	1372
1465	C-H bükülme bandı	Alifatik CH_2	1460
1275-1200	C-O-C gerilim bandı	Doymamış eterler	1230
1200-1000	Düzlem dışı C-H bükülme bandı	Aromatik yapılar	1162
1060-1020	C-O-C gerilim bandı	Alifatik Eter/ Birincil veya ikincil alkol	1030
900-700		Aromatik Halkaya Bağlı Sübstitüentler	892

Hammaddenin yüzey özelliklerinin ve fiziksel morfolojisinin araştırılmasında taramalı elektron mikroskobundan yararlanılmış, Şekil 6.3'te 2000x ve 5000x büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri sunulmuştur. SEM görüntülerinden, *GT*'nin gözenek içermeyen lifli bir morfoloji sergilediği açıktır.



Şekil 6.3. *GT*'nin SEM görüntüsü a) 2000x, b) 5000x

6.2. Piroliz, Ürün Verimleri ve Katran Karakterizasyon Sonuçları

Hammaddeye uygulanan yavaş piroliz deneylerinde ortalama parçacık genişliğindeki hammaddeden 15 g alınarak, statik ortamda 7 °C/dk'lık ısıtma hızında piroliz gerçekleştirilmiştir. 400 °C'de gerçekleştirilen piroliz işleminden elde edilen sıvı, katı, gaz ürünlere ait verimlere göre, katı ürün %30,32 ve gaz ürün %22,37 oranında oluşmuştur. Piroliz sıvı ürününde %27,36 oranında asidik sulu faz bulunurken, biyozift üretimi aşamasında değerlendirilecek olan katran ($GT_{@400\ °C}$) veriminin %19,95 olduğu hesaplanmıştır. Biyokütle yapısındaki ligninin selüloz ile karşılaştırıldığında daha yüksek sıcaklıklarda bozunduğu bilinmektedir. Bu sebeple *GT* içersindeki lignin oranının yüksek olması durumunda, piroliz sonucunda üretilen katı ürün veriminin de artması söz konusudur.

6.2.1. Piroliz sıvı ürününün karakterizasyonu

Piroliz deneylerinden elde edilmekte olan sıvı ürünün elementel, ^{1}H-NMR, FT-IR ve GC/MS analizleri gerçekleştirilmiştir.

6.2.1.1. Piroliz sıvı ürünlerinin ^{1}H-NMR sonuçları

400 °C'de gerçekleştirilmekte olan piroliz işlemi sonucunda elde edilmekte olan katranın yapısının aydınlatılması amacıyla ^{1}H-NMR analizi yapılmıştır. Katranın ^{1}H-NMR spektrumundan belirlenen farklı hidrojen türlerinin kimyasal kayma değerleri ile aromatik, parafinik ve olefinik içerikleri Tablo 6.3'te gösterilmiştir. Yapıdaki bir protonun soğurma farkını açıklayan kimyasal kayma verileri spektrumda ppm cinsinden belirtilmiştir.

Tablo 6.3. Gürgen talaşı katranının ^{1}H-NMR sonuçları

Kimyasal kayma aralığı, δ (ppm)	**Hidrojen tipi**	***GT*$_{@400\,°C}$**
0,5-1,0	Aromatik halkaya γ veya daha uzak konumdaki CH_3 ve parafinik CH_3	3,50
1,0-1,5	Aromatik halkaya β konumundaki CH_3, CH_2 ve CH	8,51
1,5-2,0	Naftenlere bağlı CH_2 ve CH	8,96
2,0-3,0	Aromatik halkaya α konumundaki CH_3, CH_2 ve CH	30,80
0,5-3,0	***TOPLAM ALİFATİKLER***	51,77
3,0-4,0	Hidroksiller, halka bağlayan metilen, metil ve metoksi	10,87
4,0-6,0	Fenoller, konjuge olmayan olefinler	20,10
6,0-9,0	Aromatikler, konjuge olefinler	16,45
9,0-12,0	Aldehitler ve/veya karboksilik asitler	0,81

^{1}H-NMR spektrumu proton çeşitlerinin kimyasal kaymasına bağlı olmasıyla aromatik, alifatik ve olefinik olmak üzere üç temel bölgeye ayrılmıştır. 3,0-0,5 ppm arasındaki pikler alkan hidrojenlerini, 6-4 ppm arasındaki pikler alken hidrojenlerini ve 9-6 ppm arasındaki pikler ise aromatik hidrojenleri ifade etmektedir (Özbay vd., 2008: 1233; Uzun vd., 2010: 176). ^{1}H-NMR spektrum sonuçları incelendiğinde, 400 °C piroliz sıcaklığında elde edilen katrana ait aromatik fraksiyon %16,45 olarak belirlenmiştir. 1,0-1,5 ppm aralığındaki yüksek fraksiyon, katrandaki aromatik halkaya bağlı γ veya daha uzak konumdaki alkil gruplarının (CH_3) ve parafinik CH_3 gruplarının varlığına işaret etmektedir (Özbay, 1998). Spektrumda 3,0-4,0 ppm bölgesinde ise halka bağlayan metilen, metoksi ve metil protonları belirmektedir.

6.2.1.2. Piroliz sıvı ürününün elementel analiz sonuçları

Gürgen talaşının 400 °C'deki pirolizi neticesinde elde edilen katranın hesaplanan ısıl değeri ve elementel analiz sonuçları Tablo 6.4'te verilmiştir. Elementel analiz sonucuna göre hesaplanan ısıl değerine bakıldığında, katranın ısıl değerinin hammaddeye kıyasla çok yüksek olduğu belirlenmiştir. Ham petrolün ısıl değeri (~43 MJ/kg) ve H/C (1,5-1,9) oranı (Özbay, 1998) ile karşılaştırıldığında katranın bu değere yakın H/C oranına sahip olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 6.4. $GT_{@400\ °C}$ katranının elementel analiz sonucu

Bileşen (%)	$GT_{@400\ °C}$
C	59,94
N	4,56
H	6,97
O[a]	28,53
H/C	1,40
O/C	0,36
HHV (MJ/kg)	24,82

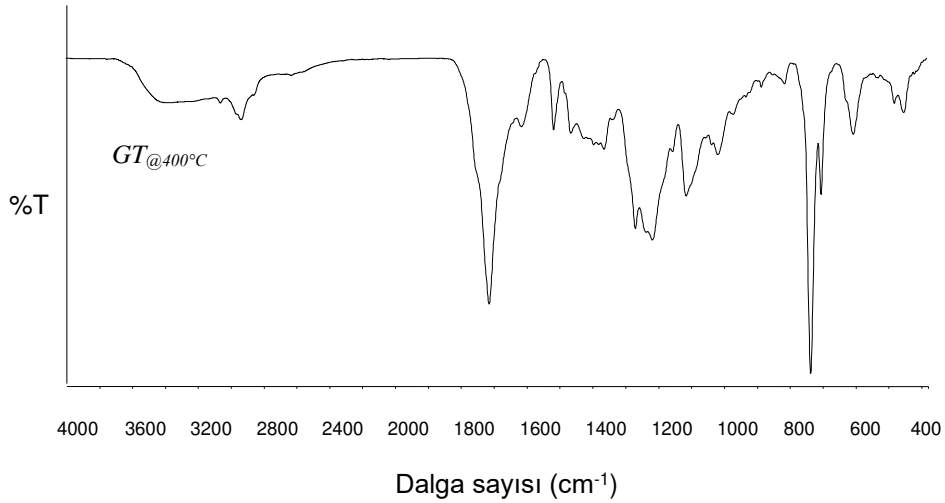
[a] Farktan hesaplanmıştır.

6.2.2. Piroliz sıvı ürününün FT-IR spektrumu

Biyokütle yapısında bulunan hemiselüloz, selüloz ve lignin nedeniyle, piroliz neticesinde elde edilen sıvı ürünler değişik yapıda organik bileşikleri içermektedir. Gürgen talaşı katranının sahip olduğu fonksiyonel grupların tetkik edilmesi için elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 6.4'te ve FT-IR analiz sonuçları Tablo 6.5'te gösterilmektedir. Tablo 6.5 incelendiğinde, katranın 3600-3300 cm^{-1} aralığında sahip olduğu –OH gerilim titreşimleri hidroksil gruplarının olduğunu göstermektedir. 2950-2800 cm^{-1} arasında görülen C-H gerilim titreşimleri alifatik yapıların varlığını göstermektedir. 1770-1500 cm^{-1} civarındaki güçlü pikler aromatik yapılarda bulunmakta olan olefinik C=C titreşimlerinden ve C=O titreşimlerinden kaynaklanmakta olup; bu pikler esterler, ketonlar, karboksilli asitler ve aldehitlerin varlığını göstermektedir. 1470-1310 cm^{-1} aralığındaki C-H eğilme titreşimleri aromatik halkaların olduğunu belirtmektedir. 1275-1200 cm^{-1} bant arasındaki pikler ise -OH bükülme ve C-O gerilim titreşimlerini belirtmişitr. Bu pikler yapıda birincil, ikincil, tersiyer alkollerin ve fenollerin bulunduğunun kanıtıdır. 900-700 cm^{-1} arasında görülen C-H eğilme titreşimleriyse aromatik yapının (alkenler) olduğunun göstermektedir.

Tablo 6.5. $GT_{@400\ °C}$ katranının FT-IR sonuçları ve fonksiyonel grupları

Dalga Sayısı (1/cm)	**Fonksiyonel Grup**	**Atomik yapı ve gruplar**	***GT*@400 °C**
3600-3300	O-H gerilim bandı	Hidroksil, asit, fenol	3425
3040-3000	C-H gerilme	Aromatik Halka	2957
2950-2800	C-H gerilim bandı	Simetrik ve asimetrik alifatik CH_3 ve CH_2	2934
1770-1650	C=O gerilim bandı	Karbonil grubu	1711
1625-1590	C=C gerilim bandı	Olefinik yapılar	1631
1600,1580,1450	C=C gerilim bandı	Aromatik yapılar	1515
1450 ve 1375	C-H bükülme bandı	Alifatik CH_3	1362
1465	C-H bükülme bandı	Alifatik CH_2	1455
1275-1200	C-O-C gerilim bandı	Doymamış eterler	1266 1215
1200-1000	Düzlem dışı C-H bükülme bandı	Aromatik yapılar	1112
1060-1020	C-O-C gerilim bandı	Alifatik Eter/ Birincil veya ikincil alkol	1016
900-700		Aromatik Halkaya Bağlı Sübstitüentler	734 702

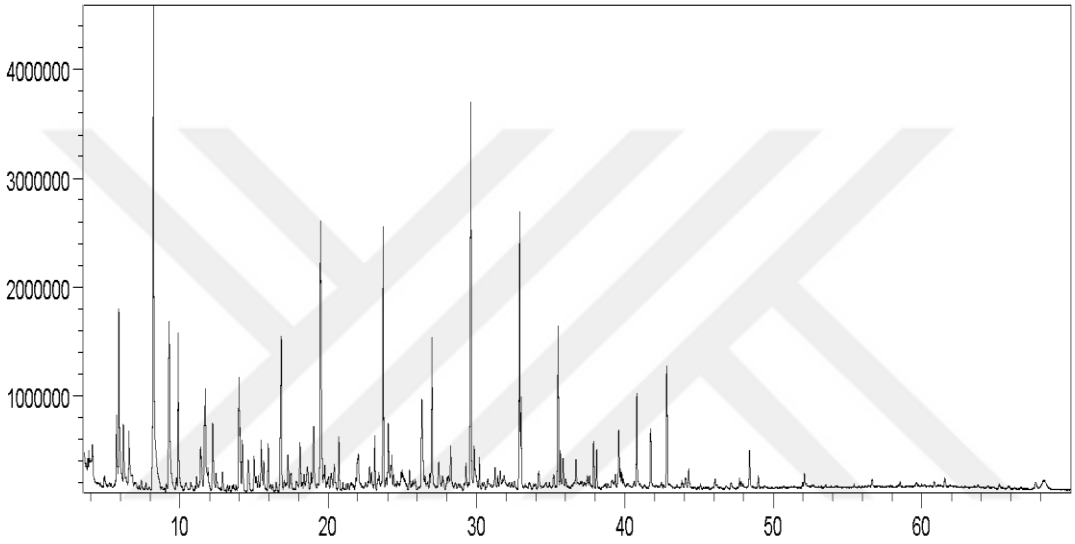


Şekil 6.4. GT@400 °C katranının FT-IR spektrumu

Hammaddenin 7 °C/dk ısıtma hızında 400 °C'deki sıcaklıkta pirolizinden elde edilen katranın GC/MS kromatogramı Şekil 6.5'te, kromatogram sonuçları ise EK'te verilmiştir. Lignoselülozik-esaslı hammaddelere uygulanan piroliz işlemi sonrasında üretilen katranın yapısında aldehitler, fenolik bileşikler, karboksilik asitler, ketonlar gibi çeşitli bileşikler yer almaktadır. Hammaddenin ana bileşenlerini oluşturan selüloz ve hemiselülozun parçalanması

sonucunda oluşmakta olan bileşikler karbohidratlardır. Ligninin bozunmasıyla oluşan bileşikleriyse gayakoller, hidroksifenoller ve siringollerdir (Apaydın Varol, 2007).

Gürgen talaşının pirolizi sonucu elde edilen katran kromatogramında dikkat çeken piklere (alanları %10'un üzerinde olanlar) göre fenolik bileşiklerin varlığı belirlenmiştir. Gürgen talaşı katranının kökenindeki fenolik bileşikler 2-metoksifenol (gayakol); 2-metoksi-4-metilfenol; 4-etil-2-metoksifenol; 2,6-dimetoksifenol olarak sıralanmaktadır. Ayrıca yüksek miktarda furfural bileşiklerinin varlığı belirlenmiştir. *GT* lignoselülozik yapılı olduğundan katran içeriğinde ligninden türeyen furan bileşikleri yer almaktadır.



Şekil 6.5. *GT@400* °C katranınınGC/MS kromatogramı

6.3. Biyozift Özellikleri

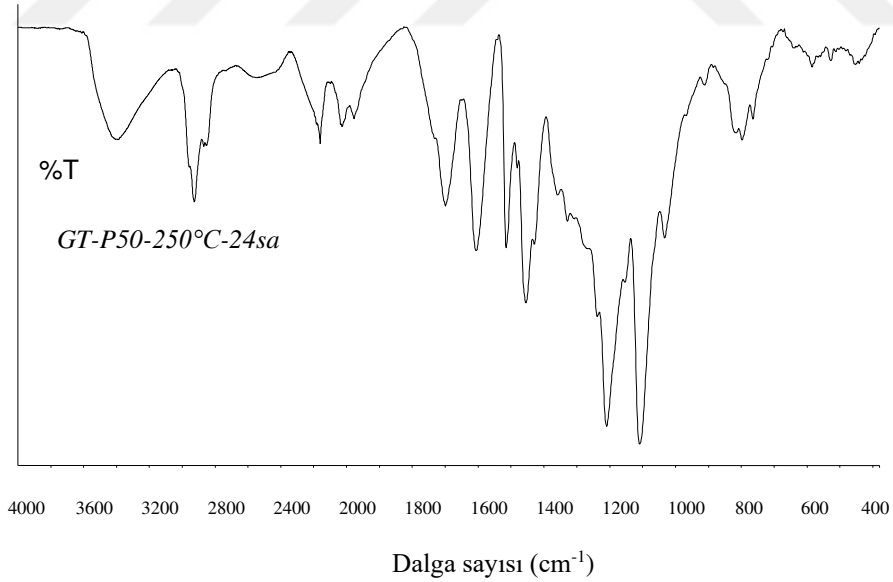
Yüksek basınç/sıcaklık reaktörü kullanılmasıyla karbon köpük hazırlanmasında değerlendirilen öncü madde gürgen talaşının 400 °C'deki pirolizi sonucunda elde edilen katrandan ($GT_{@400\ °C}$) sağlanmıştır. Biyozift üretiminde gerekli 50 mbar vakum basıncında ve 250 °C sıcaklıkta 24 saat distilasyon süresi sonucunda zift yapımı gerçekleştirilerek, çalışmaya elverişli yumuşama noktasına uygun biyozift üretilmiştir. Üretilen biyozift örneği *GT-P50-250°C-24sa* kodu ile tanımlanmıştır. Kullanılan katranın ve elde edilen ziftin miktarına bakarak %verim hesaplanmıştır. Üretilen ziftin kül içeriği saptanmış, yumuşama noktası ve helyum piknometresiyle gerçek yoğunluğu saptanmıştır. Bununla birlikte; elementel analiz edilerek karbon, hidrojen, azot ve oksijen içerikleri belirlenmiş, FT-IR ve termogravimetrik analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.6'da sunulmuştur.

Tablo 6.6. Biyozift özellikleri (T=250 °C, P=50mbar, t=24 sa)

Öncü madde	***GT-P50-250°C-24sa***
C (%)	73,927
H (%)	6,952
O (%)	18,304
N (%)	0,817
Zift verimi (%)	17,02
Kül (%)	0,104
Gerçek yoğunluk (g/cm^3)	1,19
AI (%)	32,3
SP (°C)	125,2

Tablo 6.6'ya göre, 50 mbar vakum basıncında 24 saat boyunca 250 °C sıcaklıkta yapılan vakumlu distilasyon işlemi neticesinde C içeriği %73,927 olan biyozift %17,02 verimle hazırlanmıştır. *GT*'nin C içeriği (%45,99) dikkate alındığında, hammaddeye göre biyoziftin C içeriğinin ~%61 oranında daha yüksek olduğu saptanmıştır. Elementel analiz verilerinden, biyoziftin O/C ve H/C oranı sırasıyla 0,19 ve 1,13 olarak belirlenmiş, bu durum fosil ziftlere karşılık hazırlanan katran ziftinin yüksek oksijenli ve alifatik karbonlar içerdiğini kanıtlamıştır (Praucher vd., 2001b: 371). Bu sonuçlara göre, gürgen talaşı-esaslı biyozift yapısının, H/C ve O/C oranı 0,008 ve 0,0006 olan kömür katran zifti ile 0,004 ve 0,0008 olan petrol ziftinden farklı olduğu görülmüştür (Araujo vd.,2003: 759; Araujo vd., 2004: 6). Bununla birlikte, *GT* yapısındaki kül içeriğine (%0,45) karşılık biyozift yapısında %0,104 olarak belirlenen külün ihmal edilebilir seviyede olduğu sonucuna ulaşılmıştır. *GT-P50-250°C-24sa* biyoziftinin yumuşama noktası literatürde yer alani biyokütle-esaslı ziftlere ait yumuşama noktası değerleriyle uyumlu olup 125,2 °C olarak saptanmıştır (Praucher vd., 2004: 1604; Yargic ve Ozbay, 2019). Helyum piknometresi analizi ile ölçülen biyoziftin gerçek yoğunluk değeri 1,19 g/cm^3 olarak belirlenmiştir. Odun katranı ziftleri için polimerizasyon derecesi ile ilişkili bir terim olan asetonda çözünmeyen kısım (%AI) %32,3 olarak bulunmuştur (Praucher vd., 2001a: 449). Fosil ziftlerin çözünürlüğü için çoğunlukla toluen ve kinolinde çözünemeyen içerik (TI ve QI) saptanmaktadır. Ancak, odun katranı ziftleri çözücüler içinde nerdeyse tamamen çözünür olduğundan, bu malzemelerin analizinde aseton kullanılmasının daha uygun olduğu bildirilmiştir. Yumuşama noktası (SP) arttıkça asetonda çözünmeyen (%AI) kısmın miktarının artması, polimerizasyon derecesinin yükseldiğini göstermektedir (Praucher vd., 2001a: 449).

Lignin türevli bileşikleri kapsayan ve karmaşık bir bileşime sahip (Praucher vd., 2001b: 371) biyoziftin FT-IR spektrumunun incelenmesiyle yapısındaki fonksiyonel gruplar belirlenmiştir (Şekil 6.6). Termoplastik davranışalara sahip olan makromoleküler yapılı biyoziftin yapısındaki alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, esterler, ketonlar, eterler ve fenollerin karakteristik absorpsiyon bantları incelenmiştir. Biyoziftin elementel analizinden çıkan sonuçlara göre hesaplanan H/C (1,13) ve O/C (0,19) oranları ile uyumlu olarak %18,304 O içerdiği tespit edilen biyoziftin yapısında bulunan hidroksil ve karboksil gruplarının varlığı desteklenmiştir. Absorpsiyon bantlarının hangi fonksiyonel gruba ait olduğu Tablo 6.7'de verilmiştir (Melo ve Pasa, 2003: 3797). FT-IR spektrumuna göre (Şekil 6.6), 3600-3200 cm^{-1} arasında serbest alkol ve fenolik bileşikleri için –OH ve –COOH, 2900 cm^{-1} civarında ise alkan yapısına ait CH gerilme titreşimlerine ilişkin pikler belirlenmiştir. C≡CH alkin gerilme titreşimlerinin varlığı 2100 cm^{-1} bant aralığında gözlenen pik ile desteklenmiştir. Konjuge olmayan C=O (karboksilik asit, aldehit, keton) gerilme titreşimine ait pikler 1700 cm^{-1} civarında, aromatik yapıların varlığını gösteren $C=C_{ar}$ gerilme bandı 1600-1400 cm^{-1} aralığında, gayasil ve siringil türevlerine ait CH bükülme bandı 1115 cm^{-1} ve C=C sis bükülme bandına ait pik 750 cm^{-1} civarında tespit edilmiştir (Araujo vd., 2003: 759; Araujo vd., 2004: 6; Gamlen ve White, 1976: 446; Melo ve Pasa, 2003: 3797).

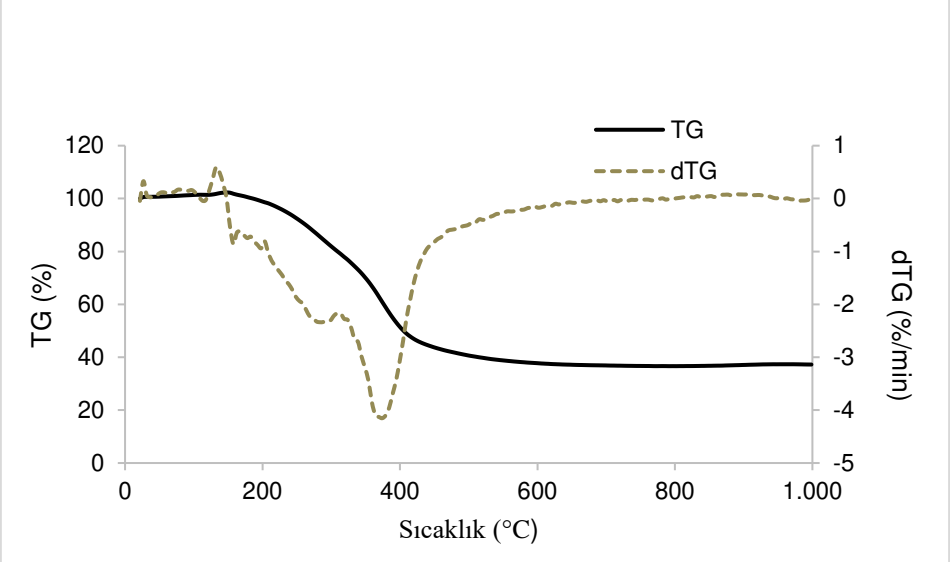


Şekil 6.6. Biyoziftin FT-IR spektrumu (T=250 °C, P=50mbar, t=24 sa)

Tablo 6.7. Elde edilen biyoziftin yapısındaki fonksiyonel gruplar

Dalga Sayısı (1/cm)	Fonksiyonel Grup
3450	OH (fenol, alkol) ve NH (amin) gerilim bandı
3030-2850	CH alkan gerilim bandı
2270-2100	C≡CH alkin gerilim bandı
1770-1650	Konjuge olmayan C=O (aldehit, karboksilik asit, keton) gerilim bandı
1650-1450	$C=C_{ar}$ gerilim bandı (aromatik)
1115	Siringil (syringyl) ve gayasil (guaiacyl) halkalarının CH bükülme bandı
730	C=C cis bükülme bandı

Termogravimetrik analiz kullanılarak yüksek basınç/sıcaklık reaktöründe biyoziftin köpükleşme işlemi boyunca uygulanan ısıtma işlemine karşı sergileyeceği davranış incelenmiş olup, TG ve dTG eğrileri Şekil 6.7'de verilmiştir. TG eğrisine göre, 200 °C'de başlayan ve 620 °C'ye kadar süren bozunma reaksiyonları neticesinde %37 kalıntı oluştuğu gözlenmiştir. Elementel analiz ile %18,304 oranında olduğu belirlenen oksijenin, köpükleşme işlemi sırasında aromatik bileşenler açısından zengin ve kompleks biyozift yapısından uzaklaşması ile kendiliğinden-yanmayı desteklemesi sonrasında biyoziftin %63 oranında bozulmasına neden olduğu belirlenmiştir. Termogravimetrik analiz işlemlerinde, biyoziftler 450 °C'ye kadar ısıtıldıklarında %44 civarında kalıntı oluştuğu tespit edilmiştir.

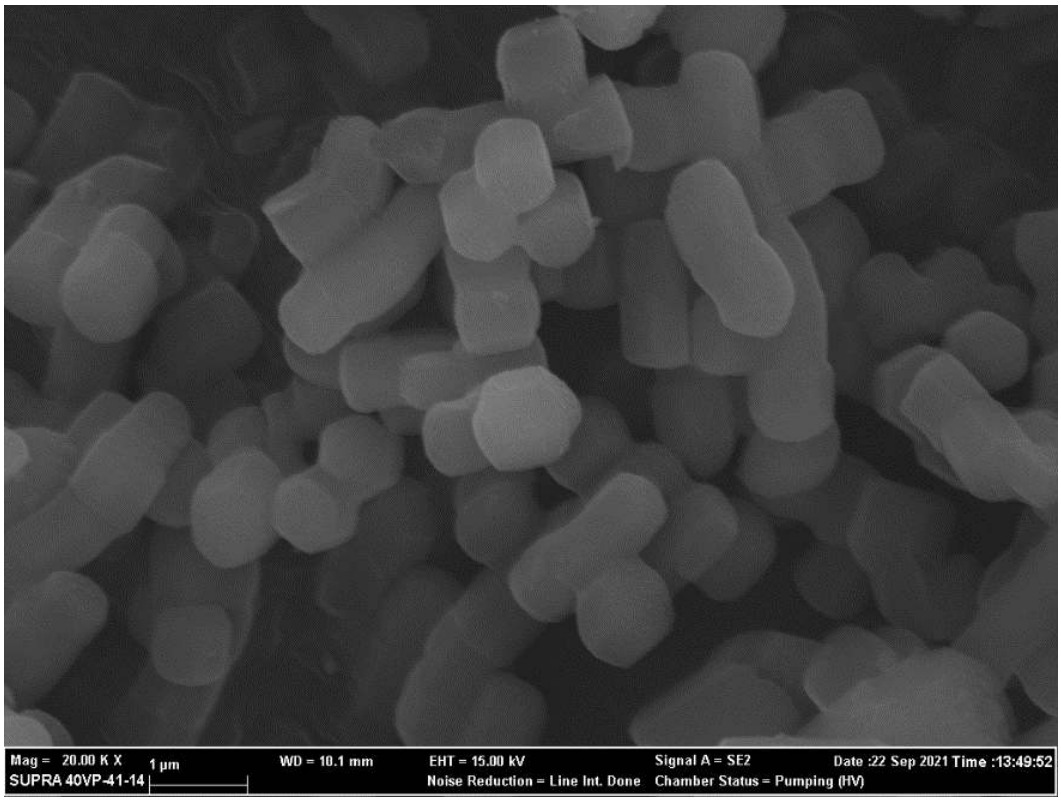


Şekil 6.7. Azot ortamında GT-P50-250°C-24sakodlu biyozifte ait TG ve dTG eğrileri

6.4. SBA-15 Sentezi ve Karakterizasyon Sonuçları

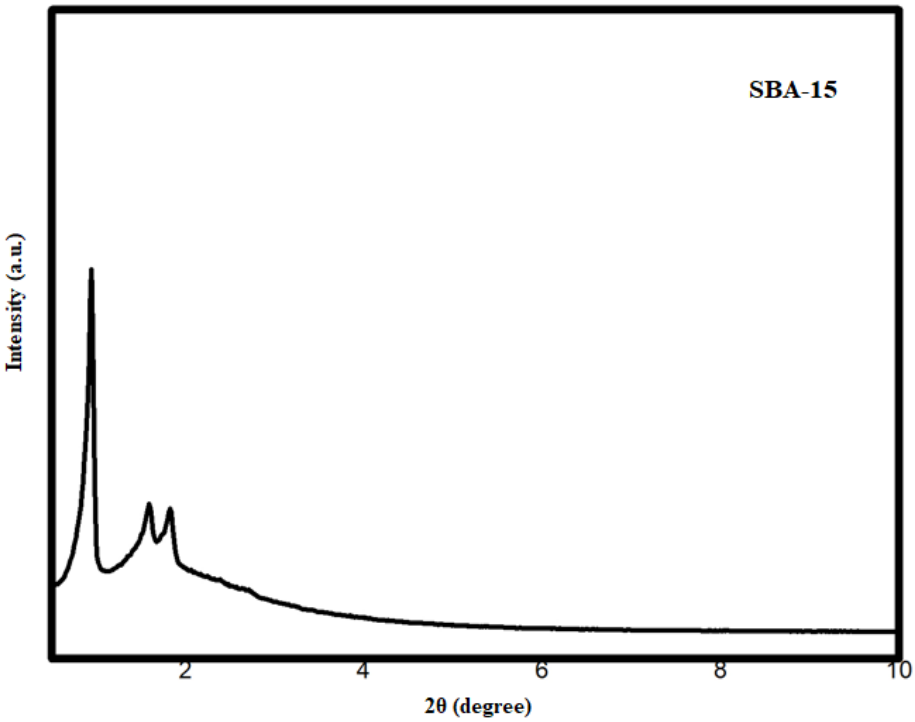
Karbon köpük üretiminde sert şablon malzeme olarak kullanılan SBA-15 malzemesinin morfolojisi ve yüzey topolojisinin incelenmesi amacıyla çekilmiş taramalı elektron mikroskobu

görüntüleri Şekil 6.8'de sunulmuştur. Şekil 6.8'de sergilenen SEM görüntüsüne göre, hazırlanan SBA-15 malzemesinin belirgin ve tek biçimli kısa çubuk benzeri küresel yapıya sahip olduğu, oluşan çubukların eninin ~0,7 µm civarında ve boyunun ~ 0,8-1,4 µm aralığında olduğu belirlenmiştir. Çubuk şeklindeki morfolojinin, SBA-15 şablonu sentezi sırasında kullanılan statik koşullar nedeniyle ortaya çıktığı ve malzemenin iyi düzenlenmiş morfolojiye sahip olması sonucunda yüksek özgül yüzey alanı oluşumunun desteklendiği bilinmektedir (Lakhi vd., 2017: 16220).



Şekil 6.8. SBA-15 malzemesinin SEM (20Kx) görüntüsü

Çok noktalı BET analizine göre yüzey alanı 786,111 m^2/g olarak belirlenen SBA-15'in XRD deseni incelendiğinde (Şekil 6.9), düzenli altıgen mezo yapılarının karakteristik özelliği olan (100), (110) ve (200) düzlemlerine ait üç kırınım piki (sırasıyla $2\theta = 0.91°$, 1.58°, 1.83°) gözlenmiştir (Chen vd., 2004: 185; Wang vd., 2013b: 98; Zhang vd., 2014a: 5234). SBA-15 şablonunun düşük-açı aralığında sergilemiş olduğu şiddetli (100) piki, numunenin periyodik yapılara sahip olduğunu göstermektedir (Chen vd., 2004: 185).



Şekil 6.9. SBA-15 şablonunun XRD profili

6.5 Karbon Köpüklerin Karakterizasyon Sonuçları

6.5.1. Elementel analiz

Yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe 10 bar başlangıç basıncında ve 450 °C çalışma sıcaklığında üretilen, kimyasal aktivasyon işlemi uygulanmayan/uygulanan, sonrasında 1050 °C'de karbonizasyon işlemi uygulanan karbon köpüklerin elementel analiz sonuçları Tablo 6.8'de verilmiştir. Gürgen talaşı biyoziftinden üretilen karbon köpüğün verimi ~%41,56 olarak hesaplanmıştır. Üretilen karbon köpüklerin %86,6-55,5 aralığında elementel karbon (C) içerdiği tespit edilmiştir. Şablon tekniği uygulanmaksızın öncü madde olarak biyozift kullanıldığında, üretilen karbon köpüğün elementel C içeriği %86,630 iken, kimyasal aktivasyon sonucu C içeriği %5 oranında düşerek %82,267 olarak tayin edilmiştir. Buna göre, *GT-P50-250°C-24sa* biyoziftinin %73,327 C ve %18,304 O içeriğine sahip olduğu dikkate alındığında, biyozift-esaslı karbon köpüklerin C içeriğinin biyozifte göre daha yüksek olduğu, O içeriğinin ise ters orantılı bir şekilde *GZCF* ve *GZACF* için sırasıyla %10,812 ve %15,464 olmak üzere daha az olduğu belirlenmiştir.

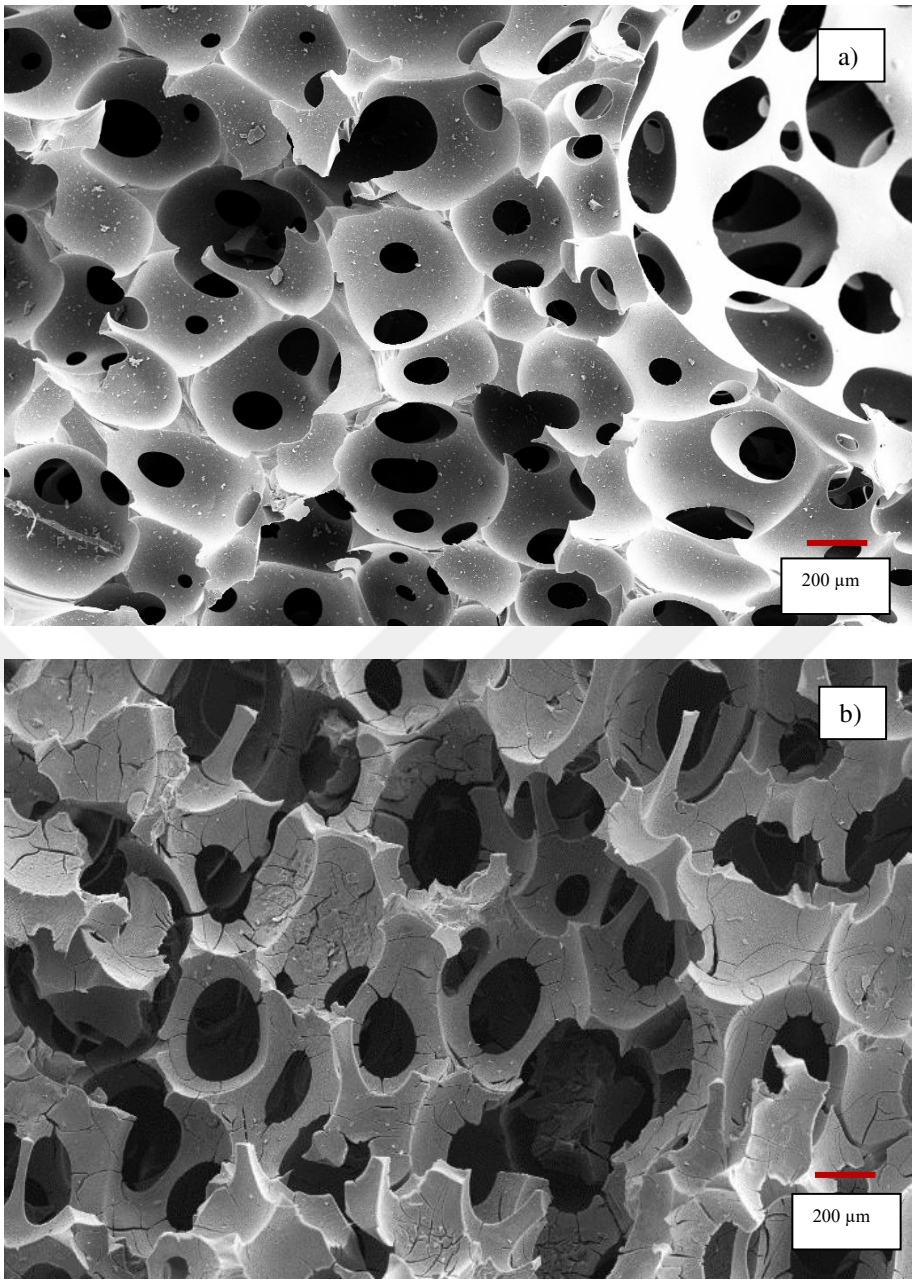
Tablo 6.8. 10 bar basınçta ve 450 °C'de üretilen karbon köpüklerin elementel analizi

Köpük kodu	C	H	O	N	HHV (MJ/kg)	H/C	O/C
Şablon tekniği uygulanmadan üretilen							
GZCF	86,630	0,591	10,812	1,967	28,201	0,08	0,09
GZACF	82,267	0,818	15,464	1,451	26,214	0,12	0,14
Sert şablon kullanılarak üretilen							
GZ-S-1	85,848	0,5783	12,455	1,1191	27,622	0,08	0,11
GZ-S-5	79,693	0,59541	18,752	0,95918	24,429	0,09	0,18
GZ-S-10	77,879	0,81078	20,385	0,92486	23,832	0,12	0,20
GZ-S-20	70,029	0,80364	28,357	0,81014	19,729	0,14	0,30
GZ-S-30	67,316	1,6578	30,741	0,28491	19,614	0,30	0,34
GZA-S-1	79,8305	1,15105	17,863	1,15505	25,438	0,17	0,17
GZA-S-5	73,726	0,77575	24,756	0,74275	21,589	0,13	0,25
GZA-S-10	73,607	0,94576	24,855	0,59258	21,776	0,15	0,25
GZA-S-20	68,621	1,3656	29,363	0,65043	19,882	0,24	0,32
GZA-S-30	60,762	0,78691	37,664	0,78741	14,892	0,16	0,46

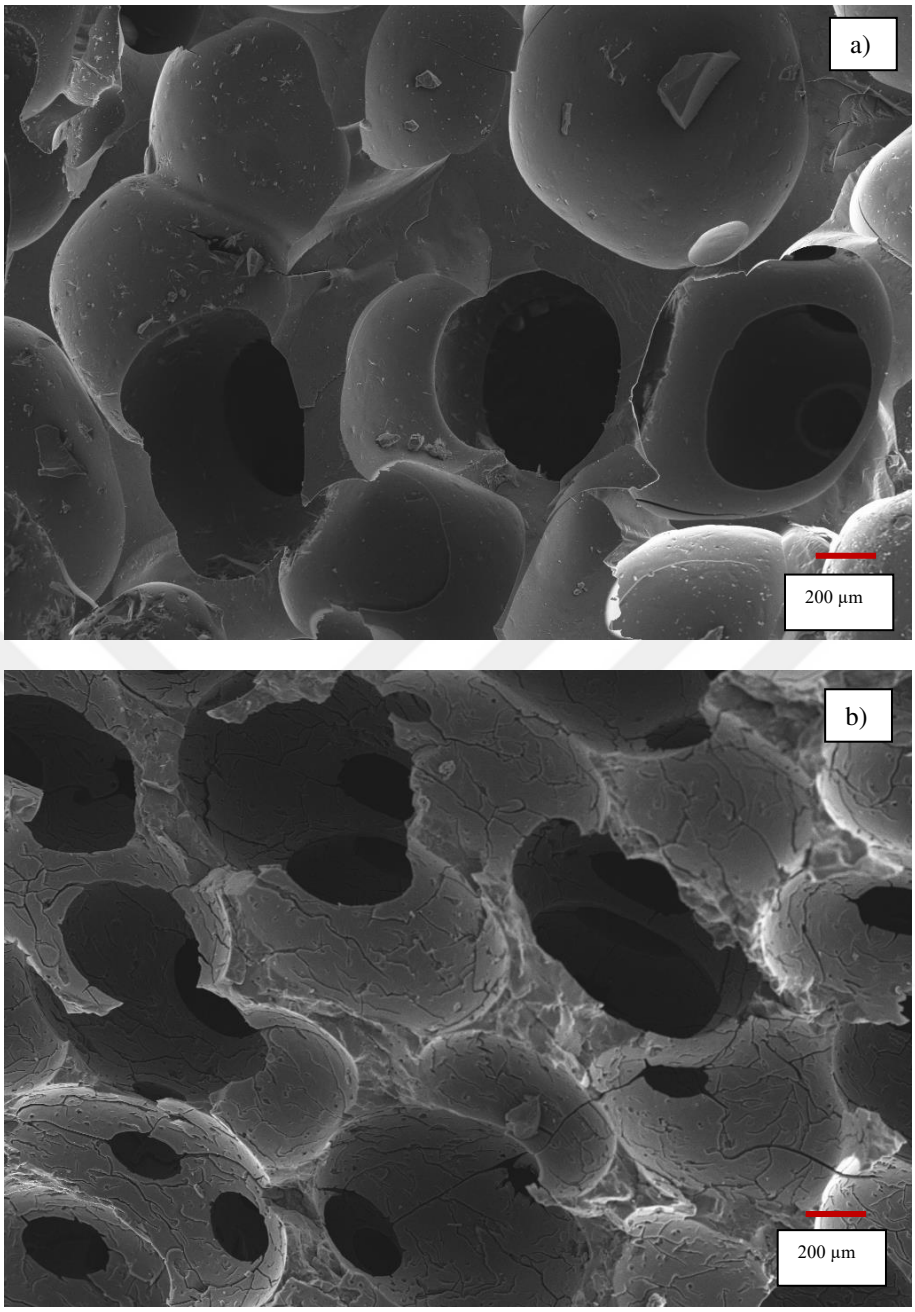
Şablon tekniği uygulandığında, köpükleşmenin gerçekleştiği reaktöre biyoziftin yanı sıra yapısında oksijen içeren SBA-15 (SiO_2) şablonu ilave edilmiştir. Sert şablon kullanılarak karbon köpük üretimi prosedüründe, şablon katkısı oranı %1'den %30'a doğru arttıkça sentez ortamına eklenen oksijenli grupların miktarı da artmıştır. Yapıdaki oksijenli türlerin köpükleşme ve karbonizasyon basamaklarında uygulanan ısıl işlem sırasında kendiliğinden yanmayı desteklemesi nedeniyle, karbon köpüklerin yapısındaki elementel C miktarının azaldığı belirlenmiştir. Buna ek olarak, potasyum hidroksit aktivasyonu sırasında köpük yapısında bulunan karbon ile aktivasyon ajanının reaksiyona girmesi sonucu aktif karbon köpük yapısındaki C oranının da azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca, katkı maddesi olmaksızın üretilen karbon köpüğün 0,09 olan O/C oranı, sert şablon katkısı ile üretilen karbon köpükler için 0,11-0,34 aralığında değişmektedir. Potasyum hidroksit ile aktivasyon işlemi sonucu üretilen aktive karbon köpüklerin O/C oranlarının ise, sert şablon katkısı için 0,17-0,46 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Bu kapsamda, köpükleşme basamağının ardından aktivasyon işleminin uygulanması ile doğrudan sentezlenmiş olan karbon köpüğe oranla C içeriği daha düşük ve O içeriği daha yüksek aktive köpükler hazırlanmıştır.

6.5.2. SEM analizi

Şekil 6.10'da verilen *GZCF* ve *GZACF* köpüklerine ilişkin SEM görüntülerine göre, 100x büyütme oranında her iki karbon köpüğün de gözenekli yapıda olduğu saptanmıştır. *GZCF* karbon köpüğü KOH ilavesi ile aktive edildiğinde hazırlanan *GZACF* köpüğünün boğum noktalarında ve hücre duvarlarında oluşan kırılmalara ek olarak yapıda mikro-çatlakların meydana geldiği belirlenmiştir. Yapıda oluşan bu değişim yüzey alanını iyileştirmekte ancak basma dayanımının azalmasına neden olmaktadır. Şablon tekniği uygulanmadan üretilen karbon ve aktive köpüklerin yapısında 50-400 μm arasında çeşitli boyutlarda hücrelerin varlığı gözlenmiştir. SBA-15 silika malzemesinin sert şablon olarak kullanılması ile üretilen karbon köpüklerin ve kimyasal aktivasyon sonucu üretilen aktive köpüklerin SEM görüntüleri ise Şekil 6.11-6.15'de sunulmuştur. Sert şablon kullanılarak üretilen karbon köpüklere kimyasal aktivasyon işlemi uygulandığında, şablon kullanılmadan üretilen aktive köpüğün morfolojisine benzer şekilde yapıda çatlakların oluştuğu gözlenmiştir.

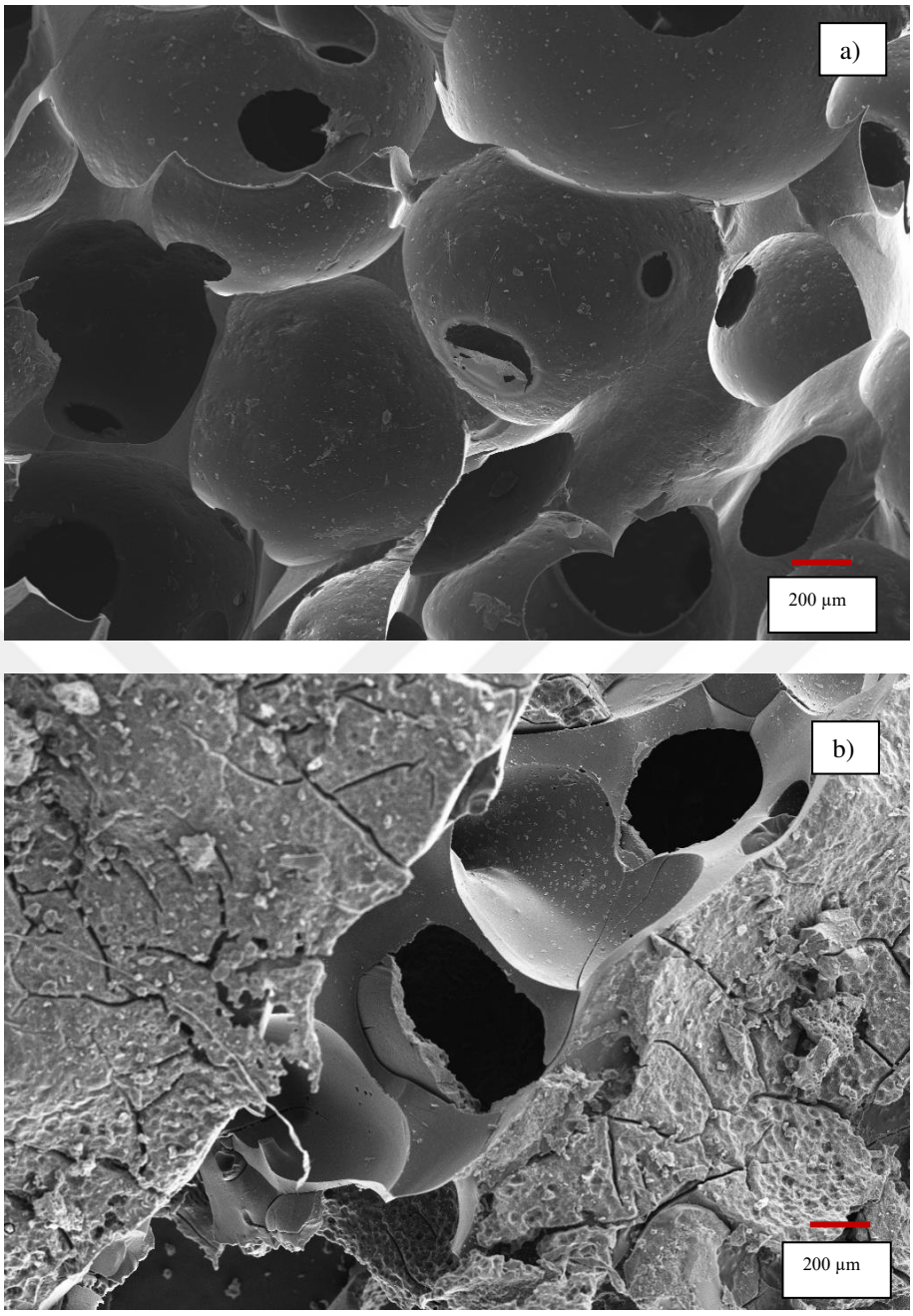


Şekil 6.10. SEM Görüntüleri (100x) a) GZCF ve b) GZACF



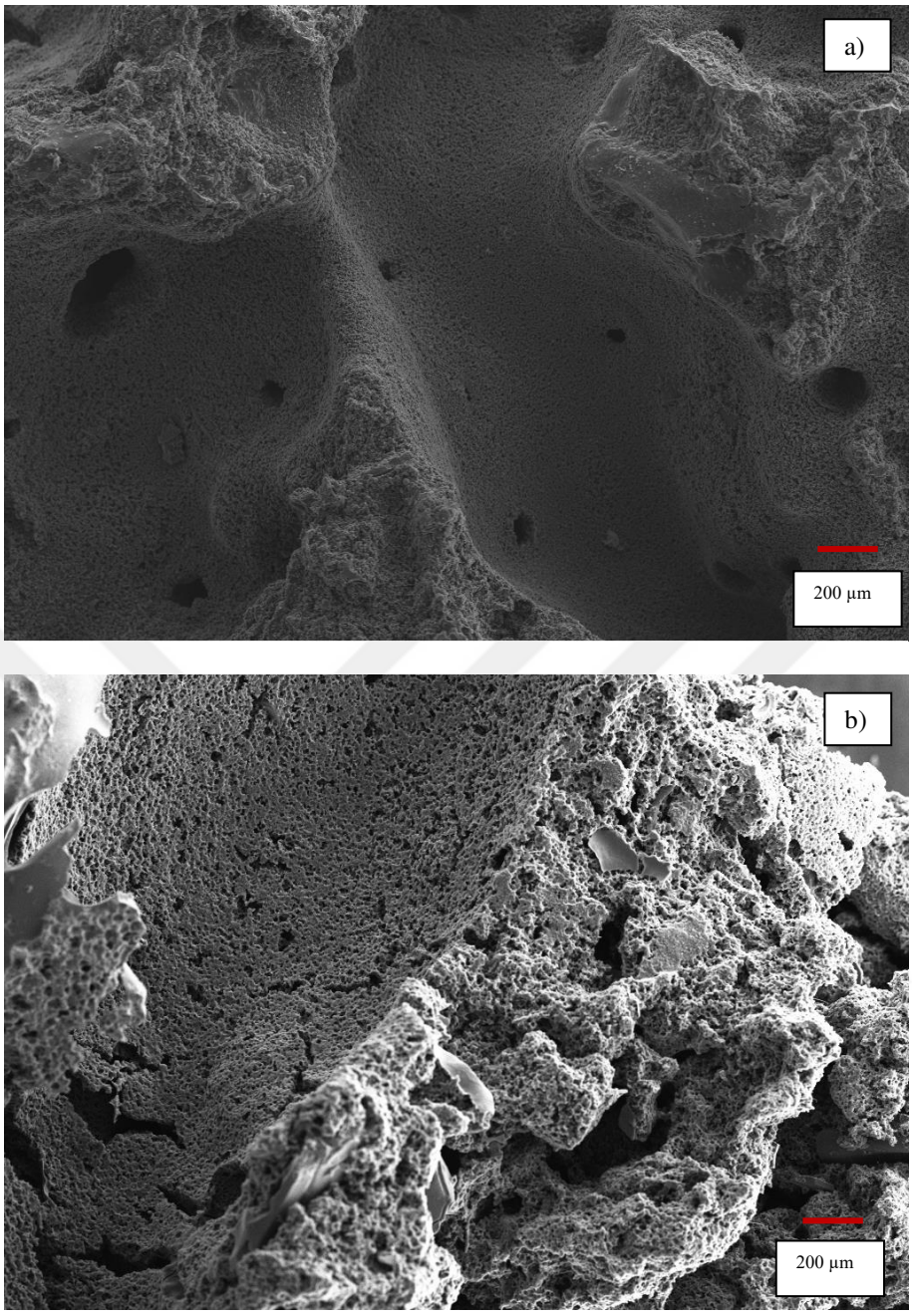
Şekil 6.11. SEM Görüntüleri (100x) a) GZ-S-1 ve b) GZA-S-1

Şekil 6.11'de verilen şablon olarak ağırlıkça %1 oranında SBA-15 kullanıldığında üretilen karbon köpüğün (*GZ-S-1*) 480-975 µm aralığında çeşitli boyutlarda hücrelere ve 235-785 µm büyüklüğünde gözeneklere sahip olduğu belirlenmiştir. Aktive köpüğün (*GZA-S-1*) hücre boyutlarının 500-940 µm, gözenek boyutlarının ise 100-515 µm aralığında değiştiği gözlenmiştir.



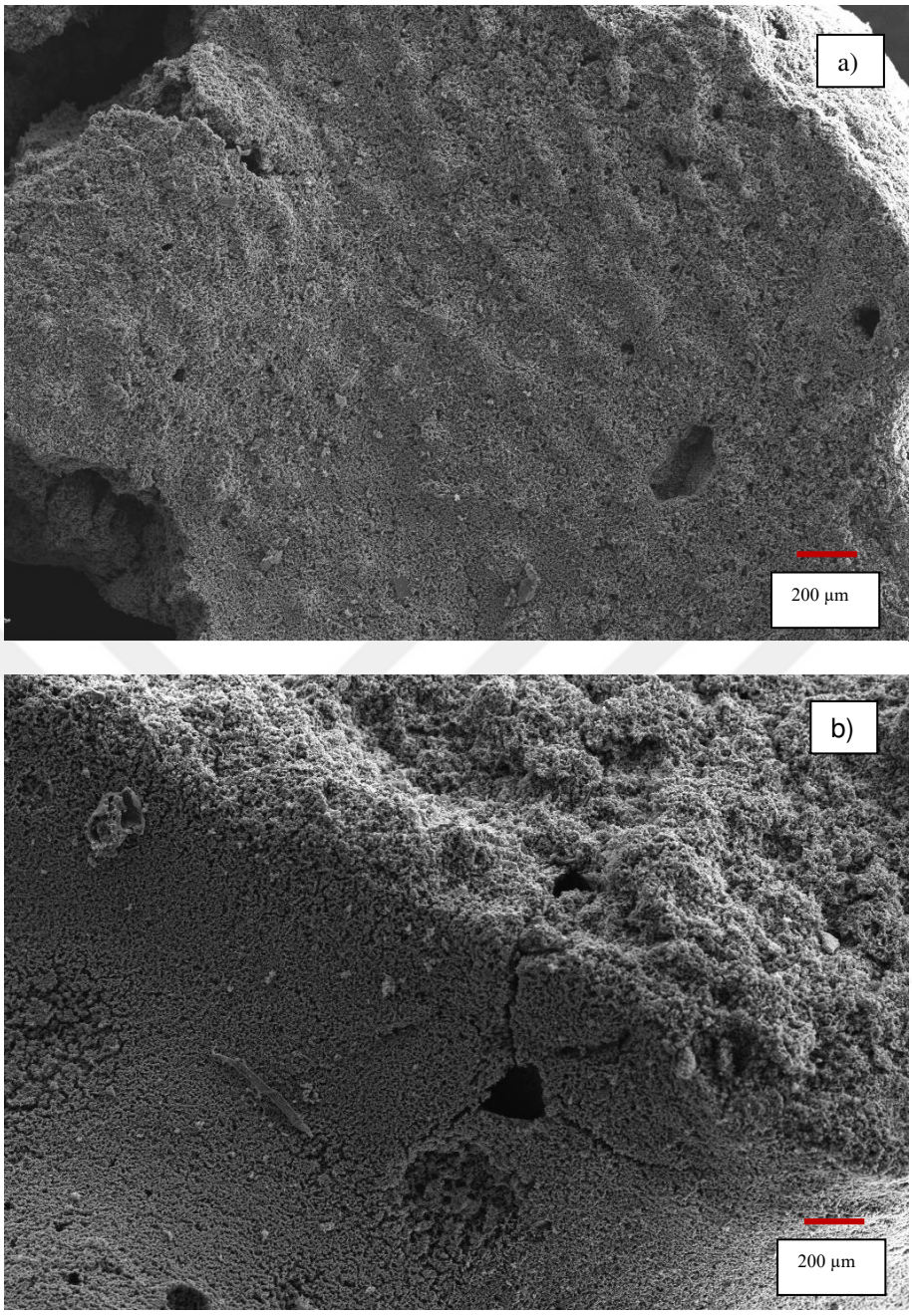
Şekil 6.12. SEM Görüntüleri (100x) a) GZ-S-5 ve b) GZA-S-5

SBA-15 şablon oranı ağırlıkça %1'den %5'e arttırıldığında elde edilen karbon köpüğün (*GZ-S-5*) 450-1400 µm aralığında daha geniş hücre boyutlarına sahip bir morfoloji sergilediği belirlenmiştir. Bununla birlikte, *GZ-S-5* kodlu köpüğün 85-415 µm aralığında bulunan gözenek boyutlarının, kimyasal aktivasyon sonucu (*GZA-S-5*) 170-525 µm aralığında değiştiği gözlenmiştir (Şekil 6.12). Ayrıca, yüzeyde daha küçük gözeneklerin oluşumunun başladığı tespit edilmiştir.



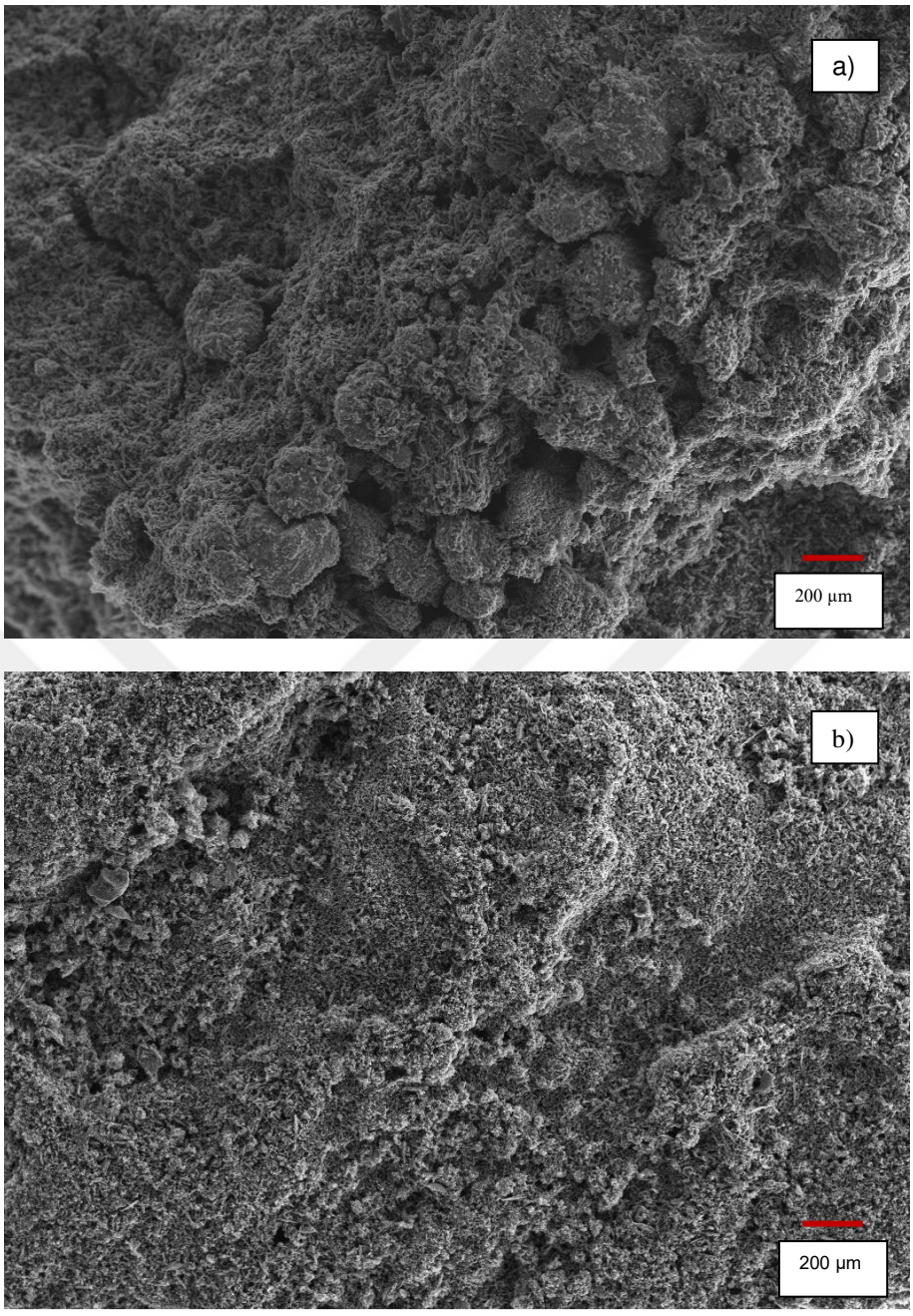
Şekil 6.13. Görüntüleri (100x) a) GZ-S-10 ve b) GZA-S-10

SBA-15 şablon oranı %10 ağ. iken, *GZ-S-10* karbon köpüğünde belirgin hücre yapılarının oluşmadığı, 45-235 boyut aralığında homojen olmayan gözeneklerin yanı sıra çok sayıda mikro gözeneklerin geliştiği belirlenmiştir (Şekil 6.13). *GZA-S-10* aktif köpüğünde ise gözenekliliğin artış gösterdiği saptanmıştır.



Şekil 6.14. SEM Görüntüleri (100x) a) GZ-S-20 ve b) GZA-S-20

Şekil 6.14 ve 6.15'te, SBA-15 oranı ağırlıkça %20 ve %30'a çıkarıldığında, Şekil 6.13'e benzer olarak karbon köpük iskeletinde bulunması gereken hücrelerin net bir şekilde oluşmadığı, hem karbonize hem de aktive köpük yapısında mikro gözeneklerin geliştiği belirlenmiştir.

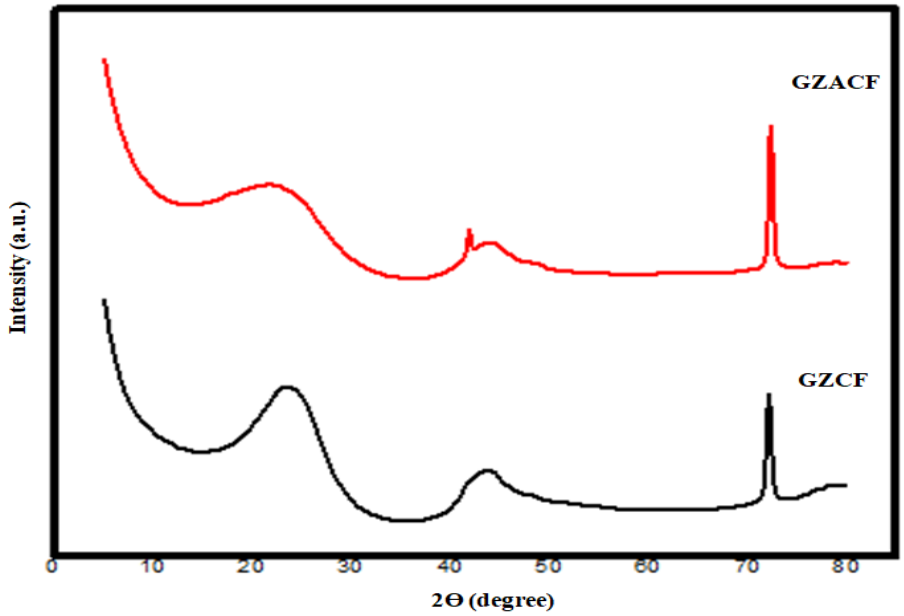


Şekil 6.15. SEM Görüntüleri (100x) a) GZ-S-30 ve b) GZA-S-30

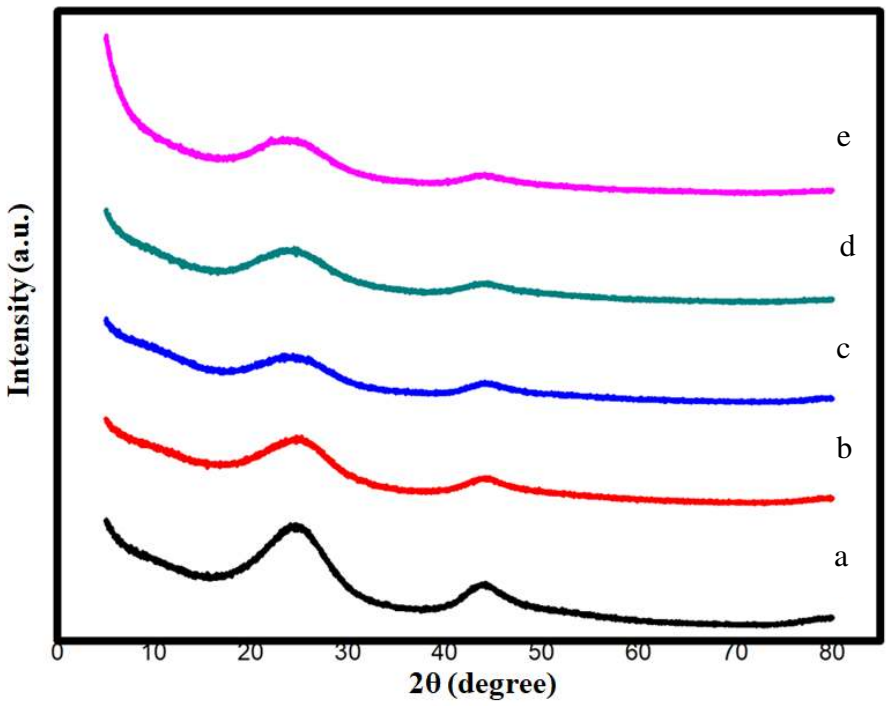
6.5.3. XRD analizi

Gürgen biyoziftinden üretilen karbon köpüklerin x-ışını kırınım desenlerinde (Şekil 6.16-18), karbon-esaslı malzemelere ait 2θ=10°-30° arasında beliren ve en yüksek değeri 2θ=23° yakınında olan geniş bant yığılmış grafitik bazal düzlemin (0 0 2) bulunduğu belirlenmiştir (Apaydın-Varol ve Erülken, 2015: 37; Girgis vd., 2002: 164; Lopez vd., 2013; Yargic ve Ozbay, 2019; Tushar vd., 2012: 97; Zhang vd., 2014b: 15889). Okaliptüs lignini, sertleştirilmiş fenol-formaldehit reçine-esaslı fiberler gibi benzer bileşime sahip malzemelerde, (0 0 2) piki 1400-1500 °C çevresindeki yüksek sıcaklıklarda oluşmaktadır. Karbonizasyon

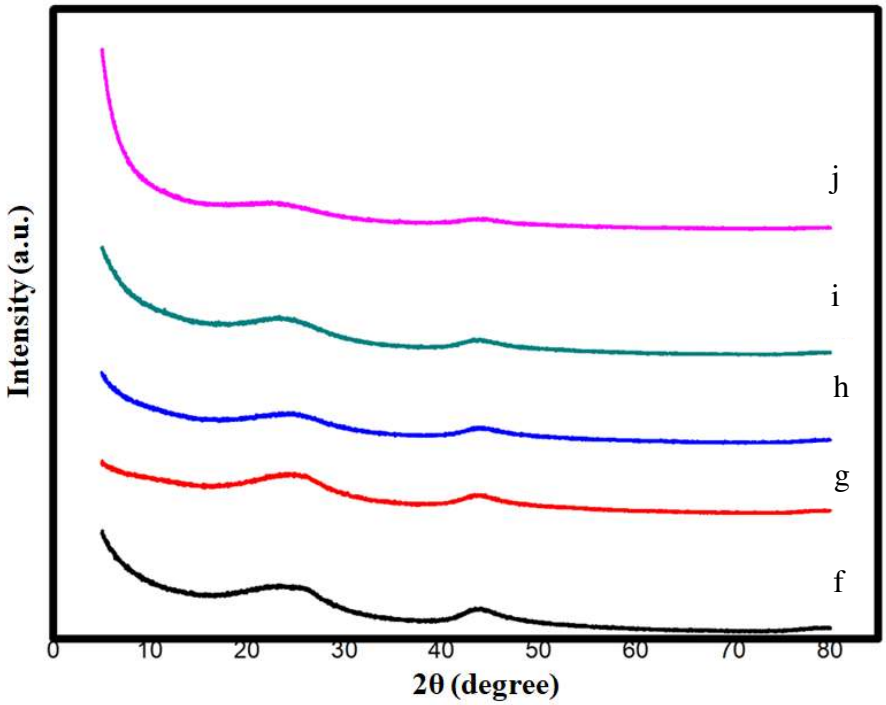
sıcaklığı olan 1050 °C gibi düşük sıcaklıkta (0 0 2) pikinin belirmesi; ziftin termoplastik özellikleri ve düşük molar ağırlıklı moleküllerin varlığı ile ilişkilendirilebilmektedir. Bu iki özellik ısıtmanın ilk aşamasında daha iyi yapısal düzenlenme sağlamakta ve böylece karbon kristallerinin oluşumunu kolaylaştırmaktadır (Yargıç, 2017). Buna ek olarak, grafit-benzeri malzemelerdeki karbon tabakalarının iki-boyutlu dizilimine ait karakteristik yansımanın ise 2θ=41-45° arasında (1 0 0) ve (1 0 1) yansıması olarak açığa çıktığı bilinmektedir (Prauchner vd., 2005: 53; Wang vd., 2008b: 84). Bu yansıma, çalışma sıcaklığında aromatik halkaların kondense edilmesi ile iki-boyutlu kümelerin oluşmaya başladığının göstergesidir (Yargıç, 2017). Buna göre, XRD profillerinde gözlenen 2θ=23° ve 43° yakınındaki kırınım piklerinin sırasıyla hegzagonal karbonun (0 0 2) ve hegzagonal grafitin (1 0 0) düzlemlerine (Fayos, 1999: 278; Hull, 1926: 2433; Li vd., 2015: 215; Lipson ve Stokes, 1942: 328; Strano vd., 2002: 173; Wang ve Kaskel, 2012: 11512), 2θ=72° yakınındaki pikin ise ortorombik grafitin (Luo vd., 2013: 13) varlığına işaret ettiği sonucuna ulaşılmıştır. Benzer x-ışını kırınım deseni sergilediği belirlenen karbon köpüklere kimyasal aktivasyon işlemi uygulandığında, (0 0 2) ve (1 0 0) düzlemlerine ait yansımaların şiddetinin azaldığı belirlenmiştir. SBA-15 şablonu ağırlıkça %1 oranında kullanıldığında üretilen karbon köpüğün ve aktive köpüğün x-ışını kırınım desenlerinde bu iki düzleme ait yansıma şiddetinin daha yüksek olması, %1 şablon oranında üretilen köpüklerin kristalik yapısının daha gelişmiş olduğunun göstergesidir. Ağırlıkça %30 oranında şablon kullanıldığında üretilen ve aktive edilen köpüklerin x-ışını kırınım desenlerinde (0 0 2) ve (1 0 0) düzlemlerine ait yansıma şiddetinin minimum düzeyde olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 6.16. *GZCF* ve *GZACF* karbon köpüklerine ait XRD desenleri



Şekil 6.17. SBA-15 şablon olarak kullanıldığında üretilen karbon köpüklerin XRD desenleri. Şablon oranı ağırlıkça (a) %1, (b) %5, (c) %10, (d) %20, (e) %30

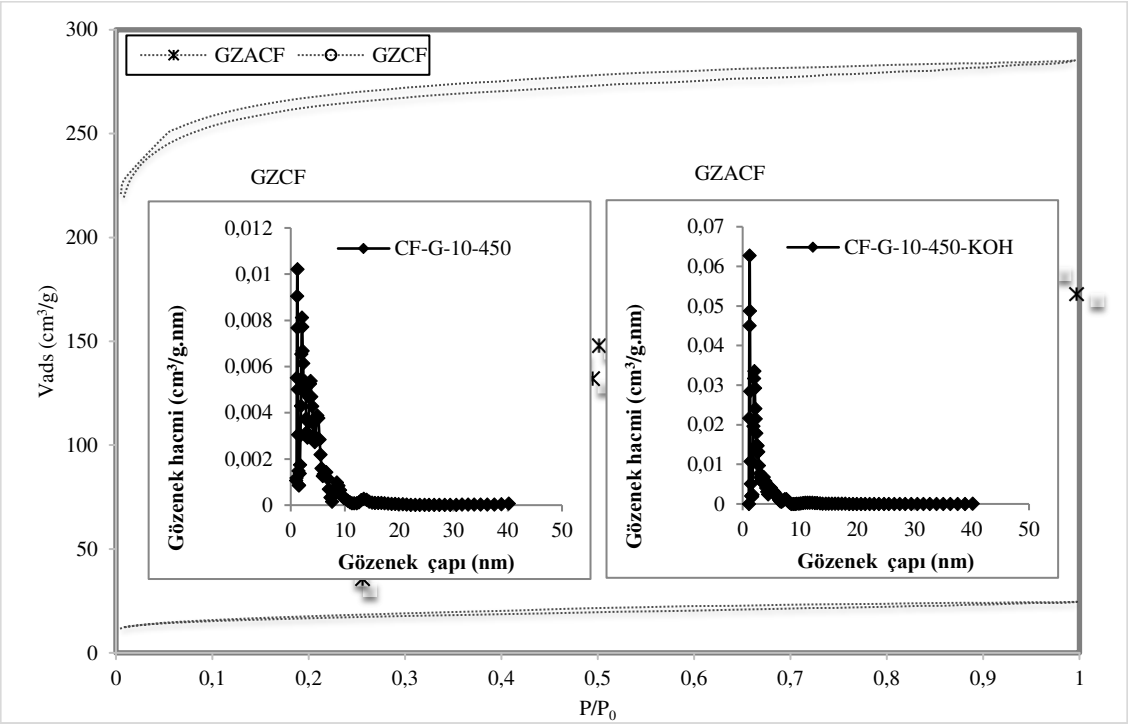


Şekil 6.18. SBA-15 şablon olarak kullanıldığında üretilen ve aktive edilen karbon köpüklerin XRD desenleri. Şablon oranı ağırlıkça (f) %1, (g) %5, (h) %10, (i) %20, (j) %30

6.5.4. Yapısal analiz

Gözenekli malzemeler için dikkate değer parametreler içinde bulunan yüzey alanı ve gözenek özellikleri azot-sorpsiyon analizi kullanılarak incelenmiştir. Şablon tekniği kullanılmadan üretilen karbon köpüklerin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density-functional theory, DFT) yöntemi ile belirlenen gözenek hacmi, yüzey alanı ve ortalama gözenek çapı değerleri Tablo 6.9'da, gözenek boyut dağılım grafikleri ve azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri ise Şekil 6.19'da verilmiştir. SEM analizinden de kanıtlandığı gibi, oldukça düşük bir değere sahip *GZCF* karbon köpüğünün yüzey alanı (59,821 m^2/g), potasyum hidroksit ile kimyasal aktivasyon sonucu yapıda oluşan çatlaklara ve daha küçük gözeneklere bağlı olarak *GZACF* için 1004,184 m^2/g değerine artmıştır. Bu durum, *GZCF* için 0,0366 cm^3/g olan yapıdaki gözenek hacminin, *GZACF* aktive karbon köpüğünde 0,4226 cm^3/g değerine çıkması ile uyumludur. Gözenekli katı malzemeler, IUPAC kurallarına göre gözenek boyutları göz önünde bulundurularak; *i)* gözenek çapı 2 nm'den küçük ise mikro-gözenekli, *ii)* gözenek çapı 2-50 nm aralığında ise mezo-gözenekli, *iii)* gözenek çapı 50 nm'den büyük ise makro-gözenekli malzeme olarak sınıflandırılmaktadır (Yargıç, 2011). Karbon köpüklerin azot-sorpsiyon izotermlerinde, IUPAC sınıflandırmasına göre mezo ve mikro gözeneklerin varlığına işaret eden IV. tip izoterme ait eğilim oluşmuş ve her iki köpüğe ait ortalama gözenek çapı değerleri 1,22 nm olarak bulunmuştur. Gözenek boyut dağılımı grafiklerine göre, aktive edilen karbon

köpüğün gözenek boyut dağılımının aktive edilmeyen karbon köpüğe göre daha homojen olduğu saptanmıştır.



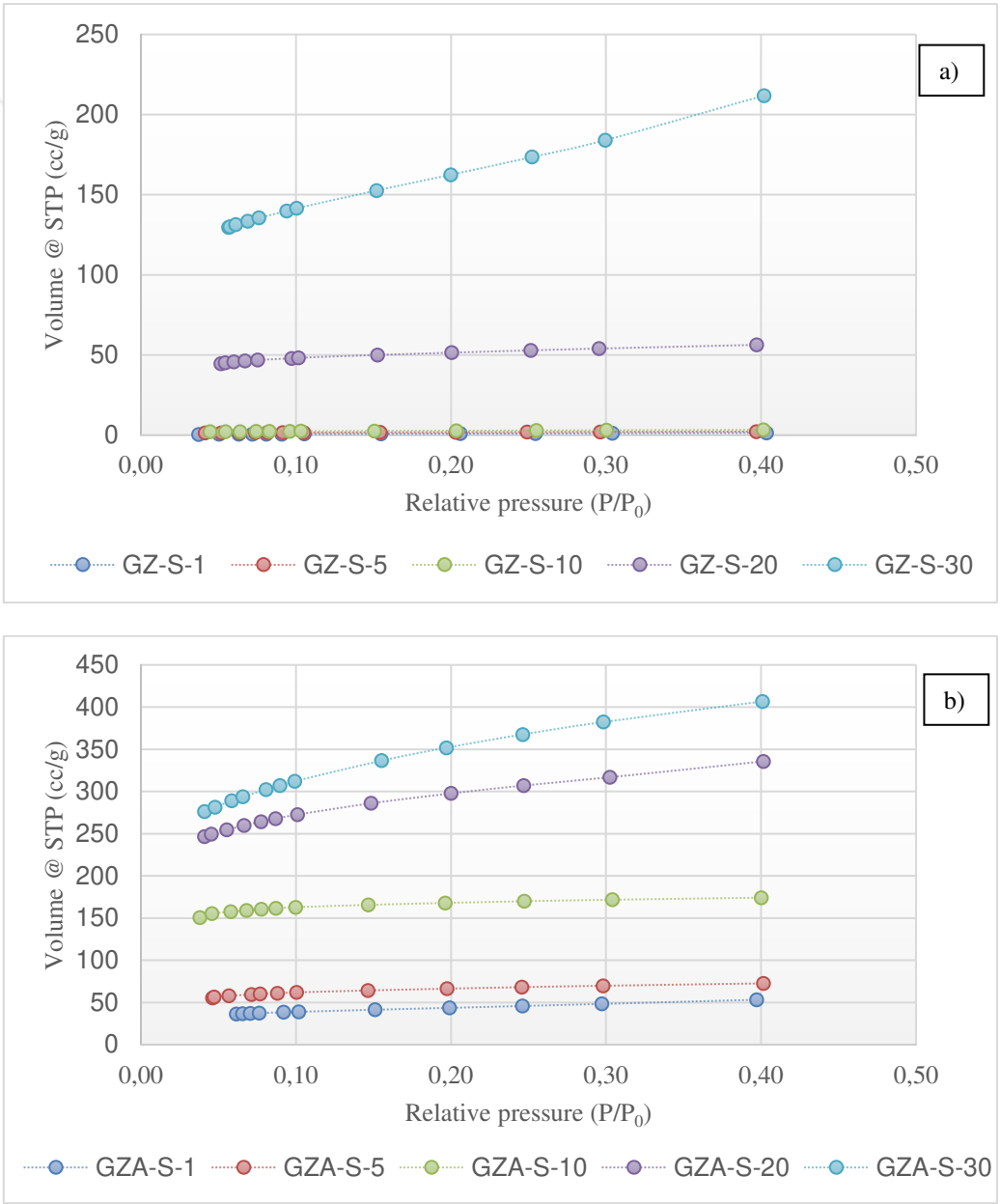
Şekil 6.19. Şablon kullanılmadan üretilen karbon köpükler için azot sorpsiyon izotermleri ve gözenek boyut dağılım grafikleri

Tablo 6.9. Şablon kullanılmadan üretilen karbon köpüklerin yapısal özellikleri

Köpük kodu	**Yüzey alanı (m^2/g)**	**V_{toplam} (cm^3/g)**	**V_{mikro} (cm^3/g)**	**V_{mezo} (cm^3/g)**	**Ortalama gözenek çapı (nm)**
GZCF	59,821	0,0366	0,0177	0,0189	1,22
GZACF	1004,184	0,4226	0,3919	0,0307	1,22

Şablon yöntemi ile üretilen karbon köpüklere ait çok noktalı BET yüzey alanının (multi-point BET, Brunauer-Emmett-Teller theory) hesaplanmasında kullanılan P/P_0=0-0,4 aralığındaki adsorpsiyon izotermleri Şekil 6.20'de verilmiştir. Karbon köpüklerin çok noktalı BET yüzey alanı değerlerine göre (Tablo 6.10), SBA-15 malzemesinin %30 ağ. oranında şablon olarak kullanılması ile yüzey alanının kimyasal aktivasyon yapılmaksızın 569,32 m^2/g değerine ulaştığı belirlenmiştir. Sert şablonların yapıdan uzaklaştırılması ile karbon köpük yapısında birbiri ile bağlantılı gözeneklerin oluşması sonucu yüzey alanında belirgin bir artış gözlenmiştir. SBA-15 kullanılarak sentezlenen karbon köpükler yapıdaki silikanın uzaklaştırılması amacıyla NaOH ile muamele edilmiştir. Bu işlem sırasında, karbon köpüğün NaOH çözeltisi içinde bekletilmesi hem silikayı yapıdan uzaklaştırmış hem de karbon ile sodyumun reaksiyona girmesi ile oluşan kimyasal aktivasyon sonrasında yapıda daha küçük

gözeneklerin oluşumuna yol açmıştır. Böylece, SBA-15 oranı ağırlıkça %1'den %30'a çıkarıldığında yüzey alanı değerinin 4,007 m^2/g'dan 569,32 m^2/g'a arttığı belirlenmiştir. Kimyasal aktivasyon işlemi sonrasında elde edilen aktive karbon köpüklerin yüzey alanı değerleri kıyaslandığında, yüzey alanının artan şablon (SBA-15) miktarı ile orantılı olarak arttığı belirlenmiştir. SBA-15 şablonu oranı %10 ağ. ve üstü olacak şekilde kullanıldığında, karbon köpük yapısını oluşturan karbon iskeletinin ağsı bir yapı yerine daha küçük gözenekler içeren bir forma dönüştüğü SEM görüntülerinden (Şekil 6.13-6.15) açıkça görülmektedir. Karbon köpüklerin potasyum hidroksit ile teması sonucu karbon malzemelerin makro gözeneklerinin içinde daha küçük boyutlu çok sayıda gözenek oluşumu sağlanmaktadır.



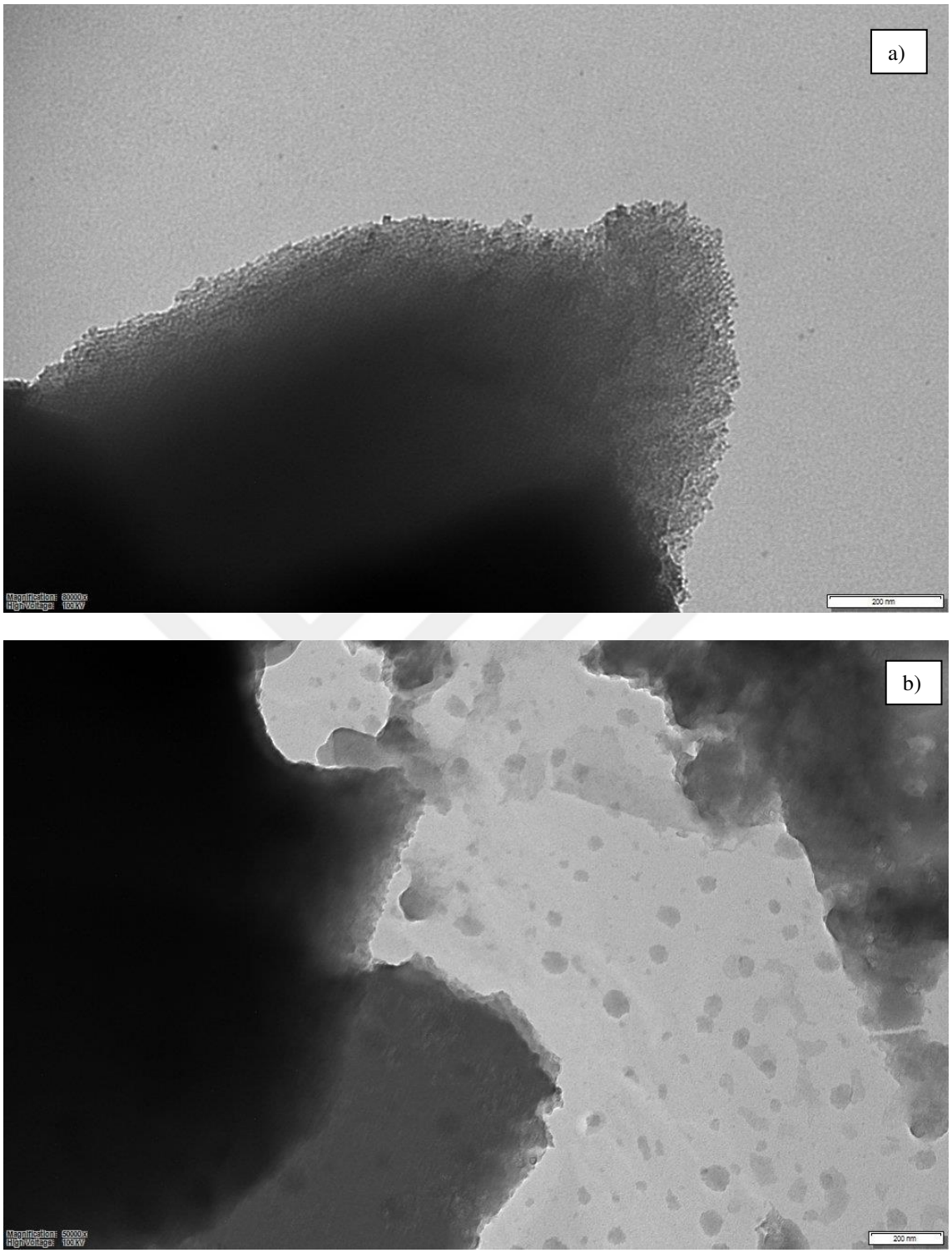
Şekil 6.20. SBA-15 şablonu kullanılarak üretilen karbon köpüklerin P/P0=0-0,4 aralığındaki adsorpsiyon izotermleri: a) aktive edilmeyen ve b) KOH ile aktive edilen

Tablo 6.10. Karbon köpüklerin ve aktive köpüklerin yüzey alanı değerleri

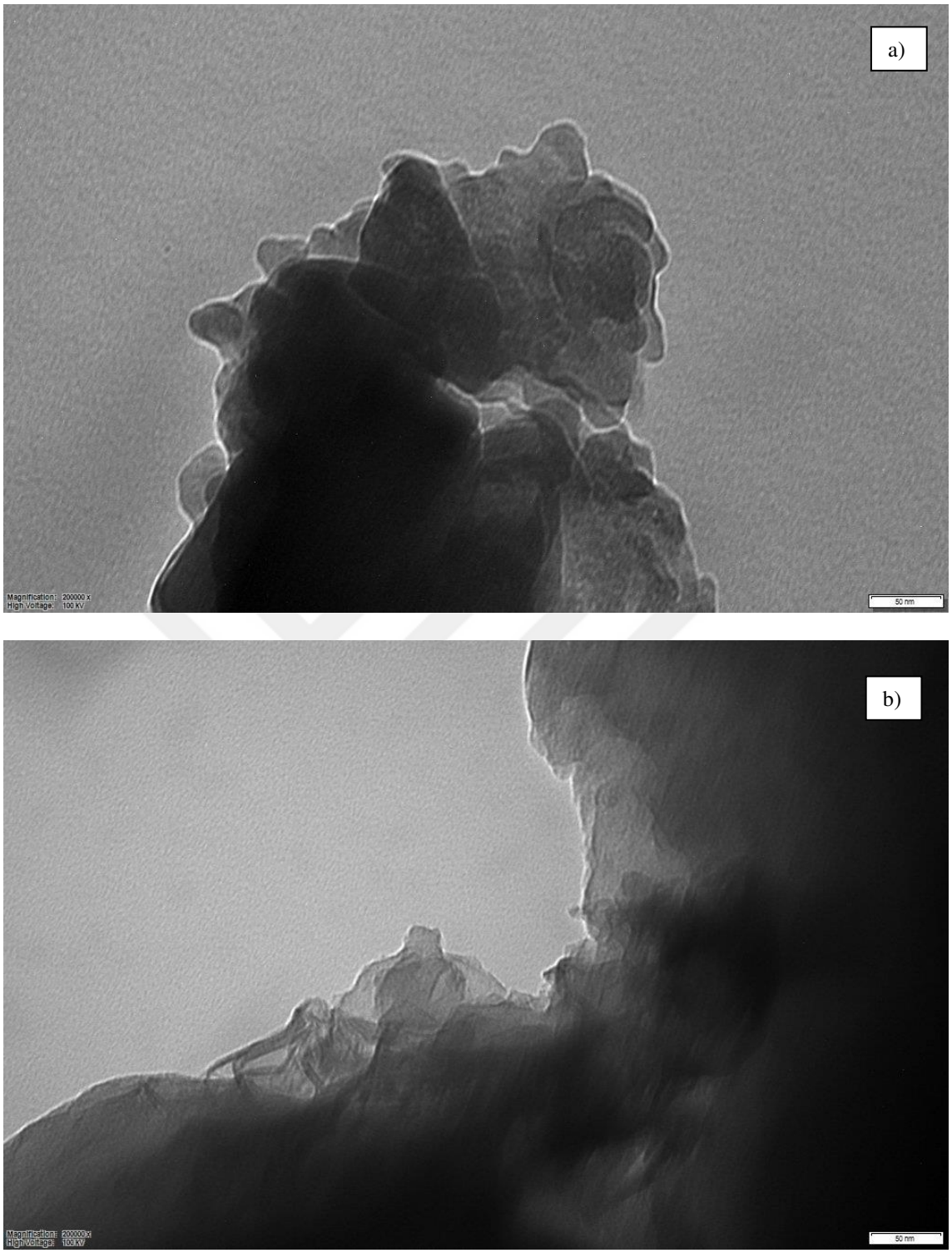
Karbon Köpük	**S_{BET} (m^2/g)**	**Aktive Köpük**	**S_{BET} (m^2/g)**
GZCF	59,821	***GZACF***	1004,184
GZ-S-1	4,007	***GZA-S-1***	151,469
GZ-S-5	6,317	***GZA-S-5***	242,131
GZ-S-10	9,731	***GZA-S-10***	648,316
GZ-S-20	191,883	***GZA-S-20***	1072,959
GZ-S-30	569,32	***GZA-S-30***	1226,87

6.5.5. TEM analizi

Şekil 6.21-6.22'de sunulan TEM görüntülerinden, karbon köpüklerin amorf gözenekli yapıya sahip oldukları gözlenmiştir. Ayrıca, şablon yöntemi uygulanmadan ya da sert şablon eklenerek elde edilen karbon köpüklerde ve kimyasal aktivasyon işlemi ile modifiye edilen aktive köpüklerde grafen katmanlarının üst üste gelmesi ile oluşan grafitik karbon bölgelerinin varlığı tespit edilmiştir.



Şekil 6.21. Şablon yöntemi uygulanmadığında TEM görüntüleri (a) *GZCF*, (b) *GZACF*



Şekil 6.22. Sert şablon kullanıldığında TEM görüntüleri (a) *GZ-S-1*, (b) *GZA-S-1*

6.5.6. Basma dayanımı, yoğunluk, porozite analizi ve ısıl iletkenlik ölçümü

Karbon köpüklerin yoğunluğu ve gözenek yapısı ile ilgili olan basma dayanımı verilerine ait ölçüm sonuçları Tablo 6.11'de sunulmuştur. %Gözeneklilik değerlerin yığın yoğunluk ve helyum piknometresi ile ölçülen gerçek yoğunluğa göre hesaplanmıştır. Buna göre, kimyasal aktivasyon işlemi sonrasında hazırlanan *GZACF* karbon köpüğünün *GZCF*'ye

oranla %4,2 daha fazla gözenekliliğe sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Sert şablon kullanılarak üretilen karbon köpüklerin yığın ve gerçek yoğunluk değerleri *GZCF* karbon köpüğüne kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Köpüklerin yığın yoğunlukları 0,15-0,43 g/cm^3, asıl yoğunlukları ise 1,64-1,99 g/cm^3 aralığında değişkenlik göstermektedir. Potasyum hidroksit ile aktivasyon işlemi neticesinde köpüklerin yığın yoğunluklarının azaldığı, bu olaya karşın asıl yoğunluklarının arttığı tespit edilmiştir. Dolayısıyla aktivasyon işlemi sonucunda %gözeneklilik değerlerinde artış gözlenmiştir. Basma dayanımı analizine göre, dayanımı 1,681 MPa olan *GZCF* karbon köpüğü kimyasal aktivasyona uğradığında basma dayanımı 0,258 MPa değerine inmiştir. Karbon köpüklerin basma dayanımlarının 1,681-7,146 MPa, aktive köpük değerlerinin ise 0,258-0,723 MPa aralıklarında değiştiği tespit edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ve yüzey alanı analizi verilerine göre, aktivasyon neticesinde gözenekliliğin arttığı tespit edilmiştir. Köpüklerin yapısındaki gözeneklilik çoğalırken, basma dayanımının azaldığı görülmüştür. Köpüğün yapısında daha kalın hücre duvarı ve daha kısa hücre kesiti olduğunda baskı dayanımının arttığı bilinmektedir (Chen vd., 2006: 1535). *GZCF* ve *GZ-S-1* kodlu köpüklerin ısıl iletkenlik değerleri sırasıyla 0, 052 ve 0,056 W/mK olarak belirlenmiştir. Avrupa standartlarında, ısı iletkenlik katsayısı 0,065 W/mK'nin altında olan malzemeler ısı yalıtım malzemeleri olarak tanımlanmaktadır, bu durumda üretilen köpüklerin ısı yalıtım malzemesi olarak değerlendirilebileceği desteklenmiştir.

Tablo 6.11. Karbon köpüklerin yoğunluk, dayanım ve % gözeneklilik değerleri

Köpük kodu	**Dayanım (MPa)**	**Yığın yoğunluk (g/cm^3)**	**Gerçek yoğunluk (g/cm^3)**	**Gözeneklilik (%)**
Şablon tekniği uygulanmadan üretilen				
GZCF	1,681	0,1879	1,6413	88,55
GZACF	0,258	0,1545	1,9907	92,24
Sert şablon kullanılarak üretilen				
GZ-S-1	7,146	0,4343	1,7569	75,28
GZ-S-5	3,158	0,4336	1,7205	74,79
GZ-S-10	1,464	0,4339	1,7327	74,96
GZ-S-20	0,696	0,3569	1,8299	80,49
GZ-S-30	-	-	1,7102	-
GZA-S-1	0,723	0,3973	1,8005	77,93
GZA-S-5	0,509	0,3752	1,8184	79,36
GZA-S-10	0,368	0,3623	1,8181	80,07
GZA-S-20	0,258	0,1891	1,8910	89,99
GZA-S-30	-	-	4,1327	-

7. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Son yıllarda, fosil yakıt temelli öncü maddelerden elde edilen karbonlu malzemeler, fosil kaynakların azalmaya başlamasıyla alternatif olarak daha ucuz hammaddelerden üretilmeye çalışılmaktadır. Bu kapsamda, yenilenebilir hammadde kaynaklarının bahsedilen hedef doğrultusunda değerlendirilebilmesi için çalışmalar hızlı bir şekilde devam etmektedir. Ucuzluk, hazır bulunabilirlik, yenilenebilirlik ve çevre dostu olması gibi avantajlara sahip biyokütle malzemeleri şu anda karbon malzemelerin üretilmesinde en uygun aday olarak kabul edilmektedir. Bu kapsamda, bitki-esaslı biyokütle, bolluğu ve tür zenginliği/çeşitliliği nedeniyle gözenekli karbonların hazırlanmasında en çekici öncü madde haline gelmiştir. Biyokütle katranı düşük kül içeriğine, yüksek karbon içeriğine ve termoplastik özelliklere sahip olması nedeniyle karbonlu malzemeler için umut verici bir öncü madde olmuştur. Mevcut araştırmalar temel olarak, gözenek yapısını kontrol etmek ve karbon köpüğün spesifik bir özelliğini geliştirmek için hazırlık koşullarını optimize etmeye odaklanmıştır. Öncü madde olarak yararlanılan biyokütle katranı ve kömür katranı ziftinin her ikisi de yüksek karbon içeriğine sahipken, biyokütle katranı daha fazla oksijen, polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve uçucu maddeler içermektedir. Bunlara ek olarak, biyokütle katranının termoplastik özelliği, belirli bir sıcaklıkta katranı son derece akışkan hale getirir. Bu nedenle, karbon köpükleri üretmek için karbon öncü maddesi olarak biyokütle katranının kömür katranı ziftinin yerini alması beklenmektedir.

İleri teknoloji malzemeler içinde geniş kullanım alanına sahip karbonlu malzemelerin hazırlanmasında sürdürülebilir öncü maddelerin kullanımı ve ürün özelliklerinin kullanım alanına uygun biçimde geliştirilmesine ilişkin çalışmalar oldukça dikkat çekmektedir. Bu çalışma kapsamında, endüstriyel biyokütle atığı gürgen talaşının 400 °C'de Piroliz edilmesinden üretilen katranın hafif bileşenlerinin uzaklaştırılması sonucu elde edilen biyoziftin karbon köpük hazırlanmasında öncü madde olarak değerlendirilmesi hedeflenmiştir. Bu bağlamda, yapısında fenolik bileşikler içeren biyokütle katranından üretilen biyoziftin köpükleşme işleminde kullanılması ile fosil yakıt türevli mezofaz ziftlere alternatif öncü madde geliştirilmesi amaçlanmıştır. Biyoziftin düzenli ve homojen bir biçimde köpükleşmesi ile üç boyutlu hiyerarşik düzenlenmiş gözenekli karbon köpük üretimi üzerinde şablon katkısının (%katkı oranı) ve kimyasal aktivasyon işleminin etki derecesinin tespiti için bir strateji izlenmiştir. Yapılan çalışmada, sert şablon olarak SBA-15 kullanıldığında yüzey alanı yüksek, mezo- ve mikro-gözenekli kanalları ile makro-gözenekli çekirdeklerden oluşan ve kendiliğinden düzenlenmiş hiyerarşik yapıya sahip köpüklerin elde edilebilirliği araştırılmıştır.

Isı yalıtım uygulamalarında kullanılmak üzere, gerek dayanımı yüksek (>1,5 MPa) gerekse ısıl iletkenliği düşük (<0,25 W/mK) karbon köpük yapısı geliştirilmesi üzerinde çalışılmıştır. Bu kapsamda yüksek sıcaklık/basınç reaktöründe gerçekleştirilen köpükleşme işleminde iki farklı yöntem uygulanmıştır: *i)* biyoziftin köpükleşmesi, *ii*) biyozift-sert şablon (SBA-15) köpükleşmesi. Hem şablon yönteminin hem de potasyum hidroksit kullanılarak gerçekleştirilen kimyasal aktivasyon işleminin karbon köpüklerin elementel içeriği, kristalografik, morfolojik ve yapısal özellikleri üzerinde yaptığı değişiklikler detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Hammaddenin kül içeriği %0,45 iken biyoziftin %0,104 değerinde kül içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Literatürde okaliptüsten üretilen biyoziftlerin %0,2-2,4 aralığında kül içerdiği göz önünde bulundurulduğunda, gürgen talaşının kül içeriğinin ihmal edilebilecek seviyede olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Gürgen talaşı-esaslı biyoziftin 1,19 g/cm^3 değerindeki yoğunluğunun, literatürdeki biyoziftlerin 0,2-2,4 g/cm^3 arasında sahip oldukları yoğunluk ile uyumlu olduğu görülmüştür. Elementel analiz uygulanarak belirlenen gürgen talaşı katranı-esaslı biyoziftin H/C ve O/C oranları incelendiğinde, biyoziftin kömür katranı zifti veya petrol zifinin tersine yüksek oksijenli ve alifatik karbonlar içerdiği kanıtlanmıştır. Karbon köpük hazırlama aşamasında yararlanılan gürgen talaşının C içeriği (%45,99) dikkate alındığında, piroliz-zift üretimi-karbon köpük sentezi olmak üzere uygulanan her işlemin ardından elde edilen ürünlerin hammaddeye göre C içeriği bakımından giderek artan bir eğilime sahip olduğu belirlenmiştir. Buna karşılık, şablonsuz hazırlanan karbon köpüğün kimyasal aktivasyonu sonrasında %5,04 oranında C içeriğinin azaldığı sonucuna ulaşılmıştır. Aktif karbon köpük yapısındaki C oranının azalmasının nedeni, aktivasyon işlemi sırasında köpük yapısında bulunan karbon ile potasyum hidroksitin reaksiyona girmesi olarak açıklanmıştır. Şablon yönteminde, yapısında oksijen içeren sert şablon katkısının oranı arttıkça sentez ortamına eklenen oksijenli grupların miktarı da arttığı için köpükleşme ve karbonizasyon basamaklarında kendiliğinden yanma olayı gerçekleşmiş ve karbon köpüklerin yapısındaki elementel C miktarı azalmıştır. XRD analizine göre, karbon köpüklerin kırınım desenlerinin benzer olduğu ve karbonlu malzemelere özgü (0 0 2) ve (1 0 0) düzlemlerine ait karakteristik pikleri kapsadığı sonucuna ulaşılmıştır. Kimyasal aktivasyon işlemi uygulandığında, bahsedilen düzlemlere ait yansımaların şiddetinin azaldığı belirlenmiştir. Literatürde yer alan karbon-esaslı malzemelerde, 1400-1500 °C gibi oldukça yüksek sıcaklıklarda (0 0 2) pikinin varlığı belirlenmiştir. Bu pikin, nispeten daha düşük sıcaklık olan 1050 °C'de elde edilebilmesi; ziftin termoplastik özelliği ve düşük molar ağırlıklı moleküllerin bulunması ile bağdaştırılmaktadır. SEM görüntülerine göre, kimyasal aktivasyon sonucu yapıda oluşan değişimin gözenek hacmini ve yüzey alanını kayda değer bir derecede iyileştirdiği; buna bağlı olarak şablon tekniği

uygulanmadığında %88,55 olan %gözeneklilik değerinin aktivasyon sonrasında %92,24'e ulaştığı bulunmuştur. Kömür katranı veya petrol zifti-esaslı karbon köpüklerin %gözeneklilik değerleri %37-86 aralığında olup, gürgen talaşı biyoziftinden üretilen köpüklerin %75-93 aralığında değişen poroziteye sahip olduğu gözlenmiştir. Buna karşılık, şablon yöntemi uygulanmaksızın kimyasal aktivasyon işlemi sonrasında malzemenin basma dayanımının %84,65 oranında azaldığı, dolayısıyla daha kırılgan bir yapıya sahip olduğu saptanmıştır. Literatürde yer alan fosil zifti-esaslı karbon köpükler 0,28-25,8 MPa arasında basma dayanımına sahip olup, çalışma kapsamında üretilen köpüklerin basma dayanımları da 0,258-7,146 MPa aralığında ölçülmüştür. Sert şablon ağırlıkça %1 oranında eklendiğinde yüzey alanında gözlenen azalışın basma dayanımını önemli derecede arttırdığı gözlenmiştir. Bu kapsamda, yüzey alanı 4,007 m^2/g olan *GZ-S-1* karbon köpüğünün %gözenekliliği %75,28 iken basma dayanımı değeri 7,146 MPa olarak ölçülmüştür. Literatürde yer alan karbon köpüklerin yığın yoğunlukları 0,016-0,76 g/cm^3 arasında değişkenlik göstermekte olup, benzer şekilde çalışma kapsamında hazırlanan karbon köpüklerin yığın yoğunluklarının 0,1545-0,4343 g/cm^3, gerçek yoğunluklarının ise 1,6413-1,9907 g/cm^3 arasında olduğu belirlenmiştir. Şablon yöntemi uygulandığında, şablon katkı oranı %1 iken kristalik yapının daha gelişmiş olması, taramalı elektron mikroskobu görüntülerine göre yapıdaki hücrelerde bulunan çatlakların minimum düzeyde olması ve dolayısıyla basma dayanımı değerinin en yüksek seviyede olması nedeniyle ağırlıkça %1 SBA-15 katkılı karbon köpüklerin üretim koşulları optimum çalışma koşulları olarak belirlenmiştir. Ayrıca, şablon tekniği ile optimum çalışma koşullarında üretilen köpüklerin ve şablon tekniği uygulanmadan üretilen köpüklerin ısıl iletkenlik değerleri ve geçirimli elektron mikroskobu görüntüleri karşılaştırılmıştır. Geçirimli elektron mikroskobunda gözlenen çok-katmanlı grafen yapısına ait görüntülerde köpük yapısındaki gözeneklerin varlığı desteklenmiştir. Isıl iletkenlik katsayısı değerlerinin 0,052-0,056 W/mK aralığında olması, hazırlanan biyozift-esaslı karbon köpüklerin ısı yalıtım malzemesi olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Yapılan karakterizasyon işlemleri ile biyo-esaslı karbon köpüklerin hazırlanması sırasında uygulanan çalışma koşullarının değiştirilmesi ile kullanım amacına uygun özelliklere sahip malzemelerin üretilebileceği sonucuna ulaşılmıştır. Hiyerarşik düzenli gözenek yapısına sahip ve yüzey alanı yüksek karbon köpüklerin adsorban, katalizör destek malzemesi ya da ısıl yalıtım malzemesi olarak değerlendirilebildiği dikkate alındığında karakteristik özelliklerinin değiştirilebilir olması önemli bir avantaj sağlamaktadır. Ayrıca, karbon malzemelerinin sentezi için hammadde olarak fosil yakıt kaynağının yenilenebilir biyokütle ile değiştirilmesi, fosil yakıt kaynağının tükenmesinden dolayı gittikçe önem kazanmaktadır. Geleneksel petrol ve kömür kimya endüstrisi ara ürünlerinin hammadde olarak

kullanılması yerine atık biyokütle-esaslı karbon köpük üretim yöntemlerinin geliştirilmesi ile hammadde kısıtlaması sorununun çözülebileceği ve ekonomik maliyetin etkin bir şekilde azaltılabileceği görüşü desteklenmektedir.

Özetle, piroliz sıvı ürünlerinin genel olarak yakıt ve kimyasal hammadde girdisi olarak kullanıldığı dikkate alınırsa, gelişen teknoloji ile birlikte önemi gün geçtikçe artan ayarlanabilir özelliklere sahip karbonlu malzeme sentezinde değerlendirilmesi yeni bir kullanım alanının oluşmasını sağlayacaktır. Bu bağlamda; biyozift üretiminde yumuşama noktasının ayarlanabilmesi veya köpük özelliklerinin iyileştirilmesi için süreç parametrelerinin değiştirilmesi, kullanım alanına göre etkin ajan ilavesi ile kimyasal modifikasyon işlemlerinin gerçekleştirilmesi önerilmektedir. Ürün özellikleri göz önünde bulundurularak, ilerleyen çalışmalar kapsamında köpükleşme sürecinde çeşitli şablon malzemelerinin kullanılması ile karbon köpük yapısında oluşacak özelliklerin araştırılması planlanmaktadır. Gerçekleştirilen çalışmada, atık biyokütlenin teknolojik malzeme üretiminde kullanılması ile atık bertarafının sürdürülebilir üretime dönüştürülmesi gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, fosil yakıt-esaslı hammaddelere alternatif olarak biyokütlenin kullanılması ile temiz üretim çalışmaları ön plana çıkarılarak, sürdürülebilir çevre bilincinin benimsendiği çalışma ortamlarının oluşturulmasına katkı sağlanabilecektir.

KAYNAKÇA

Aliyev, A. (2021). *Biyokütle Pirolitik Sıvısından Karbonlu Malzeme Üretimi ve Karakterizasyonu.* Eşkişehir, Türkiye: Eskişehir Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.

Alkız, G. (2019). *Belgrad Ormanı Kayın, Meşe ve Gürgen Meşcerelerinde Doğal Gençleştirme Çalışmalarının Değerlendirilmesi* . Düzce, Türkiye : T.C. Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Orman Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi.

Antunes, M., & Velasco, *J.* (2014). Multifunctional Polymer Foams With Carbon Nanoparticles. *Progress in Polymer Science*, 486-509.

Apaydın Varol, E. (2007, Aralık). *Farklı Biyokütlelere Değişik Isıl İşlemler Uygulanması ve Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi*. Eskişehir, Türkiye: Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora Tezi.

Apaydın-Varol, E., & Erülken, Y. (2015). *A Study On The Porosity Development For Biomass Based Carbonaceous Materials*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 54, 37-44.

Arami-Niya, A., Rufford, T., & Zhu, Z. (2016). Activated Carbon Monoliths With Hierarchical Pore Structure From Tar Pitch and Coal Powder For The Adsorption of CO2, CH4 and N2. *Carbon*, 115-124.

Araujo, R., & Pasa, V. (2003). Mechanical and Thermal Properties of Polyurethane Elastomers Based on Hydroxyl-Terminated Polybutadienes and Biopitch. *Journal of Applied Polymer Scien*ce, 88(3), 759-766.

Araujo, R., & Pasa, V. (2004). New Eucalyptus Tar-Derived Polyurethane Coatings. *Progress in Organic Coatings*, 6-14.

Araujo, R., Pasa, V., & Melo, B. (2005). Effects of biopitch on the properties of flexible polyurethane foams. *European Polymer Journal,* 41(6), 1420-1428.

Asinall, G. (1959). Structural chemistry of the hemicelluloses. In Advances in carbohydrate chemistry, 429-468.

Balaguer, M., Gomez-Estaca, J., Gavara, R., & Hernandez-Munoz, P. (2011). Functional Properties of Bioplastics Made From Wheat Gliadins Modified With Cinnamaldehyde. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 6689-6995.

Banerjee, C., Chandaliya, V., Dash, P., & Meikap, B. (2019). Effect Of Different Parameters On Porosity and Compressive Strength of Coal Tar Pitch Carbon Foam. *Diamond & Related* Materials, 83-90.

Basta, A., Fierro, V., El-Said, H., & Celzard, A. (2009). 2-Steps KOH Activation of Rice Straw: An Efficient Method for Preparing High-Performance Activated Carbons. *Bioresource Technology*, 100(17).

Basu, P. (2013). Biomass, *Gasification, Pyrolysis and Torrefaction Practical Design and Theory*. San Diego.

Bayrak, Ö. (2017, Aralık). *Bilyeli Öğütme ile Selülozda Mekanokimyasal Radikal Oluşumu ve Selüloz-Metal Nanoparçacık Kompozitlerinin Üretimi*. İstanbul, Türkiye: Bilkent Üniversitesi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği,Yüksek Lisans Tezi .

Betts, W. (2000). Tar and Pitch". *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, Inc, 1-2.

Biçil, M. (2014, Haziran). *Türkiye Kökenli Bazlı lignoselülozik Materyallerin Lignin ve Ekstraktif Madde İçeriklerinin Üst Isıtma Değerleri Üzerine Etkisi*. Kars, Türkiye: T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisams Tezi.

Bilgiç, E. (2014, Haziran). *Torrefaksiyon ve Karbonizasyon İşlemlerinin Biyokütleye Etkilerinin Karşılaşması.* İstanbul, Türkiye: İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Programı Yüksek Lisans Tezi.

Blanco, C., Santamaria, R., Bermejo, J., & Menendez, R. (2000). A Comparative Study of Air-Blown and Thermally Treated Coal-Tar Pitches. *Carbon*, 517-523.

Boi, F., Zhang, X., & Medranda, D. (2018). Evidence of sp3-rich Nano-Diamond-Like Characteristics in Amorphous Carbon Foam Continuously Filled With A-Fe. *Diamond and Related Materials,* 84, 190-195.

Bonzom, A., Crepaux, A., & Mouttard, A. (1981). *Process For Preparing Pitch Foams and Produced* . United States Patent.84-91

Burn, N., Prabaharan, S., Surcin, C., Morcrette, M., Deleuze, H., & Birot, M. (2012). *Design of Hierarchical Porous Carbonaceous Foams From A Dual-Templateapproach and Their Use As Electrochemical Capacitor and Li Ion Battery Negative Electrodes. The Journal of Chemical Physics C, 116(1), 1408-1421.*

Cai, T., Meng, L., Chen, G., Xi, Y., Jiang, N., Song, J., . . . Huang, M. (2020). Application of Advanced Anodes in Microbial Fuel Cells For Power Generation: A Review. *Chemosphere*, 248(125985).

Calvo, M., Garcia, R., Arenillas, A., Suarez, I., & Moinelo, S. (2005). Carbon Foams From Coals. A Preliminary Study. *Fuel*, 54(17), 2184-2190.

Cazetta, A., Moraers, J., Almeida, V., Silva, T., Vargas, A., Nogami, E., . . . Martins, A. (2011). NaOH-Activated Carbon of High Surface Area produced From Coconut Shell: Kinetics and Equilibrium Studies From the Methylene Blue Adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 117-125.

Celzard, A., Tondi, G., Lacroix, D., Jeandel, G., Monod, B., Fierro, V., & Pizzi, A. (2012). Radiative Properties of Tannin-Based, Glasslike, Carbon Foams. *Carbon*, 4102-4113.

Chen, A., Fu, X., Liu, L., Wang, W., Yu, Y., & Zhang, Y. (2019). Synthesis of nitrogen-doped porous carbon monolith for binder-free all-carbon supercapacitors. *Chem Electro,* 6(2), 535-542.

Chen, C., Kennal, E., Stiller, A., Snape, P., & Molnelo, S. (2003). Development of Mesophase From a Low-Temperature Coal Tar Pitch . **Energy Fuel** , 291-301.

Chen, C., Kennel, E., Stiller, A., Stransberry, P., & Zondlo, J. (2006). Carbon Foam Derived From Various Precursors. *Carbon*, 1535-1543.

Chen, T., Lin, Q., Xiong, L., Lü, Q., & Fang, C. (2015). Preparation and Characterization of Carbon Foams from Cyanate Ester Mixtures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 539-544.

Chen, Y., Chen, B., Shi, X., Xu, Y., & Yuan, Y. (2007). Preparation of Pitch-Based Carbon Foam Using Polyurethane Foam Template. *Carbon*, 45(10), 2132-2134.

Chen, Y., Huang, Y., Xiu, J., Han, X., & Bao, X. (2004*). Direct Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Titanium-Substituted SBA-15 Mesoporous Molecular Sieves.* Applied Catalysis A: General, 185-191.

Chithra, A., Wilson, P., Vijayan, S., Rajeev, R., & Prabhakaran, K. (2018). Robust Thermally Insulating Carbon-Gehlenite Composite Foams From Newspaper Waste and Sucrose by Filter-Pressing. *Materials and Design*, 65-73.

Collard, F., & Blin, J. (2014). *A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 594-608.

Collinson, S., & Thielemans, W. (2010). Coordination Chemistry Reviews, 254, 1854-1870.

Çalgeriş, İ. (2010). *Fındık Kabuğundan Lignin İzolasyou ve Lignin/ Nişasta Biyoçözünür Polimerlerin Elde Edilmesi.* İstanbl, Türkiye: T.C. Maramara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Biyokimya Programı Yüksek Lisans Tezi.

Çalıkoğlu, E. (2017, Haziran). *Doğu Gürgeni Tohumunun Çimlenme Özellikleri.* İstanbul, Türkiye: T.C. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Orman Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi.

Dang, A., Li, H., Li, T., Zhao, T., Xiong, C., Zhuang, Q., . . . Ji, X. (2016). Preparation and Pyrolysis Behavior of Modified Coal Tar Pitch as C/C Composites Matrix Precursor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* 119, 18-23.

Dang, A., Li, T., Xiong, C., Zhao, T., Shang, Y., Liu, H., . . . Zhang, S. (2018). Long-Life Electrochemical Supercapacitor Based on a Novel Hierarchically Carbon Foam Templated Carbon Nanotube Electrode. *Composites Part B: Engineering*, 141, 250-257.

Delord, B., Neri, W., Bertaux, K., Derre, A., Ly, I., Mano, N., & Poulin, P. (2017). Carbon Nanotube Fiber Mats for Microbial Fuel Cell Electrodes. *Bioresource Technology*, 1227-1231.

Demirbas, A. (2002). *Relationships Between Heating Value and Lignin,Moisture,* Ash and Extractive Contents of Biomass Fuels. 105-106.

Diaz, C., & Blanco, C. (2003). NMR: A Powerful Tool In the Characterization of Coal Tar Pitch. *Energy & Fuels*, 17(4), 907-913.

Erdemir, D. (2015, Şubat). *Hemiselüloz Ekstraksiyon ve Ekstüzyon Parametelerinin Farklı Lignoselülozik Biyokütlelerden Elde Edilen Hemiselüloz Temelli Polimerik Malzemelerin Özelliklerine Etkisi*. Ankara, Türkiye: Orta Doğu Teknik üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü Yüksek Lisans Tezi.

Esmaeeli, M., Khosravi, H., & Mirhabibi, A. (2015). Fabrication Method and Microstructural Characteristics of Coal-Tar-Pitch-Based 2D Carbon/Carbon Composites. International *Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 22(2), 210-216.

Farhan, S., Wang, R., Jiang, H., & Haq, N. (2014). Preparation and Characterization of Carbon Foam Derived From Pitch an Phenolic Resin Using a Soft Templating Method. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 229-234.

Farhan, S., Wang, R., Jiang, H., & Li, K. (2016). Use of Waste Rigid Polyurethane For Making Carbon Foam With Fireproofing and Anti-Ablation Properties. *Materials & Design*, 33-339.

Farhan, S., Wang, R., Jiang, H., & Li, K. (2016). Use of wWste Rigid Polyurethane For Making Carbon Foam With Fireproofing and Anti-ablation Properties. *Materials&Design*, 332-329.

Fayos, J. (1999). Possible 3D Carbon Structures as Progressive Intermediates in Graphite to Diamond Phase Transition. *Journal of Solid State Chemistry*, 148(2), 278-285.

Fernandez-Garcia, L., Alvarez, P., Perez-Mas, A., Blanco, C., Santamaria, R., Menendez, R., & Granda, M. (2017). Role of Quinoline Insoluble Particles During the Processing of Coal Tars to Produce Graphene Materials. *Fuel*, 206, 99-106.

Ford, W. (1964). Method of making cellular refractory thermal insulating material. United States Patent.

Gamlen, P., & White, J. (1976). *Structure and Dynamics of Microcrystalline Graphite, Graphon, by Neutron Scattering. Journal of the Chemical Society,* Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, 446-455.

Gao, N., Cheng, B., Hou, C., & Zhang, R. (2018). Mesophase Pitch Based Carbon Foams As Sound Absorbers. *Materials Letters*, 243-246.

Gao, S., Ge, L., Rufford, T., & Zhu, Z. (2016). The Preparation Of Activated Carbon Discs From Tar Pitch and Coal Powder For Adsorption Of CO2, CH4 and N2. *Microporous and Mesoporous Materials,* 19-26.

Gao, S., Villacorta, B., Ge, L., Steel, K., Rufford, T., & Zhu, Z. (2018). Effect Of Rheological Properties Of Mesophase Pitch and Coal Mixtures On Pore Development İn Activated Carbon Discs With High Compressive Strength. *Fuel Peocessing Technology,* 219-227.

Girgis, B., Yunis, S., & Soliman, A. (2002). Characteristics of Activated Carbon From Peanut Hulls in Relation to Conditions of Preparation. *Materials Letters*, 164-172.

Granda, M., Casal, E., Bermejo, J., & Menendez, R. (2000). The Influence of Primary QI On the Oxidation Behaviour of Pitch-Based C/C Composite. *Carbon*, 38(15), 2151-2160.

Gross, A., & Nowak, A. (2010). Hierarchical Carbon Foams With Independently tunable Mesopore and Macropore Size Distributions. *Langmuir,* 26(13), 11378-11383.

Guan, T., Li, K., Zhao, J., Zhao, R., Zhang, G., Zhang, D., & Wang, J. (2017). Template-Free Preparation of Layer-Stacked Hierarchical Porous Carbons From Coal Tar Pitch For High Performance All-Solid-State Supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry* A, 5(30), 15869-15878.

Gül, A. (2012, Haziran). *Karbon Nanofiber İlave Edilmiş Mezofaz Zift Bazlı Karbon Köpüğün Hazırlanması ve Karakterizasyonu.* İstanbul, Türkiye: İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İleri Teknolojiler Anabilim Dalı Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Doktora Tezi.

Hammad, A. (2019, Eylül). *Farklı Biyokütle Atıklarının Su Buharı Gazlaştırması.* Ankara, Türkiye: T.C. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi.

Harker, J., & Backhurst, J. (1981). Fuel and Energy. London Academic Press Limited.

He, D., Guan, J., Wu, D., Zhao, S., & Zhang, Q. (2013). Modification of Coal Tar Pitch to Reduce the Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *In Applied Mechanics and Materials*, 295, 3098-3103.

He, X., Li, X., Ma, H., Han, J., Zhang, H., Yu, C., . . . Qui, J. (2017). ZnO Template Strategy For the Synthesis of 3D Interconnected Graphene Nanocapsules From Coal Tar Pitch as Supercapacitor Electrode Materials. *Journal of Power Sources*, 340, 183-191.

He, X., Tang, Z., Zhu, Y., & Yang, J. (2013). Fabrication of Carbon Foams With Low Thermal Conductivity Using the Protein Foaming Method. *Materials Letters*, 55-57.

Huang, J., Chen, L., Dong, H., Zeng, Y., Hu, H., Zheng, M., Liu, Y., Xiao, Y., & Liang, Y. (2017). Hierarchical Porous CarbonWith Network Morphology Derived From Natural Leaf For Superior Aqueous Symmetrical Supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 504-511.

Hızal, E., Köse, M., Yeşil, C., & Kaynar, D. (2012). The New Pest Cydalima Perspectalis. *Journal Of Animal and Veterinary Advences*, 400-403.

Hopper, C. (1988). Low Density Microcellular Carbon or Catalytically Impregnated Carbon Foams and Process For Their Preparation. United States Patent.

Hu, M., Li, X., Xiong, J., Zeng, L., Huang, Y., Cao, G., & Li, W. (2019). Nano-Fe3C@ PGC as a Novel Low-Cost Anode Electrocatalyst for Superior Performance Microbial Fuel Cells. *Biosensors and Bioelectronics*, 142.

Huang, X. (2009). Fabrication and properties of carbon fibers. Materials, 2(4), 2369-2403.

Hull, A. (1926). Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Inagaki, T., Morishita, A., Kuno, T., Kito, M., & Hirano, T. (2004). Carbon foams prepared from polyimide using urethane foam template. *Carbon*, 497-502.

Irwandi, D., Mas'ud, Z., Sutriah, K., & Khotib, M. (2016). Preparation and Characterization of Carbon Foam Derived from Fine Coal and Phenolic Resin. *Journal Of Chemistry,* 243-248.

Jana, P., Fierro, V., & Celzard, A. (2016). Sucrose-based carbon foams with enhanced thermal conductivity. Industrial Crops and Products, 498-506.

Jana, P., Fierro, V., Pizzi, A., & Celzard, A. (2014). Biomass-Derived, Thermally Conducting, Carbon Foams For Seasonal Thermal Storage. *Biomass and Bioenergy*, 312-318.

Jana, P., Palomo del Barrio, E., Fierro, V., Medjahdi, G., & Celzard, A. (2016). Design of Carbon Foams For Seasonal Solar Thermal Energy Storage. *Carbon*, 771-787.

Jeon, S., Cheong, J., Nam, J., Kim, I., Agarwal, S., & Greiner, A. (2020). *High-Density fibrous Polyimide Sponges With Superior Mechanical and Thermal Properties*. ACS Applied Metarials Interfaces , 12-16.

Jiang, S., Cheong, J., Nam, J., Kim, I., Agarwal, S., & Greiner, A. (2020). High-Density Fibrous Polyimide Sponges With Superior Mechanical and Thermal Properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(16), 19006-19014.

Katyal, S., Thambimuthu, K., & Valix, M. (2003). Carbonisations of Bagasse in a Fixed Bed Reactor: İnfluence Of Process Variables On Char Yied and Characteristics. *Renewable Energy*, 713-725.

Keleş, S. (2009). *Hızlı Piroliz Yöntemi İle Fındık ..kupulasının Katalitik Pirolizi ve Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu.* Trabzon, Türkiye: Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Khan, M., Tiehu, L., Zhao, T., Ali, Z., Malik, A., Khan, A., . . . Xiong, C. (2017). Effect of Multi Walled Carbon Nanotubes and Diamond Nanoparticles On The Structure and Properties of Carbon Foams. *Diamond and Related Materials*, 196-126.

Kılıç, M., & Pütün, A. (2013). *Bio-pitch: A Novel Precursor For Carbon Foam Production", 1st International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition*. Çeşme, 484-852.

Kong, L., Chen, Q., Shen, X., Xia, C., Ji, Z., & Zhu, J. (2017). Ionic Liquid Templated Porous Boron-Doped Graphitic Carbon Nitride Nanosheet Electrode for High-Performance Supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 249-258.

Kumar, R., Jain, H., Chaudhary, A., Kumari, S., Mondal, D., & Srivastava, A. (2019). *Thermal conductivity and fire-retardant response in graphite foam made from coal tar pitch derived semi coke.* Composites Part B: Engineering, 121-130.

Lakhi, K., Park, D., Singh, G., Talapaneni, S., Ravon, U., Al-Bahily, K., & Vinu, A. (2017). Energy Efficient Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Carbon Nitrides With Uniform Rods and Their Superior CO2 Adsorption Capacity. *Journal of Materials Chemistry A*, 16220-16230.

Lee, C., Lee, S., Park, J., Park, C., Lee, S., Kim, B., . . . Choi, J. (2017). Removal of Copper, Nickel and Chromium Mixtures From Metal Plating Wastewater by Adsorption With Modified Carbon Foam. *Chemosphere*, 203-211.

Lee, J., Kim, Y., Hwang, J., Joh, H., Park, C., & Lee, S. (2017). Carbon Nanosheets by the Graphenization of Ungraphitizable Isotropic Pitch Molecules. *Carbon*, 121, 479-489.

Li, D., Li, Y., Liu, H., Ma, J., Liu, Z., Gai, C., & Jiao, W. (2019). Synthesis of Biomass Tar-Derived Foams Through Spontaneous Foaming For Ultra-Efficient Herbicide Removal From Aqueous Solution. *Science of The Total Environment,* 673, 110-119.

Li, Q., Chen, L., Ding, J., Zhang, J., Li, X., Zeng, K., . . . Tian, X. (2016). Open-Cell Phenolic Carbon Foam and Electromagnetic Interference Shielding Properties. *Carbon*, 90-105.

Li, S., Guo, Q., Song, Y., Liu, Z., Shi, J., Liu, L., & Yan, X. (2007). Carbon Foams With High Compressive Strength Derived From Mesophase Pitch Treated By Toluene Extraction. *Carbon*, 2843-2854.

Li, S., Guo, Q., Song, Y., Shi, J., & Liu, L. (2010). Effects of Pitch Fluoride On The Thermal Conductivity of Carbon Foam Derived From Mesophase Pitch. *Carbon*, 1312-1320.

Li, S., Tian, Y., Zhong, Y., Yan, X., Song, Y., Guo, Q., . . . Liu, L. (20111a). Formation Mechanism of Carbon Foams Derived From Mesophase Pitch. *Carbon*, 618-624.

Li, W., Huang, Z., Wu, Y., Zhao, X., & Liu, S. (2015). Honeycomb Carbon Foams With Tunable Pore Structures Prepared From Liquefied Larch Sawdust by Self-Foaming. *Industrial Crops and Products*, 215-223.

Lin, Q., Li, T., Ji, Y., Wang, W., & Wang, X. (2005). Study of the Modification of Coal-Tar Pitch With p-methyl Benzaldehyde. *Fuel*, 177-182.

Lipson, H., & Stokes, A. (1942). A New Structure of Carbon. Nature, 328-328.

Liu, H., Li, T., Wang, X., Zhang, W., & Zhao, T. (2014). Preparation and Characterization of Carbon Foams With High Mechanical Strength Using Modified Coal Tar Pitches. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 442-447.

Liu, J., Yang, T., Wang, D., Lu, G., Zhao, D., & Qiao, S. (2013a). A Facile Soft-Template Synthesis of Mesoporous Polymeric and Carbonaceous Nanospheres. *Nature Communications*, 4(1), 1-7.

Liu, J., Xie, Y., Li, C., Fang, G., Chen, Q., Ao, X. (2020). Novel Red Mud/Polyacrylic Composites Synthesized From Red Mud And its Performance On Cadmium REmoval From Aqueous Solition. *Journal of Chemical Technology& Biotechnology*, 95(1), 213-222

Liu, L., Xu, S., Yu, Q., Wang, F., Zhu, H., Zhang, R., & Liu, X. (2016). Nitrogen-Doped Hollow Carbon Spheres With a Wrinkled Surface Their One-pot Carbonization Synthesis and Supercapacitor Properties. *Chem Commun,* 11693-11696.

Liu, M., Gan, L., Zhao, F., Fan, X., Xu, H., Wu, F., . . . Chen, L. (2007). Carbon Foams With High Compressive Strength Derived From Polyary-Lacetylene Resin. *Carbon,* 45, 3042-3059.

Liu, S., Huang, Z., & Wang, R. (2013c). "A Carbon Foam With A Bimodal Micro–Mesoporous Structure Prepared From Larch Sawdust For The Gas-Phase Toluene Adsorption. *Materials Research Bulletin,* 2437-2441.

Lopez, F., Centeno, T., Garcia-Diaz, I., & Alguacil, F. (2013). Textural and Fuel Characteristics of The Chars Produced by the Pyrolysis of Waste Wood, and the Properties of

Activated Carbons Prepared From Them. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 551-558.

Luo, X., Mohanty, A., & Misra, M. (2013). Lignin as a Reactive Reinforcing Filler For Water-Blown Rigid Biofoam Composites From Soy Oil-Based Polyurethane. *Industrial Crops and Product*s, 13-19.

Mansuroğlu, S. (2006). Turizm Geliştirmelerine Yerel Halkın Yaklaşımlarının Belirlenmesi. Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Derneği, 35-46.

McKendry, P. (2002). Energy Production From Biomass: Overview Of Biomass . *Bioresource Technology* , 37-46.

Melo, B., & Pasa, V. (2003). Composites Based on Eucalyptus tar Pitch/Castor Oil Polyurethane and Short Sisal Fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 89(14), 3797-3802.

Mirzaei, S., Ahmadpour, A., Shahsavand, A., Rashidi, H., & Arami-Niya, A. (2020). Superior Performance Of Modified Pitch-Based Adsorbents For Cyclic Methane Storage. *Journal of Energy Storage,* 101-251.

Moralı, U. (2012, Eylül). Gürgen Ağacı Kabuğunun Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi. Eskişehir, Türkiye: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi.

Morgan, P. (2005). Carbon Fibers and Their Composites. CRC Press.100

Narasimman, R., & Prabhakaran, K. (2012). Preparation of Carbon Foams by Thermo-Foaming of Activated Carbon Powder Dispersions in An Aqueous Sucrose Resin. *Carbon,* 5583-5593.

Narasimman, R., & Prabhakaran, K. (2012). Preparation of Low Density Carbon Foams by Foaming Molten Sucrose Using an Aluminium Nitrate Blowing Agent. *Carbon*, 50(5), 1999-2009.

Naycı, G. (2019). *Keten Lifi, Kestane/Gürgen Talaşı Dolgulu Vinillester Esaslı Kompozit Malzemelerin Mekanik Özellikleriin İncelenmesi.* İstanbul, Türkiye: Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı Metalurji ve Malzeme mühendisliği Programı Yüksek Lisans Tezi.

Niya, A., Rufford, T., & Zhu, Z. (2016). Activated Carbon Monoliths With Hierarchical Pore Structure From Tar Pitch and Coal Powder For The Adsorption of CO2, CH4 and N2. *Carbon,* 115-124.

Ozbay, N., Yargıc, A., Sahin, R., & Yaman, E. (2019). *Valorization Of Banana Peel Waste Via İn-Situ Catalytic Pyrolysis Using Al-Modified SBA-15* . Renewable Energy, 633-646.

Özbay, N. (1998). *Pamuk Çiğidi Pres Küspesinin Pirolizi ve Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu.* Eskişehir, Türkiye: Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi.

Özbay, N., Apaydın-Varol, E., Uzun, B., & Pütün, A. (2008). *Characterization of Bio-Oil Obtained from Fruit Pulp Pyrolysis*. Energy, 1233-1240.

Özer, A. (2012). *Değişik Kaynaklardan Lignin Degrede Eden Bakterilerin İzolasyonu ve Ligninolitik Aktivitelerinin Test Edilmesi.* Trabzon, Türkiye: Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi.

Özkazanç, K. (1998). *Bartın Yöresi Ormanlarında Meşe, Kayın ve Gürgen Ağaçlarında Zarar Yapan Böcekler*. Zonguldak, Türkiye: Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Orman Mühendisliği Ana Bilim Dalı.

Palik, E., Gray, H., & Klein, P. (1985). *A Raman study of Etching silicon in Aqueous KOH. Journal of the Electrochemical Society*, 132(4).

Petrova, B., Budinova, T., Petrov, N., Yardim, M., Ekinci, E., & Razvigorova, M. (2005). Effect of Different Oxidation Treatments on the Chemical Structure and Properties of Commercial Coal Tar Pitch. *Carbon*, 261-267.

Praucher, M., Pasa, V., & Menezes, S. (2001b). Solid-state 13C NMR Quantitative Study of Eucalyptus Tar Pitches. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 21(4), 371-385.

Praucher, M., Pasa, V., & Otani, C. (2001a). Characterization and Thermal Polymerization of Eucalyptus Tar Pitches. *Energy & Fuels*, 15(2), 449-454.

Praucher, M., Pasa, V., Otani, S., & Menezes, S. (2004). Eucalyptus Tar Pitch Pretreatment For Carbon Material Processing. *Journal of Applied Polymer Science,* 1604-1611.

Prauchner, M., Pasa, V., Molhallem, N., Otani, C., Otani, S., & Pardini, L. (2005). Structural Evolution of Eucalyptus Tar Pitch-Based Carbons During Carbonization. *Biomass and Bioenergy*, 28(1), 53-61.

Qiao, W., Huda, M., Song, Y., Yoon, S., Korai, Y., Mochida, I., . . . Kawamoto, K. (2005). Carbon Fibers and Films Based on Biomass Resins. Energy & Fuels, 19(6), 2576-2582.

Quan, C., Li, A., & Gao, N. (2010). Syntheis Of Carbon Nanotubes and Porous Carbons From Printed Circuit Board Waste Pyrolsis Oil. *Journal of Hazardous Materials, 179*(1-3), 911-917.

Raley, J., & Asher, D. (1976). *Process For Preparing Macroporous Open-Cell Carbon Foam From Normally Crystalline Vinylidene Chloride Polymer*. United States.

Rocha, J., Countinho, A., & Luengo, C. (2002). Biopitch Produced from Eucalyptus Wood Pyrolysis Liquids as a Renewable Binder for Carbon Electrode Manufacture. Brazilian *Journal Of Chemical Engineering* , 127-132.

Rodriguez, E., & Garcia, R. (2017). Low-Cost Hierarchical Micro/Macroporous Carbon Foams As Efficient Sorbents For CO2 Capture. *Fuel Processing Technology,* 235-245.

Russo, C., Ciajolo, A., Stanzione, F., Tregrossi, A., Oliano, M., Carpentieri, A., & Apicella, B. (2019). Investigation On Chemical and Structural Properties of Coal- and Petroleum-Derived Pitches and Implications on Physico-Chemical Properties (Solubility,Softening and Coking). *Fuel,* 478-487.

Santigo-Medina, F., Delgado-Sanchez, C., Basso, M., Pizzi, A., Fierro, V., & Celzard, A. (2018). Mechanically Blown Wall-Projected Tannin-Based Foams. *Industrial Crops and Products*, 316-323.

Sarıdanışmet, S. (2021, Ocak). *Şeker Pancarı Posası Selülozu Kullanılarak Üretilen karboksimetil Selülozun(CMC) Farklı Modifikasyonlarının Eldesi.* Kayseri, Türkiye: T.C. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi.

Seidel, H., Csepregi, L., & Baumgartel, H. (1990). Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions: I. Orientation Dependence and Behavior of Passivation Layers. *Journal of The Electrochemical Society*, 137(11).

Sen, A. (2005, Haziran). *Karaçam Ekstreaktif Maddelerinin Çam Kese Böceği Üzerine Etkileri.* İstanbul, Türkiye: İstanbul Üniversitesi Fen Biliöleri Enstitüsü Orman Endüstiri Mühendisliği Anabilim Dalı Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Programı Yüksek Lisans Tezi.

Shao, J., Ma, F., Wu, G., Geng, W., Song, S., Wan, J., & Ma, D. (2016). Facile Preparation of 3D Nanostructured O/N co-Doped Porous Carbon Constructed by Interconnected Carbon Nanosheets for Excellent-Performance supercapacitors. *Electrochimica Acta,* 793-805.

Shi, J., Jiang, X., Sun, J., Ban, B., Li, J., & Chen, J. (2021). *Recycled Silicon-Based Anodes With Three-Dimensional Hierarchical Porous Carbon Framework Synthesized by a Self-Assembly CaCO3 Template Method For Lithium ion Battery*. Journal of Alloys and Compounds, 858.

Sonawane, J., Patil, S., Ghosh, P., & Adeloju, S. (2018). Low-Cost Stainless-Steel Wool Anodes Modified With Polyaniline and Polypyrrole For High-Performance Microbial Fuel Cells. *Journal of Power Sources,* 103-114.

Strano, M., Zydnel, A., Barth, H., Wololer, G., Agarwal, H., & Foley, H. (2002). Ultrafiltration membrane synthesis by nanoscale templating of Porous Carbon. *Journal of Membrane Science,* 198(2), 173-186.

Sun, Y., & Webley, P. (2011). *Preparation of Activated Carbons with Large Specific Surface Areas from Biomass Corncob and Their Adsorption Equilibrium Formethane*, Carbon Dioxide, Nitrogen, and Hydrogen. Industrial and Engineering Chemistry Research, 50, 9286-9294.

Sun, Z., Li, D., Ma, H., Tian, P., Li, X., Li, W., & Zhu, Y. (2015). Characterization of Asphaltene Isolated From Low-Temperature Coal Tar. *Fuel Processing Technology*, 138, 413-418.

Tondi, G., Pizzi, A., Delmotte, L., Parmenteir, J., & Gadiou, R. (2010). Chemical Activation Of Tannın-Furanic Carbon Foams. Industrial Crops and Products, 31,327-334.

Tsai, W., & Liu, S. (2013). Effect Of Tempreture On Thermochemical Property and True Denstiy Of Torrefied Coffee Residue. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 47-52.

Tsyntsarski, B., Petrova, B., Budinova, T., Petrov, N., Krzesinska, M., Pusz, S., . . . Tzvetkov, P. (2010). Carbon Foam Derived From Pitches Modified With Mineral Acids by a Low Pressure Foaming Process. *Carbon*, 35223-3530.

Tsyntsarski, B., Petrova, B., Budinova, T., Petrov, N., Velasco, L., Parra, J., & Ania, C. (2012). Porosity Development During Steam Activation of Carbon Foams From Chemically Modified Pitch. *Microporous and Mesoporous Materials,* 154, 56-61.

Tushar, M., Mahinpey, N., Khan, A., Ibrahim, H., Kumar, P., & Idem, R. (2012). Production, characterization and reactivity studies of chars produced by the isothermal pyrolysis of flax straw",. *Biomass and Bioenergy*, 97-105.

Tzvetkov, G., Tsyntsarki, B., Balashev, K., & Spassov, T. (2016). Microstructural Investigations Of Carbon Foams Derived From Modified Coal-Tar Pitch. *Micron*, 34-42.

Uzun, B., Apaydın-Varol, E., Ateş, F., & Özbay, N. (2010). *Synthetic Fuel Production from Tea Waste: Characterisation of Bio-Oil and Bio-Char*. Fuel, 176-184.

Velasco, L., Tsyntsarski, B., Petrova, B., Budinova, T., Petrov, N., Parra, J., & Ania, C. (2010). Radiative Properties of Tannin-Based, Glasslike, Carbon Foams. *Journal of Hazardous Materials,* 843-848.

Wang, J., & Kaskel, S. (2012). KOH Activation of Carbon-Based Materials for Energy Storage. *Journal of Materials Chemistry*, 52(77), 11512-11512.

Wang, M., Wang, C., Li, T., & Hu, Z. (2008b). Preparation of Mesophase-Pitch-Based Carbon Foams at Low Pressures. *Carbon*, 84-91.

Wang, N., Yu, X., Wang, Y., Chu, W., & Liu, M. (2013b). A Comparison Study on Methane Dry Reforming With Carbon Dioxide Over LaNiO3 Perovskite Catalysts Supported on Mesoporous SBA-15, MCM-41 and Silica Carrier. *Catalysis Today*, 98-107.

Wang, X., Zhong, J., Wang, Y., Yu, M., & Wang, Y. (2007). The Study on The Formation of Graphite Foam. *Materials Letters*, 61(3), 741-746.

Wang, Y., He, Z., Zhan, l., & Liu, X. (2016). Coal Tar Pitch Based Carbon Foam For Thermal Insulating Material. *Materials Letters*, 95-98.

Wang, Y., Liu, Y., Wang, D., Wang, C., Guo, L., & Yi, T. (2020). Free-Standing Honeycomb-Like N Doped Carbon Foam Derived From Coal Tar Pitch For High-Performance Supercapacitor. *Applied Surface Science*, 506(145014).

Watkins, D., Nuruddin, M., Hosur, M., Tcherbi-Narteh, A., & Jeelani, S. (2015). Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. *Journal Of Materials Resarch and Technology*, 26-32.

Wu, F., Tseng, R., & Juang, R. (2005). Preparation of Highly Microporous Carbons from fir Wood by KOH Activation For Adsorption of Des and Phenols fFom Water. *Separation and purification technology*, 10-19.

Xeu, C., Tu, B., & Zhao, D. (2008). Evaporation-Induced Coating and Self-Assembly of Ordered Mesoporous Carbon-Silica Composite Monoliths with Macro-Porous Architecture on Polyurethane Foams. *Advanced Functional Materials*, 18(24), 3714-3921.

Xiao, J., Wang, Y., Liu, Y., Lia, Y., & Li, J. (2010). Progress in Coal Tar Pitch Modification. *Carbon Techniques,* 2.

Xu, G., Yang, T., Fang, Z., Wang, Q., Yang, C., & Zhao, X. (2018). Preparation and characterization of coal-based carbon foams by microwave heating process under ambient pressure. *Diamond and Related Materials*, 63-70.

Xu, J., Tan, Z., Zeng, W., Chen, G., Wu, S., Zhao, W., . . . Zhu, Y. (2016). A Hierarchical Carbon Derived from Sponge-Templated Activation of Graphene Oxide for High-Performance Supercapacitor Electrodes. *Advenced Materials*, 5222-5228.

Yadav, A., Kumar, R., Bhatia, G., & Verma, G. (2011). Development of Mesophase Pitch Derived High Thermal Conductivity Graphite Foam Using A Template Method. *Carbon,* 49(11), 3622-3630.

Yan, J., Miao, L., Duan, H., Zhu, D., Lv, Y., Xiong, W., . . . Liu, M. (2020). Core-Shell Hierarchical Porous Carbon Spheres With N/O Doping for Efficient Energy Storage. *Electrochimica Acta,* 358(136899).

Yang, J., Kim, B., Park, S., Rhee, K., & Seo, M. (2019). Preparation and Characterization of Mesophase Formation of Pyrolysis fuel Oil-Derived Binder Pitches For Carbon Composites. *Composites Engineering*, 467-472.

Yang, L., Wang, S., Zeng, Q., Zhang, Z., Pei, T., Li, Y., & Peng, L. (2011). Efficient Photovoltage Multiplication in Carbon Nanotubes. *Nature Photonics*, 672-676.

Yao, Y., Wu, H., Huang, L., Li, X., Yu, L., Zeng, S., . . . Zou, J. (2017). Nitrogenenriched Hierarchically Porous Carbon Nanofiber Network as A Binder-Free Electode For High-Performance Supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 246, 606-614.

Yargic, A.S., & Ozbay, N. (2019). *Carbon foam production from bio-based polyols of liquefied spruce tree sawdust: Effects of biomass/solvent mass ratio and pyrolytic oil addition.* Journal of Applied Polymer Science, 136(11).

Yargıç, A.Ş. (2011). *Heteropoli Asit İçerikli MCM-41 ve MCM-48 Türü Katalizörler*. Eskişehir, Türkiye: Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstirüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans tezi.

Yargıç, A.Ş. (2017). *Karbon Köpük Üretimi ve Karakterizasyonu*. Bilecik, Türkiye: Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi ve Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstirüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora tezi.

Yargıç, A.Ş., & Özbay, N. (2019). *Effect Of Chemical On The Cellular Structure Of Biopitch-Derived Freen Carbon Foam*. Diamond & Related Materials, 58-66.

Yargıç, A.Ş., Şahin, R.Z., & Özbay, N. (2021). *Biyo-Poliol-Esaslı Karbon Köpüğün Yapısal Özellikleri Üzerinde Çözücü Türü Etkisinin İncelenmesi.* Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 133-146.

Yavuzel, N. (2014, Ekim). *Gürgen Ağacı Talaşı Atıklarının Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi.* Eskişehir, Türkiye: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Temel işlemler ve Termodinamik Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi.

You, T., & Xu, F. (2016). *Applications of molecular spectroscopic methods to the elucidation of lignin structure*. Applications of Molecular Spectroscopy to Current Research in the Chemical and Biological Sciences, 235-260.

Yu, M., Li, C., Ao, X., & Chen, Q. (2019). *Fabrication of Coal Tar Pitch–Derived Reticulated Carbon Foam As Oxidation Resistant Thermal İnsulation.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.

Yu, M., Zhong, C., Zhang, Y., Chen, Q., Ao, X., Lei, X., & Li, C. (2018). Pyrolysis Behavior and Chemical Composition Of The Precursors Influence On Structure and Properties Pf Coal-tar-Pitch-Based Carbon Foams. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 293-300.

Yuan, Y., Qin, Z., & Xu, Z. (2020). Templated Mesoporous MnO x for Catalytic Ozonation of Toluene. *Catalysis Letters*, 365-374.

Zaman, W., Li, K., Ikram, S., Li, W., Zhang, D., & Guo, L. (2012). Morphology, Thermal Response and Anti-Ablation Performance of 3D-Four Directional Pitch-Based Carbon/Carbon Composites. *Corrosion Science*, 61, 134-142.

Zhang, C., Song, W., Ma, Q., Xie, L., Zhang, Z., & Gou, H. (2016b). Enhancement of CO2 Capture on Biomass-Based Carbon From Black Locust by KOH Activation and Ammonia Modification. *Energy & Fuels*, 30(5), 4181-4190.

Zhang, G., Guan, T., Cheng, M., Wang, Y., Xu, N., Qiao, J., . . . Li, K. (2020). Harvesting Honeycomb-Like Carbon Nanosheets With Tunable Mesopores From Mild-Modified Coal Tar Pitch For High-Performance Flexible All-State Supercapacitors. *Journal of Power Sources.*

Zhang, S., Zheng, M., Lin, N., Liu, Y., Zhao, B., Pang, H., . . . Shi, Y. (2014b). Activated Carbon With uUtrahigh Specific Surface Area Synthesized From Natural Plant Material for Lithium–Sulfur Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*,, 15889-15896.

Zhang, W., Yu, C., Chang, L., Zhong, W., & Yang, W. (2018). Three-Dimensional Nitrogen-Doped Hierarchical Porous Carbon Derived From Cross-Linked Lignin Derivatives For High Performance Supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 642-652.

Zhang, X., Meng, Y., Fan, B., Ma, Z., & Song, H. (2019b). Preparation of Mesophase Pitch From Refined Coal Tar Pitch Using Naphthalene-Based Mesophase Pitch as Nucleating Agent. *Fuel*, 243, 390-397.

Zhang, Y., Xiao, R., Gu, X., Zhang, H., Shen, D., & He, G. (2014a). Catalytic Pyrolysis of Biomass With Fe/La/SBA-15 Catalyst Using TGA–FTIR Analysis. *BioResources,* 5234-5245.

Zhang, Y., Yang, S., Wang, S., Liu, X., & Li, L. (2019a). Microwave/freeze Casting Assisted Fabrication of Carbon Frameworks Derived From Embedded Upholder in Tremella For Superior Performance Supercapacitors. *Energy Storage Materials,* 447-455.

Zhong, C.,Lixian, S., Xueqiang, C., Ying. H., (2011) Cangsha,China.193-203

Zhu, J., Xu, D., Wang, C., Qian, W., Guo, J., & Yan, F. (2017). Ferric citrate-derived N-doped hierarchical porous carbons for oxygen reduction reaction and electrochemical supercapacitors. *Carbon*, 1-10.

Zhu, Y., Ji, X., Pan, C., Sun, Q., Song, W., Fang, L., . . . Banks, C. (2013). A Carbon Quantum Dot Decorated RuO 2 Network: Outstanding Supercapacitances Under Ultrafast Charge and Discharge. *Energy & Environmental Science*, 6(12), 3665-3675.

EKLER

Gürgen talaşı katranınınGC/MS sonuçları

	Alan (%)
Bileşen	**G**
1-Hydroxy-2-butanone	0,89
Acetic acid, (acetyloxy)-	2,80
Butanedial	1,16
Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester	1,42
2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	2,57
Di(3-Methylbutyl)amine	0,19
2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	0,92
2(5H)-Furanone	3,69
1,2-Cyclopentanedione	1,40
5 Methyl furfural	2,57
2-Butanone, 1-(acetyloxy)-	0,76
Phenol	0,55
Phenol	0,55
2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	0,50

Phenol, 2-methyl-	1,43
Phenol, 3-ethyl-	1,79
Phenol, 2,4-dimethyl-	1,12
Hexadecane	1,47
Heptadecane	1,66
Heneicosane	0,26
Phenol, 4-methyl-	1,31
Phenol, 2-ethyl-	0,73
Tetradecane	1,76
Hexadecanoic acid, methyl ester	0,54
Cyclopentanone	0,18
Pyridine, 2-methyl-	0,39
Pentanenitrile, 4-methyl-	0,17
Benzene, ethyl-	0,28
Hexanenitrile	0,12
Nonane, 1-chloro-	0,41
2-Acetyl furan	0,85
Pyridine, 3,4-dimethyl-	0,34
n-Butylbenzylamine	0,15
2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	0,39

Gürgen talaşı katranınınGC/MS sonuçları (devamı)

	Alan (%)
Bileşen	**G**
1,6-Octadiene	0,15
Heptanenitrile	0,42
8-Hydroxy-2-octanone	0,55
Decane	0,50
Octanenitrile	0,14
1-Dodecene	2,25
Undecane	0,91
1,1-Cyclopropanedicarbonitrile, 2-methyl-2-pentyl-	0,64
Octanoic acid	0,34
Nonanenitrile	0,93
Dodecane	1,04
3-Dodecene, (E)-	0,30
5,6-Dimethyltetrahydro-1,3-oxazine-2-thione	0,16
Phenol, 4-propyl-	0,68
Phenol, 3-ethyl-5-methyl-	0,39

Phenol, 3,4,5-trimethyl-	0,65
Cyclopentane, hexyl-	0,38
Benzene, hexyl-	0,33
Benzene, (1,3-dimethylbutyl)-	0,61
Decanenitrile	0,33
1-Tridecene	0,94
Benzene, 1-methoxy-4-(1-methylethyl)-	0,65
Cyclopentane, decyl-	0,79
Benzene, heptyl-	0,64
Cyclotetradecane	0,48
1-Tetradecene	1,76
7-Tetradecene	0,34
Cyclopentane, undecyl-	0,62
3-Dodecyne	0,19
3-Octadecene, (E)-	0,66
Pentadecane	4,50
3-Hexadecene, (Z)-	0,90
5-Cyclohexyl-1-pentene	0,17
n-Nonylcyclohexane	0,58
1-Tetradecanol	0,30

Gürgen talaşı katranınınGC/MS sonuçları (devamı)

	Alan (%)
Bileşen	**G**
1-Tetradecanol	0,30
Cyclohexane, decyl-	0,21
6,11-Hexadecadien-1-ol	0,48
9-Eicosyne	0,35
3-Heptadecene, (Z)-	1,77
1-Nonadecene	0,20
Benzene, (1-methyl-1-propylpentyl)-	0,16
1-Dodecanol,	0,40
1-Heptadecyne	0,55
Benzene, 1,3-didecyl-	1,25
Octadecane	0,64
11-Octadecynenitrile	0,16
7-Tetradecenal, (Z)-	0,77

Hexadecanenitrile	2,89
Oxacycloheptadec-8-en-2-one	8,45
Hexadecanoic acid	4,42
9-Octadecynenitrile	0,23
Hexadecenenitrile	1,98
9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	1,25
Nonadecanenitrile	0,83
Oleic Acid	1,15
7,10-Octadecadienoic acid, methyl ester	0,42
Octadecanamide	1,41
9-Octadecenamide, (Z)-	1,36
Hexatriacontane	3,70
Hexacosane	5,94
13-Docosen-1-ol, (Z)-	0,77