# T.C. SİİRT ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# RSM OPTİMİZASYONU İLE ÇÖREKOTU (NİGELLA SATİVA L.) ATIK BİYOKÜTLESİ-ESASLI ÜRETİLEN AKTİF KARBON KULLANILARAK UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN GİDERİLMESİ VE FOTOVOLTAİK UYGULAMALARININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ebru BATUR (183102008)

# Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Sinan KUTLUAY

Şubat-2021 SİİRT

## **TEZ KABUL VE ONAYI**

Ebru BATUR tarafından hazırlanan "**RSM Optimizasyonu ile Çörekotu** (Nigella Sativa L.) Atık Biyokütlesi-Esaslı Üretilen Aktif Karbon Kullanılarak Uçucu Organik Bileşiklerin Giderilmesi ve Fotovoltaik uygulamalarının İncelenmesi" adlı tez çalışması 10/02/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	İmza
<b>Başkan</b> Prof. Dr. Ömer ŞAHİN	
<b>Danışman</b> Dr. Öğr. Üyesi Sinan KUTLUAY	
Üye Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN	

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Doç. Dr. Fevzi HANSU Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması Siirt Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) tarafından 2020-SİÜFEB-019 nolu proje ile desteklenmiştir.

# ÖN SÖZ

Bu tez çalışması, RSM optimizasyonu ile biyoatık-esaslı üretilen aktif karbon kullanılarak uçucu organik bileşikler olarak hedeflenen benzen, toluen ve ksilen buharının karşılaştırmalı ve rekabetçi dinamik adsorpsiyon mekanizmasını açıklığa kavuşturmak ve aktif karbon destekli CdS yarıiletken malzemeler kullanılarak elde edilen yarıiletken tabanlı güneş pil yapılarının güneş pil verimliliğini arttırmak için yeni bir strateji sunmaktadır.

Öncelikle, yüksek lisans tez çalışmalarımın tüm sürecinde bilgi ve birikimini benden esirgemeyen ve bana her türlü desteği sağlayan danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Sinan KUTLUAY'a en içten şükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarım sürecinde yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Ömer ŞAHİN, Sayın Doç. Dr. Orhan BAYTAR ve Sayın Doç. Dr. Sabit HOROZ hocalarıma çok teşekkür ederim.

Ayrıca, bu çalışmayı 2020-SİÜFEB-019 no'lu proje ile destekleyen Siirt Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP)'a teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, anneme, babama, kardeşlerime ve eşime sadece bu çalışma sırasında değil, hayatım boyunca da sonsuz destekleri, anlayışları ve sabırları için en içten şükranlarımı sunarım.

Ebru BATUR SİİRT-2021

-	<u>Sayfa</u>
ÖN SÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
TABLOLAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ	ix
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Aktif Karbon Üretimi ve Uvgulamaları	1
1.1.1. Biyokütleden aktif karbon üretimi	1
1.1.2. Aktif karbonun uvgulama alanları	
1.2. Denevsel Tasarım	6
1.3. Uçucu Organik Bileşikler ve Rekabetçi Adsorpsiyon	7
1.4. Yarıiletken Malzeme Tabanlı Güneş Pilleri	9
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	13
3. MATERYAL VE METOT	19
3.1. Hammadde ve Kimvasal Maddeler	19
3.1. Hammadde ve Kimyasal Maddeler 3.2. Cörekotu (Nigella Sativa L.) Atık Biyokütlesi-Esaslı Aktif Karbon Üretimi.	19 19
<ul> <li>3.1. Hammadde ve Kimyasal Maddeler</li> <li>3.2. Çörekotu (Nigella Sativa L.) Atık Biyokütlesi-Esaslı Aktif Karbon Üretimi .</li> <li>3.2.1. RSM ve deney tasarımı</li> </ul>	19 19 20
<ul> <li>3.1. Hammadde ve Kimyasal Maddeler</li> <li>3.2. Çörekotu (Nigella Sativa L.) Atık Biyokütlesi-Esaslı Aktif Karbon Üretimi .</li> <li>3.2.1. RSM ve deney tasarımı</li></ul>	19 19 20 21
<ul> <li>3.1. Hammadde ve Kimyasal Maddeler</li> <li>3.2. Çörekotu (Nigella Sativa L.) Atık Biyokütlesi-Esaslı Aktif Karbon Üretimi .</li> <li>3.2.1. RSM ve deney tasarımı</li></ul>	19 19 20 21 22
<ul> <li>3.1. Hammadde ve Kimyasal Maddeler</li> <li>3.2. Çörekotu (Nigella Sativa L.) Atık Biyokütlesi-Esaslı Aktif Karbon Üretimi .</li> <li>3.2.1. RSM ve deney tasarımı</li> <li>3.2.2. Model uydurma ve istatistiksel analiz</li> <li>3.2.3. İyot sayısı</li> <li>3.3. BTK buharının dinamik adsorpsiyon/desorpsiyon ölçümleri</li> </ul>	19 19 20 21 22 22
<ul> <li>3.1. Hammadde ve Kimyasal Maddeler</li> <li>3.2. Çörekotu (Nigella Sativa L.) Atık Biyokütlesi-Esaslı Aktif Karbon Üretimi .</li> <li>3.2.1. RSM ve deney tasarımı</li> <li>3.2.2. Model uydurma ve istatistiksel analiz</li> <li>3.2.3. İyot sayısı</li> <li>3.3. BTK buharının dinamik adsorpsiyon/desorpsiyon ölçümleri</li> <li>3.3.1. Adsorpsiyon kinetik modelleri</li> </ul>	19 19 20 21 22 22 22
<ul> <li>3.1. Hammadde ve Kimyasal Maddeler</li></ul>	19 19 20 21 22 22 24 25
<ul> <li>3.1. Hammadde ve Kimyasal Maddeler</li> <li>3.2. Çörekotu (Nigella Sativa L.) Atık Biyokütlesi-Esaslı Aktif Karbon Üretimi .</li> <li>3.2.1. RSM ve deney tasarımı</li></ul>	19 20 21 22 22 22 24 25 bon
<ul> <li>3.1. Hammadde ve Kimyasal Maddeler</li> <li>3.2. Çörekotu (Nigella Sativa L.) Atık Biyokütlesi-Esaslı Aktif Karbon Üretimi .</li> <li>3.2.1. RSM ve deney tasarımı</li> <li>3.2.2. Model uydurma ve istatistiksel analiz</li> <li>3.2.3. İyot sayısı</li> <li>3.3. BTK buharının dinamik adsorpsiyon/desorpsiyon ölçümleri</li> <li>3.3.1. Adsorpsiyon kinetik modelleri</li> <li>3.2. Adsorpsiyon izoterm modelleri</li> <li>3.4. CdS/Aktif karbon, Mo-Katkılı CdS/ Aktif karbon, La-Katkılı CdS/ Aktif karbon Yarıiletken Malzemelerin Üretimi</li> </ul>	19 20 21 22 22 24 25 bon 27
<ul> <li>3.1. Hammadde ve Kimyasal Maddeler</li> <li>3.2. Çörekotu (Nigella Sativa L.) Atık Biyokütlesi-Esaslı Aktif Karbon Üretimi .</li> <li>3.2.1. RSM ve deney tasarımı</li> <li>3.2.2. Model uydurma ve istatistiksel analiz</li> <li>3.2.3. İyot sayısı</li> <li>3.3. BTK buharının dinamik adsorpsiyon/desorpsiyon ölçümleri</li> <li>3.3.1. Adsorpsiyon kinetik modelleri</li> <li>3.3.2. Adsorpsiyon izoterm modelleri</li> <li>3.4. CdS/Aktif karbon, Mo-Katkılı CdS/ Aktif karbon, La-Katkılı CdS/ Aktif karve Mn-Katkılı CdS/ Aktif karbon Yarıiletken Malzemelerin Üretimi</li> </ul>	19 20 21 22 22 24 25 bon 27 27
<ul> <li>3.1. Hammadde ve Kimyasal Maddeler</li> <li>3.2. Çörekotu (Nigella Sativa L.) Atık Biyokütlesi-Esaslı Aktif Karbon Üretimi .</li> <li>3.2.1. RSM ve deney tasarımı</li> <li>3.2.2. Model uydurma ve istatistiksel analiz</li></ul>	19 20 21 22 22 22 24 25 bon 27 27 27
<ul> <li>3.1. Hammadde ve Kimyasal Maddeler</li> <li>3.2. Çörekotu (Nigella Sativa L.) Atık Biyokütlesi-Esaslı Aktif Karbon Üretimi .</li> <li>3.2.1. RSM ve deney tasarımı</li> <li>3.2.2. Model uydurma ve istatistiksel analiz</li></ul>	19 20 21 22 22 24 25 bon 27 27 27 27 28
<ul> <li>3.1. Hammadde ve Kimyasal Maddeler</li></ul>	19 20 21 22 22 22 24 25 bon 27 27 27 28 28
<ul> <li>3.1. Hammadde ve Kimyasal Maddeler</li></ul>	19 20 21 22 22 22 24 25 bon 27 27 27 27 28 28 28 29
<ul> <li>3.1. Hammadde ve Kimyasal Maddeler</li> <li>3.2. Çörekotu (Nigella Sativa L.) Atık Biyokütlesi-Esaslı Aktif Karbon Üretimi .</li> <li>3.2.1. RSM ve deney tasarımı</li> <li>3.2.2. Model uydurma ve istatistiksel analiz</li></ul>	19 20 21 22 22 24 25 bon 27 27 27 28 28 28 29 29
<ul> <li>3.1. Hammadde ve Kimyasal Maddeler</li></ul>	19 20 21 22 22 22 24 25 bon 27 27 27 27 28 28 29 29 29 29
<ul> <li>3.1. Hammadde ve Kimyasal Maddeler</li> <li>3.2. Çörekotu (Nigella Sativa L.) Atık Biyokütlesi-Esaslı Aktif Karbon Üretimi .</li> <li>3.2.1. RSM ve deney tasarımı</li> <li>3.2.2. Model uydurma ve istatistiksel analiz</li></ul>	19 20 21 22 22 24 25 bon 27 27 27 27 28 28 28 29 29 30
<ul> <li>3.1. Hammadde ve Kimyasal Maddeler</li> <li>3.2. Çörekotu (Nigella Sativa L.) Atık Biyokütlesi-Esaslı Aktif Karbon Üretimi .</li> <li>3.2.1. RSM ve deney tasarımı</li> <li>3.2.2. Model uydurma ve istatistiksel analiz</li></ul>	19 20 21 22 22 22 22 22 23 bon 27 27 27 27 28 29 29 29 29 30
<ul> <li>3.1. Hammadde ve Kimyasal Maddeler</li></ul>	19 20 21 22 22 22 24 25 bon 27 27 27 27 28 29 29 29 30 30 30

# İÇİNDEKİLER

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	33
4.1. Aktif Karbonun Üretimi, RSM ile Optimizasyonu ve Karakterizasyonu	33
4.1.1. Regresyon modeli denkleminin geliştirilmesi	33
4.1.2. İstatistiksel analiz	35
4.1.3. Aktif karbon üretim değişkenlerinin etkileri	36
4.1.4. Aktif karbon üretim prosesinin optimizasyonu ve doğrulanması	42
4.1.5. Optimal aktif karbonun karakterizasyonu	43
4.2. Tekli, İkili ve Üçlü-Bileşen Sistemlerinde BTK Buharının Optimal Aktif Ka	rbon
Üzerine Karşılaştırmalı ve Rekabetçi Adsorpsiyonu	46
4.2.1. BTK buharının optimal aktif karbon üzerine adsorpsiyon kinetiği	51
4.2.2. BTK buharının optimal aktif karbon üzerine adsorpsiyon izotermleri	57
4.2.3. Optimal aktif karbon adsorbentinin yeniden kullanılabilirliği	58
4.3. Optimal Aktif Karbonun Yarıiletken Malzeme Tabanlı Güneş Pillerindeki	
Performansının Değerlendirilmesi	59
4.3.1. IPCE analizi sonuçları	60
4.3.2. SEM analizi sonuçları	65
4.3.3. XRD analizi sonuçları	66
4.3.4. EDX analizi sonuçları	69
4.3.5. XPS analizi sonuçları	74
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	78
5.1. Sonuçlar	78
5.2. Öneriler	80
6. KAYNAKLAR	81
ÖZGEÇMİŞ	93

# TABLOLAR LİSTESİ

# <u>Sayfa</u>

Tablo 3.1. CCD yaklaşımında kullanılan bağımsız değişkenler ve kodlanmış seviyeleri         21
Tablo 4.1. Aktif karbonun üretimi için CCD yaklaşımı kullanılarak deneysel tasarım         matrisi ve yanıt sonuçları
<b>Tablo 4.2.</b> Aktif karbonun üretimi için yanıt yüzeyi kuadratik modelinin ANOVA sonuçları       36
<b>Tablo 4.3.</b> Çörekotu atık biyokütlesi-esaslı aktif karbon üretimi için optimum proseskoşulları ve yanıtın RSM tarafından model doğrulaması
<b>Tablo 4.4.</b> Optimum koşullar altında üretilen aktif karbonun yapısal (gözenek)özellikleri
<b>Tablo 4.5.</b> BTK buharının optimal aktif karbon üzerine dinamik adsorpsiyonu için hesaplanan reaksiyon temelli ve difüzyon temelli kinetik modellerin parametreleri
Tablo 4.6. BTK buharının optimal aktif karbon üzerine dinamik adsorpsiyonu için         hesaplanan izoterm model parametreleri
Tablo 4.7. 450 nm'de farklı CdS konsantrasyonlarında aktif karbon destekli CdS         yarıiletken tabanlı güneş pil yapılarına ait yüzdelik IPCE değerleri 61
Tablo 4.8. 450 nm'de farklı Mo konsantrasyonlarına sahıp Mo-katkılı CdS (%10)/aktıf         karbon yarıiletken tabanlı güneş pil yapılarına ait yüzdelik IPCE değerleri         62
Tablo 4.9. 450 nm'de farklı La konsantrasyonlarına sahip La-katkılı CdS (%10)/aktif karbon yarıiletken tabanlı güneş pil yapılarına ait yüzdelik IPCE değerleri         64
Tablo 4.10.       450 nm'de farklı Mn konsantrasyonlarına sahip Mn-katkılı CdS (%10)/aktif karbon yarıiletken tabanlı güneş pil yapılarına ait yüzdelik IPCE değerleri

# ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.	<ol> <li>Aktif karbon üretimi için aktivasyon proseslerinin yöntemleri</li></ol>	
Şekii ə.	adacerrativonu/decorrativonu icin kullenden deneveel sistem	
Sobil 1	1 İvot adsorpsiyonu kanaşitesini temsil eden denevsel (gerçek) ve öngörülen	
ŞUKII <del>T</del>	vanıt değerleri araşındaki ilişki	
Sekil 4	<ul> <li>İmpregnasyon süresinin ivot sayısı üzerindeki etkişi</li> <li>37</li> </ul>	
Şekil 4 Sekil 4	3 Aktivasyon süresi $(X_1)$ ve aktivasyon sıcaklığı $(X_2)$ ikili değişkenlerin iyot	
şemi n	adsorpsivon vanıtı (Y) üzerindeki birlesik etkilerini gösteren 3D vanıt vüze	vi
	(a) ve kontur (b) grafikleri	J 1
Sekil 4.	4. Aktivasyon süresi $(X_1)$ ve impregnasyon oranı $(X_3)$ ikili değişkenlerin iyot	
,	adsorpsiyon yanıtı (Y) üzerindeki birleşik etkilerini gösteren 3D yanıt yüze	yi
	(a) ve kontur (b) grafikleri40	•
Şekil 4.	5. Aktivasyon sıcaklığı (X2) ve impregnasyon oranı (X3) ikili değişkenlerin iy	'ot
	adsorpsiyon yanıtı (Y) üzerindeki birleşik etkilerini gösteren 3D yanıt yüze	yi
	(a) ve kontur (b) grafikleri41	
Şekil 4.	6. Ham çörekotu atık biyokütlesi (a) ve optimal aktif karbona (b) ait SEM	
~ • • • •	görüntüleri	
Şekil 4.	7. Ham çörekotu atık biyokütlesi ve optimal aktif karbona ait FTIR	
G . I31 4	spektrumlari	
Şekii 4.	<b>6.</b> Tekii-bileşen sistemde BTK bunarının optimal aktif karbon uzerine	
Sakil A	<b>0</b> İkili bilesen sistemde B bubarının ontimal aktif karbon üzerine adsorpsiyor	n
ŞCKII 4	kapasitesi //	.1
Sekil 4	<b>10.</b> İkili-bilesen sistemde T-buharının optimal aktif karbon üzerine adsorpsive	on
şenn n	kapasitesi	/11
Şekil 4.	11. İkili-bileşen sistemde K-buharının optimal aktif karbon üzerine adsorpsiyo	on
2	kapasitesi	
Şekil 4.	12. Üçlü-bileşen sistemde BTK buharının optimal aktif karbon üzerine	
	adsorpsiyon kapasiteleri51	
Şekil 4.	13. BTK buharının optimal aktif karbon üzerine dinamik adsorpsiyonu için	
~ • • •	uygulanan reaksiyon temelli SBD ve SID kinetik modellerin grafiği53	
Şekil 4.	14. BTK buharinin optimal aktif karbon üzerine dinamik adsorpsiyonu ait	
	partikül-içi difüzyon modelinin grafiği (a), Boyd'un film difüzyon modelini $\mathcal{C}$	In
	grafigi (b), $[K_La]_g$ (genel kutle transfer faktoru) (c), $[K_La]_f$ (film (diş) kutle	
	transfer faktoru) (d) ve $[k_L a]_d$ (gozenekii diluzyon laktoru veya iç kutle	
Sekil 4	<b>15</b> BTK bubarmun optimal aktif karbon üzerine dinamik adsorpsiyonu icin	
ŞCKII 7	uvgulanan Langmuir Freundlich ve D-R izoterm modellerin grafiği 58	
Sekil 4	<b>16.</b> BTK buhari icin optimal aktif karbonun veniden kullanım verimliliği	
Sekil 4	<b>17.</b> Farklı CdS konsantrasyonlarında aktif karbon destekli CdS variiletken	
, <b>-</b>	tabanlı güneş pil yapılarına ait IPCE spektrumları	
Şekil 4.	<b>18.</b> Farklı Mo konsantrasyonlarına sahip Mo-katkılı CdS (%10)/aktif karbon	
	yarıiletken tabanlı güneş pil yapılarına ait IPCE spektrumları62	
Şekil 4.	<b>19.</b> Farklı La konsantrasyonlarına sahip La-katkılı CdS (%10)/aktif karbon	
	yarıiletken tabanlı güneş pil yapılarına ait IPCE spektrumları63	
Şekil 4.	<b>20.</b> Farklı Mn konsantrasyonlarına sahip Mn-katkılı CdS (%10)/aktif karbon	
	yarıiletken tabanlı güneş pil yapılarına ait IPCE spektrumları65	

<b>Şekil 4.21.</b> CdS/aktif karbon (a), Mo-katkılı CdS/aktif karbon (b), La-katkılı CdS/aktif karbon (c) ve Mn-katkılı CdS/aktif karbon (d) variiletken malzemelerine ait
SFM görüntüleri 66
Sekil 4.22 Aktif karbon CdS CdS/aktif karbon ve Mo-katkılı CdS/aktif karbon
malzemelerine ait XRD kırınım desenleri
Sekil 4.23. Aktif karbon, CdS, CdS/aktif karbon ve La-katkılı CdS/aktif karbon
malzemelerine ait XRD kırınım desenleri
Sekil 4.24. Aktif karbon, CdS, CdS/aktif karbon ve Mn-katkılı CdS/aktif karbon
malzemelerine ait XRD kırınım desenleri
<b>Sekil 4.25.</b> CdS/aktif karbon variletken malzemesine ait EDX spektrumlari
Sekil 4.26. Mo-katkılı CdS/aktif karbon variiletken malzemesine ait EDX spektrumları
, ,
Sekil 4.27. La-katkılı CdS/aktif karbon variiletken malzemesine ait EDX spektrumları
<b>Şekil 4.28.</b> Mn-katkılı CdS/aktif karbon yarıiletken malzemesine ait EDX spektrumları
<b>Sekil 4.29.</b> Aktif karbon (C 1s piki), CdS/aktif karbon (C 1s, Cd 3d ve S 2p pikleri) ve
Mo-katkılı CdS/aktif karbon (C 1s, Cd 3d, S 2p ve Mo 3d pikleri) yarıiletken
malzemelerine ait C 1s (a), Cd 3d (b), S 2p (c) ve Mo 3d (d) bölgelerinin
XPS spektrumları
Sekil 4.30. Aktif karbon (C 1s piki), CdS/aktif karbon (C 1s, Cd 3d ve S 2p pikleri) ve
La-katkılı CdS/aktif karbon (C 1s, Cd 3d, S 2p ve La 3d pikleri) yarıiletken
malzemelerine ait C 1s (a), Cd 3d (b), S 2p (c) ve La 3d (d) bölgelerinin XPS
spektrumları
Sekil 4.31. Aktif karbon (C 1s piki), CdS/aktif karbon (C 1s, Cd 3d ve S 2p pikleri) ve
Mn-katkılı CdS/aktif karbon (C 1s, Cd 3d, S 2p ve Mn 2p pikleri) yarıiletken
malzemelerine ait C 1s (a), Cd 3d (b), S 2p (c) ve Mn 2p (d) bölgelerinin
XPS spektrumları

# KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
RSM	: Yanıt yüzey metodolojisi
ZnCI <sub>2</sub>	: Cinko klorür
UOB	Úcucu organik bilesik
CCD	: Merkezi kompozit tasarım
ANOVA	: Varvans analizi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
FTIR	: Fourier dönüsümü kızılötesi spektroskopisi
BET	: Brunauer–Emmett–Teller
Sret	: Spesifik vüzev alanı
IUPAC	: Uluslararası temel ve uygulamalı kimya birliği
BTK	: Benzen, toluen ve ksilen
CdS	: Kadmivum sülfür
Mo	: Molibden
La	: Lantan
Mn	: Mangan
ICPE	: Gelen fotonu akıma cevirme etkinliği
XRD	: X-ray isinim kirinimi
EDX	: Enerii dağılımlı X-ısını spektroskonisi
XPS	: X-ısını fotoelektron spektroskopisi
$CO_2$	• Karbondioksit
N2	• Azot gazı
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	: Fosforik asit
КОН	• Potasyum hidroksit
NaOH	• Sodyum hidroksit
K <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	• Potasyum karbonat
F	• Flor
SnO <sub>2</sub>	: Kalav oksit
TiO <sub>2</sub>	: Titanyum dioksit
Pt	: Platin
ZnO	: Cinko oksit
Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	: Cinko stanat
CdSe	: Kadmiyum selenür
ZnS	: Cinko sülfit
	: Kobalt
Cu	: Bakır
Cu <sub>2</sub> S	: Bakır (I) sülfür
DFT	: Yoğunluk fonksiyonel teorisi
CeHe	: Benzen
C5H6CH3	: Toluen
$C_6H_4(CH_3)_2$	: Ksilen
HCI	: Hidroien klorür
$Na_2S_2O_3$	: Sodyum tiyosülfat
KI	: Potasvum ivodür
Cd	: Kadmivum
C4H10CdO6	: Kadmiyum asetat dihidrat
S	: Sülfür

Na <sub>2</sub> S	: Sodyum sülfür
H24M07N6O24	: Amonyum heptamolibdat
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	: Lantan (III) nitrat
C4H6O4Mn	: Mangan asetat
H <sub>2</sub> O	: Su
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	: Etanol
$H_2$	: Hidrojen gazı
FID	: Alev iyonizasyon dedektörü
GC	: Gaz kromatografisi
PID	: Oransal-integral-türevsel kontrol yöntemi
AP	: Yeterli hassasiyet
SBD	: Sözde-birinci-derece
SİD	: Sözde-ikinci-derece
D-R	: Dubinin-Radushkevich
ZnC4H6O4	: Çinko asetat
SnCl <sub>2</sub>	: Kalay klörür
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	: Bakır (II) nitrat
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	: Sodyum sülfit
CH <sub>3</sub> OH	: Metanol
KCI	: Potasyum klorür
BJH	: Barrett-Joiner-Halenda
3D	: Üç boyutlu
Simge_	Açıklama
00	Continuet demonst

<u>Simge</u>	Açıklama
°C	: Santigrat derece
K	: Kelvin
mg	: Miligram
g	: Gram
cm <sup>3</sup>	: Santimetre küp
$m^2$	: Metrekare
nm	: Nanometre
ppm	: Milyonda bir
eV	: Elektronvolt
cps	: Saniye başına sayım
kPa	: Kilopaskal
μm	: Mikrometre
mL	: Mililitre
Ν	: Deneysel çalıştırmaların toplam sayısı
n	: Bağımsız değişkenlerin sayısı
2 <sup>n</sup>	: Faktöriyel çalıştırma
2n	: Eksenel çalıştırma
nc	: Merkez çalıştırma
α	: Eksenel noktanın merkezden uzaklığı
$X_1$	: Aktivasyon süresi
$X_2$	: Aktivasyon sıcaklığı
<b>X</b> 3	: İmpregnasyon oranı
Y	: Aktif karbon üretiminde iyot sayısını temsil eden proses yanıtı
$\mathbf{R}^2$	: Korelasyon katsayısı

AP	: Yeterli hassasiyet
Μ	: Molar
Ν	: Normal
$V_1$	: İyot adsorpsiyonu için titrasyonda kullanılan Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O hacmi
$\mathbf{V}_2$	: 0,1 N iyot çözeltisi için kullanılan Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O hacmi
W	: İyot adsorpsiyonu için kullanılan aktif karbon miktarı
Q	: Adsorpsiyon kapasitesi
F	: Adsorpsiyon prosesinde taşıyıcı gaz akış hızı
m	: Adsorbent miktarı
Cin	: Adsorbat giriş konsantrasyonu
Cout	: Adsorbat çıkış konsantrasyonu
t	: Temas süresi
Qt	: t temas süresinde adsorbe edilen madde miktarı
Qe	: Dengede iken adsorbe edilen madde miktarı
<b>Q</b> <sub>m</sub>	: Maksimum tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesi
Qs	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
<b>k</b> 1	: SBD kinetik modelin hız sabiti
<b>k</b> 2	: SİD kinetik modelin hız sabiti
kid	: Partikül-içi difüzyon modelin hız sabiti
С	: Sınır tabakası kalınlığıyla ilişkili kesişim noktası
F	: Boyd'nin film-difüzyon modelindeki fraksiyonel adsorpsiyon kapasitesi
В	: Kütle transferinin itici gücüyle ilgili potansiyel kütle transfer indeksi
Ce	: Adsorbatın denge konsantrasyonu
β	: Kütle transfer modelindeki adsorbat-adsorbent afinite parametresi
[k <sub>L</sub> a] <sub>g</sub>	: Genel kütle transfer faktörü
[k <sub>L</sub> a] <sub>f</sub>	: film (dış) kütle transfer faktörü
[kla]d	: Gözenekli difüzyon faktörü veya iç kütle transfer faktörü
<b>C</b> <sub>0</sub>	: Adsorbatın başlangıç konsantrasyonu
Ct	: Adsorbatın t süredeki konsantrasyonu
KL	: Langmuir model sabiti
Kf	: Adsorpsiyon kapasitesini gösteren Freundlich model sabiti
n	: Adsorpsiyonun yoğunluğunu gösteren Freundlich model sabiti
β	: D-R modelin adsorpsiyon enerjisine bağlı aktivite katsayısı sabiti
3	: Polanyi adsorpsiyon potansiyeli
R	: İdeal gaz sabiti
Т	: Mutlak sıcaklık
E	: Ortalama serbest adsorpsiyon enerjisi
μL	: Mikrolitre
D	: Kristal boyutu
k	: Scherrer sabiti
λ	: X ışınının dalga boyu
β	: Radyan cinsinden pik yarı genişliği (FWHM)
θв	: Bragg açısı

## ÖZET

## YÜKSEK LİSANS TEZİ

# RSM OPTİMİZASYONU İLE ÇÖREKOTU (NİGELLA SATİVA L.) ATIK BİYOKÜTLESİ-ESASLI ÜRETİLEN AKTİF KARBON KULLANILARAK UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN GİDERİLMESİ VE FOTOVOLTAİK UYGULAMALARININ İNCELENMESİ

### **Ebru BATUR**

## Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Sinan KUTLUAY

## 2021, 94+xv Sayfa

Bu çalışmada, yanıt yüzey metodolojisi (RSM) kullanılarak çinko klorür (ZnCI2) ile kimyasal aktivasyon yoluyla yağı alınmış çörekotu (Nigella Sativa L.) atık biyokütlesi-esaslı üretilen aktif karbonun hem uçucu organik bileşik (UOB)'lerin giderimi hem de fotovoltaik uygulamalarındaki performansı değerlendirilmiştir. Bu amaçla ilk etapta, aktif karbon üretim prosesi, aktivasyon süresi (30-60 dakika), aktivasyon sıcaklığı (400-600 °C) ve impregnasyon oranı (çörekotu atığı/ZnCI2, %50-150 ağırlıkça) gibi faktörler ile hedeflenen yanıt olarak iyot sayısı esas alınarak RSM'nin bir yaklaşımı olan merkezi kompozit tasarım (CCD) ile optimize edilmiştir. Ayrıca, aktif karbon üretimini etkileyen bu önemli faktörler, bir varyans analizi (ANOVA) ile tanımlanmıştır. Aktif karbon üretiminde, 57 dakika aktivasyon süresi, 550 °C aktivasyon sıcaklığı ve %105 impregnasyon oranı optimum değerler olarak saptanmış ve bu koşullar altında 1055 mg/g yüksek iyot sayısı alımına ulaşılmıştır. Optimum koşullarda üretilen aktif karbonun yüzey özellikleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı gibi çeşitli analitik teknikler ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, optimal aktif karbonda önemli miktarda mikrogözeneklilik (%53,93) ve mezogözeneklilik (%46,07) oluştuğunu göstermiştir. Ayrıca optimal aktif karbon, 1213,32 m<sup>2</sup>/g spesifik yüzey alanı (S<sub>BET</sub>), 0,89 cm<sup>3</sup>/g toplam gözenek hacmi ve 787,65 m<sup>2</sup>/g mikrogözenek yüzev alanı ile oldukça gözenekli bir yapı sergilemistir.

Birçok endüstriyel proses, çok bileşenli sistem olarak ortaya çıkan UOB kirleticileri üretmektedir. Bu nedenle, UOB'lerin karşılaştırmalı ve rekabetçi adsorpsiyonunun araştırılması, pratik ve bilimsel öneme sahiptir. Bu anlamda, ikinci etapta, optimal aktif karbon kullanılarak UOB'ler olarak hedeflenen benzen, toluen ve ksilen (BTK) buharının tekli-bileşen, ikili-bileşen ve üçlü-bileşen sistemlerdeki karşılaştırmalı ve rekabetçi adsorpsiyon davranışları aydınlatılmıştır. Tekli-bileşen sistem ile karşılaştırıldığında, ikili-bileşen ve üçlü-bileşen sistemlerde, giriş konsantrasyonunun değişimine bağlı olarak BTK buharı oldukça farklı rekabetçi adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. Çok bileşenli sistemlerdeki her bileşenin adsorpsiyon kapasitesi, tek-bileşen sistemdekinden çok daha azdır. Ayrıca, çok bileşenli sistemlerde K-buharının optimal aktif karbon üzerine dinamik adsorpsiyon kapasitesi, hem B-buharı hem de T-buharınkinden daha fazladır. Bu sonuçlar, optimal aktif karbonun K-buharı için adsorpsiyon seçiciliğinin T-buharı ve B-buharı için olandan daha yüksek olduğu gerçeğine atfedilebilir. Ayrıca, tekli-bileşen, ikili-bileşen ve üçlü-bileşen sistemlerinde, adsorpsiyon kapasitelerinde görülen K-buharı > T-buharı > B-buharı durumu, BTK buharının sahip olduğu rekabetçi hakimiyet, fiziksel adsorpsiyon bağlayıcı enerjiler, moleküler ağırlıklar ve metil grupları ile açıklanabilir. Bu uygulamadaki bulgular, belirli bir adsorbentle ilişkili olarak farklı UOB kirleticiler arasındaki karşılaştırmalı ve rekabetçi adsorpsiyon davranışının daha iyi anlaşılması için yardımcı olacaktır. BTK buharının optimal aktif karbon üzerine dinamik adsorpsiyon mekanizması, deneysel adsorpsiyon verilerine ceşitli kinetik ve izoterm modellerin uygulanmasıyla detaylı olarak açıklanmıştır. Reaksiyon temelli sözde-birinci-derece (SBD) kinetik modeli takip eden BTK buharının giderim prosesleri fiziksel adsorpsiyon mekanizmasını işaret etmektedir. Ayrıca, uygulanan difüzyon temelli partikül-içi difüzyon ve Boyd'nin film-difüzyonu kinetik modellerin değerlendirmelerine dayanarak, BTK buharı adsorpsiyon prosesi dengeye ulaşana kadar film-difüzyon direncinden (ilk aşama) ve ayrıca partikül-içi difüzyon direncinden (BTK molekülleri gaz filmi boyunca difüze olduktan sonra) etkilendiği sonucuna varılmıştır. Bunun yanı sıra, BTK buharı adsorpsiyonunda genel kütle transfer ve film kütle transfer iç difüzyon faktöründen daha yüksek bulunmuştur ( $[k_La]_g > [k_La]_f > [k_La]_d$ ), bu da genel kütle transferi ve film kütle transferinin iç difüzyondan daha etkili olduğunu göstermektedir.

Bir kadmiyum sülfür (CdS) tabanlı güneş pilinde, duyarlaştırıcı olarak CdS yarıiletken malzemesi çok önemli bir rol üstlenmektedir. Fotovoltaik uygulamalarda geniş bir şekilde kullanılan CdS tabanlı güneş pillerine ait fotovoltaik verimliliğin aktif karbon desteğiyle arttırılması büyük önem taşımaktadır. Ayrıca, aktif karbon, fotovoltaik cihazların elektrotlarına elektro-iletken katkılar, aktif malzemeler için destek olarak dahil edilmektedir. Bu nedenlerden dolayı, son etapta, literatürde sıklıkla kullanılan katkısız-katkılı CdS yarıiletken malzemeleri yerine optimal aktif karbon kullanılarak kimyasal çöktürme yöntemi ile aktif karbon destekli CdS (CdS/aktif karbon) ve üç farklı konsantrasyona (%0,33, %1 ve %3 ağırlıkça) sahip molibden (Mo)-katkılı CdS/aktif karbon, lantan (La)-katkılı CdS/aktif karbon ve mangan (Mn)-katkılı CdS/aktif karbon yarıiletken malzemeleri üretilmiştir. Tezin bu uygulamasındaki temel amaç; optimal aktif karbon destek malzemesi varlığında katkısız ve katkılı CdS yarıiletken malzemelerin güç dönüşüm verimliliklerinin nasıl değiştiğini belirlemek ve gözlemlenen bu etkiyi literatür ışığında yorumlamaktır. Üretilen saf CdS/aktif karbon, Mo-katkılı CdS/aktif karbon, La-katkılı CdS/aktif karbon ve Mn-katkılı CdS/aktif karbon yarıiletken malzemeler gelen fotonu akıma çevirme etkinliği (IPCE), SEM, X-ray ışınım kırınımı (XRD), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Mo-katkılı CdS/aktif karbon, La-katkılı CdS/aktif karbon ve Mn-katkılı CdS/aktif karbon yariiletken malzemelerin kristalit boyutları sırasıyla 11,09, 11,86 ve 10,52 nm olarak hesaplanmıştır. Bu sayısal veriler yarıiletken malzemelerin nano boyutta üretildiğinin bir göstergesi olarak kabul edilebilir. Bu uygulama kapsamında yapılan çalışmalar ile fotovoltaik uygulamalarda geniş bir şekilde kullanılan CdS tabanlı güneş pillerine ait fotovoltaik verimliliğin aktif karbon desteğiyle arttırılabilme kabiliyeti açıkça ortaya konulmuştur.

Bu çalışma, RSM optimizasyonu ile biyoatık-esaslı üretilen aktif karbon kullanılarak UOB'ler olarak hedeflenen BTK buharının tekli, ikili ve üçlü-bileşen sistemlerdeki karşılaştırmalı ve rekabetçi dinamik adsorpsiyon mekanizmasını açıklığa kavuşturmak ve aktif karbon destekli CdS yarıiletken malzemeler kullanılarak elde edilen yarıiletken tabanlı güneş pil yapılarının güneş pil verimliliğini arttırmak için yeni bir strateji sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Aktif karbon, İzotermler, Kinetik modeller, Rekabetçi adsorpsiyon, Uçucu organik bileşik giderimi, Yarıiletken malzeme tabanlı güneş pilleri

#### ABSTRACT

#### **MS THESIS**

## EXAMINATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS REMOVAL AND PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS USING ACTIVATED CARBON DERIVED FROM BLACK CUMIN (NIGELLA SATIVA L.) WASTE BIOMASS THROUGH RSM OPTIMIZATION

#### **Ebru BATUR**

## The Graduate School of Natural and Applied Science of Siirt University The Degree of Master of Science in Chemical Engineering

Supervisior : Asst. Prof. Dr. Sinan KUTLUAY

## 2021, 94+xv Pages

In this study, the performance of activated carbon derived from de-oiled black cumin (Nigella Sativa L.) waste biomass through chemical activation with zinc chloride (ZnCI<sub>2</sub>) using response surface methodology (RSM), in both volatile organic compounds (VOCs) removal and photovoltaic applications was evaluated. To this end, in the first stage, activated carbon production process was optimized using central composite design (CCD), an approach of RSM, based on factors such as activation time (30-60 min), activation temperature (400-600 °C) and impregnation ratio (black cumin waste/ZnCI<sub>2</sub>, 50-150% by weight), and iodine number as the targeted response. Furthermore, these important factors that affect activated carbon production were defined by an analysis of variance (ANOVA). For production of activated carbon, an activation time of 57 min, activation temperature of 550 °C and impregnation ratio of 105% were found to be optimum values and a high iodine number of 1055 mg/g was achieved under these conditions. Surface properties of activated carbon produced under optimum conditions were characterized by various analytical techniques such as scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area. The results showed that a significant amount of microporosity (53.93%) and mesoporosity (46.07%) occurred in the optimal activated carbon. Moreover, optimal activated carbon exhibited a highly porous structure with a specific surface area (SBET) of 1213.32 m<sup>2</sup>/g, total pore volume of 0.89 cm<sup>3</sup>/g and micropore surface area of 787.65 m<sup>2</sup>/g.

Many industrial processes produce VOC pollutants that occur as multi-component systems. Therefore, investigation of comparative and competitive adsorption of VOCs is of practical and scientific importance. In this regard, in the second stage, comparative and competitive adsorption behaviours of benzene, toluene and xylene (BTX) vapor targeted as VOCs using optimal activated carbon in singlecomponent, binary-component and ternary-component systems were elucidated. Compared to singlecomponent system, in binary-component and ternary-component systems, depending on the initial concentration, BTX vapor exhibited highly different competitive adsorption capacity. Adsorption capacity of each component in multi-component systems is much less than that in single-component system. In addition, dynamic adsorption capacity of X-vapor onto optimal activated carbon in multi-component systems is higher than that of both B-vapor and T-vapor. These results may be attributed to the fact that adsorption selectivity of optimal activated carbon for X-vapor is higher than that for T-vapor and B-vapor. Also, the state of X-vapor > T-vapor > B-vapor observed in adsorption capacities in single-component, binary-component and ternary-component systems, can be explained by the competitive dominance of BTX vapor, binding energies of physisorption, molecular weights and methyl groups. The findings of this application will help to understand comparative and competitive adsorption behaviour between different VOC pollutants with respect to a specific adsorbent. Dynamic adsorption mechanism of BTX vapor onto optimal activated carbon was explained in detail by applying various kinetic and isothermal models to the experimental adsorption data. The BTX vapor removal processes that follow the reaction-based pseudofirst-order (PFO) kinetic model indicate the physical adsorption mechanism. In addition, based on evaluations of diffusion-based intra-particle diffusion and Boyd's film-diffusion kinetic models, it was concluded that the BTX vapor adsorption process was affected by the film-diffusion resistance (first stage) as well as the intra-particle diffusion resistance (after the BTX molecules diffuse through the gas film) until reaching equilibrium. Besides, overall mass transfer and film mass transfer factors were found to be higher than internal diffusion factor ( $[k_La]_g > [k_La]_f > [k_La]_d$ ) in BTX vapor adsorption, which showed that global mass transfer and film mass transfer and film mass transfer and film mass transfer and film mass transfer and film mass transfer and film mass transfer and film mass transfer were more effective than internal diffusion.

In a cadmium sulfide (CdS) based solar cell, the CdS semiconductor plays a very important role as a sensitizer. It is of great importance to increase, with the support of activated carbon, photovoltaic efficiency of CdS based solar cells that are widely used in photovoltaic applications. Furthermore, activated carbon is included in the electrodes of photovoltaic devices as electro-conductive additives, and support for active materials. For these reasons, in the final stage, instead of undoped-doped CdS semiconductor materials that are frequently used in the literature, activated carbon supported CdS (CdS/activated carbon) and molybdenum (Mo)-doped CdS/activated carbon, lanthanum (La)-doped CdS/activated carbon and manganese (Mn)-doped CdS/activated carbon semiconductor materials of different concentrations (0.33%, 1% and 3% by weight) were produced through chemical precipitation using optimal activated carbon. The main objective of this application in the thesis was to determine how energy conversion efficiencies of undoped and doped CdS semiconductor materials varied in the presence of optimal activated carbon support material and interpret such observed effect in the light of literature. Produced pure CdS/activated carbon, Mo-doped CdS/activated carbon, La-doped CdS/activated carbon and Mn-doped CdS/activated carbon semiconductor materials were characterized by incident photon-to-current efficiency (IPCE), SEM, X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements. The studies carried out under this application clearly revealed the ability to increase photovoltaic efficiency of CdS based solar cells that are widely used in photovoltaic applications with the support of activated carbon.

This study presents a new strategy to clarify comparative and competitive dynamic adsorption mechanism in single, binary and ternary-component systems of BTX vapor targeted as VOCs using biowaste-based activated carbon through RSM optimization and to increase solar cell efficiency of semiconductor-based solar cell structures derived by using activated carbon supported CdS semiconductor materials.

Keywords: Activated carbon, Competitive adsorption, Isotherms, Kinetic models, Semiconductor material based solar cells, Volatile organic compound removal

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Aktif Karbon Üretimi ve Uygulamaları

Aktif karbon, karboksilik asitler, fenoller, karboniller ve laktonlar gibi çok sayıda oksijenli fonksiyonel grup ile yüksek derecede gözenekliliğe ve iyi gelişmiş yüzey alanına sahip karbonlu bir malzemedir (Benedetti ve ark., 2018). Aktif karbon yüzeyinde gözenekler cok önemli olup mikrogözenekler, mezogözenekler ve bulunan makrogözenekler olmak üzere üç şekilde bulunurlar (Jodeh ve ark., 2016). En az katkıyı sağlayan makrogözenekler dısında, diğer gözenekler yüzey alanının artmasına katkıda bulunur ve karbonlar üzerindeki varlıkları, gazların adsorpsiyonunun ana kaynağı oldukları için hayati önem taşır. Ayrıca, fonksiyonel gruplar da adsorpsiyon yeteneklerini geliştirmeye yardımcı olur (Elsayed ve ark., 2017). Bu ayırt edici özellikler, aktif karbonu yalnızca suda ve gazlarda adsorbent olarak değil, aynı zamanda gazlardan, sıvılardan ve ayrıca kimyasalların geri kazanımından kirletici maddelerin giderilmesi için bir katalizör olarak kullanılabilen çok yönlü bir malzeme haline getirmiştir (Afif ve ark., 2019). Çoğu çalışma, aktif karbonların, özellikle de organik bileşikler, boyalar, fenolik bileşikler ve inorganik bilesiklerin giderim verimliliğinin tatmin edici sonuçlarını göstermiştir. Aktif karbonlar ayrıca ilaç endüstrisi alanında insan vücudundan alınan toksinlerden kurtulmak, altın, gümüş ve diğer metallerin geri kazanımı için kullanılmaktadır (Vences-Alvarez ve ark., 2017). Aktif karbonlar, gaz maskesi filtre şirketinde, gıda endüstrisinde, kimya endüstrisinde ve otomobil kirliliği kontrol şirketlerinde katalizör olarak kullanılmaktadır (Danish ve Ahmad, 2018). Genellikle aktif karbonlar pahalı ve yoğun rejenerasyon gerektiren kömür, linyit, turba ve petrol kalıntısı gibi sınırlı kaynaklardan üretilir (Reza ve ark., 2020). Yüksek talep ve ihtiyaçlar, biyokütlenin ısıl işleminden aktif karbon üretimi için daha ucuz, çevre dostu ve sürdürülebilir kaynakların keşfedilmesine yol açmıştır (Maneerung ve ark., 2016). Aktif karbonun birincil kaynakları tarımsal atık, kanalizasyon, belediye atığı, endüstriyel atık, ormancılık kalıntısı, kındıra (Imperata cylindrica) cayır otu ve akasya türleridir (Ahmed ve ark., 2018; Danish ve Ahmad, 2018).

## 1.1.1. Biyokütleden aktif karbon üretimi

Geri dönüştürülebilir ve gezegende bol miktarda bulunan biyokütleye, sürdürülebilir kalkınma için oynayacağı çok sayıda rol tahsis edilmiştir. Bir gıda kaynağı

ve yenilenebilir hammadde olmasının yanı sıra, enerji üretimi, karbon tutma ve aktif karbon üretimi için temel bir unsur olarak kullanılabilir. Aktif karbon, biyokütlenin fiziksel, kimyasal, fizyokimyasal ve mikrodalga-destekli aktivasyonu ile üretilebilir. Fiziksel aktivasyon 1s1 ve gazdan (buhar, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> veya karışım) oluşur, kimyasal aktivasyon kimyasal ajanlar (asit, baz, metal oksit, alkali metal) ile yapılır, fizyokimyasal aktivasyon 1s1 ve kimyasal içerir ve mikrodalga destekli aktivasyon ise mikrodalga radyasyonu ile yapılır (Ao ve ark., 2018). Aktif karbon üretimi için birincisi karbonizasyon, ikincisi ise aktivasyon olmak üzere iki temel adım sürdürülür. Biyochar üretmek için inert bir atmosferde daha yüksek bir sıcaklıkta piroliz/gazlaştırma yoluyla karbonizasyon yapılır. Bu aşamada, karbonlu malzemenin karbon içeriği, uçucu maddenin termal bozunma yoluyla uzaklaştırılmasıyla hazırlanır (Radenahmad ve ark., 2020). Sıcaklık, ısıtma hızı, nitrojen gazı akış hızı ve kalma süresi bu aşamadaki önemli parametrelerdir. Elde edilen biyochar düşük adsorpsiyon kabiliyetini ortaya çıkardığından, gözenek hacmini, gözenek çapını ve yüzey alanını iyileştirmek için bir aktivasyon prosesi gereklidir (Yang ve ark., 2019). Aktivasyon prosesinde, başlangıçta düzensiz karbon elimine edilir, daha sonra biyokütle (öncü malzeme) aktive edici ajanlara maruz bırakılır ve mikrogözenekli yapı geliştirilir. Son olarak, gözenekler arasındaki duvarların yakılmasıyla mevcut gözenekler büyük bir boyuta getirilir. Bu, mikrogözeneklerin hacmini azaltan ara gözenekleri ve makrogözenekliliği arttırır. bağlı olarak aktivasyon, karbonizasyondan önce veya Aktivasyon türüne karbonizasyondan sonra, biyocharda biriken katranlı maddelerin uzaklaştırılması için bir proses olabilir ve bu, gözenekliliği artırmaya ve aktif karbonlar için yüksek yüzey alanları sağlamaya yardımcı olabilir (Ukanwa ve ark., 2019). Aktif karbonun biyokütleden üretildiği birincil aktivasyon prosesi Şekil 1.1'de gösterilmiştir. Aktif karbon üretiminin ilk adımı, yüksek sıcaklık aktivasyonu malzemenin termal ayrışması sırasında oluşabilecek istenmeyen maddelerin oluşumuna neden olabileceğinden, yüksek sıcaklığın kontrol edilmesi ve sınırlandırılması gereken biyokütlenin karbonizasyonudur (González-García, 2018). Karbonizasyon veya piroliz, nitrojen, oksijen ve hidrojen gibi karbon dışı türlerin uçucu bir şekilde uzaklaştırılması ve sabit karbon içeriğinin artırılması için ham maddelerin inert bir atmosferde azot (N2) arındırma altında bir fırında termal olarak ayrıştırılmasıdır (Radenahmad ve ark., 2020).



Şekil 1.1. Aktif karbon üretimi için aktivasyon proseslerinin yöntemleri (Reza ve ark., 2020)

Karbonizasyon parametreleri hem prosesi hem de nihai ürünlerin kalitesini büyük ölçüde etkiler, bu nedenle, parametrelerin dikkatli bir şekilde seçilmesi önemlidir (Dhyani ve Bhaskar, 2018). Örneğin, Wang ve ark. (2010) tarafından yapılan çalışmada, karbonizasyon sıcaklığının aktif karbonun performansı ve kalitesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Karbonizasyon sıcaklığı 300-600 °C aralığında artırıldığında, aktif kabonun adsorpsiyon kapasitesi 756,42 mg/g'den 933,84 mg/g'a yükselmiştir, ancak aktif karbon verimi %41,23'ten %32,79'a düşmüştür. Bununla birlikte, 400 °C ile 600 °C arasındaki daha yüksek bir sıcaklık aralığında, adsorpsiyon kapasitesi önemli ölçüde 933,84 mg/g'den 538,36 mg/g'a düşmüştür. Sıcaklık iki farklı bekletme süresinde (1 saat ve 2 saat) 500 °C'de sabit tutulduğunda adsorpsiyon kapasiteleri ve verimleri sırasıyla 756,04 mg/g ve %37,63, 887,35 mg/g ve %38,12 olarak bildirilmiştir. Fiziksel aktivasyon, tek adımlı veya çift adımlı bir proses olabilir. Tipik olarak, fiziksel aktivasyon, kurutulmuş numunelerin karbonizasyon işleminin biyochar oluşturmak için 400-700 °C'de gerçekleştiği ve ardından buhar, hava, karbondioksit (CO<sub>2</sub>) veya bunların karışımları gibi oksitleyici gaz kullanılarak yaklaşık 800-1100 °C'lik yüksek bir sıcaklıkta aktivasyonun yapıldığı çift aşamalı bir prosestir (Menya ve ark., 2018). Tek aşamalı bir proses olarak, sıcaklığın 600-800 °C aralığında tutulduğu yerde karbonizasyon ve aktivasyon aynı anda gerçekleşir (Lee ve ark., 2018). Fiziksel aktivasyon sırasında biyochar yüzeyinde oluşan dar gözeneklerin genişletilmesinin yanı sıra bu arada yeni gözenekler üretilerek karbonlu yapının gözenekliliği ve yüzey alanı artırılabilir. Bununla birlikte, fiziksel aktivasyon, daha yüksek aktivasyon sıcaklığı ve proseste harcanan uzun aktivasyon süresi nedeniyle kimyasal aktivasyonun sağlayabileceğinden nispeten daha

düşük bir karbon verimi ve aktif karbon kalitesi verme eğilimindedir (Ao ve ark., 2018). Kimyasal aktivasyon, bir dehidre edici veya aşındırıcı aktifleştiricinin karbonize bir biyokütle ile karıştırılmasını içerir. Kimyasal reaktifler, karbon partiküllerinin iç yapısına gömülür ve mikrogözenekli yapı oluşturmak için bir dizi çapraz bağlama yoğunlaşma reaksiyonundan geçer. Aktivasyon sırasında, karbonize öncü malzemenin aktifleştiricide belirli bir oranda 500-900 °C sıcaklıkta 1-2 saat süreyle impregnasyonu sağlanır ve son olarak aktivatör uzaklaştırılarak aktif karbon elde edilir. Kimyasal aktifleştirici genellikle güçlü asitler, alkali hidroksitler veya fosforik asit (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), potasyum hidroksit (KOH), sodyum hidroksit (NaOH), çinko klorür (ZnCI<sub>2</sub>), potasyum karbonat (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) gibi tuzlardır (Li ve ark., 2020). Kullanılan dehidratasyon aktifleştiricilerin türüne bağlı olarak, farklı biyokütleler, çeşitli yüzey alanları, gözenek hacimleri ve verim vermek için farklı tepkimeye girerler. Genel olarak, biyokütlenin KOH ve NaOH gibi metal alkali hidroksitlerle temel aktivasyonu, 2000 m<sup>2</sup>/g'ye kadar ulaşabilen çok yüksek yüzey alanlı aktif karbonlar üretir (Mu'Azu ve ark., 2017). Bununla birlikte, metal alkali hidroksitlerin kullanımı, biyokütlelerin türü ile sınırlıdır. Cao ve ark. (2006), metal alkali hidroksitlerin biyochar ile daha verimli çalıştıkları için genellikle çift aşamalı proseste uygulandığını bildirmişlerdir. Biyoatıkların karbonizasyonu ile oluşan char, dehidre edici ajanların difüzyonu için uygun olan belirli sayıda gözenek içerir ve yüksek yüzey alanlı karbonlar ve aktif karbonlar ile reaksiyona girer ve sonunda yüksek gözeneklilik oluşur (González-García, 2018). Hammaddelerin gözenekliliği belirgin olmadığından, metal alkali hidroksitlerin biyokütlelere nüfuz etmede zorlukları olabilir (Chowdhury ve ark., 2013). Örneğin, Isoda ve ark. (2014) tarafından yapılan bir araştırma çalışmasında, NaOH kullanılarak pirinç kabuğu üzerinde, yüzey alanlarının etkileşime girerek aktif hale getirildiği sırasıyla 280 m<sup>2</sup>/g ve 660 m<sup>2</sup>/g olarak rapor edilmiştir. KOH ile etkinleştirilen aktif karbon, mikrogözenekler oluşturma eğilimindedir. Bununla birlikte, aktifleştirici olarak ZnCl<sub>2</sub> ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kullanılarak hazırlanan aktif karbonun mikrogözenekli ve mezogözenekli oluşturulması kolaydır (Nakagawa ve ark., 2007). İmpregnasyon oranı ve aktivasyon sıcaklığı ayarlanarak aktif karbonların kimyasal olarak aktive edilmesiyle istenen gözenek boyutu dağılımı elde edilir. Kimyasal aktivasyon, düşük bir çalışma sıcaklığına, kısa bir aktivasyon süresine, reaksiyonun kolay kontrolüne, büyük miktarda kimyasal reaktiflere ve ekipmanın ciddi şekilde aşınmasına sahiptir (Li ve ark., 2020). En sık kullanılan aktifleştiricilerin ZnCl<sub>2</sub> ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> olduğu belirtilmiştir. Bunun nedeni, temel aktivasyonun, daha yüksek maliyeti nedeniyle bu aktivasyon proseslerine göre ekonomik olarak daha az elverişli olması olabilir. Daha ekonomik yöntemler olarak ZnCl<sub>2</sub>

ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kullanılarak yapılan aktivasyon prosesleri, daha yüksek bir verim yüzdesine neden olabilir, toplam mikrogözenek ve mezogözenek sayısını değiştirerek son ürünün yüzey alanında, gözenekliliğinde ve reaktivitesinde önemli değişikliklere yol açar (Din ve ark., 2017). Fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyonun yanı sıra, aktivasyon, fizyokimyasal aktivasyon yoluyla eş zamanlı olarak gerçekleştirilebilir (Chowdhury ve ark., 2013). Fizyokimyasal aktivasyonlu aktif karbon üretiminde iki yöntem gerçekleştirilebilir: (i) karbonizasyondan önce kimyasal işlem (ön karbonizasyon) ve (ii) karbonizasyondan sonra kimyasal işlem (karbonizasyon sonrası) (Rashidi ve Yusup, 2017). Mikrodalga destekli aktivasyon, seçici, hızlı, eşit ve hacimsel ısıtma, ısıtma temeli ile ısıtılmış kaynaklar arasındaki dolaylı etkileşim ve hızlı ve hassas gibi istisnai özellikleri nedeniyle, aktif karbon üretiminde alternatif bir yöntem haline gelmiştir. Mikrodalga destekli aktivasyon şüresi, biyokütlelerin özellikleri, mikrodalga ve kimyasal maddeler arasındaki etkileşimlerdir (Hoseinzadeh Hesas ve ark., 2013).

## 1.1.2. Aktif karbonun uygulama alanları

Aktif karbon, arıtma, kirli su ortamlarının iyileştirilmesi, endüstride üretilen sıvı ve gazlı atıkların arıtılması, gaz depolama ve dağıtım, metal geri kazanımı, kataliz ve biyomedikal uygulamalar dahil olmak üzere geniş bir uygulama yelpazesinde yaygın olarak kullanılan, iyi bilinen, çok yönlü bir adsorbenttir. Çevre kirliliğine ilişkin artan endişeler ve daha sıkı düzenlemeler, yakın gelecekte artmaya devam edeceği tahmin edilen aktif karbon talebinin artmasına neden olmuştur (Rivera-Utrilla ve ark., 2011). Sınırlı su tedarikinin bir sonucu olarak, aktif karbon, kirletici maddelerin giderilmesi için su arıtmada giderek daha fazla kullanılmaktadır (Wong ve ark., 2018). Bhatnagar ve ark. (2013), çevre korumada aktif karbon adsorbentinin yaygın olarak tanınmasının, yüksek yüzey alanı ve mikrogözenek (<2 nm), mezogözenek (2-50 nm) ve makrogözenek (>50 nm) içeren iyi gelişmiş gözenek yapıları nedeniyle olduğunu belirtmişlerdir. Sıvı maddelere ek olarak aktif karbon, enerji talebinin artmasıyla birlikte fosil yakıtların yakılmasıyla çevrede sera gazları ve kirli gazlar ürettiği için gaz adsorpsiyonlarında da etkili bulunmuştur (Hossain ve ark., 2019). Çeşitli aktif karbon türlerinin potansiyel uygulamaları uygunluklarına bağlıdır; mikrogözenekli adsorbent, gaz-fazı uygulaması için uygundur, oysa sıvı adsorpsiyon, mezogözenekli karbon kullanır çünkü sıvı kirleticinin moleküler boyutu çok daha büyüktür (Wang ve ark., 2013). Lua ve Guo (2001) tarafından yapılan çalışmada, CO<sub>2</sub> aktivasyonu yoluyla yağ hurma kabuğundan sentezlenen mikrogözenekli aktif karbonunun, esas olarak mezogözeneklerden oluşan ticari aktif karbonun aksine, iyot adsorpsiyonundan daha yüksek sülfür dioksit adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gösterilmiştir. Mikrogözenekli aktif karbonun gazfazı adsorpsiyonunda uygunluğu, bu gaz kirleticilerinin 0,4 ile 0,9 nm arasında değişen daha düşük moleküler boyutundan kaynaklanmaktadır (Lua ve Guo, 2001; Wang ve ark., 2013). Bu nedenle, adsorpsiyon prosesi gerçekleştirmeden önce, kirletici maddelerin boyutunun netleştirilmesi gerekir, böylece aktif karbonun kötüye kullanılması önlenebilir. Gaz ve sıvı kirletici maddelerin gideriminde kullanılmasının yanı sıra, son zamanlarda hidrojen depolaması için yağ hurma atığı temelli aktif karbon uygulanmıştır. Hidrojen depolama taşıyıcısı olarak mikrogözenekli aktif karbonun iyi beklentisi, mükemmel fizyokimyasal özellikleriyle yönetilir. Hidrojen depolama taşıyıcısı olarak mikrogözenekli aktif karbonun iyi potansiyeli, yüksek yüzey alanı, iyi termokimyasal stabilite, hafiflik, hidrojen boşaltmada olağanüstü kinetikler dahil olmak üzere mükemmel fizyokimyasal özellikleri ile ve çeşitli karbonlu biyokütlelerden kolayca üretildiği için kitlesel aktif karbon üretimi nedeniyle yönetilmektedir (Yang ve ark., 2012). González-Navarro ve ark. (2014), palmiye yağı kabuğundan bir dizi aktif karbon ve lityum oksit aktivasyonundan fiber üretmişlerdir. Bulgular, hidrojen alımının ağırlıkça %3,4 ile %6,5 arasında değiştiğini ve maksimum değerin 800 W mikrodalga gücünde 15 dakika için üretildiğini göstermiştir. Ayrıca mevcut eğilim, geniş yüzey alanına sahip gözenekli yapı, yüksek elektrik iletkenliği, farklı çözeltilerde kimyasal stabilite gibi özelliklerinden dolayı bir süper kapasitör sisteminde aktif karbon kullanımını ve geri dönüştürülebilirlik özellikleriyle birlikte, kararlı ve geri dönüşümlü elektrik enerjisi depolamasının yanı sıra yüksek enerji depolamaya katkıda bulunduğunu göstermektedir (Xiao ve ark., 2014; Yang ve ark., 2014).

## 1.2. Deneysel Tasarım

Deneysel tasarım, o sistemi etkileyen parametrelere bağlı olarak, bir sistemin tepkisi olan değişkenlerin matematiksel modellemesi ve istatistiksel analizi için kullanılan bir tekniktir (Tsimpliaraki ve ark., 2009). Bu bağlamda, çeşitli deneysel tasarım teknikleri arasında en yaygın olan ve optimum üretim koşullarını tanımlamak için tam faktörlü tasarım içeren yanıt yüzey metodolojisi (RSM), maliyet ve tasarım açısından rekabetçi bir süreç geliştirmek için oldukça verimli bir yöntemdir (Rabbi ve ark., 2012).

RSM, sayısal olarak yüzeysel verileri kullanan ve grafiksel olarak yanıt yüzeyleri şeklinde gösterilen çok değişkenli denklemleri çözen istatistiksel bir yöntem olarak tanımlanmıştır. Optimizasyon çalışmalarında proses değişkenlerinin kendi aralarındaki ilişkiyi tanımlamak için kullanılan, etkili bir şekilde başarıyla uygulanabilen bir metot olan RSM, deney tasarlamak, model oluşturmak ve çoklu faktörlerin etkilerini ve etkileşimlerini analiz etmek için kapsamlı ve çok fonksiyonlu bir araçtır (Xie ve ark., 2012; Raleng ve ark., 2016). Merkezi kompozit tasarım (CCD), standart, etkili ve en yaygın kullanılan RSM yaklaşımıdır. CCD yaklaşımı, uyumsuzluğun test edilmesi için makul miktarda bilgi elde etmek için güvenilir bir eğrilik tahmini ile birlikte prosesi bireysel değişkenleri rasyonelleştirilmiş tasarım noktalarının sayısı boyunca bir dizi değerlendirme yapmak için ideal bir yöntemdir (Ghelich ve ark., 2019). Son yıllarda, farklı kimyasal proseslerin analizini ve optimizasyonunu sağlamak için CCD yaklaşımı verimli bir şekilde uygulanmıştır (Srivastava ve ark., 2015; Mazaheri ve ark., 2016; Eftekhari ve ark., 2018; Khoshnamvand ve ark., 2018; Ghelich ve ark., 2019).

## 1.3. Uçucu Organik Bileşikler ve Rekabetçi Adsorpsiyon

Teknolojik ve endüstriyel alandaki ilerlemeler yeni ürün ve hizmet sağlamış olsa da ne yazık ki organik kirliliğin her geçen gün hızla artışına sebep olmaktadır. Çevre, endüstriyel prosesler sırasında canlılara zarar veren kimyasallarla bilinçli ve bilinçsiz olarak kirlenmektedir. Organik kimyasalların endüstrilerde yaygın olarak kullanılması, bunların çevreye salınmasını hızlandırmakta ve ciddi sorunlara neden olmaktadır (Pal ve ark., 2014). Bu nedenle, endüstriyel uygulamalardaki hızlı gelişmeler nedeniyle kentsel hava kalitesi dünya çapında önemli bir endişe haline gelmiştir (Maji ve ark., 2019). Kimyasal gruplar arasında tipik hava kirleticileri olarak bilinen uçucu organik bileşikler (UOB'ler), ciddi tehlikeleri nedeniyle dünya çapında dikkat çekmiştir (Shamskar ve ark., 2019). UOB'ler sadece atmosferdeki ikincil aerosol ve ozonun ana öncüleri olmayıp, aynı zamanda çevreyi tehdit etmektedir ve insanlar üzerinde doğrudan kanserojen, teratojenik ve mutajenik etkiler oluşturmaktadır (Zhang ve ark., 2019b). UOB'ler Avrupa konseyi tarafından, 293 K'de 0,01 kPa veya daha fazla buhar basıncına sahip bileşikler olarak tanımlanmıştır (Zhao ve ark., 2019). Fosil yakıt yakma, petrokimyasallar, boyama, kaplamalar, pestisitler, plastikler gibi endüstriyel prosesler, antropojenik UOB emisyonlarının büyük bir kısmına katkıda bulunmuştur. UOB'ler arasında benzen, toluen ve ksilen (BTK), en zararlı çevresel kirleticiler olarak tanımlanmıştır (örneğin, iç mekan hava-kalitesi sorunların, ozon tükenmesinin, kalp hastalığının, astımın, çok bölgeli kanserlerin, lenfomaların/lösemilerin bir nedeni), çok düşük konsantrasyonlarda bile (örneğin, 0,1 ppm) uzun süre maruz kalındığında ekolojik çevre ve insan sağlığı için önemli tehditler oluşturmaktadır (Zhang ve ark., 2019a; Abadi ve ark., 2020). Atmosferdeki bu bileşiklerin miktarındaki artışlar tüm canlıları tehdit etmektedir. Bu nedenle, çevrenin UOB'lerden arıtılması veya temizlenmesi araştırmacılar için önemli bir konu haline gelmiştir. UOB'lerin kirli atmosferden giderilmesi için tahrip edici yöntemler (kataliz oksidasyonu ve biyofiltrasyon) ve geri kazanım yöntemleri (absorpsiyon, adsorpsiyon, yoğunlaştırma ve membran ayırma) geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon teknolojisi, maliyet etkinliği, basitliği, yüksek verimliliği ve düşük enerji gereksinimi özellikleri sayesinde UOB'lerin giderilmesi için en umut verici stratejilerden biri olarak kabul edilmiştir (Şahin ve ark., 2013; Tor ve ark., 2013; Uddin, 2017; Dogan ve ark., 2020). Kapasite, hidrofobik özellik, termal kararlılık ve yenilenebilirlik açısından UOB'lerin adsorpsiyonunu iyileştirmek için bir dizi gözenekli malzeme (karbon bazlı malzemeler, oksijen içeren malzemeler, organik polimerler, kompozitler) incelenmiştir. Aktif karbon, zeolit ve organik polimer UOB giderimi için en popüler üç adsorbent olarak kabul edilmiştir (Zhu ve ark., 2020). Bilindiği gibi, UOB'lerin verimli bir şekilde giderilmesi, gözenek boyutu, yüzey alanı ve yapı üzerindeki fonksiyonel gruplar gibi bazı parametreler nedeniyle uygun adsorbentlerin seçimine bağlıdır (Hossein Tehrani ve ark., 2020).

Rekabetçi adsorpsiyon, çoklu bileşenler ile yapılan adsorpsiyon uygulamalarında gerçekleşen olağan bir prosestir, aynı zamanda geliştirilen bir adsorbentin adsorptif performansının belirlenmesinde endüstriyel açıdan kritik öneme sahiptir. Karışım UOB gaz sistemindeki gözenekli malzemeler üzerindeki rekabetçi adsorpsiyon, UOB'lerin polaritesinden, kaynama noktasından ve moleküler ağırlığından etkilenir. Son derece polar UOB'ler, zayıf polar UOB'lere göre polar yüzeyli adsorbent ile daha güçlü adsorpsiyon afinitesi gösterir. Yüksek kaynama noktasına ve daha yüksek moleküler ağırlığa sahip UOB'ler, rekabetçi adsorpsiyon prosesinde adsorpsiyon bölgelerini işgal etme önceliğine sahiptir (Zhu ve ark., 2020). Rekabetçi adsorpsiyon işleminin karmaşıklığı, karışımdaki gaz bileşenlerin sayısı ile artar (da Luz ve ark., 2018). UOB gaz karışımının aktif karbonlar üzerindeki adsorpsiyonu, sıcaklık ve basınçtan etkilenir ve ayrıca gaz bileşimindeki değişimle rekabet eden adsorpsiyon meydana gelir (Cabrera-Codony ve ark., 2018). Rekabetçi adsorpsiyon sırasında, aktif karbona güçlü bir afiniteye sahip UOB'ler, zayıf afiniteye sahip bileşenle karşılaştırıldığında aktif karbon yüzeyine kolayca adsorbe edilir (Lillo-Ródenas ve ark., 2006). Çok bileşenli adsorpsiyonun deneysel çalışması genellikle makroskopiktir, bu nedenle, aktif karbonlarda çok bileşenli UOB adsorpsiyon mekanizmalarının temel bir anlayışını elde etmekle sınırlıdır (Klomkliang ve ark., 2012).

## 1.4. Yarıiletken Malzeme Tabanlı Güneş Pilleri

Günümüzde bilim dünyasında en çok popüler olan konulardan bir tanesi nanoteknolojidir. Nanoteknoloji denilince akla gelen şey nano boyutlu kristaller ya da yarıiletkenlerdir. Nano kristaller diğer bir tanımla nano boyutlu yarıiletkenlerin boyutları 1-100 nm arasında değişmektedir. Eğer parçacıkların yarıçapları eksiton Bohr yarıçapından daha küçük ya da yakın büyüklükte olduğunda kuantum sınırlama etkisi ortaya çıkar. Kuantum sınırlama etkisinden dolayı nano boyutlu yarıiletkenlerin boyutları bağlı optiksel özellikler gösterirler. Başka bir ifadeyle, yarıiletkenlerin boyutları küçüldüğünde enerji spektrumları ayrık olmaya başlar ve yasak enerji aralığı artar. Bu avantajlara dayanarak, araştırmacılar nano boyutlu yarıiletken malzemeler kullanarak yarıiletken tabanlı güneş pillerini üretmeyi başarmışlardır (Alivisatos, 1996; de Mello Donega, 2011).

Bir yarıiletken tabanlı güneş pili, flor (F) katkılı kalay oksit (SnO<sub>2</sub>) iletken cam yüzeyine kaplanmış titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>) nano kristal yapının yarıiletken malzeme ile ışığa duyarlılığın sağlanması ile oluşturulan yarıiletken film ve çalışma elektrotu ile sayıcı elektrotu birbirine bağlayan ve TiO<sub>2</sub> tabakasının gözeneklerini dolduran boşluk iletken malzemeden meydana gelmektedir. Yarıiletken tabanlı güneş pillerinde boşluk iletken malzeme S<sup>2-</sup>/Sx<sup>2-</sup> çözeltisidir. Bir yarıiletken güneş pilinde meydana gelen elektron transferi (Dai ve ark., 2012):

- Pil, ışığın kristal TiO<sub>2</sub> üzerine absorbanmış olan yarıiletken malzeme tarafından soğurulması ile başlamaktadır. Uyarılan yarıiletkenin bir elektronunu TiO<sub>2</sub>'in iletkenlik bandına enjekte etmektedir.
- Enjekte edilen elektronlar, oluşturulan gerilim farkıyla TiO<sub>2</sub> filmi boyunca ilerleyerek saydam elektroda ulaşmakta, buradan da dış devreye geçmektedir. Bir elektronun TiO<sub>2</sub>'in iletkenlik bandına aktarılmasıyla oluşan katyonlar redoks çifti içeren elektrolit tarafından nötr hale indirgenmektedir.
- Yükseltgen elektrolit ise dış devre üzerinden platin (Pt) ile kaplanmış sayıcı elektroda gelen elektron tarafından indirgenmektedir.

Böylece yarıiletken tabanlı güneş pili çalışması sırasında net yük her zaman sıfırdır ve kimyasal olarak bir değişme meydana gelmemektedir. Bu evreler sonucunda iki yarıiletken tabakanın dışına birer kablo bağlayıp elektronların geçişine izin verildiğinde, bu gerilimden elektrik üretilebilir.

Bir yarıiletken tabanlı güneş pilinin bileşenleri;

1) Nano boyutta geniş yasak enerji aralığına sahip yarıiletken oksitler:

TiO<sub>2</sub>, çinko oksit (ZnO) ve SnO<sub>2</sub> gibi oksit yarıiletkenler genellikle bir iletken cam üzerine kaplanmış olup kuantum nokta tabanlı güneş pillerinde elektronların transferlerinde önemli bir rol oynamaktadır. TiO<sub>2</sub> nanokristaller, yarıiletken nokta tabanlı güneş pil uygulamalarında sıklıkla kullanılan yapılar olmasına rağmen son zamanlarda üçlü metal oksit ailesinden birisi olan çinko stanat (Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, ZTO) yarı iletken oksit, foto-anot olarak kuantum nokta tabanlı güneş pil üretiminde kullanılmaktadır. Bu yapının kullanılmasındaki amaç; bu tür materyaller kuantum tabanlı güneş pillerinin uzun süre dayanıklılığını sağlayabilecek gelişmiş direncine sahip olmasıdır (Sun ve ark., 2014).

2) Yariiletkenler:

Geçtiğimiz on yıl içinde, yarıiletken tabanlı güneş pillerinde hassaslaştırıcı olarak kadmiyum sülfür (CdS), kadmiyum selenür (CdSe) ve çinko sülfit (ZnS) gibi birçok II-VI yarıiletkenler kullanılmış ve onlar hafif toplama anteni gibi enerji toplayıcıları rolünü üstlenmişlerdir. Yarıiletken nokta tabanlı güneş pillerinin fotoelektrik dönüşümü yarıiletkenlerin performansından etkilenir ve bu nedenle yarıiletkenler, yarıiletken nokta tabanlı güneş pillerinin fotoelektrik dönüşümü (Jia ve ark., 2007).

Yarıiletken tabanlı güneş pillerinde kullanılacak olan yarıiletkenlerin ışık enerjisini yüksek verimle elektrik enerjisine dönüştürebilmesi için bazı temel özellikleri barındırmalıdır:

- a) Yarıiletkenler görünür bölgede (400-700 nm) absorpsiyon yapmalıdır. Bu durumda yarıiletkenler daha çok tercih edilen ve tek tabakalı güneş pilleri için gerekli olan 1,35 eV bant aralığını sağlamış olur.
- b) Yariiletkenler nano boyuttaki yariiletken oksit (TiO<sub>2</sub> ya da Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>) yüzeyine kuvvetli adsorpsiyon yapmalıdır.
- c) Yarıiletkenlerin uyarılmış hal enerjisi, nano boyuttaki yarıiletken oksitin iletkenlik bandının çok az üzerinde olmalı ve enerji farkı elektron transferine izin verecek yeterlilikte olmalıdır. Ayrıca yarıiletkenlerin temel hal enerji düzeyi de elektrolitin indirgenme-yükseltgenme potansiyelinin biraz altında olmalıdır. Bu durum ışığın

elektriğe çevrilmesi ile elde edilen foto-voltajın en yüksek seviyede olması ve enerji kayıplarının minimum seviyede tutulması için gereklidir.

- d) Yarıiletkenlerin uyarılmış halinden nano boyuttaki yarıiletken oksitin iletkenlik bandına yapılan elektron transferi, floresans ve fosforesans gibi sönümleme reaksiyonlarına imkân vermemek için çok hızlı olmalıdır.
- e) Nano boyuttaki yarıiletken oksitin yüzeyine adsorplanmış olan yarıiletkenler, çalışma koşullarında (yarıiletken-elektrolit ara yüzeyinde) uzun süre kararlı olmalıdır.

Yarıiletken tabanlı güneş pillerinin verimliliğinin artırılması için araştırmacılar CdS ve ZnS gibi II-VI yarıiletkenleri, mangan (Mn), kobalt (Co) ve bakır (Cu) gibi geçiş elementleri ile katkılamayı denemişlerdir. Yapılan deneyler sonucunda, bu katkılanan iyonların yasak enerji aralığında ara enerji seviyeleri oluşturduğu ve katkılandıkları yarı iletkenlerin bant yapılarını bozduğu gözlemlenmiştir. Böylece oluşturulan ara enerji seviyelerinden dolayı yarıiletkenlerin görünür bölgedeki soğurum aralığını genişlettiği ve bununla orantılı olarak güneş pillerin performansında önemli ölçüde bir artışın gözlemlendiği sunulmuştur.

3) Elektrolit:

Elektrolit, yariiletken tabanlı güneş pillerinde hücrelerin düzgün çalışmasını sağlayan önemli bir parçadır. Genellikle, bir indirgeme ve bir oksidasyon türü içeren bir redoks çifti içerir. Uyarılmış elektronlar yarıiletken malzemeden nano boyutlu yarıiletken oksitin iletim bandına enjekte edildiğinde yarıiletken malzeme oksitlenir. Elektrolitteki redoks çifti, fotoelektrik dönüşümü sürekli yapmak için yarıiletken malzemeyi rejenere etmelidir. Boya duyarlı güneş pillerinde çoğunlukla  $\Gamma/I^{3-}$  redoks çifti kullanılır.  $\Gamma/I^{3-}$  redoks çifti oksitlenmiş boyayı hızla geri yükleyebilir ve daha sonra yük rekombinasyonunu bastırabilir. Fakat bu redoks çifti yarıiletken tabanlı güneş pillerinde kullanıldığında korozyon potansiyeli hızlı bir şekilde yarıiletkenlerin bozulmasına yol açmakta ve bu istenmeyen durum fotovoltaik verimliliğin azalmasına ve yaşam süresinin azalmasına neden olmaktadır. Bu tezde,  $\Gamma/I^{3-}$  redoks çifti yerine S<sup>2-</sup>/Sx<sup>2-</sup> polisülfid redoks çifti kullanılmıştır. İnorganik polisülfid redoks çiftinin kullanılmasının nedeni; hem yarıiletken nokta tabanlı güneş pillerinin ömrünü uzatması hem de kararlı fotovoltaik performans vermesidir (Chen ve ark., 2012).

4) Sayıcı Elektrot:

Katot gibi davranmasının yanı sıra, sayıcı elektrot, elektrolit içindeki redoks çiftinin indirgenmesini katalize etmek için kullanılır. Genel olarak, sayıcı elektrot Pt katmanının F katkılı SnO<sub>2</sub> iletken cam üzerine büyütülmesi ile elde edilir. Çünkü Pt'nin iyot elektrolitine katalitik olarak indirgenmesi nispeten daha güçlüdür. Pt'nin polisülfid elektrolit için kötü katalitik aktivite üretmesi ve düşük dolum faktörüne neden olmasından dolayı araştırmacılar Pt'nin yerine kullanılabilecek ideal bir alternatif bulmaya çalışıyorlar. Bu tezde, daha önceden yapılan çalışmalar baz alındığında daha iyi performans sağlayan bakır (I) sülfür (Cu<sub>2</sub>S) sayıcı elektrot kullanılmıştır (Rimal ve ark., 2016).



# 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Günümüzde, aktif karbon (Kutluay ve ark., 2019; Baytar ve ark., 2020), manyetit/aktif karbon-bazlı manyetik nanoparçacıklar (Ece ve ark., 2020; Kutluay, 2021), aktif karbon/metal oksit kompozitler (An ve ark., 2019; Zhou ve ark., 2019), silika-bazlı kalikserenler (Temel ve Kutluay, 2020; Kutluay ve Temel, 2021), membran (Kujawa ve ark., 2019) ve grafen (Nagarajan ve Chandiramouli, 2018) gibi farklı sentetik adsorbentler, UOB'lerin giderilmesi için kullanılmaktadır. Aktif karbon, geniş yüzey alanı, iyi geliştirilmiş gözenek yapısı, yüksek termal kararlılığı, düşük kimyasal reaktivitesi gibi özellikleri nedeniyle, endüstriyel arıtma, kimyasal geri kazanım prosesleri, hava temizleme, su/atık sudan renk, koku ve tat giderme gibi birçok uygulamada yaygın olarak kullanılan en etkili ve çok yönlü bir malzemedir (Mahmood ve ark., 2017). Ayırma ve saflaştırma prosesinde kullanılan bir tür popüler adsorbent olan aktif karbon, küresel olarak büyük miktarda üretilmekte ve ticareti yapılmaktadır (Xinhui ve ark., 2014). Aktif karbon, geniş özgül yüzey alanı (600-1400 m<sup>2</sup>/g), iyi gelişmiş gözenek yapısı (0,5-1,4 cm<sup>3</sup>/g) ve yüksek UOB adsorpsiyon kapasitesi (10-600 mg/g) sayesinde çok yönlü bir adsorbent olarak kabul edilir (Zhu ve ark., 2020). Endüstriyel aktif karbon, farklı üretim maliyetlerine sahip kömür, odun, hindistan cevizi kabuğu, turba ve linyit gibi öncü olarak karbonlu malzemeyi (hammadde) yaygın olarak kullanır (Zhao ve ark., 2018). Öncü malzemenin aktivasyonu, fiziksel veya kimyasal aktivasyon yöntemiyle gerçekleştirilebilir. Kimyasal aktivasyonda, öncü malzemenin ZnCl<sub>2</sub>, KOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gibi aktifleştirici maddelerle impregnasyonu sağlanır, elde edilen malzeme daha sonra farklı sıcaklıklarda inert bir atmosferde ısıl işleme tabi tutulur. Fiziksel aktivasyon ise ham maddelerin inert atmosfer altında karbonizasyonunu ve ardından ortaya çıkan malzemenin karbon dioksit veya buhar varlığında yüksek sıcaklıkta aktivasyonunu içerir (Mahmood ve ark., 2017). Aktif karbon karbonizasyon ve aktivasyon prosesinden sonra pelet, granül, toz veya küre şeklinde üretilebilir (Romero-Anaya ve ark., 2015). Aktif karbonun çevresel uygulamaları, özellikle UOB'lerin giderilmesi için, atık su arıtımı, toprak ıslahı ve hava arıtma gibi geniş çapta incelenmiştir. Aktif karbon, geniş mikrogözenek hacmi, yüksek spesifik yüzey alanı ve mükemmel adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle genellikle UOB giderimi için adsorbent olarak kullanılır (Zhou ve ark., 2019). Aktif karbonun pratik faydası, endüstriyel gaz akışlarından ve iç hava ortamlarından gelen birçok istenmeyen UOB'lerin adsorptif olarak giderilmesi yönünde iyi anlaşılmıştır (Kutluay ve ark., 2019; Vikrant ve ark., 2019). Aslında, aktif karbonun UOB'lere karşı üstün adsorptiviteleri, hızlı alım oranı, çevre dostu olma, kolay yenileme/düşük maliyetli üretim, enerji tasarrufu ve paketli sorbent yataklarında düşük basınç düşüşü açısından gösterilmiştir (Vikrant ve ark., 2019). Ayrıca, temel özellikleri (örneğin, iç gözenek yapısı ve yüzey özellikleri), belirli bir giderim hedefine karşı seçiciliklerini ve adsorbe edilebilirliklerini yükseltmek için kolayca uyarlanabildiğinden, aktif karbonların faydası daha da genişletilebilir (Huang ve ark., 2016). Bu bağlamda, mikro/mezo-gözenekliliğin kontrollü değişimi ve silika, amin, kükürt ve/veya silan gibi çeşitli kimyasal kısımlarla yüzey işlevselliği dahil olmak üzere çeşitli aktif karbonların modifikasyonu için daha iyi bir strateji oluşturmak için büyük çabalar sarf edilmiştir. Aslında, bu çabalardan bazıları, BTK gibi aromatik hidrokarbonlar benzeri yaygın hedefler için aktif karbonun adsorpsiyon afinitesini gerçekten artırmada başarılı olmuştur (Mohammadi ve Moghaddas, 2019; Ece ve ark., 2020; Tehrani ve ark., 2020; Kutluay, 2021). Aktif karbonların benzen için adsorpsiyon kapasitesinin (298-318 K ve 20 kPa'da), yüzeyin bir sülfonatlı (-SO<sub>3</sub>H) grupla (Q> 250 mg/g ile SC-600) işlevselleştirilmesi ve/veya sıralı mezogözenekli karbonların oluşumu (Q> 1090 mg/g ile OMC'ler (AC-1)) yoluyla iyileştirilebileceği bildirilmiştir (Rubahamya ve ark., 2019). SC-600 numunesi durumunda, yüzey kimyasının değiştirilmesi (-SO<sub>3</sub>H elektron veren grup), benzenin pipi bağlanma oluşumu yoluyla adsorbe edilebilirliğini artırmak için gözenekli karbon yüzeyler üzerindeki elektron yoğunluğunu arttırmıştır. Buhar altında fiziksel olarak aktive olan aktif karbonlara kıyasla düşük oksijen işlevselliğine sahip kimyasal olarak aktif karbonların (BET, 2123-2478 m<sup>2</sup>/g) benzen ve toluen için (200 ppmv'de sırasıyla 340 ve 640 mg/g) gelişmiş afinitelere sahip olduğu bildirilmiştir (Lillo-Ródenas ve ark., 2005). Aslında, oksijen işlevlerindeki bir artışın, karbon yüzeyinin ıslatılabilirliğini (örneğin hidrofobiklik) önemli ölçüde etkilediği bildirilmiştir, bu da, nemli koşullar altında polar ve polar olmayan UOB'ler arasındaki rekabetçi adsorpsiyon mekanizmasını kontrol etmiştir (Kowalczyk ve ark., 2020). Karbon-silika kompozitlerinin, kademeli gözenek morfolojileri ve yüzey hidrofobikliği sayesinde, yüksek bir bağıl nemde toluen alımı için benzer bir gereksinimi (303 K ve 1000 ppm'de 22,9 mg/g'a kadar) karşıladığı da gösterilmiştir (Lu ve ark., 2020). Yoğunluk fonksiyonel teorisine (DFT) göre, bir aktif karbon adsorbent üzerine nitrojen fonksiyonelliğinin eklenmesi, sırasıyla %10 (10 kPa) ve %100 (100 kPa) gibi çok yüksek giriş konsantrasyonlarında modifiye edilmemiş (ticari) aktif karbonlara göre benzen/toluenin adsorpsiyon kapasitesini 19,4 ile 2,8 kat artırmak için yeni aktif bölgeler oluşturduğu bildirilmiştir (Hossein Tehrani ve ark., 2020). Yang ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada, odun, kömür ve hindistan cevizi kabuğu gibi farklı hammaddelerden türetilen aktif karbonların toluen üzerine 25 °C, 200 ppm ve N2 atmosferinde adsorpsiyon davranışları incelenmiştir. Spesifik yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi sırasıyla 570 ile 1284 m<sup>2</sup>/g ve 0,25 ile 0,83 cm<sup>3</sup>/g arasında değişmiştir. Bu aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesi 62,5 ile 184,0 mg/g aralığında bulunmuştur. En büyük yüzey alanına ve toplam gözenek hacmine sahip ahşap bazlı-aktif karbonun, 184 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. 2000 ppm'lik başlangıç toluen konsantrasyonu hariç benzer adsorpsiyon koşulları altında, Li ve ark. (2012), ticari aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin 260 mg/g'nin üzerinde olduğunu, yüzey alanı ve toplam gözenek hacminin sırasıyla 932 m<sup>2</sup>/g ve 0,432 cm<sup>3</sup>/g olduğunu bulmuşlardır. Kutluay ve ark. (2020), aktif karbon destekli manyetik nanoparçacıkların gaz-fazı toluen için 313 mg/g adsorpsiyon kapasitesi sunduğunu gözlemlemişlerdir. Baytar ve ark. (2020), iğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon adsorbentinin benzen ve toluenin gaz-fazı adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Çalışma kapsamında, benzen ve toluen için optimum proses parametreleri belirlenmiştir. Optimum parametreler altında, aktif karbon, benzen ve toluen için sırasıyla 437,36 ve 512,03 mg/g yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. Çalışmada ayrıca benzen ve toluenin rekabetçi adsorpsiyonu incelenmiştir. Benzen ve toluenin aktif karbona karşı adsorpsiyon davranışlarının, rekabetçi (ikili bir karışımda) ve rekabet olmayan (tek bileşen) sistemlerde oldukça farklı olduğu sonucuna varılmıştır. Öte yandan, Temel ve Kutluay (2020) tarafından yapılan çalışmada, kaliks[4]aren türevinin metil ester parçalarını taşıyan mezogözenekli silika üzerine immobilizasyonu ile elde edilen kaliks[4]aren bazlı organosilika adsorbentinin benzen ve toluen buharlarının giderimi için yüksek performans (benzen ve toluen için sırasıyla 606 ve 672 mg/g) sergilediği gösterilmiştir. Ayırt edici adsorptif davranışa ek olarak, bu adsorbent, yüksek bir yeniden üretilebilirlik adsorpsiyon/desorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. Beşinci adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsünden sonra, adsorbent, sırasıyla benzen ve toluen buharları için başlangıç adsorpsiyon kapasitesinin %94,2 ve %95,1'ini korumuştur. Benzer şekilde, Kutluay ve Temel (2021) tarafından yapılan çalışmada, kalix[4]aren karboksilik asit türevinin 3-glisidoksipropil bağlı sabit faz üzerine bağlanmasıyla yeni bir adsorbent olarak geliştirilen diasit kaliks[4]aren bağlı silika, ksilen ve toluen gazları için sırasıyla 883 ve 661 mg/g yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. Sentezlenen adsorbentin tekrarlanabilirliğini belirlemek için beş ardışık adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü gerçekleştirilmiştir. Ardışık beş döngüden sonra, bu adsorbentin ksilen ve toluen gazlarına karşı ilk adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık %6 azalmıştır. Ayrıca, Ece ve ark. (2020) tarafından geliştirilen aktif karbon destekli manyetik nano-adsorbentin benzen ve toluen giderimi için sırasıyla 1233 ve 1352 mg/g dinamik adsorpsiyon kapasitesi ile olağanüstü bir kabiliyete sahip olduğunu bildirmişlerdir. UOB'lerin giderimindeki adsorptif davranışına ek olarak, bu nano-adsorbent, yüksek tekrarlanabilirlik sergilemiştir. On ardışık adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsünden sonra, benzen ve toluen için nano-adsorbent, başlangıç adsorpsiyon kapasitesinin sırasıyla %79 ve %78'ni korumuştur. Geliştirilen nano-adsorbent üzerine UOB'lerin adsorpsiyon mekanizması, izoterm ve kinetik kriterlerin detaylı olarak incelenmesi ile açıklığa kavuşturulmuştur. Benzer şekilde, Kutluay (2021), 8-hidroksikinolin-5-sülfonik asit ile işlevselleştirilmiş aktif karbon destekli manyetik nano-adsorbetin BTK buharının gideriminde mükemmel adsorptif performans (benzen, toluen ve ksilen için sırasıyla 556, 621 ve 745 mg/g) sergilediğini bulmuştur. BTK buharının giderimindeki ayırt edici adsorptif davranışa ek olarak, beş adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü ile yeniden kullanılabilirlik deneyleri, nano-adsorbentin mükemmel yeniden kullanılabilirliğe sahip olduğunu göstermiştir. Beş ardışık adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü testinden sonra, bu nano-adsorbent, BTK buharı için sırasıyla %92, %91 ve %90,65'lik yeniden kullanım verimliliğini korumuştur. Ayrıca, Şahin ve ark. (2021) tarafından yapılan çalışma kapsamında, UOB'ler olarak gaz halindeki benzen ve toluenin adsorpsiyon ve desorpsiyon kapasitesini arttırmak için yeni bir nanoadsorbent olarak 3,4-diaminobenzofenon ile işlevselleştirilmiş Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/aktif karbon@SiO2 manyetik nanoparçacıkları sentezlenmiştir. Nanoparçacıklar kullanılarak, benzen ve toluen için maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 530,99 ve 666,00 mg/g olarak bulunmuştur. Bunun yanı sıra, beşinci adsorpsiyon ve desorpsiyon döngüsünden sonra nanoparçacıklar, sırasıyla benzen ve toluen için başlangıç adsorpsiyon kapasitesinin %94,4 ve %95,4'ünü korumuştur. Çalışma bulguları, sentezlenen nanoparçacıkların, UOB kirleticilerinin adsorpsiyonu için çekici, oldukça etkili, yeniden kullanılabilir ve uygun maliyetli bir adsorbent olarak uygulanabileceğini göstermiştir.

Son yıllarda, tek bileşenli UOB'lerin adsorbsiyonu çalışmaları olsa da çoklubileşen UOB'lerin adsorbentle rekabetçi adsorpsiyonunu incelemek yaygın bir yöntem haline gelmiştir (Xiao ve Thomas, 2004; Yao ve ark., 2020). Birçok endüstriyel proses sonucunda birden fazla UOB üretilmektedir. Benzen, n-heksan ve metanol gibi UOB'ler benzer tek katman hacimlerine sahipse, gözenekli adsorbentler her bileşenin ayrı adsorpsiyonunda seçiciliğe sahip değildir ve yaklaşık adsorpsiyon kapasitesi gösterirler (Morozov ve ark., 2014). Gözenekli adsorbentler üzerinde ikili veya çok bileşenli UOB buharının adsorpsiyon prosesi daha karmaşıktır. Endüstriyel organik atık gazdan elde edilen UOB'ler en az iki karışık gazdan oluştuğundan, karışık gaz sistemindeki rekabetçi adsorpsiyon, her bileşenin farklı afinitesi nedeniyle meydana gelebilir. Fiziksel ve kimyasal özelliklerin her ikisi de gözenekli malzemelerin adsorpsiyon kabiliyetini kontrol eder. Adsorpsiyon prosesi aslında sürekli adsorpsiyon ve desorpsiyonun dinamik bir denge prosesidir. Güçlü adsorpsiyon afinitesine sahip UOB buharının konsantrasyonu belirli bir dereceye ulaştığında, adsorpsiyon sahasında, zayıf adsorpsiyon afinitesine sahip olanların yerini almak için kaçınılmaz olarak rekabetçi bağlanma oluşacaktır (Pak ve ark., 2016). UOB'lerin polarite derecesi, moleküler ağırlığı ve kaynama noktasının rekabetçi adsorpsiyon prosesi üzerinde önemli etkileri olduğu doğrulanmıştır (Zhu ve ark., 2020). Meng ve ark. (2019), aktif karbon fiber üzerinde toluen, metanol ve aseton arasında rekabetçi adsorpsiyon prosesini ve ilgili adsorpsiyon mekanizmalarını önermişlerdir. Çok bileşenli adsorpsiyonda, sonuçlar metanol ve asetonun fiziksel olarak dipol-dipol etkileşimleri yoluyla adsorbe edildiğini ortaya çıkarmıştır. Toluenin adsorpsiyonu, adsorbat ve adsorbent arasındaki güçlü bir afinite yoluyla fiziksel ve kimyasal proseslerle kontrol edildiği gösterilmiştir. Elektron vericisi olarak karbonil veya lakton ile birleşmek için elektron alıcısı olarak toluenin aromatik halkası sayesinde oluşan kararlı bir elektron verici-alıcı kompleksi olduğu ifade edilmiştir. Toluen veya asetonun daha güçlü adsorpsiyonunun, metanolün daha zayıf adsorpsiyonunun yerini alabileceği belirtilmiştir. Ayrıca, Khazraei Vizhemehr ve ark. (2015), daha hafif bileşiğin (metil etil keton) adsorpsiyon hızının daha ağır olanlardan (n-hekzan ve toluen) daha hızlı olduğunu, daha ağır olanın adsorbe edilmiş daha hafif olanların yerini alacağını ve bunun da zorla desorpsiyona neden olacağını belirtmişlerdir. Wang ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada, aktif karbonun sekiz adet UOB adsorpsiyon kapasitesi değerlendirilmiş ve düsük kaynama noktalı UOB'lerin (n-Butanol, n-Butil Asetat) toparlanmış dönme eğrisi bulunmuştur. UOB'lerin konsantrasyonları önce giriş konsantrasyonlarının ötesinde artmış ve sonra azalmış, nihayetinde giriş değerlerine yaklaşmıştır. Çalışma, düşük kaynama noktalı bileşiklerin, daha güçlü adsorbat-adsorbent etkileşimine sahip yüksek kaynama noktalı bileşikler (Indan, 2,2-Dimetil-propilbenzen) tarafından yer değiştirildikçe desorbe edildiğini temsil etmektedir. Literatürde bildirilen çalışmalarda, karışık bir UOB kirleticisi için adsorpsiyon davranışı genellikle her bir kirletici için ayrı ayrı incelenmiştir (Jafari ve ark., 2018; Xu ve ark., 2018). Bununla birlikte, çok az calışmada ikili karışımların adsorpsiyonu calışılmıştır (Shin ve ark., 2002; Lillo-Ródenas ve ark., 2006). Ayrıca çoğu çalışma, tek bileşenli UOB'lerin aktif karbon üzerindeki

adsorpsiyon davranışına odaklanmıştır. Sınırlı çalışmalar, çok bileşenli UOB'lerin aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon davranışını incelemiştir ve adsorpsiyon sırasında UOB molekülleri arasındaki etkileşimler net değildir. Bu nedenle, bu tez çalışmasında, RSM optimizasyonu ile çörekotu (Nigella Sativa L.) atık biyokütlesi-esaslı üretilen aktif karbon kullanılarak BTK buharının tek-bileşen, ikili-bileşen ve üçlü-bileşen sistemlerindeki karşılaştırmalı ve rekabetçi adsorpsiyon mekanizması aydınlatılmıştır.

Bir CdS tabanlı güneş pilinde, duyarlaştırıcı olarak CdS yarıiletken malzemeler çok önemli bir rol üstlenmektedir. Fotovoltaik uygulamalarda geniş bir şekilde kullanılan CdS tabanlı güneş pillerine ait fotovoltaik verimliliğin aktif karbon desteğiyle arttırılması büyük önem taşımaktadır. Ayrıca, aktif karbon, fotovoltaik cihazların elektrotlarına elektro-iletken katkılar, aktif malzemeler için destek olarak dahil edilmektedir. Bu nedenlerden dolayı, aktif karbon güneş pillerinde verimliliği geliştirmek için kullanılmaktadır. Bununla ilgili olarak, Mehmood ve ark. (2016) tarafından yapılan çalışmada, aktif karbon yok iken tasarlanan güneş pil hücresinin verimliliği %3,38 iken, aktif karbon destekli aynı güneş pil hücresine ait verimliliğin %5,45 olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuç, destek malzemesi olarak aktif karbonun fotovoltaik uygulamalarda kullanılmasının büyük bir etki oluşturduğunu göstermektedir. Bu tez çalışmasında, literatürde sıklıkla kullanılan katkısız-katkılı CdS yerine aktif karbon destek malzemesi kullanılarak saf CdS/aktif karbon ve farklı konsantrasyonlara (%0,33, %1 ve %3) sahip molibden (Mo)-katkılı CdS/aktif karbon, lantan (La)-katkılı CdS/aktif karbon ve mangan (Mn)-katkılı CdS/aktif karbon yarıiletken malzemeleri üretilmiş ve duyarlaştırıcı olarak kullanılmıştır. Ayrıca, aktif karbon destekli CdS yarıiletken malzemeleri kullanılarak elde edilen yarıiletken malzeme tabanlı güneş pil yapılarının güneş pil verimliliği incelenmiş ve gözlemlenen etki literatür ışığında yorumlanmıştır.

### **3. MATERYAL VE METOT**

### 3.1. Hammadde ve Kimyasal Maddeler

Aktif karbon üretiminde öncü malzeme (hammadde) olarak kullanılan yağı alınmış çörekotu (Nigella sativa L.) atıkları, Siirt ilindeki yerel bir çörekotu yağı imalathanesinden temin edilmiştir. Çörekotu atıkları, önce 48 saat boyunca 80 °C'de bir etüvde kurutulmuştur. Kurutulmuş numuneler öğütülerek 500-850 µm partikül boyut aralığına elenmiştir. Daha sonra, bu çörekotu atıkları aktif karbon üretiminde öncü malzeme olarak kullanılmıştır. Gaz-fazı adsorpsiyon uygulamalarında adsorbat olarak kullanılan benzen ( $C_6H_6$ ), toluen ( $C_5H_6CH_3$ ) ve ksilen ( $C_6H_4(CH_3)_2$ ) Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. Aktif karbon üretiminde kullanılan çinko klorür (ZnCI<sub>2</sub>) Shanghai Sinopharm kimyasal reaktif şirketinden satın alınmıştır. Sodyum hidroksit (NaOH), hidrojen klorür (HCl), sodyum tiyosülfat pentahidrat (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O) ve potasyum iyodür (KI) kimyasalları ise Scharlau şirketinden satın alınmıştır. Yarıiletken malzemelerin üretiminde kullanılan kadmiyum (Cd) kaynağı olarak kadmiyum asetat dihidrat (Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O), sülfür (S) kaynağı olarak sodyum sülfür (Na<sub>2</sub>S), molibden (Mo) kaynağı olarak amonyum molibden tetrahidrat ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O), lantan (La) kaynağı olarak lantan nitrat hekzahidrat (La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) ve mangan (Mn) kaynağı olarak mangan asetat tetrahidrat ((CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Mn.4H<sub>2</sub>O) Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Tüm çalışma çözücüleri deiyonize su (H<sub>2</sub>O) içinde hazırlanmıştır. Bu tez kapsamında kullanılan tüm kimyasallar/reaktifler, standart analitik saflıkta oldukları için deneylerde saflaştırılmadan kullanılmıştır.

#### 3.2. Çörekotu (Nigella Sativa L.) Atık Biyokütlesi-Esaslı Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon üretim prosesinde, yaklaşık 3 g kurutulmuş çörekotu atığı farklı impregnasyon oranlarında (çörekotu atığı/ZnCl<sub>2</sub>: %50-150, kütle oranı) ZnCl<sub>2</sub> aktifleştiricisi ile karıştırılmıştır. Karışımın oda sıcaklığında farklı impregnasyon sürelerinde (1-1440 dakika) ıslatılmasına izin verilmiştir. Daha sonra, impregne edilmiş numune, ısıya dayanıklı bir kaba konularak oda sıcaklığından istenen son sıcaklığa (400-600 °C) 10 °C/dakika ısıtma hızında, yatay boru tipi bir yüksek sıcaklık reaktöründe, N<sub>2</sub> akışı altında önceden belirlenmiş aktivasyon aralıkları süresince (30-60 dakika) karbonizasyon ve aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu proses sonucunda elde edilen ürün, N<sub>2</sub> akışı altında reaktör içinde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Ardından bu ürün, öncelikle 0,5 M HCl ile yıkanmış, daha sonra durulama suyunun pH'ı nötr olana kadar etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) ve deiyonize sıcak H<sub>2</sub>O ile tekrar tekrar yıkanmış ve son olarak 80 °C'de 24 saat için kurutulmuştur. Ortaya çıkan aktif karbonların üretim prosesi, impregnasyon oranı, aktivasyon sıcaklığı ve aktivasyon süresi gibi faktörler ile hedeflenen yanıt olarak iyot sayısı dikkate alınarak RSM temelli CCD yaklaşımı uygulanarak optimize edilmiştir. Aktif karbon üretim prosesi RSM ile incelenmeden önce impregnasyon süresinin etkisi belirlenmiştir. Optimum proses koşulları altında üretilen aktif karbonlar, BTK buharının karşılaştırmalı ve rekabetçi adsorpsiyonu ve fotovoltaik uygulamalarında kullanılmak üzere hava geçirmez kaplarda saklanmıştır.

## 3.2.1. RSM ve deney tasarımı

Çörekotu (Nigella Sativa L.) atık biyokütlesi-esaslı aktif karbon üretimi için kullanılan çeşitli değişkenler, CCD olarak bilinen standart bir RSM tasarımı ile çalışılmıştır. CCD yaklaşımı, en az sayıda deneyle kuadratik bir yüzeye uymaya uygun deneysel tasarım olarak seçilmiştir. Ayrıca, CCD, etkili proses parametrelerini optimize etmeye ve bu parametreler arasındaki etkileşimi analiz etmeye yardımcı olur (Mahmood ve ark., 2017). CCD yaklaşımı,  $2^n$  faktöriyel çalıştırma, 2n eksenel çalıştırma ve nc merkez çalıştırma olmak üzere üç işlemden oluşur. Aktif karbon üretiminde, aktivasyon süresi (X<sub>1</sub>), aktivasyon sıcaklığı (X<sub>2</sub>) ve impregnasyon oranı (X<sub>3</sub>) gibi bağımsız değişkenlerin etkisi incelenmiştir. Bu üç değişken, kendi aralıklarıyla birlikte literatür ve ön çalışmalara göre seçilmiştir. Bu çalışmada, Eşitlik (3.1) ile hesaplanan toplam 20 deney veren merkezde 8 faktöriyel nokta, 6 eksenel nokta ve 6 tekrardan oluşan üç değişken için  $2^3$  tam faktörlü CCD tasarımı kullanılmıştır.

$$N = 2^n + 2n + n_c$$

(3.1)

Burada, N deneysel çalıştırmaların toplam sayısı ve n ise bağımsız değişkenlerin sayısıdır.

Bağımsız değişkenler, sırasıyla düşük ve yüksek seviyelerindeki sekiz faktöriyel noktayı temsil eden +1 ve –1 olarak kodlanmıştır. Altı eksenel nokta ( $\pm \alpha$ , 0, 0), (0,  $\pm \alpha$ , 0), (0, 0,  $\pm \alpha$ ) konumlarına yerleştirilmiştir. Merkezde bulunan altı tekrarlama (0, 0, 0) deneysel hatayı ve verilerin tekrarlanabilirliğini incelemek için çalıştırılmıştır. Burada  $\alpha$ , tasarımı dönebilir kılan ve değeri 1,68 olarak sabitlenmiş olan eksenel noktanın merkezden uzaklığıdır. Deneydeki parametre sayısına bağlı olan bu  $\alpha$  değeri Eşitlik (3.2) ile belirlenmiştir (Ahmad ve Alrozi, 2010).

$$\alpha = N_P^{1/4} \tag{3.2}$$

Kodlanmış değişkenlerin aralıkları ve seviyeleri ve bunlara karşılık gelen değerler Tablo 3.1'de verilmiştir. Bu çalışmada dikkate alınan yanıt, iyot sayısı (Y) adsorpsiyon değerleridir. Burada yanıt, Eşitlik (3.3) ile ifade edilen ikinci-derece polinom denklemi uygulayarak yanıtı aktif karbon üretim değişkenlerine bağlayan deneysel bir model geliştirmek için kullanılmıştır (Mahmood ve ark., 2017).

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i X_i + (\sum_{i=1}^n b_{ii} X_i)^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} X_i X_j$$
(3.3)

Burada, Y öngörülen yanıttır,  $b_0$  sabit katsayıdır,  $b_i$  doğrusal terim katsayılarıdır,  $b_{ij}$  etkileşim katsayılarıdır,  $b_{ii}$  ikinci dereceden katsayılardır,  $X_i$  ve  $X_j$  aktif karbon üretim değişkenlerinin kodlanmış değerleridir ve n değişken sayısıdır. Kontrol edilemeyen faktörlerin etkilerini en aza indirmek için deneysel sıra rastgele oluşturulmuştur (Arami-Niya ve ark., 2012).

Tablo 3.1. CCD yaklaşımında kullanılan bağımsız değişkenler ve kodlanmış seviyeleri

Dežiskanlar	Kadlan	Kodlanmış değişken seviyeleri				
Degişkemer	Kodiar	- α	-1	0	1	α
Aktivasyon süresi (dakika)	$X_1$	19,77	30	45	60	70,23
Aktivasyon sıcaklığı (°C)	$\mathbf{X}_2$	331,82	400	500	600	668,18
İmpregnasyon oranı (%)	$X_3$	16	50	100	150	184

### 3.2.2. Model uydurma ve istatistiksel analiz

Deneysel verilerin istatistiksel analizi için matematiksel modele uyacak ve sonraki regresyon analizini, varyans analizini (ANOVA) ve yanıt yüzeylerinin 3D ve kontur çizimlerini değerlendirmek için Design-Expert programı (Deneme sürümü 12) kullanılmıştır. Deneysel değişkenler ve yanıt arasındaki ilişkiyi incelemek için öngörülen kuadratik modelden yanıt yüzeyi grafikleri oluşturulmuştur. Seçilen polinom modelinin uyum kalitesini tahmin etmek için korelasyon katsayısı, R<sup>2</sup> kullanılmıştır. Proses değişkenlerinin optimum değerleri yanıt yüzeyinden elde edilmiştir. Proses değişkenlerinin önemi ve yeterliliği, p-değeri, F-değeri (Fisher varyasyon oranı), uyum eksikliği ve yeterli hassasiyet (AP) gibi istatistiksel faktörler kullanılarak daha da araştırılmıştır (Kutluay, 2021; Kutluay ve Temel, 2021).
### 3.2.3. İyot sayısı

İyot sayısı, aktif karbon kalitesinin hızlı bir şekilde değerlendirilmesi için basit ve yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. İyot genellikle aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini değerlendirmek için bir prob molekülü olarak kullanılır ve toplam yüzey alanı yerine düşük mikrogözenekli yapı hakkında bilgi verir (Gundogdu ve ark., 2013). İyi kalitede aktif karbon için beklenen iyot sayısı değerleri 900 mg/g'a eşit veya daha yüksektir. Ayrıca tipik iyot sayısı aralığının 500-1200 mg/g olduğu da bildirilmiştir ki bu 900 ile 1100 m<sup>2</sup>/g arasındaki yüzey alanına eşdeğerdir (Ozdemir ve ark., 2014). Nihai aktif karbon ürünü için iyot sayıları (mg/g), Eşitlik (3.4) ile belirlenmiştir (ASTM, 2006). Burada, yaklaşık 0,10 g aktif karbon 250 mL kuru erlenmayer şişesine alınmış ve 10 mL seyreltilmiş HCI (ağırlıkça %5) ile 30 saniye kaynatılarak tamamen ıslatılmış ve ardından soğutulmuştur. Daha sonra karışıma 100 mL iyot çözeltisi (0,1 N) ilave edilmiş ve 30 dakika çalkalanmıştır. Elde edilen çözelti süzülmüş ve 50 mL süzüntü, indikatör olarak nişasta kullanılarak Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O çözeltisi (0,1 N) ile titre edilmiştir. Çözeltide kalan iyot konsantrasyonu, kullanılan toplam Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O hacminden hesaplanmıştır.

$$iyot \ say isi = \frac{(V_2 - V_1) \times 127 \times N \times 40}{w \times V_2}$$
(3.4)

Bu denklemde, V<sub>1</sub> (mL) ve V<sub>2</sub> (mL) sırasıyla iyot adsorpsiyonu için titrasyonda ve 0,1 normal (N) iyot çözeltisi için kullanılan  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  hacimleridir, w (g) aktif karbon miktarıdır.

#### 3.3. BTK buharının dinamik adsorpsiyon/desorpsiyon ölçümleri

Tek bileşen ve çok bileşenli sistemlerde, BTK buharının aktif karbon üzerine dinamik adsorpsiyon/desorpsiyon ölçümleri için sabit yataklı bir sistem kullanılmıştır ve ilgili deney düzeneği Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Deneyler sırasında, dinamik adsropsiyonu gerçekleştirilen BTK çözeltisinden 300 mL alınıp (500 mL'lik cam balon jojede) buharı oluşturulmak üzere çalışma sıcaklığına ayarlanan bir kriyostat içerisine konumlandırılmıştır. Daha sonra sistemdeki valf-2 hattı kapalı ve valf-1 by-pass hattı ise açık pozisyona getirilip, oluşan BTK buharının üzerinden sabit akış hızında taşıyıcı gaz (N<sub>2</sub>) geçirilerek giriş konsantrasyonları ölçülmüştür. Giriş akımındaki BTK buhar konsantrasyonları kararlı duruma ulaştığında (yaklaşık 60 dakika sonra), sabit yatak içerisine aktif karbon konulup sonra valf-1 hattı kapalı valf-2 hattı ise açık pozisyona getirilerek adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sırasında, BTK giriş konsantrasyonu (C<sub>in</sub>) sabit tutulmuş ve BTK buharının, adsorpsiyon kolonunun üstünden

sabit yatak boyunca akışı sağlanmıştır. Tek bileşenli BTK buharının adsorpsiyonu için, adsorpsiyon kolonunun çıkışındaki BTK buhar konsantrasyonları giriş konsantrasyonlarıyla eşleştiğinde yatak doygunluğu elde edilmiştir. Çok bileşenli BTK adsorpsiyon karışımı için, yatak doygunluğu, hepsinin çıkış konsantrasyonu (Cout) giriş konsantrasyonlarıyla eşleştiğinde elde edilmiştir. Tek-bileşenli ve çok-bileşenli akışlardaki her bir bileşiğin (BTK) giriş ve çıkış konsantrasyonları, bir kılcal kolon (uzunluk x iç çap x kalınlık, 30 m x 0,53 mm x 3,0 µm) ve bir alev iyonizasyon dedektörü (FID) ile donatılmış bir gaz kromatografi (GC) cihazı (Buck Scientific, GC-910) kullanılarak ölçülmüştür. Çalışma koşulları; 300 °C fırın sıcaklığı ve 450 °C detektör sıcaklığı olarak ayarlanmıştır. Taşıyıcı gazların akışı yüksek hassasiyetli basınç regülatörü ile kontrol edilmiştir (helyum = 28 psi, hidrojen = 5 psi ve hava (fan ile sağlanan) = 20 psi). Ayrıca, buharın içerisinden geçtiği akış kanalına yerleştirilen ısı değiştirici sıcaklığı ve sabit yatak sıcaklığı bir oransal-integral-türevsel (PID) kontrollü ısıtmalı kriyostat ile ayarlanmıştır. Giriş akımındaki BTK buhar konsantrasyonları ise aynı özellikteki diğer kriyostat kullanılarak üretilmiştir. Dinamik adsorpsiyon prosesinde, aktif karbon partikülleri adsorberin çıkış noktasına konumlandırılan mikroelek ile desteklenmiştir. Tek-bileşenli ve çok-bileşenli adsorpsiyon deneyleri, her bir bileşenin giriş konsantrasyonu 10, 20 ve 30 ppm'de olacak şekilde 25 °C adsorpsiyon sıcaklığı ve 100 mL/dakika besleme akış hızında gerçekleştirilmiştir. Her adsorpsiyon/desorpsiyon testi için 0,075 g aktif karbon kullanılmıştır. Tek-bileşenli ve çok-bileşenli adsorpsiyon kapasiteleri atmosferik basınç altında ölçülmüştür. Dinamik adsorpsiyon prosesi dengeye geldikten sonra desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Benzen (80 °C), toluen (110 °C) ve ksilen (140 °C) kaynama noktaları desorpsiyon sıcaklıkları olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon prosesi dengeye ulaştıktan sonra, aktif karbon üzerinden temizleme gazı olarak N<sub>2</sub> geçirilerek 120 dakika için BTK buharının desorpsiyonu sağlanmıştır. Adsorpsiyon/desorpsiyon deneyleri beş döngü için gerçekleştirilmiştir. BTK buharının aktif karbon üzerine adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon yatağı doymuş duruma ulaşana kadar giriş ve çıkış BTK buharının konsantrasyonu arasındaki fark ile belirlenmiştir, ve adsorpsiyon miktarı Eşitlik (3.5) ile hesaplanmıştır (Zhao ve ark., 2015).

$$Q = \frac{F}{m} \left( C_{in}t - \int_0^t C_{out} dt \right)$$
(3.5)

Burada, Q (mg/g) adsorpsiyon kapasitesidir, F (L/dakika) gaz akış hızıdır, m (g) adsorbent miktarıdır, t (dakika) temas süresidir,  $C_{in}$  (ppm) ve  $C_{out}$  (ppm) sırasıyla BTK buharının giriş ve çıkış konsantrasyonlarıdır.



**Şekil 3.1.** BTK buharının aktif karbon adsorbenti üzerine dinamik adsorpsiyonu/desorpsiyonu için kullanılan deneysel sistem (1) N<sub>2</sub> gazı (2) Akış-ölçer (3) BTK çözeltisi (4) Kriyostat (5) BTK buharı (6) Isı değiştirici (7) Valf-1 (8) Valf-2 (9) Sabit yatak (10) Aktif karbon (11) H<sub>2</sub> gazı (12) He gazı (13) Gaz kromatografisi (GC) (14) Veri sistemi

### 3.3.1. Adsorpsiyon kinetik modelleri

Katı üzerine adsorpsiyon prosesi karmaşık bir mekanizmadır. Genellikle heterojen reaktif bölgelere sahip katı matrislerde adsorpsiyon hızı, adsorpsiyonun gerçekleştiği fizikokimyasal koşullar ile beraber çeşitli parametrelerden etkilenir. Kinetik modellemeler adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında adsorpsiyon mekanizmalarının anlaşılmasında çok yararlıdır. Farklı adsorbentlerin adsorpsiyon proseslerini tanımlamak için çok sayıda kinetik model önerilmiştir. Bu modeller arasında, adsorpsiyon kinetiklerini ve adsorbent-adsorbat etkileşimlerini daha basit tanımlayan reaksiyon temelli sözde-birinci-derece (SBD) ve sözde-ikinci-derece (SİD) kinetik modelleri en yaygın şekilde kullanılmaktadır (Song ve ark., 2016). Reaksiyon temelli kinetik modellerin non-lineer formülleri sırasıyla Eşitlik (3.6) ve Eşitlik (3.7) ile gösterilmiştir.

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t}) \tag{3.6}$$

$$Q_t = \frac{k_2 \, Q_e^2 t}{1 + k_2 \, Q_e \, t} \tag{3.7}$$

Burada,  $Q_t$  (mg/g) t sürede adsorbe edilen madde miktarıdır (mg/g),  $Q_e$  dengede iken adsorbe edilen madde miktarıdır,  $k_1$  (1/dakika) SBD kinetik modelin sabitidir,  $k_2$ (g/dakika/mg) SİD kinetik modelin sabitidir. Reaksiyon temelli kinetik modellerin yanı sıra, adsorpsiyon kinetiğini kontrol eden proses mekanizmalar ile ilgili derinlemesine bir kavrayış sağlamak için partikül-içi difüzyon modeli, Boyd'nin film-difüzyon modeli ve kütle transfer modeli gibi hızsınırlayıcı kinetik modeller uygulanmış ve sırasıyla Eşitlik (3.8), Eşitlik (3.9), (3.10) ve (3.11) ve Eşitlik (3.12), (3.13), (3.14) ve (3.15) ile gösterilmiştir:

$$Q_t = k_{id} t^{0,5} + C (3.8)$$

$$B_t = -0.4977 - ln(1 - F) \rightarrow (F > 0.85 \text{ için})$$
 (3.9)

$$B_t = (\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \left(\frac{\pi^2 F}{3}\right)})^2 \to (F < 0.85 \text{ için})$$
 (3.10)

$$F = \frac{Q_t}{Q_e} \tag{3.11}$$

$$Q_t = B + \frac{1}{\beta} ln(t) \tag{3.12}$$

$$B = \frac{\ln \left[k_L a\right]_g - \ln \left\{\ln \frac{c_0}{c_t}\right\}}{\beta} \tag{3.13}$$

$$[k_{I}a]_{f} = [k_{I}a]_{a} \times e^{-\beta \ln (Q_{t})}$$
(3.14)

$$[k_L a]_d = [k_L a]_g - [k_L a]_f$$
(3.15)

Burada,  $k_{id}$  (mg/g/dakika<sup>1/2</sup>) partikül içi difüzyon hız sabitidir, C sınır tabakası kalınlığıyla ilişkili kesişim noktasıdır, F belirli bir zamandaki fraksiyonel adsorpsiyon kapasitesi, B<sub>t</sub> (boyutsuz), F'nin matematiksel bir fonksiyonudur, B (mg/g), kütle transferinin itici gücüyle ilgili potansiyel kütle transfer indeksidir,  $\beta$  (g/dakika/mg) adsorbat-adsorbent afinite parametresidir, [k<sub>L</sub>a]<sub>g</sub> (1/dakika), genel kütle transfer faktörüdür, [k<sub>L</sub>a]<sub>f</sub> (1/dakika), film kütle transfer faktörü veya dış kütle transfer faktörüdür, [k<sub>L</sub>a]<sub>d</sub> (1/dakika), gözenekli difüzyon faktörü veya iç kütle transfer faktörüdür.

### 3.3.2. Adsorpsiyon izoterm modelleri

Bir denge prosesi olan adsorpsiyon mekanizmasını açıklayabilmenin yollarından biri de adsorpsiyon izotermleridir. Sabit sıcaklık altında adsorpsiyon dengeye ulaştığında çözeltide adsorplanmadan kalan madde miktarının adsorpsiyon miktarı ile değişimini gösteren bu izotermler deneysel çalışmalardaki veriler kullanılarak elde edilmektedir [26]. Denge adsorpsiyon izoterm çalışmaları, adsorpsiyon sistemi için en önemli parametre olan adsorbent kapasitesi hakkında bilgi vermektedir. Ayrıca, adsorpsiyon izotermleri, çözücüler ve adsorban arasındaki davranışın tanımlanmasında temel teşkil eder ve adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında oldukça önemlidir. UOB'lerin adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamak için Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri oldukça yaygın olarak uygulanmaktadır. Langmuir adsorpsiyon izotermi, popüler bir yöntem olmaya devam eden, adsorpsiyonun lateral etkileşimli tek tabakalı olduğunu ve adsorbatlar arasında sterik engel bulunmayan belirli sayıda homojen enerjik bölgede meydana geldiği öne süren bir modeldir. Bu model esas olarak adsorpsiyon dengesini tanımlamaktadır. Freundlich adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyonun çoklu tabakalarda adsorpsiyon ısıları ve farklı afinite düzeyleri olan heterojen bölgelerde gerçekleştiğini öne sürmektedir. D-R adsorpsiyon izoterm modeli ise Polanyi tarafından geliştirilen potansiyel adsorpsiyon teorisine dayanmaktadır. Diğer izoterm modellerine kıyasla termodinamik temellidir. Mikrogözenekli adsorbentin yüzeyindeki adsorbe edilmiş gazların, yüzeyden yığın fazına etki eden Van der Waals kuvvetleri gibi çekim kuvvetleri tarafından sıkıştırıldığını ifade eder. Adsorpsiyonda işlev gören kuvvetleri yüzeyden uzaklasıp değer kaybettikçe, adsorbe edilmiş film, moleküller arası potansiyel gradyan olarak işlev görmektedir (Abbas ve ark., 2016; Laskar ve Hashisho, 2020). Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modellerin non-lineer formülleri sırasıyla Eşitlik (3.16), Eşitlik (3.17) ve Eşitlik (3.18), (3.19) ve (3.20) ile gösterilmiştir:

$$Q_e = \frac{Q_m \, K_L \, C_e}{1 + K_L \, C_e} \tag{3.16}$$

$$Q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \tag{3.17}$$

$$Q_e = Q_s \exp(-\beta \varepsilon^2) \tag{3.18}$$

$$\varepsilon = RT ln \left( 1 + \frac{1}{c_e} \right) \tag{3.19}$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \tag{3.20}$$

Burada, C<sub>e</sub> (ppm) adsorbatın denge konsantrasyonudur, Q<sub>e</sub> (mg/g) dengede adsorbentin gramı başına adsorbe edilen gaz miktarıdır, Q<sub>m</sub> (mg/g) maksimum tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesidir, K<sub>L</sub> (L/mg) Langmuir model sabitidir, K<sub>f</sub> (mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup> adsorpsiyon kapasitesini gösteren Freundlich model sabitidir, n adsorpsiyonun yoğunluğunun gösteren Freundlich model sabitidir, Q<sub>s</sub> (mg/g) maksimum adsorpsiyon kapasitesidir,  $\beta$  (mol<sup>2</sup>/J<sup>2</sup>) adsorpsiyon enerjisine bağlı aktivite katsayısı sabitidir,  $\epsilon$  (J/mol) Polanyi adsorpsiyon potansiyelidir, R (kJ/mol/K) ideal gaz sabitidir, T (K) mutlak sıcaklıktır, ortalama serbest adsorpsiyon enerjisi olarak tanımlanan E (kJ/mol) sabiti, adsorpsiyon mekanizmasının tipini karakterize etmek için kullanılmaktadır. E <8 kJ/mol olması durumunda adsorpsiyon prosesi fizikseldir, 8< E <16 kJ/mol durumu için ise adsorpsiyon prosesi kimyasaldır (Sadeghalvad ve ark., 2016).

# 3.4. CdS/Aktif karbon, Mo-Katkılı CdS/ Aktif karbon, La-Katkılı CdS/ Aktif karbon ve Mn-Katkılı CdS/ Aktif karbon Yarıiletken Malzemelerin Üretimi

Tezin bu etabında, RSM ile optimum koşullar altında elde edilen aktif karbon üzerine kimyasal çöktürme yöntemi ile üretilen saf CdS ve farklı üç konsantrasyona (%0,33, %1 ve %3) sahip Mo, La ve Mn katkılı CdS indirgenmiştir. Böylece saf CdS/aktif karbon, Mo-katkılı CdS/aktif karbon, La-katkılı CdS/aktif karbon ve Mn-katkılı CdS/aktif karbon yarıiletken malzemeleri üretilmiştir.

### 3.4.1. Saf CdS üretimi

Saf CdS yarıiletken malzemesinin üretim prosesinde, kimyasal çöktürme tekniği kullanılarak 0,05 M Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O ve 0,05 M Na<sub>2</sub>S 50 mL saf H<sub>2</sub>O içeren temiz iki beherde çözdürülmüştür. Daha sonra bu iki çözelti farklı bir behere transfer edilerek yaklaşık bir saat boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda, karıştırma işlemi durdurularak elde edilen çözeltinin dibe çökmesi beklenilmiş ve daha sonra filtre kâğıdı ile çöken numunenin çözücüden ayrılması sağlanmıştır. Bu işlemden sonra, istenmeyen bileşenleri uzaklaştırmak için, elde edilen numune birkaç defa saf H<sub>2</sub>O ve C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH ile yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra, ıslak olarak elde edilen çökelek etüv'de 10 saat boyunca 80 °C sıcaklıkta kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra elde edilen CdS numunesi havanda öğütülerek CdS yarıiletken malzemesi üretilmiştir.

# 3.4.2. Aktif karbon destekli CdS üretimi

Aktif karbon destekli CdS (CdS/aktif karbon) yarıiletken malzemesinin üretiminde %5, %10 ve %15 CdS/aktif karbon gibi farklı oranlar kullanılmıştır. Bu amaçla, CdS/aktif karbon üretim prosesinde, kimyasal çöktürme tekniği kullanılarak 0,05 M Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O ve 0,05 M Na<sub>2</sub>S 50 mL saf H<sub>2</sub>O içeren temiz iki beherde çözdürülmüştür. Daha sonra bu iki çözelti, içinde farklı oranlar (%5, %10 ve %15 CdS/aktif karbon) için hesaplanan miktarda (3,24 g) aktif karbon bulunan farklı bir behere transfer edilerek yaklaşık 1 saat boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda, karıştırma işlemi durdurularak elde edilen çözeltinin dibe çökmesi beklenilmiş ve daha sonra filtre kâğıdı ile çöken numunenin çözücüden ayrılması sağlanmıştır. Bu işlemden sonra, istenmeyen bileşenleri uzaklaştırmak için, elde edilen numune birkaç defa saf H<sub>2</sub>O ve C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH ile yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra, ıslak olarak elde edilen çökelek etüv'de 10 saat boyunca 80 °C sıcaklıkta kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra elde edilen CdS/aktif karbon numunesi havanda öğütülerek CdS/aktif karbon yarıiletken malzemesi üretilmiştir. Bu işlem, %5, %10 ve %15 CdS/aktif karbon yarıiletken malzemelerin üretimi için de ayrı ayrı yapılmıştır.

### 3.4.3. Farklı konsantrasyonlarda Mo-katkılı CdS üretimi

I. Mo konsantrasyonları %0,33, %1 ve %3 olarak belirlenmiştir. Mo (%0,33)katkılı CdS yarıiletken malzemesinin üretimi için, 0,05 M Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O sulu çözeltisi üzerine 0,00016 M (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O eklenerek 3.4.1. prosesinde bahsedilen işlemler tekrarlanmıştır.

II. Mo (%1)-katkılı CdS üretimi için, 0,05 M Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O sulu çözeltisi üzerine 0,0005 M (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O eklenerek 3.4.1. prosesinde bahsedilen işlemler tekrarlanmıştır.

III. Mo (%3)-katkılı CdS üretimi için, 0,05 M Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O sulu çözeltisi üzerine 0,015 M (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O eklenerek 3.4.1. prosesinde bahsedilen işlemler tekrarlanmıştır.

### 3.4.4. Mo-katkılı aktif karbon destekli CdS üretimi

I. Mo konsantrasyonları %0,33, %1 ve %3 olarak belirlenmiştir. Mo (%0,33)katkılı CdS yarıiletken malzemesinin üretimi için, 0,05 M Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O sulu çözeltisi üzerine 0,00016 M (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O eklenerek 3.4.2. prosesinde bahsedilen işlemler tekrarlanmıştır.

II. Mo (%1)-katkılı CdS üretimi için, 0,05 M Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O sulu çözeltisi üzerine 0,0005 M (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O eklenerek 3.4.2. prosesinde bahsedilen işlemler tekrarlanmıştır.

III. Mo (%3)-katkılı CdS üretimi için, 0,05 M Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O sulu çözeltisi üzerine 0,015 M (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O eklenerek 3.4.2. prosesinde bahsedilen işlemler tekrarlanmıştır.

### 3.4.5. Farklı konsantrasyonlarda La-katkılı CdS üretimi

I. La konsantrasyonları %0,33, %1 ve %3 olarak belirlenmiştir. La (%0,33)katkılanmış CdS yarıiletken malzemesinin üretimi için, 0,05 M Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O sulu çözeltisi üzerine 0,00016 M La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O eklenerek 3.4.1. prosesinde bahsedilen işlemler tekrarlanmıştır.

II. La (%1)-katkılı CdS üretimi için, 0,05 M Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O sulu çözeltisi üzerine 0,0005 M La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O eklenerek 3.4.1. prosesinde bahsedilen işlemler tekrarlanmıştır.

III. La (%3)-katkılı CdS üretimi için, 0,05 M Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O sulu çözeltisi üzerine 0,015 M La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O eklenerek 3.4.1. prosesinde bahsedilen işlemler tekrarlanmıştır.

### 3.4.6. La-katkılı aktif karbon destekli CdS üretimi

I. La konsantrasyonları %0,33, %1 ve %3 olarak belirlenmiştir. La (%0,33)-katkılı CdS yarıiletken malzemesinin üretimi için, 0,05 M Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O sulu çözeltisi üzerine 0,00016 M La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O eklenerek 3.4.2. prosesinde bahsedilen işlemler tekrarlanmıştır.

II. La (%1)-katkılı CdS üretimi için, 0,05 M Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O sulu çözeltisi üzerine 0,0005 M La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O eklenerek 3.4.2. prosesinde bahsedilen işlemler tekrarlanmıştır.

III. La (%3)-katkılı CdS üretimi için, 0,05 M Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O sulu çözeltisi üzerine 0,015 M La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O eklenerek 3.4.2. prosesinde bahsedilen işlemler tekrarlanmıştır.

### 3.4.7. Farklı konsantrasyonlarda Mn-katkılı CdS üretimi

I. Mn konsantrasyonları %0,33, %1 ve %3 olarak belirlenmiştir. Mn (%0,33)katkılı CdS yarıiletken malzemesinin üretimi için, 0,05 M Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O sulu çözeltisi üzerine 0,00016 M (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Mn.4H<sub>2</sub>O eklenerek 3.4.1. prosesinde bahsedilen işlemler tekrarlanmıştır.

II. Mn (%1)-katkılı CdS üretimi için, 0,05 M Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O sulu çözeltisi üzerine 0,0005 M (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Mn.4H<sub>2</sub>O eklenerek 3.4.1. prosesinde bahsedilen işlemler tekrarlanmıştır. III. Mn (%3)-katkılı CdS üretimi için, 0,05 M Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O sulu çözeltisi üzerine 0,015 M (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Mn.4H<sub>2</sub>O eklenerek 3.4.1. prosesinde bahsedilen işlemler tekrarlanmıştır.

# 3.4.8. Mn-katkılı aktif karbon destekli CdS üretimi

I. Mn konsantrasyonları %0,33, %1 ve %3 olarak belirlenmiştir. Mn (%0,33)katkılı CdS yarıiletken malzemesinin üretimi için, 0,05 M Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O sulu çözeltisi üzerine 0,00016 M (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Mn.4H<sub>2</sub>O eklenerek 3.4.2. prosesinde bahsedilen işlemler tekrarlanmıştır.

II. Mn (%1)-katkılı CdS üretimi için, 0,05 M Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O sulu çözeltisi üzerine 0,0005 M (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Mn.4H<sub>2</sub>O eklenerek 3.4.2. prosesinde bahsedilen işlemler tekrarlanmıştır.

III. Mn (%3)-katkılı CdS üretimi için, 0,05 M Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O sulu çözeltisi üzerine 0,015 M (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Mn.4H<sub>2</sub>O eklenerek 3.4.2. prosesinde bahsedilen işlemler tekrarlanmıştır.

# 3.5. Katkısız ve Katkılı (Mo, La, Mn) Aktif Karbon Destekli CdS Varlığında Yarıiletken Tabanlı Güneş Pil Hücrelerinin Tasarlanması

Bir yarıiletken tabanlı güneş pil hücresinde foto-anot olarak kullanılan olan Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> (ZTO) oksit yarı iletkenin nasıl elde edildiği ve F katkılı SnO<sub>2</sub> iletken camlar üzerine nasıl kaplanıldığı aşağıda detaylı bir şekilde anlatılmıştır;

Nano boyuttaki ZTO, toz halinde solvotermal yöntemi ile elde edilmiştir. Solvotermal yönteminde; stokiyometreye uygun şekilde çinko asetat ( $ZnC_4H_6O_4$ ) ve kalay klörür ( $SnCl_2$ ) belli miktarda  $C_2H_5OH$  içine konularak manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Elde edilen karışımım üzerine belli miktarda NaOH sulu çözeltisi eklenerek ve homojen karışım elde edilinceye kadar karıştırılmıştır (ortalama 30 dakika). Homojen karışım otoklav içine transfer edilmiş ve belli sıcaklıkta etüv içinde ısıtılarak ZTO toz halinde elde edilmiştir. Elde edilen toz formundaki ZTO küçük miktarda  $C_2H_5OH$  ile karıştırılarak ZTO harcı elde edilmiştir. Yapılan ZTO harcın belli miktarı, doktor bıçak (doctor blade) tekniği ile F katkılı SnO<sub>2</sub> iletken camlar üzerine düzgün yayılacak şekilde kaplanılmıştır. Elde edilen örnekler fırın içinde yüksek sıcaklıkta tavlanarak istenilen alttaşlar elde edilmiştir. İstenilen ZTO anodlar elde edildikten sonra, bu ZTO anodlar, üretilen katkısız ve katkılı (Mo, La, Mn) aktif karbon destekli CdS yarıiletken malzemelere daldırılarak 24 saat boyunca bekletilmiştir. Böylece yarıiletkenlerin ZTO üzerine iyi bir şekilde kaplanması sağlanmıştır.

Güneş pil hücresinin diğer bir önemli kısmı olan Cu<sub>2</sub>S sayıcı elektorudu ise aşağıda belirtlien adımlar izlenerek elde edilmiştir;

Cu<sub>2</sub>S karşıt (sayıcı) elektrotlar doktor bıçak yöntemi ile F katkılı SnO<sub>2</sub> iletken camlar üzerine elde edilmiştir. Kısacası; 0,5 M'lık bakır (II) nitrat (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) kimyasalı 100 mikrolitrelik (µL) metanol (CH3OH) içerisinde çözdürülmüş ve elde edilen çözeltiden bir miktar alınarak F katkılı SnO<sub>2</sub> iletken cam üzerine damlatılmıştır. Damlatma işleminden sonra doktor bıçak yöntemi ile Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> çözeltisi homojen bir şekilde iletken cam üzerine dağıtılmıştır. Daha sonra 1 M sodium sülfit (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), hacimsel olarak 1:1 olacak şekilde saf H2O ve CH3OH çözücüsü içerisinde karıştırılmış ve elde edilen çözeltiden bir kaç damla, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>'nin bulunduğu iletken cama damlatılmıştır. Böylece, iletken camın rengi maviden kahverengine dönüşmüştür. İletken cam, saf H<sub>2</sub>O ile yıkanıp azot ortamında kurutulmuştur. Bu, yukarıda bahsedilen işlemler aynı şekilde tekrarlanarak ikinci defa uygulanmış ve elde edilen film 450 °C'de 30 dakikalık süre boyunca kül fırında kalsine edildikten sonra soğutulmaya bırakılmıştır. Böylece, Cu<sub>2</sub>S karşıt (sayıcı) elektrod elde edilmiştir. Bu sayıcı elektrodlar üretilen her bir numune için elde edilmiştir. Böylece, üretilen katkısız ve katkılı (Mo, La, Mn) aktif karbon destekli CdS yariiletken malzemelerin bulunduğu foto-anodlar (ZTO) ile Cu<sub>2</sub>S karşıt (sayıcı) elektrodlar bir bağlayıcı kıskaçlar ile birbirine bağlanarak yarıiletken tabanlı güneş pil hücreleri tasarlanmıştır. Gelen fotonu akıma çevirme etkinliği (IPCE) ölçümleri alınırken foto-anod ve elektrod arasında elektron transferini sağlamak için aşağıda sentezlenme metodu verilen 10 µL'lik polisülfür elektrolit çözeltisi elde edilen fotoanod/elektrod arasına damlatılmıştır.

Bir polisülfür elektrolitin sentezlenmesi: 5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 2 M sülfür (S), ve 0,2 M potasyum klorür (KCI) kimyasallarının hacimsel oranı 1:1 olacak şekilde saf H<sub>2</sub>O ve CH<sub>3</sub>OH'den oluşan çözücü içerisinde karıştırılması ile elde edilmiştir.

Üretilen katkısız ve katkılı (Mo, La, Mn) aktif karbon destekli CdS yarıiletken malzemelerin hem güç dönüşüm verimliliklerini hesaplamak hem de onların fotovoltaik özelliklerini incelemek için yukarıda bahsedilen işlemler sonucunda tasarlanan yarıiletken tabanlı güneş pil hücreleri için IPCE ölçümleri yapılmış ve elde edilen eğriler kullanılarak veriler yorumlanmıştır.

### 3.6. Karakterizasyonlar

Öncü malzeme (yağı alınmış çörekotu atık biyokütlesi) ve tezin ikinci etabında RSM ile optimum koşullar altında üretilen aktif karbonu karakterize etmek için taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı gibi çeşitli analitik teknikler kullanılmıştır. Optimal aktif karbonun yüzey morfolojisi, SEM (ZEISS, EVO 50 Serisi, Almanya) ile gözlemlenmiştir. Aktif karbon yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar, spektrumları 4000-400 cm<sup>-1</sup> aralığında kaydederek FTIR spektrometresi (Bruker, Vertex 70v, ABD) ile belirlenmiştir. Optimal aktif karbonun yapısal özellikleri, yüzey alanı ve gözenek boyutu analizörü (Quantachrome, Nova 2200E, Almanya) kullanılarak 77 K'da N2 adsorpsiyonu ile belirlenmiştir. Spesifik yüzey alanı (S<sub>BET</sub>), adsorpsiyon izotermleri kullanılarak BET yöntemiyle belirlenmiştir (Gregg ve Sing, 1982). Toplam gözenek hacmi, Barrett-Joiner-Halenda (BJH) yöntemi uygulanarak P/Po 0,99'da adsorbe edilen N<sub>2</sub> miktarından hesaplanmıştır (Barrett ve ark., 1951). Mikrogözenek hacmi ve mikrogözenek yüzey alanı ölçümü için Dubinin-Radushkevich (D-R) denklemi (Dubinin, 1975) kullanılmıştır, toplam gözenek hacminden mikrogözenek hacminin çıkarılmasıyla mezogözenek hacmi hesaplanmıştır (Rodriguez-Reinoso ve ark., 1995).

Tezin son etabi kapsamında, RSM ile optimum koşullar altında elde edilen aktif karbon kullanılarak üretilen CdS/aktif karbon, Mo-katkılı CdS/aktif karbon, La-katkılı CdS/aktif karbon ve Mn-katkılı CdS/aktif karbon yarıiletken malzemeler IPCE, SEM, Xray ışınım kırınımı (XRD), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Bu aşamada, öncelikle optimal aktif karbon üzerine kimyasal çöktürme yöntemi ile üretilen saf CdS ve farklı üç konsantrasyona (%0,33, %1 ve %3) sahip Mo, La ve Mn-katkılı CdS yarıiletken malzemelerin fotovoltaik özellikleri IPCE ölçümleri ile belirlenmiştir. Daha sonra, en iyi verimliliği sağlayan saf CdS/aktif karbon, Mo-katkılı CdS/aktif karbon, La-katkılı CdS/aktif karbon ve Mn-katkılı CdS/aktif karbon yarıiletken malzemelerin biçimsel ve yapısal özellikleri sırasıyla SEM ve XRD ölçümleri yapılarak incelenmiştir. Üretilen yarıiletken malzemelerin temel element bileşenleri EDX (Bruker, Quantax ED-XS, Almanya) analizi ile belirlenmiştir. Bu malzemelerin XPS spektrumları ise tek renkli Al-Ka X-ışını kaynağı (1486,71 eV) ile SPECS-Flex mod XPS cihazı kullanılarak elde edilmiştir.

### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamında elde edilen bulgular üç başlık altında sunulmuştur. Bunlar;

- ✓ Aktif karbonun üretimi, RSM ile optimizasyonu ve karakterizasyonu
- Tekli, ikili ve üçlü-bileşen sistemlerinde BTK buharının optimal aktif karbon üzerine karşılaştırmalı ve rekabetçi adsorpsiyonu
- ✓ Optimal aktif karbonun yarıiletken malzeme tabanlı güneş pillerindeki performansının değerlendirilmesidir.

# 4.1. Aktif Karbonun Üretimi, RSM ile Optimizasyonu ve Karakterizasyonu

# 4.1.1. Regresyon modeli denkleminin geliştirilmesi

Aktif karbon üretiminin değişkenleri ve prosesin yanıtını ilişkilendirmek için CCD yaklaşımı kullanılmıştır. Yanıt (iyot sayısı) için elde edilen deneysel sonuçlarla birlikte tam tasarım matrisi Tablo 4.1'de verilmiştir. Karelerin ardışık model toplamına dayalı olarak, modellerin seçiminde en yüksek dereceden polinom kullanılmıştır. Yazılım tarafından önerildiği gibi, çalışma altındaki yanıt için kuadratik model seçilmiştir. İyot sayısı adsorpsiyon değerlerinin yanıt fonksiyonuna uyması için regresyon analizi yapılmıştır. İyot sayısı (Y) adsorpsiyon değerleri için kodlanmış faktörler açısından nihai ampirik model Eşitlik (4.1) ile verilmiştir:

$$Y = 1023,83 + 62,67X_1 + 131,08X_2 + 165,56X_3 + 62,25X_2X_3 - 52,86X_1^2 - 172,36X_2^2 - 205,24X_3^2$$
(4.1)

Burada, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> ve X<sub>3</sub> sırasıyla aktivasyon süresi, aktivasyon sıcaklığı ve impregnasyon oranı gibi aktif karbon üretim değişkenlerinin kodlanmış değerleridir. Eşitlik 4.1'de terimlerin önündeki pozitif işaretler sinerjik (birlikteli) etkileri gösterirken, negatif işaretler antagonistik (zıt) etkileri göstermektedir. Modele ilişkin yanıt katsayısı, çoklu regresyon analizi kullanılarak RSM yöntemi ile belirlenmiştir. Model denklemin uygunluğu, korelasyon katsayıları, R<sup>2</sup>, ayarlanmış R<sup>2</sup> ve öngörülen R<sup>2</sup> kullanılarak tahmin edilmiştir (Tablo 4.2). Eşitlik (4.1) için korelasyon katsayısının (R<sup>2</sup> = 0,9870) 0,80'den yüksek olduğu bulunmuştur, bu da iyot sayısı adsorpsiyon değerleri için toplam varyasyonun sadece %2'sinin model tarafından açıklanamadığını göstermektedir. Bir modelin iyi uyumu işaretlemesi için R<sup>2</sup>'nin minimum 0,80 olması gerekir (Bashir ve ark., 2010). Ayrıca, model için numerik olarak belirlenen düzeltilmiş (R<sup>2</sup> = 0,97) ve tahmini  $(R^2 = 0.88)$  korelasyon katsayısı değerleri arasındaki farkın 0,20'den küçük olduğu bulunmuştur, bu da geliştirilen kuadratik modelin iyi uyumunu ve deneysel sonuçları iyi temsil ettiğini işaret etmektedir (Kutluay, 2021). Bu, Şekil 4.1'de gösterildiği gibi tahmin edilen ve deneysel iyot sayısı adsorpsiyon değerlerinin grafiğinden de anlaşılmaktadır. Bu grafik, modelin deneysel sonuçlara uyma konusundaki mükemmel kabiliyetini göstermektedir.

	Değişken 1 (X <sub>1</sub> ):	Değişken 2 (X <sub>2</sub> ):	Değişken 3 (X <sub>3</sub> ):	Yanıt (Y):
Deney no	Aktivasyon süresi	Aktivasyon sıcaklığı	İmpregnasyon oranı	İyot sayısı
	(dak)	(°C)	(%)	(mg/g)
1	19,77	500	100	798
2	30	400	50	343
3	70,23	500	100	968
4	30	400	150	530
5	45	500	16	130
6	60	400	50	457
7	60	600	150	1007
8	45	500	100	1022
9	45	500	100	1027
10	45	331,82	100	256
11	60	400	150	610
12	45	500	100	1018
13	30	600	150	791
14	30	600	50	400
15	60	600	50	560
16	45	668,18	100	834
17	45	500	184	774
18	45	500	100	1019
19	45	500	100	1024
20	45	500	100	1030

**Tablo 4.1.** Aktif karbonun üretimi için CCD yaklaşımı kullanılarak deneysel tasarım matrisi ve yanıt sonuçları



Şekil 4.1. İyot adsorpsiyon kapasitesini temsil eden deneysel (gerçek) ve öngörülen yanıt değerleri arasındaki ilişki

# 4.1.2. İstatistiksel analiz

ANOVA, modelin önemini belirlemek ve değişkenler ile prosesin yanıtı arasındaki ilişkiyi bulmak için kullanılmıştır. İyot sayısı (Y) için yanıt yüzeyi kuadratik modelinin ANOVA sonuçları Tablo 4.2'de gösterilmiştir. F-değeri ve p-değeri, regresyon katsayılarını ve her katsayının anlamlılığını bulmak için kullanılmıştır. ANOVA sonuçları, 70,84'lük bir model F-değeri ve 0,0001'den küçük p-değeri göstermiştir, bu da modelin anlamlı olduğunu doğrulamıştır. Genellikle, p-değeri 0,05'ten küçüktür, model terimleri anlamlıdır ve değerler 0,10'dan büyük olduğunda ise model terimlerinin anlamsız olduğunu gösterir. Bu durumda, aktivasyon süresi (X<sub>1</sub>), aktivasyon sıcaklığı (X<sub>2</sub>), impregnasyon oranı (X<sub>3</sub>), etkileşim ve kuadratik parametrelerin X<sub>2</sub>X<sub>3</sub>, X1<sup>2</sup>, X<sub>2</sub><sup>2</sup> ve X3<sup>2</sup>, önemli model terimleri olduğu belirlenmiştir. X<sub>1</sub>X<sub>2</sub> ve X<sub>1</sub>X<sub>3</sub> gibi önemsiz model terimleri, yanıt üzerinde sınırlı etkiye sahiptir ve modeli iyileştirmek için çalışmadan çıkarılmıştır. Öngörülen modelin AP oranı, iyot sayısı yanıtı için 24,37 olarak 4'ten büyük bir değere sahiptir, bu da öngörülen modelin tanımlanan alanda kullanılabileceğini teyit etmiştir. Bir diğer önemli faktör olan model uyum eksikliği 0,17 olarak bulunmuş, bu da bağımsız değişkenler ile yanıt arasındaki ilişkiyi temsil eden model için uyum

eksikliğinin önemsiz seviyede olduğunu açıklamaktadır (Kutluay ve Temel, 2021). İstatistiksel analiz, bu modelin, incelenen değişkenler aralığında iyot adsorpsiyon değerlerini doğru bir şekilde öngördüğünü göstermiştir.

Kaynak	Karelerin toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama kareler toplamı	F-değeri	p-değeri	Yorum
Model	1,64E+06	9	1,82E+05	70,84	< 0,0001	anlamlı
$X_1$	53641,42	1	53641,42	20,78	0,0010	
$X_2$	2,34E+05	1	2,34E+05	90,88	< 0,0001	
X <sub>3</sub>	3,74E+05	1	3,74E+05	144,99	< 0,0001	
$X_1X_2$	4140,50	1	4140,50	1,60	0,2341	
$X_1X_3$	60,50	1	60,50	0,02	0,8814	
$X_2X_3$	31000,50	1	31000,50	12,01	0,0061	
$X_{1}^{2}$	40260,97	1	40260,97	15,59	0,0027	
$X_2^2$	4,28E+05	1	4,28E+05	165,81	< 0,0001	
$X_{3^{2}}$	6,07E+05	1	6,07E+05	235,11	< 0,0001	
Model uygunsuzluğu	142,70	5	18,34	3,55	0,17	önemsiz
$\mathbb{R}^2$	0,98					
Ayarlanmış R <sup>2</sup>	0,97					
Öngörülen R <sup>2</sup>	0,88					
AP	24,37					

Tablo 4.2. Aktif karbonun üretimi için yanıt yüzeyi kuadratik modelinin ANOVA sonuçları

### 4.1.3. Aktif karbon üretim değişkenlerinin etkileri

Aktif karbon üretim prosesi RSM ile incelenmeden önce impregnasyon süresi değişkeninin etkisi belirlenmiştir. İmpregnasyon süresinin iyot sayısı üzerindeki etkisi, 45 dakika aktivasyon süresi, 500 °C aktivasyon sıcaklığı ve %100 impregnasyon oranı koşulları altında incelenmiş ve elde edilen sonuç Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi, impregnasyon süresi arttıkça iyot adsorpsiyon sayısı özellikle 5 dakikadan sonra önemli seviyede düşmüştür. Bu durumun olası bir açıklaması, daha yüksek impregnasyon sürelerinde, çörekotu yağı üretim prosesi sonrası çörekotu atıklarının yapısında kalan yağlı bileşiklerin karbonizasyon ve aktivasyon prosesleri sırasında ZnCI<sub>2</sub> aktifleştiricinin etkisi ile üretilen aktif karbonun yüzeyine yerleşmesi, böylece gözenekleri ve aktif bölgeleri kaplamış olmasıyla sonuçlanmasıdır. Dolayısıyla, aktivasyon için gerekli optimum impregnasyon süresinin 1 dakika olduğu anlaşılmıştır. Daha yüksek impregnasyon sürelerinde, iyot sayısının literatürün aksine düşmesi, öncü malzeme olarak çörekotu atıklarının diğer biyoatıklardan farklı bir karbonizasyon ve aktivasyon mekanizması sergilediğini göstermektedir. Bu bulgu ayrıca araştırmacılara, aktif karbonların üretimi noktasında oldukça düşük bir impregnasyon süresi ile farklı bir bakış açısı sunmaktadır.



Şekil 4.2. İmpregnasyon süresinin iyot sayısı üzerindeki etkisi

Regresyon modeli analizinin RSM grafikleri, farklı deneysel değişkenler arasındaki etkileşimlerin grafiksel yorumlanması için büyük ölçüde tavsiye edilmiştir (Danish ve ark., 2014). Deneysel tasarım içindeki proses değişkenlerinin ana etkileşimlerini anlamak için 3D yanıt yüzey grafikleri kullanılabilir. Bu grafikler ayrıca, aktivasyon süresi (X<sub>1</sub>), aktivasyon sıcaklığı (X<sub>2</sub>) ve impregnasyon oranı (X<sub>3</sub>) gibi seçilen deneysel faktörlerin iyot adsorpsiyon sayısı (yanıt, Y) üzerindeki değerlendirilmesine yardımcı olabilir. Bu nedenle, deneysel faktörlerin yanıt üzerindeki etkisini keşfetmek için istatistiksel olarak anlamlı model (Eşitlik (4.1)) için 3D yanıt yüzeyi ve kontur grafikleri oluşturulmuştur. Üretilen aktif karbon üzerinde iyot adsorpsiyon deneyleri için AVOVA (Tablo 4.2), aktivasyon süresi  $(X_1)$ , aktivasyon sıcaklığı  $(X_2)$  ve impregnasyon oranının (X<sub>3</sub>), yüksek F-değerleri ve 0,05'ten büyük p-değerlerine göre, iyot adsorpsiyon kapasitesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. X<sub>2</sub>X<sub>3</sub> arasındaki etkileşim etkisinin, 12,01 olan daha yüksek F-değeri ile önemli olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca, üç değişkenin (X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> ve X<sub>3</sub>) kuadratik etkilerinin de anlamlı olduğu ve daha yüksek F-değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.3-4.5, aktivasyon süresi (X1), aktivasyon sıcaklığı (X<sub>2</sub>) ve impregnasyon oranı (X<sub>3</sub>) değişkenlerinin iyot adsorpsiyon değeri (Y) üzerindeki etkilerini gösteren, kuadratik modelin 3D yanıt yüzeyi ve kontur grafiklerini temsil etmektedir. Tasarım alanı içerisinde maksimum iyot alımının elde edilebildiği 3D yanıt yüzeyi ve kontur grafiklerinden görülebilir (Tang ve ark., 2011).

Şekil 4.3, aktivasyon sıcaklığı ve aktivasyon süresinin, impregnasyon oranı sıfır seviyesinde sabitlenmiş ( $X_3 = \%100$ ) iyot sayısı üzerindeki birleşik etkisini göstermektedir. Şekil 4.3'ten anlaşılmaktadır ki iyot sayısı aktivasyon süresi ve aktivasyon sıcaklığındaki artışla sürekli artmış ve 500 °C aktivasyon sıcaklığında yaklaşık 1050 mg/g en yüksek değere ulaşmış ve sonra aktivasyon sıcaklığının 500 °C'nin üzerine çıkmasıyla genel olarak azalış eğilimine geçmiştir. Bu etkinin olası bir açıklaması, 500 °C sıcaklıkta aktivasyon süresindeki bir artışın, öncü malzeme-ZnCI<sub>2</sub> reaksiyonunun kapsamını artırabilmesi, böylece gözenek yapısının gelişimini kolaylaştırması ve çok sayıda aktif bölgenin oluşumuyla sonuçlanmasıdır. Yüksek sıcaklık (500 °C'nin üzerinde) gözeneklerin bir kısmının genişlemesine ve hatta çökmesine neden olurken, bu da aktif karbonun iyot adsorpsiyon değerinde azalmaya yol açmaktadır (Mahmood ve ark., 2017).

Şekil 4.4, impregnasyon oranı ve aktivasyon süresinin, aktivasyon sıcaklığı sıfır seviyesinde sabitlenmiş ( $X_2 = 500$  °C) iyot sayısı üzerindeki birleşik etkisini göstermektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi, impregnasyon oranı ve aktivasyon süresinin artması ile iyot alımı artmış ve her iki değişkenin en yüksek değerlerine yakın maksimum 1050 mg/g değerine ulaşmıştır. Bu, artan aktivasyon süresiyle, daha uçucu maddelerin salınmasına bağlı olarak aktif karbon yüzeyinde daha fazla gözenek ve aktif bölgenin gelişmesinden kaynaklanıyor olabilir (Mahmood ve ark., 2017).

Şekil 4.5, impregnasyon oranı ve aktivasyon sıcaklığının iyot sayısı üzerindeki birleşik etkisinin, aktivasyon süresinin sabit olduğu ( $X_1 = 45$  dakika) 3D yanıt yüzeyi ve kontur grafiklerini göstermektedir. Grafiklerden, her iki değişkenin de aktif karbonların iyot alımı üzerinde büyük etkisi olduğu ortaya çıkarılabilir. Yaklaşık 1050 mg/g maksimum iyot sayısı yaklaşık %105 impregnasyon oranı ve 550 °C aktivasyon sıcaklığı koşullarında elde edilmiştir. İmpregnasyon oranı ve aktivasyon sıcaklığındaki daha fazla artış, iyot alımında önemli bir düşüşe neden olmuş, bu da her iki değişkenin birlikte iyot sayısını etkilediğini doğrulamıştır.



Şekil 4.3. Aktivasyon süresi (X1) ve aktivasyon sıcaklığı (X2) ikili değişkenlerin iyot adsorpsiyon yanıtı (Y) üzerindeki birleşik etkilerini gösteren 3D yanıt yüzeyi (a) ve kontur (b) grafikleri, impregnasyon oranı (X3): %100, impregnasyon süresi: 1 dakika



Şekil 4.4. Aktivasyon süresi (X<sub>1</sub>) ve impregnasyon oranı (X<sub>3</sub>) ikili değişkenlerin iyot adsorpsiyon yanıtı (Y) üzerindeki birleşik etkilerini gösteren 3D yanıt yüzeyi (a) ve kontur (b) grafikleri, aktivasyon sıcaklığı (X<sub>2</sub>): 500 °C, impregnasyon süresi: 1 dakika



Şekil 4.5. Aktivasyon sıcaklığı (X<sub>2</sub>) ve impregnasyon oranı (X<sub>3</sub>) ikili değişkenlerin iyot adsorpsiyon yanıtı (Y) üzerindeki birleşik etkilerini gösteren 3D yanıt yüzeyi (a) ve kontur (b) grafikleri, aktivasyon süresi (X<sub>1</sub>): 45 dakika, impregnasyon süresi: 1 dakika

# 4.1.4. Aktif karbon üretim prosesinin optimizasyonu ve doğrulanması

Yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip aktif karbon üretimi oldukça arzu edilmektedir. Bu çalışma, aktif karbonun yüksek iyot sayısı (m²/g cinsinden yüzey alanına eşdeğer) değerlerine sahip olması gereken optimum koşulları RSM yöntemi kullanarak bulmayı amaçlamıştır. Ancak, değişkenlerin ilgi bölgesi iyot sayısı için farklıdır; bu nedenle, aynı proses değişkenleri altında yanıtı optimize etmek zordur. İyot adsorpsiyon değerleri arasında uzlaşma sağlamak için Design-Expert programı kullanılarak arzu edilebilirlik (desirability) fonksiyonu uygulanmıştır. Bu optimizasyon analizinde, operasyonel değişkenler (aktivasyon süresi, aktivasyon sıcaklığı ve impregnasyon oranı) "aralık dahilinde" olacak şekilde seçilirken, hedef kriter yanıt (iyot sayısı) ise en yüksek değere sahip aktif karbona ulaşmak için "maksimum" olarak belirlenmiştir. En yüksek arzu edilebilirlik değerine sahip deneysel koşullar doğrulanmak üzere seçilmiştir. Her değişken ve yanıt için optimum değeri elde etmek için sayısal optimizasyon seçilmiştir. 0,99'luk arzu edilebilirlik değeri, olası fonksiyonun deneysel modeli ve istenen koşulları temsil edebileceğini göstermiştir. Aktif karbonun üretimi için hesaplanan optimum şartlar, Tablo 4.3'te verildiği gibi 1055 mg/g iyot sayısı için tahmin değeri ile 57 dakika aktivasyon süresi, 550 °C aktivasyon sıcaklığı ve %105 impregnasyon oranı olarak bulunmuştur. Doğrulama için öngörülen optimum proses koşulları kullanılarak aktif karbon üretim deneyi gerçekleştirilmiştir. Bunu takiben, üretilen sabit miktarda aktif karbon, tahmin edilen iyot sayısını doğrulamak için iyot adsorpsiyon deneyinde kullanılmıştır. Elde edilen aktif karbon ile iyot adsorpsiyon sayısı 1051 mg/g olarak bulunmuştur. Genel olarak, tahmin edilen değerler kaydedilen deneysel değerlerle yakın uyum içinde yüksek doğruluk sağlamıştır. Tablo 4.3'te özetlenen optimize edilmiş proses koşulları, gelecekte biyoatıklardan aktif karbonunun ticari üretimi için bir kıyaslama olarak yararlı olabilir.

**Tablo 4.3.** Çörekotu atık biyokütlesi-esaslı aktif karbon üretimi için optimum proses koşulları ve yanıtın RSM tarafından model doğrulaması

Optimize edilmiş proses değişkenleri Yanıt (Y)								
X <sub>1</sub> : Aktivasyon	X <sub>2</sub> : Aktivasyon	X <sub>3</sub> : İmpregnasyon	Öngörülen iyot	Deneysel iyot				
süresi	sıcaklığı	oranı	sayısı	sayısı				
(dakika)	(°C)	(%)	(mg/g)	(mg/g)				
57	550	105	1055	1051				

### 4.1.5. Optimal aktif karbonun karakterizasyonu

Optimum koşullar (57 dakika aktivasyon süresi, 550 °C aktivasyon sıcaklığı, %105 impregnasyon oranı ve 1 dakika impregnasyon süresi) altında üretilen en yüksek iyot sayısı (1055 mg/g) değerine sahip aktif karbon BET, SEM ve FTIR gibi analitik teknikler ile karakterize edilmiştir.

Optimal aktif karbonun  $S_{BET}$  ve gözenek boyutu dağılımı,  $N_2$  adsorpsiyon izotermlerinden belirlenmiş ve elde edilen değerler Tablo 4.4'te listelenmiştir. Bu tablodan görülebileceği gibi, optimal aktif karbon hem mezogözenekleri hem de mikro gözenekleri içermektedir.  $S_{BET}$ , toplam gözenek hacmi ve mikrogözenek yüzey alanı sırasıyla 1213,32 m<sup>2</sup>/g, 0,89 cm<sup>3</sup>/g ve 787,65 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. D-R denklemi kullanılarak ölçülen mikrogözenek hacmi 0,48 cm<sup>3</sup>/g ve mezogözenek hacmi ise 0,41 cm<sup>3</sup>/g olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, optimal aktif karbonda önemli miktarda mikrogözeneklilik (%53,93) ve mezogözeneklilik (%46,07) oluştuğunu göstermektedir. Mezogözeneklilik kütle transfer sınırlamalarını ortadan kaldırırken, mikrogözeneklilik yüksek aktif yüzey alanı sağlamaktadır. Ayrıca, 3,85 nm ortalama gözenek çapı, IUPAC sınıflandırmasına göre üretilen optimal aktif karbonun mezogözenekli yapısını ortaya çıkarmıştır.

Tablo 4.4. Optimum koşullar altında üretilen aktif karbonun yapısal (gözenek) özellikleri

Özellikler	Aktif karbonun değerleri
$S_{BET} (m^2/g)$	1213,32
Mikrogözenek yüzey alanı (D-R) (m <sup>2</sup> /g)	787,65
Mikrogözenek hacmi (D-R) (cm <sup>3</sup> /g)	0,48
Mezogözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	0,41
Toplam gözenek hacmi (BJH) (cm <sup>3</sup> /g)	0,89
Mikrogözenek fraksiyonu (%)	53,93
Mezogözenek fraksiyonu (%)	46,07
Ortalama gözenek çapı (nm)	3,85

Ham çörekotu atık biyokütlesi ve optimal aktif karbonun SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.6 (a) ve (b)'de gösterilmiştir. Bu görüntülerden, ham çörekotu atıkların dış yüzeyinin pürüzlü olduğu, çok sayıda yumru benzeri yapılara ve pullanmaya sahip olduğu, optimize edilmiş aktif karbon yüzeyinin ise kimyasal aktivasyon ve ısıl işlem sırasında geliştirilen farklı boyut ve şekillerde çatlaklar ve gözeneklerle (mikrogözenekler ve mezogözenekler) dolu olduğu görülebilir. Bu çatlaklar ve gözenekler, aktivasyon prosesi sırasında ZnCI<sub>2</sub> aktifleştiricisinin buharlaşmasından ve daha önce ZnCI<sub>2</sub>'nin işgal ettiği boşluklardan kaynaklanmış olabilir. Ayrıca, optimal aktif karbonun BET analizi ile belirlenen mezogözeneklilik ve mikrogözeneklilik bulguları SEM analizi sonuçlarıyla tutarlı şekilde desteklenmiştir.

Ham çörekotu atık biyokütlesi ve optimal aktif karbonun yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupları belirlemek için FTIR analizi yapılmış ve elde edilen spektrumlar Şekil 4.7'de sunulmuştur. Aktif karbonun yüzey kimyasının çörekotu atık biyokütlesinden farklı olduğu şekilden görülebilir. Karbonizasyon ve aktivasyon proseslerinden sonra ham çörekotu atıklarına göre üretilen aktif karbonda bazı piklerin düşük yoğunlukta olduğu veya hatta kaybolduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, aktivasyon prosesi sırasında termal bozunma etkisinin bir sonucu olarak bazı moleküller arası bağların tahrip olmasıdır. Yaklaşık 3304 cm<sup>-1</sup> ve 3395 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pikler, hidrojen bağı dahil hidroksil fonksiyonel grupların O-H germe titreşimlerine karşılık gelmektedir (Marrakchi ve ark., 2020). Ham cörekotu atıklarında aktif karbondan daha belirgin şekilde tespit edilen 2923 cm<sup>-1</sup> ve 2915 cm<sup>-1</sup>'deki pikler, alkanların ve alkil gruplarının C-H germe titreșimine atfedilmektedir (Sulaiman ve ark., 2018), bu da aktivasyon prosesi sırasında büyük miktarda hidrojenin uzaklaştırıldığını göstermektedir. Yaklaşık 2362 cm<sup>-1</sup>'deki pik, alkin ve metilen gruplarındaki C≡C titreşimlerini işaret etmektedir. Karbonillerin C=O gerilme titreşimine karşılık gelen yaklaşık 1740 cm<sup>-1</sup>'deki pik, aktif karbonda kaybolmuştur, bu da birçok alifatik ve aromatik bağın kimyasal aktivasyon sonucunda kırıldığını ve uçucu maddenin çoğunu uzaklaştırdığını göstermektedir (Hesas ve ark., 2013). Yaklaşık 1634 cm<sup>-1</sup>'de oluşan pik, öncü malzemenin aromatizasyonunu gösteren aromatik halkaya veya C=C germe titreşimine karşılık gelmektedir (Shi ve ark., 2010). Yaklaşık 1550 cm<sup>-1</sup> ve 1360 cm<sup>-1</sup>'deki pikler, aromatik bir türün bağ titreşimlerine ve C-O eksenel deformasyonuna atfedilmektedir (Mahmood ve ark., 2017). Yaklaşık 1223 cm<sup>-</sup> <sup>1</sup>, 1152 cm<sup>-1</sup> ve 1045 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pikler, alkol (R-OH), ester (R-CO-O-R'), eter (R-O-R') veva fenol gruplarının C-O germe titreşimlerinin varlığını göstermektedir (Baccar ve ark., 2009; Blázquez ve ark., 2010). 883 cm<sup>-1</sup> ve 782-698 cm<sup>-1</sup> civarındaki pikler ise aromatik bir halkada C-H düzlem dışı bükülmeyi göstermektedir.



Şekil 4.6. Ham çörekotu atık biyokütlesi (a) ve optimal aktif karbona (b) ait SEM görüntüleri



Şekil 4.7. Ham çörekotu atık biyokütlesi ve optimal aktif karbona ait FTIR spektrumları

# 4.2. Tekli, İkili ve Üçlü-Bileşen Sistemlerinde BTK Buharının Optimal Aktif Karbon Üzerine Karşılaştırmalı ve Rekabetçi Adsorpsiyonu

Birçok endüstriyel proses, çok bileşenli sistem olarak ortaya çıkan UOB kirleticileri üretmektedir. Bu nedenle, UOB'lerin karşılaştırmalı ve rekabetçi adsorpsiyonunun araştırılması, pratik ve bilimsel öneme sahiptir. Bu anlamda, tezin ikinci etabı kapsamında üretilen optimize edilmiş aktif karbon kullanılarak UOB'ler olarak hedeflenen BTK buharının tekli ve çoklu-bileşen sistemlerdeki karşılaştırmalı ve rekabetçi adsorpsiyon davranışları aydınlatılmıştır. Tekli-bileşen, ikili-bileşen ve üçlübileşen sistemlerinde BTK buharının aktif karbon üzerine adsorpsiyon kapasiteleri farklı BTK giriş konsantrasyonlarında (10, 20 ve 30 ppm) incelenmiş ve elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 4.8, Şekil 4.9-4.11 ve Şekil 4.12'de gösterilmiştir.

Tekli-bileşen sistemdeki sonuçları temsil eden Şekil 4.8'de görüldüğü gibi, 10, 20 ve 30 ppm BTK giriş konsantrasyonlardaki yaklaşık adsorpsiyon kapasitesi, B-buharı için sırasıyla 360, 495 ve 503 mg/g, T-buharı için sırasıyla 441, 580 ve 589 mg/g ve K-buharı için ise sırasıyla 557, 674 ve 692 mg/g olarak bulunmuştur.



Şekil 4.8. Tekli-bileşen sistemde BTK buharının optimal aktif karbon üzerine adsorpsiyon kapasiteleri

BT ve BK buharının ikili-bileşen sistemdeki sonuçlarını gösteren Şekil 4.9 değerlendirildiğinde, 10, 20 ve 30 ppm B-buharı giriş konsantrasyonu varlığında yaklaşık B-buharı adsorpsiyon kapasitesinin, 10 ppm B-buharı + 10 ppm T-buharı ve 10 ppm B-buharı + 10 ppm K-buharı için sırasıyla 360 mg/g'dan 144 mg/g'a ve 360 mg/g'dan 83 mg/g'a azaldığı, 20 ppm B-buharı + 10 ppm T-buharı ve 20 ppm B-buharı + 10 ppm K-buharı için sırasıyla 495 mg/g'dan 285 mg/g'a ve 495 mg/g'dan 216 mg/g'a azaldığı, ve 30 ppm B-buharı + 10 ppm T-buharı ve 30 ppm B-buharı + 10 ppm K-buharı için sırasıyla 495 mg/g'dan 285 mg/g'a ve 495 mg/g'dan 216 mg/g'a azaldığı, ve 30 ppm B-buharı + 10 ppm T-buharı ve 30 ppm B-buharı + 10 ppm K-buharı için sırasıyla 503 mg/g'dan 307 mg/g'a ve 503 mg/g'dan 253 mg/g'a azaldığı görülmektedir. B-buharının adsorpsiyon kapasitesinde meydana gelen bu azalış adsorpsiyon bölgeleri için T ve K buharlarının B-buharı üzerindeki rekabetçi hakimiyetini göstermektedir (Baytar ve ark., 2020).



Şekil 4.9. İkili-bileşen sistemde B-buharının optimal aktif karbon üzerine adsorpsiyon kapasitesi

Benzer şekilde, TB ve TK buharının ikili-bileşen sistemlerindeki sonuçlarının sunulduğu Şekil 4.10'da, 10, 20 ve 30 ppm T-buharı giriş konsantrasyonu varlığında yaklaşık T-buharı adsorpsiyon kapasitesi, 10 ppm T-buharı + 10 ppm B-buharı ve 10 ppm T-buharı + 10 ppm K-buharı için sırasıyla 441 mg/g'dan 298 mg/g'a ve 441 mg/g'dan 168 mg/g'a azaldığı, 20 ppm T-buharı + 10 ppm B-buharı ve 20 ppm T-buharı + 10 ppm K-buharı için sırasıyla 580 mg/g'dan 438 mg/g'a ve 580 mg/g'dan 309 mg/g'a azaldığı, ve 30 ppm T-buharı + 10 ppm B-buharı ve 30 ppm T-buharı + 10 ppm K-buharı için sırasıyla 580 mg/g'dan 438 mg/g'a ve 580 mg/g'dan 309 mg/g'a azaldığı, ve 30 ppm T-buharı + 10 ppm B-buharı ve 30 ppm T-buharı + 10 ppm K-buharı için sırasıyla 589 mg/g'dan 451 mg/g'a ve 589 mg/g'dan 325 mg/g'a azaldığı görülmektedir. TB buharının ikili-bileşen sisteminde, T-buharının adsorpsiyon kapasitesinde görülen önemsiz sayılabilecek azalış adsorpsiyon bölgeleri için T-buharının B-buharı üzerindeki rekabetçi hakimiyetini göstermektedir. Bununla birlikte, TK buharının ikili-bileşen sisteminde, T-buharının adsorpsiyon bölgeleri için sırasılışı sadsorpsiyon bölgeleri için K-buharının T-buharı üzerindeki rekabetçi hakimiyetini işaret etmektedir (Maitlo ve ark., 2019).



Şekil 4.10. İkili-bileşen sistemde T-buharının optimal aktif karbon üzerine adsorpsiyon kapasitesi

Ayrıca, Şekil 4.11'de verilen KB ve KT buharının ikili-bileşen sistemlerdeki sonuçlarında, 10, 20 ve 30 ppm K-buharı giriş konsantrasyonu varlığında yaklaşık Kbuharı adsorpsiyon kapasitesi, 10 ppm K-buharı + 10 ppm B-buharı ve 10 ppm K-buharı + 10 ppm T-buharı için sırasıyla 557 mg/g'dan 478 mg/g'a ve 557 mg/g'dan 390 mg/g'a azaldığı, 20 ppm K-buharı + 10 ppm B-buharı ve 20 ppm K-buharı + 10 ppm T-buharı için sırasıyla 674 mg/g'dan 599 mg/g'a ve 674 mg/g'dan 512 mg/g'a azaldığı, ve 30 ppm K-buharı + 10 ppm B-buharı ve 30 ppm K-buharı + 10 ppm T-buharı için ise sırasıyla 692 mg/g'dan 621 mg/g'a ve 692 mg/g'dan 530 mg/g'a azaldığı görülmektedir. Hem KB buharı hem de KT buharının ikili-bileşen sistemlerinde, K-buharının adsorpsiyon kapasitesi önemsiz sayılabilecek bir azalış ile tutarlı kalmıştır, bu da adsorpsiyon bölgeleri için K-buharının B-buharı ve T-buharı üzerindeki rekabetçi hakimiyeti gerçeğine atfedilebilir (Maitlo ve ark., 2019).



Şekil 4.11. İkili-bileşen sistemde K-buharının optimal aktif karbon üzerine adsorpsiyon kapasitesi

BTK buharının üçlü-bileşen sistemdeki sonuçları Şekil 4.12'de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, BTK buharı adsorpsiyon kapasiteleri, 10 ppm BTK buhar karışımı (B:T:K = 1:1:1) için sırasıyla 65, 123 ve 287 mg/g olarak, 20 ppm BTK buhar karışımı (B:T:K = 1:1:1) için sırasıyla 171, 263 ve 358 mg/g olarak ve 30 ppm BTK buhar karışımı (B:T:K = 1:1:1) için ise sırasıyla 183, 270 ve 375 mg/g olarak tespit edilmiştir. Üçlü-bileşen sistemde elde edilen rekabetçi adsorpsiyon kapasitelerinin tekli-bileşen sistemdeki sonuçlara (Şekil 4.8) kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir. Bu proseste, üç-bileşen olarak BTK buharı, adsorbentin yüzeyine ulaştığında, en kuvvetli adsorbe edilmiş K-buharı, zayıf şekilde adsorbe edilmiş T-buharının yerini alarak tercihen adsorbent üzerinde tutulur ve T-buharı, en zayıf şekilde adsorbe edilmiş B-buharının yerini alarak adsorbent üzerinde tutulur. Dolayısıyla, aktif karbonun adsorpsiyon kabiliyeti, tek-bileşenli sistemlerindeki adsorpsiyon ile uyumlu olarak, üçlü-bileşen sisteminde K-buharı > T-buharı > B-buharı sıralamasını takip etmiştir. Bu uygulamadaki bulgular, belirli bir adsorbent ile ilişkili olarak buhar fazındaki farklı UOB kirleticiler arasındaki karşılaştırmalı ve rekabetçi adsorpsiyon davranışının daha iyi anlaşılması için yardımcı olabilir.



Şekil 4.12. Üçlü-bileşen sistemde BTK buharının optimal aktif karbon üzerine adsorpsiyon kapasiteleri

Tekli-bileşen sistem ile karşılaştırıldığında, ikili-bileşen ve üçlü-bileşen sistemlerinde, giriş konsantrasyonunun değişimine bağlı olarak BTK buharı oldukça farklı rekabetçi adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. Çok bileşenli sitemlerdeki her bileşenin adsorpsiyon kapasitesi, tek-bileşen sistemdekinden çok daha azdır. Ayrıca, çok bileşenli sistemlerde K-buharının optimal aktif karbon üzerine dinamik adsorpsiyon kapasitesi, hem B-buharı hem de T-buharınkinden daha fazladır. Bu sonuçlar, optimal aktif karbonun K-buharı için adsorpsiyon seçiciliğinin T-buharı ve B-buharı için olandan daha yüksek olduğunu göstermektedir. Ayrıca, tekli-bileşen, ikili-bileşen ve üçlü-bileşen sistemlerinde, adsorpsiyon kapasitelerinde görülen K-buharı > T-buharı > B-buharı sıralaması, BTK buharının sahip olduğu fiziksel adsorpsiyon bağlayıcı enerjiler, moleküler ağırlıklar ve metil grupları ile açıklanabilir (Zhang ve ark., 2017; Zhu ve ark., 2020).

# 4.2.1. BTK buharının optimal aktif karbon üzerine adsorpsiyon kinetiği

BTK buharının adsorpsiyon mekanizması, deneysel adsorpsiyon verilerine çeşitli kinetik modellerin uygulanmasıyla açıklanmıştır. Farklı adsorbentlerin adsorpsiyon proseslerini açıklamak için çok sayıda kinetik model önerilmiştir. Bu modeller arasında, adsorpsiyon kinetiğini ve adsorbent-adsorbat etkileşimlerini daha basit tanımlayan SBD

ve SİD kinetik modelleri en yaygın şekilde kullanılmaktadır (Freundlich, 1906; Sari ve ark., 2007). Reaksiyon temelli bu kinetik modeller, BTK buharının giderilmesi için kullanılan adsorpsiyon prosesinin fiziksel veya kimyasal olduğunu belirlemek açısından çok önemlidir. BTK buharının optimal aktif karbon üzerine dinamik adsorpsiyon prosesinin kinetik analizi ilk olarak, yaklaşık 20 ppm BTK giriş konsantrasyonları, 25 °C adsorpsiyon sıcaklığı ve farklı temas süreleri (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 ve 120 dakika) koşulları altında SBD ve SİD modelleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. BTK buharının optimum aktif karbon üzerine dinamik adsorpsiyonu için uygulanan reaksiyon temelli kinetik modellerin (SBD ve SID) sonuçları Şekil 4.13'te gösterilmiştir. En küçük kareler regresyonu uygulanarak hesaplanan kinetik parametreler ise Tablo 4.5'te verilmiştir. Tablo 4.5 ve Şekil 4.13'te gösterildiği gibi, SBD kinetik modelin R<sup>2</sup> değerleri SİD kinetik modelin değerlerine göre daha yüksektir, ayrıca hesaplanan denge adsorpsiyon kapsitesi değerleri deneysel sonuçlara daha yakındır, bu da BTK buharın dinamik adsorpsiyon prosesinin SBD kinetik model ile daha iyi temsil edildiğini göstermektedir. Bununla ilgili olarak literatürde, SBD kinetik modelin deneysel verileri daha iyi tanımlaması durumunda, adsorpsiyonun fiziksel bir proses olduğu, verileri SİD kinetik model daha iyi tanımladığında ise kimyasal adsorpsiyonun hakim olduğu bildirilmiştir (Song ve ark., 2016). Dolayısıyla, SBD kinetik modeli takip eden BTK buharının aktif karbon tarafından giderim prosesleri fiziksel adsorpsiyon mekanizmasını işaret etmektedir.



Şekil 4.13. BTK buharının optimal aktif karbon üzerine dinamik adsorpsiyonu için uygulanan reaksiyon temelli SBD ve SİD kinetik modellerin grafiği

Tablo 4.5. B	BTK buharini	1 optimal	aktif karbon	üzerine	dinamik	adsorpsiyonu	için hesa	ıplanan	reaksiyon
temelli ve di	füzyon temel	li kinetik	modellerin p	parametre	eleri				

Kinetik modeller	Parametreler	B-buharı	T-buharı	K-buharı
Reaksiyon temelli modeller				
SBD modeli	$Q_e (mg/g)$	510,18	591,50	694,83
	$k_1$ (1/dakika)	0,072	0,079	0,081
	$\mathbb{R}^2$	0,997	0,996	0,992
SİD modeli	Q <sub>e</sub> (mg/g)	551,27	611,62	767,46
	k <sub>2</sub> (g/mg/dakika)	3,91×10 <sup>-4</sup>	5,64×10 <sup>-4</sup>	3,87×10 <sup>-4</sup>
	$\mathbb{R}^2$	0,964	0,970	0,957
Difüzyon temelli modeller				
Partikül-içi difüzyon modeli	k <sub>id</sub> (mg/g/dakika <sup>1/2</sup> )	40,551	44,929	51,717
	C (mg/g)	135,33	178,03	239,89
	$\mathbb{R}^2$	0,816	0,772	0,712
Kütle transfer modeli	B (mg/g)	113,34	199,01	312,00
	β (g/dakika/mg)	0,0115	0,0117	0,0114
	$\mathbb{R}^2$	0,932	0,916	0,830

Reaksiyon temelli kinetik modeller adsorbentlerin adsorpsiyon davranışını tahmin etmede önemli olmasına rağmen, adsorpsiyon kinetiğini kontrol eden proses mekanizmaları için derinlemesine bir kavrayış sağlamamaktadır (Kudahi ve ark., 2017). Bu nedenle, BTK buharının aktif karbon üzerine dinamik adsorpsiyonunda proses mekanizmasını aydınlatmak için, partikül-içi difüzyon modeli, Boyd'nin film-difüzyon modeli ve kütle transfer modeli gibi difüzyon temelli hız-sınırlayıcı kinetik modeller uygulanmıştır. Uygulanan difüzyon temelli kinetik modellerin grafikleri Şekil 4.14'te, bu modellerden hesaplanan parametreler ise Tablo 4.5'te gösterilmiştir. Eğer partikül-içi difüzyon modeli tek hız-sınırlayıcı adım ise, bu modelin grafiği başlangıç noktasından geçen düz bir çizgi sağlamalıdır. Şekil 4.14a'da gösterildiği gibi, Q<sub>t</sub>'nin t<sup>1/2</sup>'ye karşı grafiğinin çoklu-doğrusal (non-lineer) olması, partikül-içi difüzyon direncinin yanı sıra diğer hız sınırlayıcı adımların da BTK buharının adsorpsiyon prosesinde önemli bir rol oynadığını ima etmektedir. BTK buharı için elde edilen adsorpsiyon eğrilerinin üçdoğrusallık adımı sergilediği açıktır. Bu sonuç, aşağıdaki mekanizmalara atfedilebilir: UOB adsorpsiyonu—adsorpsiyon prosesi, gaz fazından adsorbentin dış yüzeyine hacimli UOB difüzyonu ile başlar (i), ardından iç bölgelere (yani makrogözenekler, mezogözenekler ve mikrogözenekler) karşı partikül-içi difüzyona bağlı kademeli UOB adsorpsiyonu (ii), ve son olarak parçacık-içi difüzyonun yavaşlamaya başladığı denge aşamasıdır (iii) (Rashidi ve ark., 2014; Álvarez-Gutiérrez ve ark., 2017).

BTK buharın adsorpsiyon prosesinin kinetiğine yönelik partikül-içi difüzyon grafikleri hakkındaki değerlendirmeleri doğrulamak için Boyd'nin film-difüzyon kinetik modeli de kullanılmıştır. Boyd'un difüzyon modeli fikri, esas olarak, dış kütle transfer direncinin (film-difüzyonu), adsorbenti çevreleyen gaz filminin UOB'lerin adsorpsiyonuna ana direnç olduğu hız-sınırlayıcı adım olup olmadığını doğrulamaktır. Boyd'un film-difüzyon modeline göre, eğer grafik doğrusalsa ve başlangıç noktasından geçerse, kütle aktarım hızının gerçekten de gözenek (partikül-içi) difüzyonu ile kontrol edildiğini doğrular. Aksi takdirde, adsorpsiyon hızı film difüzyonu mekanizması tarafından da kontrol edilir (Kudahi ve ark., 2017). Şekil 4.14b'de, Boyd's film-difüzyon modelinin grafiği gösterilmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi, zamana (t) karşı Bt'nin non-lineer çizimleri, adsorpsiyonu sadece partikül-içi difüzyonun etkilemediğini doğrulamaktadır. Bulgular, Şekil 4.14a'da gösterildiği gibi, partikül-içi difüzyon modelinin non-lineer grafiğiyle uyumludur, bu da birden fazla prosesin BTK buhar adsorpsiyonunu etkilediğini ima etmektedir. Dolayısıyla, adsorpsiyon prosesini filmdifüzyon direnci de etkilemiştir. Yukarıdaki değerlendirmelere dayanarak, BTK buharın optimal aktif karbon üzerine dinamik adsorpsiyon prosesi dengeye ulaşana kadar filmdifüzyon direncinden (ilk aşama) ve ayrıca partikül-içi difüzyon direncinden (BTK molekülleri gaz filmi boyunca difüze olduktan sonra) etkilendiği sonucuna varılmıştır.

BTK buharın optimal aktif karbon üzerine dinamik adsorpsiyon mekanizmasını daha derinlemesine irdelemek ve böylece en etkili kütle transfer faktörünü belirlemek için kütle transfer modeli uygulanmıştır. Kütle transfer direnci, adsorpsiyon mekanizmalarını daha doğru bir şekilde tanımlamak için karakterize edilir. Kütle transfer direnci, ya filmdifüzyonuna ya da gözenekli difüzyona ya da her ikisine de bağlıdır. Adsorbent yatağının gözenekliliği ve kalınlığına göre değişen kütle transferine dirençler, adsorpsiyon prosesinin performansını sınırlamada önemli bir rol oynayabilir. Bir kütle transfer modelinde, genel kütle transfer faktörü ([kLa]g), dış (film) kütle transfer faktörü ([kLa]f) ve iç difüzyon faktörü ([kLa]d) çalışılmıştır (Fulazzaky ve ark., 2013; Sadeghalvad ve ark., 2016).  $C_t/C_0$  (%)'a karşı [k<sub>L</sub>a]<sub>g</sub>, [k<sub>L</sub>a]<sub>f</sub> ve [k<sub>L</sub>a]<sub>d</sub> değişimleri sırasıyla Şekil 4.14c, Şekil 4.14d ve Şekil 4.14e'de gösterilmiştir. Sonuçlar, Ct/C0 (%) artışı sırasında genel kütle transfer, film kütle transfer ve iç difüzyon faktörlerin ([kLa]g, [kLa]f ve [kLa]d) hızının adsorpsiyon ilerlemesi sırasında azaldığını göstermektedir. BTK buharı adsorpsiyonu için hesaplanan bu kütle transfer faktörlerin değerleri, kütle transferi difüzyon hızı sıralamasının B-buharı < T-buharı < K-buharı şeklinde olduğunu göstermektedir. Ayrıca, BTK buharının dinamik adsorpsiyonunda genel kütle transfer ve film kütle transfer faktörleri iç difüzyon faktöründen daha yüksek bulunmuştur ( $[k_La]_g > [k_La]_f > [k_La]_d$ ), bu da genel kütle transferi ve film kütle transferinin iç difüzyondan daha etkili olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.14. BTK buharının optimal aktif karbon üzerine dinamik adsorpsiyonu ait partikül-içi difüzyon modelinin grafiği (a), Boyd'un film difüzyon modelinin grafiği (b), [k<sub>L</sub>a]<sub>g</sub> (genel kütle transfer faktörü)
 (c), [k<sub>L</sub>a]<sub>f</sub> (film (dış) kütle transfer faktörü) (d) ve [k<sub>L</sub>a]<sub>d</sub> (gözenekli difüzyon faktörü veya iç kütle transfer faktörü) (e) kütle transfer faktörlerinin varyasyonu

### 4.2.2. BTK buharının optimal aktif karbon üzerine adsorpsiyon izotermleri

BTK buharının optimal aktif karbon üzerine dinamik adsorpsiyon denge mekanizmasını tanımlamak için Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri uygulanmıştır. İzoterm çalışmaları, 120 dakika temas süresi, 25 °C adsorpsiyon sıcaklığı ve farklı BTK giriş konsantrasyonları (5, 10, 15, 20, 25, 30 ve 35 ppm) gibi koşullar altında yürütülmüştür. BTK buharının optimal aktif karbon üzerine dinamik adsorpsiyonu için uygulanan izoterm modellere ait sonuçlar Şekil 4.15'te gösterilmiştir. En küçük kareler regresyonu uygulanarak hesaplanan izoterm parametreleri ise Tablo 4.6'da verilmiştir. Şekil 4.15 ve Tablo 4.6'da görüldüğü gibi, diğer modellere kıyasla, deneysel veriler D-R model tarafından daha iyi tanımlanmaktadır. Bu çalışmada, n değeri (Freundlich model sabiti) BTK buharı için sırasıyla 1,908, 3,571 ve 3,984 olarak hesaplanmıştır, bu da dinamik adsorpsiyon prosesinin elverişli olduğunu göstermektedir (Wang ve ark., 2019). Ayrıca, adsorbent ve adsorbat arasındaki mekanizmayı tanımlayan aşağıdaki adsorpsiyon prosesleri n parametresi ile karakterize edilmiştir: fiziksel (n > 1), kimyasal (n < 1), veya doğrusal (n = 1)1) (Zou ve ark., 2019). BTX buharı için gözlemlenen 1'den büyük n değerleri adsorpsiyon proseslerinin fiziksel olduğu göstermektedir. Bunun yanı sıra, adsorpsiyon prosesinin fiziksel etkileşim mekanizması üzerinden gerçekleştiğini işaret eden E değerinin (D-R model sabiti) BTK buharı için sırasıyla 1,57, 2,23 ve 2.34 kJ/mol olduğu gözlemlenmiştir (Sadeghalvad ve ark., 2016). Dolayısıyla, hem kinetik (fiziksel adsorpsiyon mekanizmasının göstergesi olan SBD kinetik modeli takip etmektedir) hem de izoterm (n değerleri (Freundlich model sabiti) ve adsorpsiyon enerjisinin (E) değerleri) analiz sonuçları, BTK buharının optimal aktif karbon üzerine dinamik adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel olduğunu açıkça göstermektedir (Anjum ve ark., 2019). Ayrıca, kinetik modellerin analizi ile belirlenen genel kütle transferi ve film kütle transferinin iç difüzyondan daha etkin olması da adsorpsiyon prosesinin fiziksel olduğunu desteklemektedir.


Şekil 4.15. BTK buharının optimal aktif karbon üzerine dinamik adsorpsiyonu için uygulanan Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modellerin grafiği

İzoterm modelleri	Parametreler	B-buharı	T-buharı	K-buharı
Langmuir	$Q_{max}$ (mg/g)	599,30	697,05	788,02
	K <sub>L</sub> (L/mg)	0,089	0,233	0,353
	$\mathbb{R}^2$	0,988	0,987	0,984
Freundlich	$K_{F} [(mg/g) (L/mg)^{1/n}]$	91.56	232.06	301.57
	n	1.908	3.571	3.984
	$\mathbb{R}^2$	0.957	0.966	0.975
D-R	Q <sub>s</sub> (mg/g)	573.64	610.95	719.82
	$\beta$ (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	$2.02 \times 10^{-5}$	$1.00 \times 10^{-5}$	0.91×10 <sup>-5</sup>
	E (kJ/mol)	1.57	2.23	2.34
	$\mathbb{R}^2$	0.996	0.997	0.998

**Tablo 4.6.** BTK buharının optimal aktif karbon üzerine dinamik adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm model parametreleri

#### 4.2.3. Optimal aktif karbon adsorbentinin yeniden kullanılabilirliği

Adsorbentlerin rejenerasyonu ve tekrar kullanma yeteneği, geliştirilen yöntemin uygulanabilirliği açısından önemli bir faktördür. Bunun yanı sıra, adsorbentlerin pratik uygulamaları için en önemli gösterge onların sergilediği yeniden kullanılabilirlik performansıdır, çünkü bu adsorpsiyon prosesinin maliyetini belirler. Yeniden kullanılabilirlik deneylerinin sonuçları Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, beş ardışık adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü testinden sonra, aktif karbon, BTK buharı için sırasıyla %89,45, %88,02 ve %87,25'lik yeniden kullanım verimliliklerini sürdürmüştür. Burada, adsorbe edici yüzey üzerinde kalıcı bağların oluşumu ve adsorbe edilen grupların tersinmez bir dönüşümünün gerçekleşmesi desorpsiyon/rejenerasyon proseslerinin tamamlanmamasının nedenleri olarak gösterilebilir. Başka bir ifadeyle, desorbe olmayan bazı kimyasal bağlı adsorbatların gözenekleri tıkadığı ve kalıntı oluşumuna neden olduğu söylenebilir (Auta ve Hameed, 2014). Genel olarak, aktif karbon BTK buharı için mükemmel bir yeniden kullanılabilirlik sergilemiştir, bu nedenle UOB kirleticilerinin verimli bir şekilde arıtımı için umut verici ve yenilenebilir bir adsorbent olarak kullanılabilir.



Şekil 4.16. BTK buharı için optimal aktif karbonun yeniden kullanım verimliliği

## 4.3. Optimal Aktif Karbonun Yarıiletken Malzeme Tabanlı Güneş Pillerindeki Performansının Değerlendirilmesi

Tezin bu etabında, farklı CdS konsantrasyonlarında optimal aktif karbon destekli CdS yarıiletken malzemeler kullanılarak elde edilen yarıiletken tabanlı güneş pil yapılarının güneş pil verimliliği incelenmiştir. Bu amaçla, RSM optimizasyonu ile çörekotu (Nigella Sativa L.) atık biyokütlesi-esaslı üretilen aktif karbon üzerine kimyasal çöktürme yöntemi ile üretilen saf CdS ve farklı üç konsantrasyona (%0,33, %1 ve %3) sahip Mo, La ve Mn-katkılı CdS malzemeleri indirgenmiştir. Bu prosesin sonucunda elde edilen saf CdS/aktif karbon, Mo-katkılı CdS/aktif karbon, La-katkılı CdS/aktif karbon ve Mn-katkılı CdS/aktif karbon yarıiletken malzemeler IPCE, SEM, XRD, EDX ve XPS ölçümleri ile karakterize edilmiştir.

### 4.3.1. IPCE analizi sonuçları

Farklı CdS konsantrasyonlarında aktif karbon destekli CdS yarıiletkenler kullanılarak elde edilen yarıiletken tabanlı güneş pil yapılarının güneş pil verimliliğini incelemek ve en iyi verimliliği veren optimum CdS konsantrasyonunu belirlemek için öncelikle IPCE ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sonucu elde edilen Farklı CdS konsantrasyonlarında aktif karbon destekli CdS yarıiletken tabanlı güneş pil yapılarına ait IPCE spektrumları Şekil 4.17'de gösterilmiştir. Şekil 4.17'e göre 450 nm'de farklı CdS konsantrasyonlarında aktif karbon destekli CdS yarıiletken tabanlı güneş pil yapılarına ait yüzdelik IPCE değerleri Tablo 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.17. Farklı CdS konsantrasyonlarında aktif karbon destekli CdS yarıiletken tabanlı güneş pil yapılarına ait IPCE spektrumları

**Tablo 4.7.** 450 nm'de farklı CdS konsantrasyonlarında aktif karbon destekli CdS yarıiletken tabanlı güneş pil yapılarına ait yüzdelik IPCE değerleri

Numune	IPCE (%) değerleri
Numune	II CE (70) degenien
CdS	4,70
CdS (%5)/aktif karbon	14,67
CdS (%10)/aktif karbon	22,10
CdS (%15)/aktif karbon	17,09

Tablo 4.7'de verilen değerlerden yola çıkarak en iyi IPCE (%) değerine veya en iyi güneş pil verimliliğine sahip optimum CdS konsanstrasyonu %10 olarak belirlenmiştir. Tablo 4.7'de verilen değerler baz alındığında iki gözlem önem arz etmektedir. Birincisi, aktif karbon varlığında CdS yarıiletken tabanlı güneş pil yapısına ait IPCE (%) verimliliğinde kayda değer bir artışın var olmasıdır. Bunun temel nedeni aktif karbonun sahip olduğu iyi elektronik özelliklerinden dolayı güneş pil yapısında elektron mobilitesini artırmasıdır. Diğer bir önemli gözlem ise yüksek CdS konsantrasyonlarında IPCE (%) değerinde görülen düşüştür. Yüksek konsantrasyonlarda meydana gelecek kusurlar, ışığın elektrik yerine ısı üretmesine izin vererek yeni rekombinasyon yolları (kayıp) sağlayarak güneş pili verimliliğini azaltmaktadır. Ayrıca, kusurlar, güneş pillerinin taşıyıcı ömrünü ve kuantum verimliliğini azaltan yarıiletken bant aralığında derin enerji seviyelerine neden olmaktadır (Mehmood ve ark., 2016; Horoz ve Sahin, 2017).

En iyi CdS konsantrasyon miktarı %10 olarak belirlendikten sonra CdS (%10)/aktif karbon yarıiletken malzemesi farklı elementlerle (Mo, La, Mn) katkılanarak katkılama işleminin güneş pil yapısı üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Şekil 4.18'de farklı Mo konsantrasyonlarına sahip Mo-katkılı CdS (%10)/aktif karbon yarıiletken tabanlı güneş pil yapılarına ait IPCE (%) spektrumları gösterilmiştir. Şekil 4.18'e göre 450 nm'de farklı Mo konsantrasyonlarına sahip Mo-katkılı CdS (%10)/aktif karbon yarıiletken tabanlı güneş pil yapılarına ait yüzdelik IPCE değerleri Tablo 4.8'de verilmiştir. Tablo 4.8'de açıkça görüldüğü gibi, Mo-katkılı CdS (%10)/aktif karbon yarıiletken tabanlı güneş pil yapısının IPCE (%) değerindeki artışında önemli bir rol oynamaktadır. Mo katkı metalinin en önemli avantajlarından bir tanesi katkılandığı yarıiletken malzemede oldukça gözenekli bir yapı oluşturmasıdır. Yarıiletken malzemenin gözenekli olması sayesinde daha fazla ışığı soğurarak ve böylece bu durum güneş pil yapısının verimliliğinde dikkate değer bir artışa neden olmaktadır (Malik ve ark., 2014). Ancak, yüksek Mo katkı metalinin varlığında gözenekli yapıya rağmen oluşan kusurlar IPCE (%) değerinde bir düşüşe neden olmuştur. Böylece, yapılan deneysel ölçüm sonucunda en iyi IPCE (%) değerine sahip olan Mo konsantrasyonu %1 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.18. Farklı Mo konsantrasyonlarına sahip Mo-katkılı CdS (%10)/aktif karbon yarıiletken tabanlı güneş pil yapılarına ait IPCE spektrumları

**Tablo 4.8.** 450 nm'de farklı Mo konsantrasyonlarına sahip Mo-katkılı CdS (%10)/aktif karbon yarıiletken tabanlı güneş pil yapılarına ait yüzdelik IPCE değerleri

Numune	IPCE (%) değerleri
CdS (%10)/aktif karbon	22,10
Mo (%0,33)-katkılı CdS (%10)/aktif karbon	28,82
Mo (% 1)-katkılı CdS (%10)/aktif karbon	39,00
Mo (%3)-katkılı CdS (%10)/aktif karbon	30,95

Şekil 4.19'da farklı La konsantrasyonlarına sahip La-katkılı CdS (%10)/aktif karbon yarıiletken tabanlı güneş pil yapılarına ait IPCE (%) spektrumları gösterilmiştir. Şekil 4.19'a göre 450 nm'de farklı La konsantrasyonlarına sahip La-katkılı CdS (%10)/aktif karbon yarıiletken tabanlı güneş pil yapılarına ait yüzdelik IPCE değerleri Tablo 4.9'da verilmiştir. Nadir toprak elementi üyesi olan La, doldurulmamış 4f elektronik kabuğundan benzersiz optik ve elektronik özellikleri nedeniyle iyi bir katkı metali olarak kullanılmaktadır. Böylece, La katkı metali varlığında yarıiletken malzeme yüksek bir elektriksel mobiliteye ve etkin bir optik özelliğe sahip olmuş olur. Bu avantajlardan dolayı La-katkılı CdS (%10)/aktif karbon yarıiletken malzemenin katkısız malzemeye kıyasla daha yüksek IPCE (%) değerine sahip olmuştur. Tablo 4.9'da göze çarpan önemli sonuçlardan bir tanesi en iyi IPCE (%) değerine sahip olan La konsantrasyonu % 1 olmasına rağmen La (%0,33)-katkılı CdS (%10)/aktif karbon güneş pil yapısının La (%3)-katkılı CdS (%10)/aktif karbon güneş pil yapısına kıyasla daha yüksek IPCE (%) değerine sahip olmasıdır. Bu durumun oluşmasının ilk nedeni yukarıda sıkça bahsedilen ve güneş pil verimliliğini olumsuz yönde etkileyen kusurlardır. İkinci nedeni ise La (%3)-katkılı CdS (%10)/aktif karbon güneş pil yapısında meydana gelen rekombinasyon merkezleridir. Bu merkezler, fotojenik taşıyıcıları güneş pili terminallerine ulaşmadan önce yakalar ve serbest yük taşıyıcıların ömrünü azaltır. Böylece uzun ömürlü yük taşıyıcıları eksiliğinden dolayı güneş pil yapısı verimliliğinde dikkate değer bir düşüş gözlemlenmiştir (Hajizadeh-Oghaz, 2019).



Şekil 4.19. Farklı La konsantrasyonlarına sahip La-katkılı CdS (%10)/aktif karbon yarıiletken tabanlı güneş pil yapılarına ait IPCE spektrumları

**Tablo 4.9.** 450 nm'de farklı La konsantrasyonlarına sahip La-katkılı CdS (%10)/aktif karbon yarıiletken tabanlı güneş pil yapılarına ait yüzdelik IPCE değerleri

Numune	IPCE (%) değerleri
CdS (%10)/aktif karbon	22,10
La (%0,33)-katkılı CdS (%10)/aktif karbon	27,67
La (%1)-katkılı CdS (%10)/aktif karbon	30,00
La (%3)-katkılı CdS (%10)/aktif karbon	26,03

Son olarak, CdS (%10)/aktif karbon yariiletken malzemesi farklı Mn konsantrasyonlarında katkılanarak Mn-katklı CdS (% 10)/aktif karbon yarıiletken tabanlı güneş pil yapıları oluşturularak IPCE ölçümleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen IPCE (%) spektrumları Şekil 4.20'de gösterilmiştir. Şekil 4.20'ye göre 450 nm'de farklı Mn konsantrasyonlarına sahip Mn-katkılı CdS (%10)/aktif karbon yarıiletken tabanlı güneş pil yapılarına ait yüzdelik IPCE değerleri Tablo 4.10'da verilmiştir. Bu malzemede de katkı metalinin güneş pil verimliliğindeki pozitif yöndeki etkin rolünü görmek mümkündür. Tablo 4.10'da verilen değerlerden yola çıkarak en iyi IPCE (%) değerine veya en iyi güneş pil verimliliğine sahip optimum Mn konsanstrasyonu %3 olarak belirlenmiştir. Tablo 4.10'da iki gözlem önem arz etmektedir. Birincisi, Mn katkı metalinin varlığında CdS (%10)/aktif karbon yarıiletken malzemesine ait IPCE (%) değerinde görünen artıştır. CdS (%10)/aktif karbon malzemesine ait IPCE (%) değeri ile Mn (%3)-katkılı CdS (%10)/aktif karbon malzemesine ait IPCE (%) değeri kıyaslandığında yaklaşık olarak 2,5 kat kadarlık bir artış göze çarpmaktadır. Bilindiği üzere yarıiletken tabanlı güneş pil yapılarının verimliliğini artırmak için uygulanan yöntemlerden bir tanesi, yarıiletken malzemenin geçiş metalleri veya nadir toprak metalleri ile katkılanmasıdır. Optik olarak aktif geçiş metali iyonlarını, örneğin Mn<sup>2+</sup> katkılayarak, yarıiletken malzemelerin elektronik ve fotofiziksel özelliklerini değiştirmek mümkündür. Mn<sup>2+</sup> iyonları, yarıiletken malzemelerin enerji bant aralığı bölgesinde elektronik durumlar yaratır ve yük ayırma veya rekombinasyon dinamiklerini değiştirir. Bu durum sayesinde uzun ömürlü yük taşıyıcılarını yaratmak mümkündür. Böylece, Mnkatkılı yarıiletken malzemeler kullanarak güneş pillerinin verimliliğini artırmak için uzun ömürlü şarj taşıyıcıları kullanmak avantajlı hale gelmektedir (Horoz ve ark., 2015). Diğer bir önemli gözlem ise Mn katkı metalinin konsantrasyonu arttıkça IPCE (%) değerinin artmasıdır. Tez kapsamında nominal olarak konsantrasyon miktarlarını %0,33, %1 ve %3 belirlendiği için konsantrasyonlarda olarak daha yüksek çalışmalar gerçekleştirilmemiştir. Ancak yukarıda ifade edilen bilgi ışığından yola çıkarak yüksek Mn katkı metalinin varlığında daha düşük IPCE (%) değerlerinin elde edilmesi beklenilmektedir. Çünkü yukarıda da ifade edildiği gibi yüksek katkı metali konsantrasyonlarında oluşacak olan kusurların varlığı güneş pil yapısının verimliliğini olumsuz yönde etkileyebilir (Horoz ve Sahin, 2017).



Şekil 4.20. Farklı Mn konsantrasyonlarına sahip Mn-katkılı CdS (%10)/aktif karbon yarıiletken tabanlı güneş pil yapılarına ait IPCE spektrumları

**Tablo 4.10.** 450 nm'de farklı Mn konsantrasyonlarına sahip Mn-katkılı CdS (%10)/aktif karbon yarıiletken tabanlı güneş pil yapılarına ait yüzdelik IPCE değerleri

Numune	IPCE (%) değerleri
CdS (%10)/aktif karbon	22,10
Mn (%0,33)-katkılı CdS (%10)/aktif karbon	31,06
Mn (%1)-katkılı CdS (%10)/aktif karbon	36,74
Mn (%3)-katkılı CdS (%10)/aktif karbon	55,09

### 4.3.2. SEM analizi sonuçları

En iyi IPCE (%) değerine sahip CdS (%10)/aktif karbon, Mo (%1)-katkılı CdS (%10)/aktif karbon, La(%1)-katkılı CdS (%10)/aktif karbon ve Mn (%3)-katkılı CdS (%10)/aktif karbon yarıiletken malzemelere ait SEM görüntüleri Şekil 4.21'de gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, CdS ve metal-katkılı CdS aktif karbon yüzeyine homojen bir şekilde dağılmıştır. Şekil 4.21'deki CdS/aktif karbon ve metal-katkılı CdS SEM görüntüleri Şekil 4.6(b)'deki saf aktif karbon görüntüleriyle kıyaslandığında, CdS

ve metal-katkılı CdS yarıiletken malzemelerin aktif karbon yüzeydeki gözeneklerin mikro yapıda oluşmasına neden olduğu söylenebilir. Ayrıca, XRD sonuçlarıyla desteklenen CdS/aktif karbon ve metal-katkılı CdS yarıiletken malzemelerin nano yapıda olduğu söylenebilir. Bununla ilgili olarak, Bhavsar ve ark. (2020) ürettikleri aktif karbon destekli CdS partikül boyutunun 10-30 nm aralığında değiştiğini ve CdS'ün aktif karbon gözeneklerini çiçek gibi ördüğünü; yani aktif karbonun yüzeyinde gözenek oluşmasına neden olduğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca, buradaki SEM sonuçları ve yüksek miktarda mikrogözeneklilik ve mezogözeneklilik ihtiva eden saf aktif karbon SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, CdS ve metal katkıların mezogözeneklere yerleşmek suretiyle yüzeyde homojen görünümlü mikrogözenekli bir yapı oluşturduğu söylenebilir.



Şekil 4.21. CdS/aktif karbon (a), Mo-katkılı CdS/aktif karbon (b), La-katkılı CdS/aktif karbon (c) ve Mnkatkılı CdS/aktif karbon (d) yarıiletken malzemelerine ait SEM görüntüleri

### 4.3.3. XRD analizi sonuçları

En iyi IPCE (%) değerine sahip Mo (%1)-katkılı CdS (%10)/aktif karbon, La(%1)katkılı CdS (%10)/aktif karbon ve Mn (%3)-katkılı CdS (%10)/aktif karbon yarıiletken malzemelere ait XRD kırınım desenleri sırasıyla Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'te gösterilmiştir. Üç şekilden görüldüğü gibi saf CdS yarıiletken malzemesi kübik yapıya sahip iken aktif karbon destekli katkısız ve katkılı CdS yarıiletken malzemeleri hekzagonal bir yapı sergilemektedir. Bu durumun en temel nedeni gözenekli bir yapıya sahip olan aktif karbonun CdS yarıiletken malzemesinin yapısını değiştirmede etkin bir rol oynamasıdır. Diğer bir kayda değer gözlem ise aktif karbon destekli CdS yarıiletken malzemesi Mo, La ve Mn gibi katkı metalleri ile katkılanmasına rağmen aktif karbon destekli CdS yarıiletken malzemesinin yapısının değişmemesidir. Bu sonuç, üretim prosesinde herhangi bir oksitlenmenin veya istenmeyen bir bileşiğin oluşmadığını gösterdiği gibi üretim prosesinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğinin bir göstergesi olarak kabul edilebilir. XRD kırınım desenleri yardımıyla Eşitlik (4.2)'de gösterilen Debye-Scherrer formülü kullanılarak üretilen Mo-katkılı CdS/aktif karbon, La-katkılı CdS/aktif karbon ve Mn-katkılı CdS/aktif karbon yarıiletken malzemelerin kristalit boyutları sırasıyla 11,09, 11,86 ve 10,52 nm olarak hesaplanmıştır. Bu sayısal veriler yarıiletken malzemelerin nano boyutta üretildiğinin bir göstergesi olarak kabul edilebilir.

$$D = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos(\theta_B)} \tag{4.2}$$

Burada, D kristal boyutudur, k Scherrer sabitidir,  $\lambda$  X ışınının dalga boyudur,  $\beta$  radyan cinsinden pik yarı genişliğidir (FWHM) ve  $\theta_B$  pikin oluştuğu 2 $\theta$  değerinin yarısı, Bragg açısıdır.



Şekil 4.22. Aktif karbon, CdS, CdS/aktif karbon ve Mo-katkılı CdS/aktif karbon malzemelerine ait XRD kırınım desenleri



Şekil 4.23. Aktif karbon, CdS, CdS/aktif karbon ve La-katkılı CdS/aktif karbon malzemelerine ait XRD kırınım desenleri



Şekil 4.24. Aktif karbon, CdS, CdS/aktif karbon ve Mn-katkılı CdS/aktif karbon malzemelerine ait XRD kırınım desenleri

#### 4.3.4. EDX analizi sonuçları

EDX ölçümleri yapılarak en iyi IPCE (%) değerine sahip CdS (%10)/aktif karbon, CdS, CdS/aktif karbon ve Mo-katkılı CdS/aktif karbon, Mo (%1)-katkılı CdS (%10)/aktif karbon, CdS, CdS/aktif karbon ve Mo-katkılı CdS/aktif karbon, La(%1)-katkılı CdS (%10)/aktif karbon ve Mn (%3)-katkılı CdS (%10)/aktif karbon yarıiletken malzemelerin elementsel özellikleri irdelenmiştir. CdS/aktif karbon, Mo-katkılı CdS/aktif karbon, Lakatkılı CdS/aktif karbon ve Mn-katkılı CdS/aktif karbon yarıiletken malzemelere ait EDX spektrumları sırasıyla Şekil 4.25, Şekil 4.26, Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de gösterilmiştir. Dört şekilden de görüleceği gibi, C, Cd, S, Mo, La ve Mn metallerinin varlığının tespit edilmesi, katkısız ve katkılı aktif karbon destekli CdS yarıiletken malzemelerin başarılı bir şekilde üretildiğinin bir göstergesidir.



Şekil 4.25. CdS/aktif karbon yarıiletken malzemesine ait EDX spektrumları



Şekil 4.26. Mo-katkılı CdS/aktif karbon yarıiletken malzemesine ait EDX spektrumları



Şekil 4.27. La-katkılı CdS/aktif karbon yarıiletken malzemesine ait EDX spektrumları



Şekil 4.28. Mn-katkılı CdS/aktif karbon yarıiletken malzemesine ait EDX spektrumları

#### 4.3.5. XPS analizi sonuçları

En iyi IPCE (%) değerine sahip Mo (%1)-katkılı CdS (%10)/aktif karbon, La(%1)katkılı CdS (%10)/aktif karbon ve Mn (%3)-katkılı CdS (%10)/aktif karbon yarıiletken malzemelerin bağlanma enerjilerini ve yüzey kimyasal bileşimlerini daha detaylı değerlendirmek için XPS ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, söz konusu yarıiletken malzemeler için elde edilen C 1s, Cd 3d, S 2p, Mo 3d, La 3d ve Mn 2p bölgelerinin XPS spektrumları Şekil 4.29, 4.30 ve 4.31'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.29.** Aktif karbon (C 1s piki), CdS/aktif karbon (C 1s, Cd 3d ve S 2p pikleri) ve Mo-katkılı CdS/aktif karbon (C 1s, Cd 3d, S 2p ve Mo 3d pikleri) yariiletken malzemelerine ait C 1s (a), Cd 3d (b), S 2p (c) ve Mo 3d (d) bölgelerinin XPS spektrumları



Şekil 4.30. Aktif karbon (C 1s piki), CdS/aktif karbon (C 1s, Cd 3d ve S 2p pikleri) ve La-katkılı CdS/aktif karbon (C 1s, Cd 3d, S 2p ve La 3d pikleri) yarıiletken malzemelerine ait C 1s (a), Cd 3d (b), S 2p (c) ve La 3d (d) bölgelerinin XPS spektrumları

Aktif karbon, CdS/aktif karbon ve Mo-katkılı CdS/aktif karbon yarıiletken malzemeleri için 282,01, 281,92 ve 282,13 eV'de gözlemlenen pikler (Şekil 4.29a), C 1s bölgesinin XPS spektrumunu göstermektedir (Kutluay, 2021). Benzer şekilde, La-katkılı CdS/aktif karbon (Şekil 4.30a) ve Mn-katkılı CdS/aktif karbon (Şekil 4.31a) yarıiletken malzemeler için C 1s bölgesinin XPS spektrumları ise sırasıyla 282,18 ve 281,98 eV'de ölçülmüştür.

CdS, CdS/aktif karbon ve Mo-katkılı CdS/aktif karbon yarıiletken malzemeleri için Cd 3d bölgesinin XPS spektrumları, Cd 3d<sub>5/2</sub> ve Cd 3d<sub>3/2</sub>'nin bağlanma enerjisine karşılık gelen sırasıyla 405,38, 404,36, 403,67 eV'de ve 412,08, 411,14, 410,55 eV'de bulunan iki karakteristik piki göstermektedir (Şekil 4.29b). Bu yarıiletken malzemeler için gözlemlenen yaklaşık 6,70 eV'lik iki 3d orbitalleri arasındaki bölünme enerjisi Cd<sup>2+</sup>'nin bir göstergesidir (Guo ve ark., 2021). Benzer şekilde, La-katkılı CdS/aktif karbon yarıiletken malzemesi için Cd 3d bölgesinin XPS spektrumu, Cd 3d<sub>5/2</sub> ve Cd 3d<sub>3/2</sub>'nin bağlanma enerjisine karşılık gelen sırasıyla 405,33 ve 412,15 eV'de bulunan iki karakteristik piki temsil etmektedir (Şekil 4.30b). Bunun yanı sıra, Mn-katkılı CdS/aktif karbon yarıiletken malzemesi için Cd 3d bölgesinin XPS spektrumunda, sırasıyla 403,34 ve 410,09 eV'de gözlemlenen iki karakteristik pik Cd 3d<sub>5/2</sub> ve Cd 3d<sub>3/2</sub>'nin bağlanma enerjisine karşılık gelmektedir (Şekil 4.31b).



Şekil 4.31. Aktif karbon (C 1s piki), CdS/aktif karbon (C 1s, Cd 3d ve S 2p pikleri) ve Mn-katkılı CdS/aktif karbon (C 1s, Cd 3d, S 2p ve Mn 2p pikleri) yarıiletken malzemelerine ait C 1s (a), Cd 3d (b), S 2p (c) ve Mn 2p (d) bölgelerinin XPS spektrumları

Şekil 4.29c'deki XPS spektrumları, sırasıyla 161,51, 160,89 ve 160,16 eV'de CdS, CdS/aktif karbon ve Mo-katkılı CdS/aktif karbon yarıiletken malzemelerindeki S 2p bölgelerinin bağlanma enerjilerini göstermektedir. Bu sonuçlar S<sup>2-</sup> için referans değerleriyle iyi uyum içindedir (Tian ve ark., 2018; Kutluay, 2021). Bu bulgularla uyum içinde olan Şekil 4.30c ve 4.31c'deki XPS spektrumları, sırasıyla 160,92 ve 160,40 eV'de La-katkılı CdS/aktif karbon ve Mn-katkılı CdS/aktif karbon yarıiletken malzemelerindeki S 2p bölgelerinin bağlanma enerjilerini göstermektedir.

Mo-katkılı CdS/aktif karbon yarıiletken malzemesi için Şekil 4.29d'de verilen Mo 3d bölgesinin XPS spektrumu, sırasıyla 235,15 ve 229,30 eV'de Mo 3d<sub>3/2</sub> ve Mo 3d<sub>5/2</sub>'nin bağlanma enerjilerine atfedilmiştir (Guo ve ark., 2021). Öte yandan, La-katkılı CdS/aktif karbon yarıiletken malzemesi için Şekil 4.30d'de verilen La 3d bölgesinin XPS spektrumu, La 3d<sub>3/2</sub> ve La 3d<sub>5/2</sub>'nin bağlanma enerjisine karşılık gelen 855,88 ve 838,95 eV'de iki bileşen göstermektedir (Uma ve ark., 2019). Ayrıca, Mn-katkılı CdS/aktif karbon yarıiletken malzemesi için Şekil 4.31d'de verilen Mn 2p bölgesinin XPS spektrumu, 642,15 ve 654,28 eV bağlanma enerjisinde Mn 2p<sub>3/2</sub> ve Mn 2p<sub>1/2</sub>'nin ikili bölünmesini temsil etmektedir (Kim ve ark., 2018).

XPS analiz bulgularının literatürle karşılaştırması esas alınarak, CdS, CdS/aktif karbon, Mo-katkılı CdS/aktif karbon, La-katkılı CdS/aktif karbon ve Mn-katkılı CdS/aktif karbon yarıiletken malzemelerin başarıyla üretildiği sonucuna varılmıştır.

### **5. SONUÇ VE ÖNERİLER**

#### 5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, RSM optimizasyonu kullanılarak ZnCI2 ile kimyasal aktivasyon yoluyla yağı alınmış çörekotu (Nigella Sativa L.) atık biyokütlesi-esaslı üretilen aktif karbonun hem BTK buharı giderimi hem de fotovoltaik uygulamalarındaki performansı değerlendirilmiştir. Çörekotu biyokütlesi-esaslı aktif karbonun proses optimizasyonu, RSM'nin CCD yaklaşımı ile başarıyla gerçekleştirilmiştir. ANOVA ile incelenen üç üretim değişkeninin (aktivasyon süresi, aktivasyon sıcaklığı ve impregnasyon oranı) etkisi, aktivasyon sıcaklığı ve impregnasyon oranının iyot alımı üzerinde en önemli etkiye sahip olduğunu göstermiştir. İyot alımı için deneysel değerlerin, nispeten küçük hatayla modelin öngördüğü değerlerle iyi uyum içinde olduğu görülmüştür. R<sup>2</sup> değerlerinin yüksek bulunması, geliştirilen kuadratik modelin iyi kapasitesini göstermektedir ve deneysel aralık içinde hesaplanan ve gözlemlenen sonuçlar arasında iyi bir uyum olduğunu teyit etmiştir. İyot sayısı değeri yüksek aktif karbon üretimi için optimum aktivasyon koşulları, 57 dakika aktivasyon süresi, 500°C aktivasyon sıcaklığı ve %105 impregnasyon oranı olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda üretilen aktif karbonun yüzey özellikleri SEM, FTIR ve BET yüzey alanı gibi çeşitli analitik teknikler ile karakterize edilmiştir. BET yüzey alanı ve gözenek boyutu analizi sonuçları, optimum koşullar altında üretilen aktif karbonun 1213,32 m<sup>2</sup>/g S<sub>BET</sub>, 787.65 m<sup>2</sup>/g mikrogözenek yüzey alanı ve 0,89 cm<sup>3</sup>/g toplam gözenek hacmi ile oldukça gözenekli olduğunu ve mikrogözeneklerin fraksiyonunun %53,93 ve mezogözeneklerin fraksiyonunun ise %46,07 olduğunu doğrulamıştır.

Birçok endüstriyel proses, çok bileşenli sistem olarak ortaya çıkan UOB kirleticileri üretmektedir. Bu nedenle, UOB'lerin karşılaştırmalı ve rekabetçi adsorpsiyonunun araştırılması, pratik ve bilimsel öneme sahiptir. Bu anlamda, ikinci etapta, optimal aktif karbon kullanılarak UOB'ler olarak hedeflenen BTK buharının teklibileşen, ikili-bileşen ve üçlü-bileşen sistemlerdeki karşılaştırmalı ve rekabetçi adsorpsiyon davranışları aydınlatılmıştır. Tekli-bileşen sistem ile karşılaştırıldığında, ikili-bileşen ve üçlü-bileşen sistemlerinde, giriş konsantrasyonunun değişimine bağlı olarak BTK buharı oldukça farklı rekabetçi adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. Çok bileşenli sitemlerdeki her bileşenin adsorpsiyon kapasitesi, tek-bileşen sistemdekinden çok daha azdır. Ayrıca, çok bileşenli sistemlerde K-buharının optimal aktif karbon

üzerine dinamik adsorpsiyon kapasitesi, hem B-buharı hem de T-buharınkinden daha fazladır. Bu sonuçlar, optimal aktif karbonun K-buharı için adsorpsiyon seçiciliğinin Tbuharı ve B-buharı için olandan daha yüksek olduğu gerçeğine atfedilebilir. Ayrıca, teklibileşen, ikili-bileşen ve üçlü-bileşen sistemlerinde, adsorpsiyon kapasitelerinde görülen K-buharı > T-buharı > B-buharı sıralaması, BTK buharının sahip olduğu rekabetçi hakimiyet, fiziksel adsorpsiyon bağlayıcı enerjiler, moleküler ağırlıklar ve metil grupları ile açıklanabilir. Bu uygulamadaki bulgular, belirli bir adsorbent ile ilişkili olarak farklı UOB kirleticiler arasındaki karşılaştırmalı ve rekabetçi adsorpsiyon davranışının daha iyi anlaşılması için yardımcı olacaktır. BTK buharının optimal aktif karbon üzerine dinamik adsorpsiyon mekanizması, deneysel adsorpsiyon verilerine çeşitli kinetik ve izoterm modellerin uygulanmasıyla detaylı olarak açıklanmıştır. Reaksiyon temelli SBD kinetik modeli takip eden BTK buharının giderim prosesleri fiziksel adsorpsiyon mekanizmasını işaret etmektedir. Ayrıca, uygulanan difüzyon temelli partikül-içi difüzyon ve Boyd'nin film-difüzyonu kinetik modellerin değerlendirmelerine dayanarak, BTK buharı adsorpsiyon prosesi dengeye ulaşana kadar film-difüzyon direncinden (ilk aşama) ve ayrıca partikül-içi difüzyon direncinden (BTK molekülleri gaz filmi boyunca difüze olduktan sonra) etkilendiği sonucuna varılmıştır. Bunun yanı sıra, BTK buharı adsorpsiyonunda genel kütle transfer ve film kütle transfer faktörleri iç difüzyon faktöründen daha yüksek bulunmuştur ( $[k_La]_g > [k_La]_f > [k_La]_d$ ), bu da genel kütle transferi ve film kütle transferinin iç difüzyondan daha etkili olduğunu göstermektedir.

Bir CdS tabanlı güneş pilinde, duyarlaştırıcı olarak CdS yarıiletken malzemesi çok önemli bir rol üstlenmektedir. Fotovoltaik uygulamalarda geniş bir şekilde kullanılan CdS tabanlı güneş pillerine ait fotovoltaik verimliliğin aktif karbon desteğiyle arttırılması büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, son etapta, literatürde sıklıkla kullanılan katkısızkatkılı CdS yarıiletken malzemeleri yerine optimal aktif karbon kullanılarak kimyasal çöktürme yöntemi ile aktif karbon destekli CdS (CdS/aktif karbon) ve üç farklı konsantrasyona (%0,33, %1 ve %3 ağırlıkça) sahip Mo-katkılı CdS/aktif karbon, Lakatkılı CdS/aktif karbon ve Mn-katkılı CdS/aktif karbon yarıiletken malzemeleri üretilmiştir. Üretilen saf CdS/aktif karbon, Mo-katkılı CdS/aktif karbon, Lakatkılı CdS/aktif karbon ve Mn-katkılı CdS/aktif karbon yarıiletken malzemeleri iPCE, SEM, XRD, EDX ve XPS ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Mo-katkılı CdS/aktif karbon, Lakatkılı CdS/aktif karbon ve Mn-katkılı CdS/aktif karbon yarıiletken malzemeleri ile karakterize edilmiştir. Bu sayısal veriler yarıiletken malzemelerin nano boyutta üretildiğinin bir göstergesi olarak kabul edilebilir. Bu uygulama kapsamında yapılan çalışmalar ile fotovoltaik uygulamalarda geniş bir şekilde kullanılan CdS tabanlı güneş pillerine ait fotovoltaik verimliliğin aktif karbon desteğiyle arttırılabilme kabiliyeti açıkça ortaya konulmuştur.

## 5.2. Öneriler

Bu çalışma kapsamında optimum koşullar altında üretilen aktif karbon, yeterli miktarda mikrogözenek ve mezogözenekleri gösteren yüksek bir iyot sayısı değerine (1055 mg/g) sahip özelliği ile, yağı alınmış çörekotu atık biyokütlesinin aktif karbon üretimi için etkili, umut verici ve ucuz bir öncü malzeme olarak önerilebileceğini ortaya koymuştur. Bunun yanı sıra, optimal aktif karbon, beş ardışık adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü testinden sonra BTK buharı için sırasıyla %89,45, %88,02 ve %87,25'lik yeniden kullanım verimlilikleri ile mükemmel bir yeniden kullanılabilirlik sergilemiştir, bu nedenle UOB kirleticilerin verimli bir şekilde giderimi için umut verici ve yenilenebilir bir adsorbent olarak kullanılabilir. Ayrıca bu tez çalışması, RSM optimizasyonu ile biyoatık-esaslı üretilen aktif karbon kullanılarak UOB'ler olarak hedeflenen BTK buharının tekli, ikili ve üçlü-bileşen sistemlerdeki karşılaştırmalı ve rekabetçi dinamik adsorpsiyon mekanizmasını açıklığa kavuşturmak ve aktif karbon destekli CdS yarıiletken malzemeler kullanılarak elde edilen yarıiletken tabanlı güneş pil yapılarının güneş pil verimliliğini arttırmak için yeni bir strateji sunmaktadır.

#### 6. KAYNAKLAR

- Abadi, M.B.H., Shirkhanloo, H. and Rakhtshah, J., 2020. Air pollution control: The evaluation of TerphApm@MWCNTs as a novel heterogeneous sorbent for benzene removal from air by solid phase gas extraction, *Arabian Journal of Chemistry*, 13 (1), 1741-1751.
- Abbas, A., Abussaud, B.A., Al-Baghli, N.A., Khraisheh, M. and Atieh, M. A., 2016. Benzene removal by iron oxide nanoparticles decorated carbon nanotubes, *Journal of Nanomaterials*, 2016.
- Afif, A., Rahman, S. M. H., Tasfiah Azad, A., Zaini, J., Islan, M. A. and Azad, A. K., 2019. Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage – A review, *Journal of Energy Storage*, 25, 100852.
- Ahmad, M.A. and Alrozi, R., 2010. Optimization of preparation conditions for mangosteen peel-based activated carbons for the removal of Remazol Brilliant Blue R using response surface methodology, *Chemical Engineering Journal*, 165 (3), 883-890.
- Ahmed, S., Parvaz, M., Johari, R. and Rafat, M., 2018. Studies on activated carbon derived from neem (azadirachta indica) bio-waste, and its application as supercapacitor electrode, *Materials Research Express*, 5 (4), 045601.
- Alivisatos, A.P., 1996. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots, *Science*, 271 (5251), 933-937.
- Alvarez-Gutiérrez, N., Gil, M., Rubiera, F. and Pevida, C., 2017. Kinetics of CO2 adsorption on cherry stone-based carbons in CO2/CH4 separations, *Chemical Engineering Journal*, 307, 249-257.
- An, Y., Fu, Q., Zhang, D., Wang, Y. and Tang, Z., 2019. Performance evaluation of activated carbon with different pore sizes and functional groups for VOC adsorption by molecular simulation, *Chemosphere*, 227, 9-16.
- Anjum, H., Johari, K., Gnanasundaram, N., Appusamy, A. and Thanabalan, M., 2019. Impact of surface modification on adsorptive removal of BTX onto activated carbon, *Journal of Molecular Liquids*, 280, 238-251.
- Ao, W., Fu, J., Mao, X., Kang, Q., Ran, C., Liu, Y., Zhang, H., Gao, Z., Li, J., Liu, G. and Dai, J., 2018. Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 92, 958-979.
- Arami-Niya, A., Wan Daud, W.M.A., S. Mjalli, F., Abnisa, F. and Shafeeyan, M.S., 2012. Production of microporous palm shell based activated carbon for methane adsorption: Modeling and optimization using response surface methodology, *Chemical Engineering Research and Design*, 90 (6), 776-784.
- ASTM, 2006. Standard test method for determination of iodine number of activated carbon, USA, ASTM Committee on Standards, ASTM D 4607-94; ASTM: Philadelphia.
- Auta, M. and Hameed, B., 2014. Adsorption of carbon dioxide by diethanolamine activated alumina beads in a fixed bed, *Chemical Engineering Journal*, 253, 350-355.

- Baccar, R., Bouzid, J., Feki, M. and Montiel, A., 2009. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions, *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2), 1522-1529.
- Barrett, E.P., Joyner, L. G. and Halenda, P.P., 1951. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *Journal of the American Chemical Society*, 73 (1), 373-380.
- Bashir, M.J.K., Aziz, H.A., Yusoff, M.S. and Adlan, M.N., 2010. Application of response surface methodology (RSM) for optimization of ammoniacal nitrogen removal from semi-aerobic landfill leachate using ion exchange resin, *Desalination*, 254 (1), 154-161.
- Baytar, O., Şahin, Ö., Horoz, S. and Kutluay, S., 2020. High-performance gas-phase adsorption of benzene and toluene on activated carbon: response surface optimization, reusability, equilibrium, kinetic, and competitive adsorption studies, *Environmental Science and Pollution Research*, 27 (21), 26191-26210.
- Benedetti, V., Patuzzi, F. and Baratieri, M., 2018. Characterization of char from biomass gasification and its similarities with activated carbon in adsorption applications, *Applied Energy*, 227, 92-99.
- Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M. and Sillanpää, M., 2013. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications, *Chemical Engineering Journal*, 219, 499-511.
- Bhavsar, K., Labhane, P., Dhake, R. and Sonawane, G., 2020. Solvothermal synthesis of activated carbon loaded CdS nanoflowers: Boosted photodegradation of dye by adsorption and photocatalysis synergy, *Chemical Physics Letters*, 744, 137202.
- Blázquez, G., Calero, M., Hernáinz, F., Tenorio, G. and Martín-Lara, M.A., 2010. Equilibrium biosorption of lead(II) from aqueous solutions by solid waste from olive-oil production, *Chemical Engineering Journal*, 160 (2), 615-622.
- Cabrera-Codony, A., Santos-Clotas, E., Ania, C.O. and Martín, M.J., 2018. Competitive siloxane adsorption in multicomponent gas streams for biogas upgrading, *Chemical Engineering Journal*, 344, 565-573.
- Cao, Q., Xie, K.C., Lv, Y.K. and Bao, W.R., 2006. Process effects on activated carbon with large specific surface area from corn cob, *Bioresource Technology*, 97 (1), 110-115.
- Chen, J., Lu, L. and Wang, W., 2012. Zn2SnO4 nanowires as photoanode for dyesensitized solar cells and the improvement on open-circuit voltage, *The Journal* of *Physical Chemistry C*, 116 (20), 10841-10847.
- Chowdhury, Z.Z., Abd Hamid, S.B., Das, R., Hasan, M.R., Zain, S.M., Khalid, K. and Uddin, M.N., 2013. Preparation of carbonaceous adsorbents from lignocellulosic biomass and their use in removal of contaminants from aqueous solution, *BioResources*, 8 (4), 6523-6555.
- da Luz, C., de Arruda Guelli Ulson de Souza, S.M., Ulson de Souza, A.A., Dervanoski, A., de Oliveira Samel Moraes, A. and Wood, B.D., 2018. A multiscale model for carbon adsorption of BTX compounds: Comparison of volume averaging theory and experimental measurements, *Chemical Engineering Science*, 184, 285-308.

- Dai, Q., Chen, J., Lu, L., Tang, J. and Wang, W., 2012. Pulsed laser deposition of CdSe quantum dots on Zn2SnO4 nanowires and their photovoltaic applications, *Nano Letters*, 12 (8), 4187-4193.
- Danish, M., Hashim, R., Ibrahim, M.N.M. and Sulaiman, O., 2014. Optimized preparation for large surface area activated carbon from date (Phoenix dactylifera L.) stone biomass, *Biomass and Bioenergy*, 61, 167-178.
- Danish, M. and Ahmad, T., 2018. A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 87, 1-21.
- de Mello Donega, C., 2011. Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals, *Chemical Society Reviews*, 40 (3), 1512-1546.
- Dhyani, V. and Bhaskar, T., 2018. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Renewable Energy*, 129, 695-716.
- Din, M.I., Ashraf, S. and Intisar, A., 2017. Comparative study of different activation treatments for the preparation of activated carbon: a mini-review, *Science Progress*, 100 (3), 299-312.
- Dogan, M., Temel, F. and Tabakci, M., 2020. High-Performance Adsorption of 4-Nitrophenol onto Calix[6]arene-Tethered Silica from Aqueous Solutions, *Journal* of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials.
- Dubinin, M., 1975. Progress in surface and membrane science. Academic Presss, New York, Elsevier.
- Ece, M.Ş., Kutluay, S., Şahin, Ö. and Horoz, S., 2020. Development of Novel Fe3O4/AC@SiO2@1,4-DAAQ Magnetic Nanoparticles with Outstanding VOC Removal Capacity: Characterization, Optimization, Reusability, Kinetics, and Equilibrium Studies, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59 (48), 21106-21123.
- Eftekhari, M., Gheibi, M., Akrami, M. and Iranzad, F., 2018. Solid-phase extraction of ultra-trace levels of lead using tannic acid-coated graphene oxide as an efficient adsorbent followed by electrothermal atomic absorption spectrometry; response surface methodology–central composite design, *New Journal of Chemistry*, 42 (2), 1159-1168.
- Elsayed, A.M., Askalany, A.A., Shea, A.D., Dakkama, H.J., Mahmoud, S., Al-Dadah, R. and Kaialy, W., 2017. A state of the art of required techniques for employing activated carbon in renewable energy powered adsorption applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 503-519.
- Freundlich, H., 1906. Over the adsorption in solution, *The Journal of Physical Chemistry*, 57 (385471), 1100-1107.
- Fulazzaky, M.A., Khamidun, M.H. and Omar, R., 2013. Understanding of mass transfer resistance for the adsorption of solute onto porous material from the modified mass transfer factor models, *Chemical Engineering Journal*, 228, 1023-1029.
- Ghelich, R., Jahannama, M.R., Abdizadeh, H., Torknik, F.S. and Vaezi, M.R., 2019. Central composite design (CCD)-Response surface methodology (RSM) of effective electrospinning parameters on PVP-B-Hf hybrid nanofibrous composites for synthesis of HfB2-based composite nanofibers, *Composites Part B: Engineering*, 166, 527-541.

- González-García, P., 2018. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 1393-1414.
- González-Navarro, M.F., Giraldo, L. and Moreno-Piraján, J.C., 2014. Preparation and characterization of activated carbon for hydrogen storage from waste African oilpalm by microwave-induced LiOH basic activation, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 107, 82-86.
- Gregg, S. and Sing, K., 1982. Adsorption, Surface Area and Porosity, *New York*, Academic Press.
- Gundogdu, A., Duran, C., Senturk, H.B., Soylak, M., Imamoglu, M. and Onal, Y., 2013. Physicochemical characteristics of a novel activated carbon produced from tea industry waste, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 249-259.
- Guo, C., Tian, K., Wang, L., Liang, F., Wang, F., Chen, D., Ning, J., Zhong, Y. and Hu, Y., 2021. Approach of fermi level and electron-trap level in cadmium sulfide nanorods via molybdenum doping with enhanced carrier separation for boosted photocatalytic hydrogen production, *Journal of Colloid and Interface Science*, 583, 661-671.
- Hajizadeh-Oghaz, M., 2019. Synthesis and characterization of Nb-La co-doped TiO2 nanoparticles by sol-gel process for dye-sensitized solar cells, *Ceramics International*, 45 (6), 6994-7000.
- Hesas, R. H., Arami-Niya, A., Daud, W.M.A.W. and Sahu, J., 2013. Preparation of granular activated carbon from oil palm shell by microwave-induced chemical activation: Optimisation using surface response methodology, *Chemical Engineering Research and Design*, 91 (12), 2447-2456.
- Horoz, S., Dai, Q., Maloney, F., Yakami, B., Pikal, J., Zhang, X., Wang, J., Wang, W. and Tang, J., 2015. Absorption induced by Mn doping of ZnS for improved sensitized quantum-dot solar cells, *Physical Review Applied*, 3 (2), 024011.
- Horoz, S. and Sahin, O., 2017. Synthesis, characterizations and photovoltaic properties of Cr-doped CdS QDs, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28 (23), 17784-17790.
- Hoseinzadeh Hesas, R., Wan Daud, W.M.A., Sahu, J.N. and Arami-Niya, A., 2013. The effects of a microwave heating method on the production of activated carbon from agricultural waste: A review, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, 1-11.
- Hossain, M.A., Shams, S., Amin, M., Reza, M.S. and Chowdhury, T.U., 2019. Perception and barriers to implementation of intensive and extensive green roofs in Dhaka, Bangladesh, *Buildings*, 9 (4), 79.
- Hossein Tehrani, N.H.M., Alivand, M.S., Rashidi, A., Rahbar Shamskar, K., Samipoorgiri, M., Esrafili, M.D., Mohammady Maklavany, D. and Shafiei-Alavijeh, M., 2020. Preparation and characterization of a new waste-derived mesoporous carbon structure for ultrahigh adsorption of benzene and toluene at ambient conditions, *Journal of Hazardous Materials*, 384, 121317.
- Huang, Y., Cannon, F.S., Guo, J., Watson, J.K. and Mathews, J.P., 2016. Atomistic modelling insight into the structure of lignite-based activated carbon and benzene sorption behavior, *RSC Advances*, 6 (61), 56623-56637.

- Isoda, N., Rodrigues, R., Silva, A., Gonçalves, M., Mandelli, D., Figueiredo, F.C.A. and Carvalho, W.A., 2014. Optimization of preparation conditions of activated carbon from agriculture waste utilizing factorial design, *Powder Technology*, 256, 175-181.
- Jafari, S., Ghorbani-Shahna, F., Bahrami, A. and Kazemian, H., 2018. Adsorptive removal of toluene and carbon tetrachloride from gas phase using Zeolitic Imidazolate Framework-8: Effects of synthesis method, particle size, and pretreatment of the adsorbent, *Microporous and Mesoporous Materials*, 268, 58-68.
- Jia, H., Xu, H., Hu, Y., Tang, Y. and Zhang, L., 2007. TiO2@ CdS core-shell nanorods films: fabrication and dramatically enhanced photoelectrochemical properties, *Electrochemistry Communications*, 9 (3), 354-360.
- Jodeh, S., Abdelwahab, F., Jaradat, N., Warad, I. and Jodeh, W., 2016. Adsorption of diclofenac from aqueous solution using Cyclamen persicum tubers based activated carbon (CTAC), *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 20 (1), 32-38.
- Khazraei Vizhemehr, A., Haghighat, F., Lee, C.S., Kholafaei, H. and Lakdawala, N., 2015. Evaluation of gas-phase filter performance for a gas mixture, *CLEAN–Soil, Air, Water*, 43 (4), 469-478.
- Khoshnamvand, N., Mostafapour, F.K., Mohammadi, A. and Faraji, M., 2018. Response surface methodology (RSM) modeling to improve removal of ciprofloxacin from aqueous solutions in photocatalytic process using copper oxide nanoparticles (CuO/UV), AMB Express, 8 (1), 48.
- Kim, J., Kang, I., Kim, S. and Kang, J., 2018. Facile synthesis of partially oxidized Mn 3 O 4-functionalized carbon cathodes for rechargeable Li–O 2 batteries, *RSC Advances*, 8 (39), 22226-22232.
- Klomkliang, N., Do, D.D. and Nicholson, D., 2012. Affinity and Packing of Benzene, Toluene, and p-Xylene Adsorption on a Graphitic Surface and in Pores, *Industrial* & Engineering Chemistry Research, 51 (14), 5320-5329.
- Kowalczyk, P., Gauden, P.A., Wiśniewski, M., Terzyk, A.P., Furmaniak, S., Burian, A., Kaneko, K. ve Neimark, A.V., 2020. Atomic-scale molecular models of oxidized activated carbon fibre nanoregions: Examining the effects of oxygen functionalities on wet formaldehyde adsorption, *Carbon*, 165, 67-81.
- Kudahi, S.N., Noorpoor, A.R. and Mahmoodi, N.M., 2017, Determination and analysis of CO2 capture kinetics and mechanisms on the novel graphene-based adsorbents, *Journal of CO2 Utilization*, 21, 17-29.
- Kujawa, J., Kujawski, W., Cyganiuk, A., Dumée, L.F. and Al-Gharabli, S., 2019. Upgrading of zirconia membrane performance in removal of hazardous VOCs from water by surface functionalization, *Chemical Engineering Journal*, 374, 155-169.
- Kutluay, S., Baytar, O. and Şahin, Ö., 2019. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for dynamic adsorption of benzene in gas phase onto activated carbon produced from elaeagnus angustifolia seeds, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (2), 102947.

- Kutluay, S., Ece, M.Ş. and Şahin, Ö., 2020. Synthesis of magnetic Fe3O4/AC nanoparticles and its application for the removal of gas-phase toluene by adsorption process, *International Journal of Chemistry and Technology*, 4 (2), 146-155.
- Kutluay, S., 2021. Excellent adsorptive performance of novel magnetic nano-adsorbent functionalized with 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid for the removal of volatile organic compounds (BTX) vapors, *Fuel*, 287, 119691.
- Kutluay, S. and Temel, F., 2021. Silica gel based new adsorbent having enhanced VOC dynamic adsorption/desorption performance, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 609, 125848.
- Laskar, I.I. and Hashisho, Z., 2020. Insights into modeling adsorption equilibria of single and multicomponent systems of organic and water vapors, *Separation and Purification Technology*, 116681.
- Lee, H.W., Kim, Y.M., Kim, S., Ryu, C., Park, S.H. and Park, Y.K., 2018. Review of the use of activated biochar for energy and environmental applications, *Carbon Letters*, 26, 1-10.
- Li, L., Sun, Z., Li, H. and Keener, T.C., 2012. Effects of activated carbon surface properties on the adsorption of volatile organic compounds, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 62 (10), 1196-1202.
- Li, X., Zhang, L., Yang, Z., Wang, P., Yan, Y. and Ran, J., 2020. Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review, *Separation and Purification Technology*, 235, 116213.
- Lillo-Ródenas, M., Cazorla-Amorós, D. and Linares-Solano, A., 2005. Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations, *Carbon*, 43 (8), 1758-1767.
- Lillo-Ródenas, M.A., Fletcher, A.J., Thomas, K.M., Cazorla-Amorós, D. and Linares-Solano, A., 2006. Competitive adsorption of a benzene–toluene mixture on activated carbons at low concentration, *Carbon*, 44 (8), 1455-1463.
- Lu, X., He, J., Xie, J., Zhou, Y., Liu, S., Zhu, Q. and Lu, H., 2020. Preparation of hydrophobic hierarchical pore carbon–silica composite and its adsorption performance toward volatile organic compounds, *Journal of Environmental Sciences*, 87, 39-48.
- Lua, A. C. and Guo, J., 2001. Microporous oil-palm-shell activated carbon prepared by physical activation for gas-phase adsorption, *Langmuir*, 17 (22), 7112-7117.
- Mahmood, T., Ali, R., Naeem, A., Hamayun, M. and Aslam, M., 2017. Potential of used Camellia sinensis leaves as precursor for activated carbon preparation by chemical activation with H3PO4; optimization using response surface methodology, *Process Safety and Environmental Protection*, 109, 548-563.
- Maitlo, H.A., Kim, K.H., Khan, A., Szulejko, J.E., Kim, J.C., Song, H.N. and Ahn, W.S., 2019. Competitive adsorption of gaseous aromatic hydrocarbons in a binary mixture on nanoporous covalent organic polymers at various partial pressures, *Environmental research*, 173, 1-11.

- Maji, S., Beig, G. and Yadav, R., 2019. Winter VOCs and OVOCs measured with PTR-MS at an urban site of India: Role of emissions, meteorology and photochemical sources, *Environmental Pollution*, 113651.
- Malik, A., Hameed, S., Siddiqui, M., Haque, M., Umar, K., Khan, A. and Muneer, M., 2014. Electrical and optical properties of nickel-and molybdenum-doped titanium dioxide nanoparticle: improved performance in dye-sensitized solar cells, *Journal* of Materials Engineering and Performance, 23 (9), 3184-3192.
- Maneerung, T., Liew, J., Dai, Y., Kawi, S., Chong, C. and Wang, C.H., 2016. Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies, *Bioresource Technology*, 200, 350-359.
- Marrakchi, F., Hameed, B. and Bouaziz, M., 2020. Mesoporous and high-surface-area activated carbon from defatted olive cake by-products of olive mills for the adsorption kinetics and isotherm of methylene blue and acid blue 29, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (5), 104199.
- Mazaheri, H., Ghaedi, M., Asfaram, A. and Hajati, S., 2016. Performance of CuS nanoparticle loaded on activated carbon in the adsorption of methylene blue and bromophenol blue dyes in binary aqueous solutions: using ultrasound power and optimization by central composite design, *Journal of Molecular Liquids*, 219, 667-676.
- Mehmood, U., Aslam, M.Z., Shawabkeh, R., Hussein, I.A., Ahmad, W. and Rana, A.G., 2016. Improvement in photovoltaic performance of dye sensitized solar cell using activated carbon-TiO2 composites-based photoanode, *IEEE Journal of Photovoltaics*, 6 (5), 1191-1195.
- Meng, F., Song, M., Wei, Y. and Wang, Y., 2019. The contribution of oxygen-containing functional groups to the gas-phase adsorption of volatile organic compounds with different polarities onto lignin-derived activated carbon fibers, *Environmental Science and Pollution Research*, 26 (7), 7195-7204.
- Menya, E., Olupot, P.W., Storz, H., Lubwama, M. and Kiros, Y., 2018. Production and performance of activated carbon from rice husks for removal of natural organic matter from water: A review, *Chemical Engineering Research and Design*, 129, 271-296.
- Mohammadi, A. and Moghaddas, J., 2019. Study on diffusion coefficient of benzene and ethyl benzene vapours in nanoporous silica aerogel and silica aerogel-activated carbon composites, *Iranian Journal of Chemical Engineering (IJChE)*, 16 (1), 1-21.
- Morozov, G., Breus, V., Nekludov, S. and Breus, I., 2014. Sorption of volatile organic compounds and their mixtures on montmorillonite at different humidity, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 454, 159-171.
- Mu'Azu, N.D., Jarrah, N., Zubair, M. and Alagha, O., 2017. Removal of phenolic compounds from water using sewage sludge-based activated carbon adsorption: a review, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14 (10), 1094.

- Nagarajan, V. and Chandiramouli, R., 2018. Alcohol molecules adsorption on graphane nanosheets – A first-principles investigation, *Applied Surface Science*, 441, 734-743.
- Nakagawa, Y., Molina-Sabio, M. and Rodríguez-Reinoso, F., 2007. Modification of the porous structure along the preparation of activated carbon monoliths with H3PO4 and ZnCl2, *Microporous and Mesoporous Materials*, 103 (1), 29-34.
- Ozdemir, I., Şahin, M., Orhan, R. and Erdem, M., 2014. Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation, *Fuel Processing Technology*, 125, 200-206.
- Pak, S.H., Jeon, M.J. and Jeon, Y.W., 2016. Study of sulfuric acid treatment of activated carbon used to enhance mixed VOC removal, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 113, 195-200.
- Pal, A., He, Y., Jekel, M., Reinhard, M. and Gin, K.Y.H., 2014. Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle, *Environment International*, 71, 46-62.
- Rabbi, A., Nasouri, K., Bahrambeygi, H., Shoushtari, A.M. and Babaei, M.R., 2012. RSM and ANN approaches for modeling and optimizing of electrospun polyurethane nanofibers morphology, *Fibers and Polymers*, 13 (8), 1007-1014.
- Radenahmad, N., Azad, A.T., Saghir, M., Taweekun, J., Bakar, M.S.A., Reza, M.S. and Azad, A.K., 2020. A review on biomass derived syngas for SOFC based combined heat and power application, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 119, 109560.
- Raleng, A., Singh, A., Singh, B. and Attkan, A.K., 2016. Response Surface Methodology for Development and Characterization of Extruded Snack Developed from Foodby-products, *International Journal of Bio-resource and Stress Management*, 7 (6), 1321-1329.
- Rashidi, N.A., Yusup, S., Borhan, A. and Loong, L.H., 2014. Experimental and modelling studies of carbon dioxide adsorption by porous biomass derived activated carbon, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16 (7), 1353-1361.
- Rashidi, N.A. and Yusup, S., 2017. A review on recent technological advancement in the activated carbon production from oil palm wastes, *Chemical Engineering Journal*, 314, 277-290.
- Reza, M.S., Yun, C.S., Afroze, S., Radenahmad, N., Bakar, M.S.A., Saidur, R., Taweekun, J. and Azad, A.K., 2020. Preparation of activated carbon from biomass and its' applications in water and gas purification, a review, *Arab Journal of Basic* and Applied Sciences, 27 (1), 208-238.
- Rimal, G., Pimachev, A.K., Yost, A. J., Poudyal, U., Maloney, S., Wang, W., Chien, T., Dahnovsky, Y. and Tang, J., 2016. Giant photocurrent enhancement by transition metal doping in quantum dot sensitized solar cells, *Applied Physics Letters*, 109 (10), 103901.
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Gómez-Serrano, V., Alvarez, P., Alvim-Ferraz, M. and Dias, J., 2011. Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview, *Journal of Hazardous Materials*, 187 (1-3), 1-23.

- Rodriguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M. and González, M., 1995. The use of steam and CO2 as activating agents in the preparation of activated carbons, *Carbon*, 33 (1), 15-23.
- Romero-Anaya, A.J., Lillo-Rodenas, M.A. and Linares-Solano, A., 2015. Factors governing the adsorption of ethanol on spherical activated carbons, *Carbon*, 83, 240-249.
- Rubahamya, B., Kumar Reddy, K.S., Prabhu, A., Al Shoaibi, A. and Srinivasakannan, C., 2019. Porous carbon screening for benzene sorption, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 38 (s1), S93-S99.
- Sadeghalvad, B., Azadmehr, A. and Hezarkhani, A., 2016. Enhancing adsorptive removal of sulfate by metal layered double hydroxide functionalized Quartz-Albitophire iron ore waste: preparation, characterization and properties, *RSC Advances*, 6 (72), 67630-67642.
- Şahin, Ö., Saka, C. and Kutluay, S., 2013. Cold plasma and microwave radiation applications on almond shell surface and its effects on the adsorption of Eriochrome Black T, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19 (5), 1617-1623.
- Şahin, Ö., Kutluay, S., Horoz, S. and Ece, M.Ş., 2021. Fabrication and characterization of 3,4-diaminobenzophenone-functionalized magnetic nanoadsorbent with enhanced VOC adsorption and desorption capacity, *Environmental Science and Pollution Research*, 28 (5), 5231-5253.
- Sari, A., Tuzen, M., Citak, D. and Soylak, M., 2007. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay, *Journal of Hazardous Materials*, 149 (2), 283-291.
- Shamskar, K.R., Rashidi, A., Azar, P.A., Yousefi, M. and Baniyaghoob, S., 2019. Synthesis of graphene by in situ catalytic chemical vapor deposition of reed as a carbon source for VOC adsorption, *Environmental Science and Pollution Research*, 26 (4), 3643-3650.
- Shi, Q., Zhang, J., Zhang, C., Li, C., Zhang, B., Hu, W., Xu, J. and Zhao, R., 2010. Preparation of activated carbon from cattail and its application for dyes removal, *Journal of Environmental Sciences*, 22 (1), 91-97.
- Shin, H.C., Park, J.W., Park, K. and Song, H.C., 2002. Removal characteristics of trace compounds of landfill gas by activated carbon adsorption, *Environmental Pollution*, 119 (2), 227-236.
- Song, G., Zhu, X., Chen, R., Liao, Q., Ding, Y.D. and Chen, L., 2016. An investigation of CO2 adsorption kinetics on porous magnesium oxide, *Chemical Engineering Journal*, 283, 175-183.
- Srivastava, V., Sharma, Y. and Sillanpää, M., 2015. Response surface methodological approach for the optimization of adsorption process in the removal of Cr (VI) ions by Cu2 (OH) 2CO3 nanoparticles, *Applied Surface Science*, 326, 257-270.
- Sulaiman, N.S., Hashim, R., Amini, M.H.M., Danish, M. and Sulaiman, O., 2018. Optimization of activated carbon preparation from cassava stem using response surface methodology on surface area and yield, *Journal of Cleaner Production*, 198, 1422-1430.

- Sun, G., Zhang, S. and Li, Y., 2014. Solvothermal synthesis of Zn2SnO4 nanocrystals and their photocatalytic properties, *International Journal of Photoenergy*, 2014.
- Tang, L.r., Huang, B., Ou, W., Chen, X.r. and Chen, Y.d., 2011. Manufacture of cellulose nanocrystals by cation exchange resin-catalyzed hydrolysis of cellulose, *Bioresource Technology*, 102 (23), 10973-10977.
- Tehrani, N.H.M.H., Alivand, M.S., Rashidi, A., Shamskar, K.R., Samipoorgiri, M., Esrafili, M.D., Maklavany, D.M. and Shafiei-Alavijeh, M., 2020. Preparation and characterization of a new waste-derived mesoporous carbon structure for ultrahigh adsorption of benzene and toluene at ambient conditions, *Journal of Hazardous Materials*, 384, 121317.
- Temel, F. and Kutluay, S., 2020. Investigation of high-performance adsorption for benzene and toluene vapors by calix[4]arene based organosilica (CBOS), *New Journal of Chemistry*, 44 (30), 12949-12961.
- Tian, H., Liu, M. and Zheng, W., 2018. Constructing 2D graphitic carbon nitride nanosheets/layered MoS2/graphene ternary nanojunction with enhanced photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 225, 468-476.
- Tor, A., Aydin, M.E., Aydin, S., Tabakci, M. and Beduk, F., 2013. Removal of lindane from an aqueous solution by using aminopropyl silica gel-immobilized calix[6]arene, *Journal of hazardous materials*, 262, 656-663.
- Tsimpliaraki, A., Svinterikos, S., Zuburtikudis, I., Marras, S. and Panayiotou, C., 2009. Nanofibrous Structure of Nonwoven Mats of Electrospun Biodegradable Polymer Nanocomposites: A Design of Experiments (DoE) Study, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (9), 4365-4374.
- Uddin, M.K., 2017. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade, *Chemical Engineering Journal*, 308, 438-462.
- Ukanwa, K.S., Patchigolla, K., Sakrabani, R., Anthony, E. and Mandavgane, S., 2019. A Review of Chemicals to Produce Activated Carbon from Agricultural Waste Biomass, *Sustainability*, 11 (22), 6204.
- Uma, M., Balaram, N., Sekhar Reddy, P. R., Janardhanam, V., Rajagopal Reddy, V., Yun, H.J., Lee, S.N. and Choi, C.J., 2019. Structural, Chemical and Electrical Properties of Au/La2O3/n-GaN MIS Junction with a High-k Lanthanum Oxide Insulating Layer, *Journal of Electronic Materials*, 48 (7), 4217-4225.
- Vences-Alvarez, E., Razo-Flores, E., Lázaro, I., Briones-Gallardo, R., Velasco-Martínez, G. and Rangel-Mendez, R., 2017. Gold recovery from very dilute solutions from a mine in closing process: Adsorption-desorption onto carbon materials, *Journal* of Molecular Liquids, 240, 549-555.
- Vikrant, K., Na, C.J., Younis, S.A., Kim, K.H. and Kumar, S., 2019. Evidence for superiority of conventional adsorbents in the sorptive removal of gaseous benzene under real-world conditions: Test of activated carbon against novel metal-organic frameworks, *Journal of Cleaner Production*, 235, 1090-1102.
- Wang, C., Zhong, H., Wu, W., Pan, C., Wei, X., Zhou, G. and Yang, F., 2019. Fe3O4@ C Core–Shell Carbon Hybrid Materials as Magnetically Separable Adsorbents for the Removal of Dibenzothiophene in Fuels, ACS Omega, 4 (1), 1652-1661.
- Wang, H., Jahandar Lashaki, M., Fayaz, M., Hashisho, Z., Philips, J.H., Anderson, J.E. and Nichols, M., 2012. Adsorption and desorption of mixtures of organic vapors

on beaded activated carbon, *Environmental Science & technology*, 46 (15), 8341-8350.

- Wang, J., Wu, F., Wang, M., Qiu, N., Liang, Y., Fang, S. and Jiang, X., 2010. Preparation of activated carbon from a renewable agricultural residue of pruning mulberry shoot, *African Journal of Biotechnology*, 9 (19), 2762-2767.
- Wang, X., Li, D., Li, W., Peng, J., Xia, H., Zhang, L., Guo, S. and Chen, G., 2013. Optimization of mesoporous activated carbon from coconut shells by chemical activation with phosphoric acid, *BioResources*, 8 (4), 6184-6195.
- Wong, S., Ngadi, N., Inuwa, I.M. and Hassan, O., 2018. Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: A short review, *Journal of Cleaner Production*, 175, 361-375.
- Xiao, B. and Thomas, K., 2004. Competitive adsorption of aqueous metal ions on an oxidized nanoporous activated carbon, *Langmuir*, 20 (11), 4566-4578.
- Xiao, Y., Long, C., Zheng, M.T., Dong, H.W., Lei, B.F., Zhang, H.R. and Liu, Y.L., 2014. High-capacity porous carbons prepared by KOH activation of activated carbon for supercapacitors, *Chinese Chemical Letters*, 25 (6), 865-868.
- Xie, T., Sun, Y., Du, K., Liang, B., Cheng, R. and Zhang, Y., 2012. Optimization of heterotrophic cultivation of Chlorella sp. for oil production, *Bioresource Technology*, 118, 235-242.
- Xin-hui, D., Srinivasakannan, C. and Jin-sheng, L., 2014. Process optimization of thermal regeneration of spent coal based activated carbon using steam and application to methylene blue dye adsorption, *Journal of the Taiwan institute of chemical* engineers, 45 (4), 1618-1627.
- Xu, L., Chen, D., Qu, J., Wang, L., Tang, J., Liu, H. and Yang, J., 2018. Replacement reaction-based synthesis of supported palladium catalysts with atomic dispersion for catalytic removal of benzene, *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (35), 17032-17039.
- Yang, C.S., Jang, Y.S. and Jeong, H.K., 2014. Bamboo-based activated carbon for supercapacitor applications, *Current Applied Physics*, 14 (12), 1616-1620.
- Yang, S.J., Jung, H., Kim, T. and Park, C.R., 2012. Recent advances in hydrogen storage technologies based on nanoporous carbon materials, *Progress in Natural Science: Materials International*, 22 (6), 631-638.
- Yang, X., Yi, H., Tang, X., Zhao, S., Yang, Z., Ma, Y., Feng, T. and Cui, X., 2018, Behaviors and kinetics of toluene adsorption-desorption on activated carbons with varying pore structure, *Journal of Environmental Sciences*, 67, 104-114.
- Yang, X., Wan, Y., Zheng, Y., He, F., Yu, Z., Huang, J., Wang, H., Ok, Y. S., Jiang, Y. and Gao, B., 2019. Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: a critical review, *Chemical Engineering Journal*, 366, 608-621.
- Yao, X., Liu, Y., Li, T., Zhang, T., Li, H., Wang, W., Shen, X., Qian, F. and Yao, Z., 2020. Adsorption behavior of multicomponent volatile organic compounds on a citric acid residue waste-based activated carbon: Experiment and molecular simulation, *Journal of Hazardous Materials*, 392, 122323.

- Zhang, X., Gao, B., Creamer, A.E., Cao, C. and Li, Y., 2017. Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 338, 102-123.
- Zhang, X., Gao, B., Fang, J., Zou, W., Dong, L., Cao, C., Zhang, J., Li, Y. and Wang, H., 2019a. Chemically activated hydrochar as an effective adsorbent for volatile organic compounds (VOCs), *Chemosphere*, 218, 680-686.
- Zhang, Y., Wu, M., Kwok, Y.H., Wang, Y., Zhao, W., Zhao, X., Huang, H. and Leung, D. Y. C., 2019b. In-situ synthesis of heterojunction TiO2/MnO2 nanostructure with excellent performance in vacuum ultraviolet photocatalytic oxidation of toluene, *Applied Catalysis B: Environmental*, 259, 118034.
- Zhao, X., Li, X., Zhu, T. and Tang, X., 2018. Adsorption behavior of chloroform, carbon disulfide, and acetone on coconut shell-derived carbon: experimental investigation, simulation, and model study, *Environmental Science and Pollution Research*, 25 (31), 31219-31229.
- Zhao, X., Liu, X., Liu, J., Chen, J., Fu, S. and Zhong, F., 2019. The Effect of Ionization Energy and Hydrogen Weight Fraction on the Non-Thermal Plasma VOCs Removal Efficiency, *Journal of Physics D: Applied Physics*.
- Zhao, Z., Wang, S., Yang, Y., Li, X., Li, J. and Li, Z., 2015. Competitive adsorption and selectivity of benzene and water vapor on the microporous metal organic frameworks (HKUST-1), *Chemical Engineering Journal*, 259, 79-89.
- Zhou, K., Ma, W., Zeng, Z., Ma, X., Xu, X., Guo, Y., Li, H. and Li, L., 2019. Experimental and DFT study on the adsorption of VOCs on activated carbon/metal oxides composites, *Chemical Engineering Journal*, 372, 1122-1133.
- Zhu, L., Shen, D. and Luo, K. H., 2020. A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods, *Journal of Hazardous Materials*, 389, 122102.
- Zou, W., Gao, B., Ok, Y.S. and Dong, L., 2019. Integrated adsorption and photocatalytic degradation of volatile organic compounds (VOCs) using carbon-based nanocomposites: A critical review, *Chemosphere*, 218, 845-859.

## ÖZGEÇMİŞ

## <u>KİŞİSEL BİLGİLER</u>

Adı Soyadı	:	Ebru BATUR
Doğum Yeri ve Tarihi	:	Siirt-1991
Telefon	:	04842121111
E-posta	:	ebrubatr@gmail.com

## <u>EĞİTİM</u>

Derece	<u>Adı, İlçe, İl</u>	<u>Bitirme Yılı</u>
Lise	: Siirt Selami Değer Lisesi	2009
Üniversite	: Siirt Üniversitesi	2014
Yüksek Lisans	: Siirt Üniversitesi	2021

# <u>İŞ DENEYİMLERİ</u>

<u>Yıl</u>	<u>Kurum</u>	<u>Görevi</u>
Nisan 2017-Şubat 2018	Zenka Baklavacılık Kuruyemiş ve Gıda San. Tic. Ltd. Şti.	Gıda Mühendisi/ Sorumlu Yönetici
Ağustos 2016-Nisan 2017	Buşah Pişmaniye	Gıda Mühendisi/ Sorumlu Yönetici

## **UZMANLIK ALANI**

Adsorpsiyon

## **YABANCI DİLLER**

İngilizce

## YAYINLAR

1) Ebru Batur, Orhan Baytar, Sinan Kutluay, Sabit Horoz, Ömer Şahin (2021). "A comprehensive new study on the removal of Pb (II) from aqueous solution by şırnak coal-derived char", Environmental Technology, 42(3), 505-520.
- 2) Ebru Batur, Sinan Kutluay (2019) "Char adsorbenti kullanılarak benzenin gaz adsorpsiyon prosesinin optimizasyonu üzerine yanıt yüzey metodu ile bir modelleme çalışması" 3. Uluslararası Gap Matematik-Mühendislik-Fen ve Sağlık Bilimleri Kongresi, Şanlıurfa-Türkiye, 29 Kasım-1 Aralık.
- 3) Ebru Batur, Sinan Kutluay (2019) "Toluen uçucu organik bileşiğinin Şırnak kömüründen üretilen char üzerine adsorpsiyonu için proses koşullarının optimizasyonu" 3. Uluslararası Gap Matematik-Mühendislik-Fen ve Sağlık Bilimleri Kongresi, Şanlıurfa-Türkiye, 29 Kasım-1 Aralık.

