

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**



**YER FISTIĞI KABUĞUNDAN HAZIRLANAN KARBON  
TÜREVİ MALZEMELERİN HİDROJEN DEPOLAMA  
KAPASİTELERİNİN BELİRLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MERVE BOYLUCA**

**BALIKESİR, HAZİRAN - 2019**

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**



**YER FISTIĞI KABUĞUNDAN HAZIRLANAN KARBON  
TÜREVİ MALZEMELERİN HİDROJEN DEPOLAMA  
KAPASİTELERİNİN BELİRLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MERVE BOYLUCA**

**Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Yasemin TURHAN (Tez Danışmanı)**

**Doç. Dr. Pınar TURAN BEYLİ**

**Dr. Öğr. Üyesi Aydın TÜRKİYILMAZ**

**BALIKESİR, HAZİRAN - 2019**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Merve BOYLUCA tarafından hazırlanan "YER FISTIĞI KABUĞUNDAN HAZIRLANAN KARBON TÜREVİ MALZEMELERİN HİDROJEN DEPOLAMA KAPASİTELERİNİN BELİRLENMESİ" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 24.06.2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

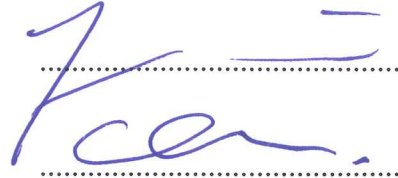

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman  
Doç. Dr. Yasemin TURHAN

Üye  
Doç. Dr. Pınar TURAN BEYLİ

Üye  
Dr. Öğr. Üyesi Aydın TÜRKİYILMAZ

  
.....  
  
.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

**Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma  
Projeleri Birimi tarafından 2017/084 nolu proje ile desteklenmiştir.**

## ÖZET

**YER FISTIĞI KABUĞUNDAN HAZIRLANAN KARBON TÜREVİ  
MALZEMELERİN HİDROJEN DEPOLAMA KAPASİTELERİNİN  
BELİRLENMESİ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
MERVE BOYLUCA  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. YASEMİN TURHAN)**

**BALIKESİR, HAZİRAN - 2019**

Bu çalışmada lignoselülözük yapıda bir biyokütle atığı olan yer fıstığı kabuğundan karbon oranı yüksek karbon mikro küreler ve karbon türevi malzemeler farklı basınç ve sıcaklıklarda hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Karbon türevi bu materyallerin karakterizasyonunda; yapı analizi için Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FTIR-ATR), morfoloji için X-ışını kırınım difraktometresi (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM), elementel analiz için SEM-EDX, geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve termal kararlılıklarının belirlenmesi amacıyla termal gravimetrik (TG) analizör kullanılmıştır. Ayrıca BET yüzey alanı tayin cihazı ise gözenek boyut analizi ve yüzey alanı ölçümleri için kullanılmıştır. Yer fıstığı kabuğunun hidrotermal karbonizasyonu ile reaktörde iki farklı sıcaklıkta (240 °C ve 280 °C) üç farklı ortamda (distile su, HCl, ZnCl<sub>2</sub>) örnekler hazırlanmıştır. Reaksiyon ortamı, örneklerin morfolojisini (küre, gözenekli yapı, gözenekli olmayan yapı), yüzey alanlarını, gözenek boyutlarını ve dolaylı olarak hidrojen depolama kapasitelerini etkilemiştir. Çalışmada hidrojen depolama kapasitesi yüksek, uzun ömürlü, yüksek katma değerli karbon mikro küreler ve karbon türevi malzemeler, literatürdeki diğer biyokütle bazlı aktif karbonların hidrojen depolama kapasiteleri ile kıyaslanmıştır. En yüksek hidrojen depolama kapasitesini ağırlıkça yaklaşık % 2,10'luk bir oranla 240 °C'de ZnCl<sub>2</sub> içeren ortamda 3 saat hidrotermal karbonizasyon işlemi sonucu oluşan gözenekli aktif karbon örneği göstermiştir. Bu sonuçlar, üretimi mümkün olan ancak depolanmasında problemlerle karşılaşılacak hidrojen gazının depolanması için alternatif bir adsorbent hazırlandığını göstermektedir. Ayrıca bu çalışma, ülkemizde önemli rezerve sahip atık haldeki ve kullanım alanı kısıtlı yer fıstığı kabuğunun, katma değeri yüksek karbon türevli malzemelerin hazırlanmasında kullanılarak atık biyokütlelerin özellikle enerji alanında değerlendirilebileceğini göstermiştir.

**ANAHTAR KELİMELEER:** Biyokütle, yer fıstığı kabuğu, karbon küre, hidrojen depolama, hidrotermal karbonizasyon yöntemi.

## **ABSTRACT**

### **DETERMINATION OF HYDROGEN STORAGE CAPACITY OF CARBON DERIVATIVE MATERIALS PREPARED FROM PEANUT SHELLS**

**MSC THESIS**

**MERVE BOYLUCU**

**BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE  
CHEMISTRY**

**(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. YASEMİN TURHAN )**

**BALIKESİR, JUNE 2019**

In this study, carbon micro spheres and carbon derivative materials from peanut shell with a lignocellular structure of biomass waste were prepared by hydrothermal carbonization method at different pressures and temperatures. In the structural characterization of carbon derivative materials were used with X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), thermogravimetry (TGA), scanning electron microscopy (SEM), SEM-EDX for elemental analysis and transmission electron microscopy (TEM). The BET surface area analyzer was also used for pore size analysis and surface area measurements. The hydrothermal carbonization of the peanut shell was carried out in three different media (pure water, HCl, ZnCl<sub>2</sub>) at two different temperatures (240 °C and 280 °C) in the reactor. The reaction medium affected the morphology of the samples (sphere, porous structure, non-porous structure), surface areas, pore sizes, and indirectly hydrogen storage capacities. In this study, high value added carbon micro spheres and carbon derivative materials were prepared and the hydrogen storage capacities of other biomass-based activated carbons in the literature were compared. The porous activated carbon sample which prepared at 240 °C in ZnCl<sub>2</sub> media in 3 hours by hydrothermal carbonization process showed the highest hydrogen storage capacity. The ratio is approximately 2.10 % by weight. This result indicates that an alternative adsorbent is prepared for storing hydrogen gas which is possible to produce but has problems in storage. In addition, this study showed that waste biomass can be evaluated in the energy field by using the high-value waste peanut shell with a significant reserve in our country and in the preparation of high value-added carbon-derived materials.

**KEYWORDS:** Biomass, peanut shell, carbon spheres, hydrogen storage, hydrothermal carbonization method.

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>v</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>SEMBOL LİSTESİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>ix</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Biyokütle ve Biyokütle Kaynakları .....	1
1.1.1 Biyokütlenin Bileşen Yapısı .....	2
1.1.1.1 Selülöz.....	2
1.1.1.2 Hemiselüloz.....	3
1.1.1.3 Lignin .....	3
1.1.1.4 Eksrakatifler .....	4
1.1.2 Biyokütlenin Dönüşüm İşlemleri.....	4
1.1.2.1 Karbonizasyon.....	4
1.1.2.2 Aktivasyon .....	5
1.1.2.3 Hidrotermal Karbonizasyon .....	7
1.1.2.4 Mikrodalga .....	7
1.2 Aktif Karbon .....	8
1.3 Aktif Karbonun Özellikleri .....	9
1.4 Karbon Küre.....	9
1.5 Karbon Kürenin Özellikleri .....	10
1.6 Hidrojen Enerjisinin Depolanması.....	11
1.6.1 Hidrojen Depolama Yöntemleri.....	12
1.7 Karakterizasyon .....	12
1.7.1 BET Yüzey Alanı Tayini .....	13
1.7.2 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR- ATR).....	13
1.7.3 X-Işını Difraktometresi (XRD).....	13
1.7.4 SEM Analizi .....	14
1.7.5 Elementel Analiz.....	14
1.7.6 Termal Gravimetrik Analiz (TGA).....	14
1.7.7 Hidrojen Depolama Kapasitesinin Belirlenmesi.....	15
1.8 Literatür Özeti .....	15
<b>2. MATERYAL VE METOD</b> .....	<b>17</b>
2.1 Materyal .....	17
2.2 Metod .....	17
2.2.1 Yer fıstığı kabuğunun tane boyutlarına ayrılması.....	17
2.2.2 Karbon mikro küre hazırlanması .....	18
2.1 Karakterizasyon .....	18
2.1.1 BET Yüzey Alanı Tayin Cihazı.....	20
2.1.2 FTIR-ATR Analizleri .....	20
2.1.3 XRD Analizleri .....	20
2.1.4 SEM-EDX Analizleri.....	20
2.1.5 TEM Analizleri .....	21

2.1.6	TG Analizleri .....	21
2.1.7	Hidrojen Depolama Analizleri.....	21
<b>3.</b>	<b>BULGULAR .....</b>	<b>23</b>
3.1	Yer Fıstığı Kabuğu.....	23
3.1.1	BET Analizi .....	23
3.1.2	FTIR-ATR Analizi.....	23
3.1.3	XRD Analizi .....	24
3.1.4	SEM-EDX Analizi.....	25
3.1.5	TG Analizi .....	26
3.2	Karbon Küre.....	27
3.2.1	BET Analizleri.....	28
3.2.2	FTIR-ATR Analizleri .....	28
3.2.3	XRD Analizleri .....	34
3.2.4	SEM-EDX ve TEM Analizleri .....	36
3.2.5	TG Analizleri .....	43
3.2.6	Hidrojen Depolama Kapasitesinin Belirlenmesi.....	48
<b>4.</b>	<b>SONUÇ VE TARTIŞMA.....</b>	<b>50</b>
4.1	Yer Fıstığı Kabuğunun Karakterizasyonu .....	50
4.1.1	BET Analizi .....	50
4.1.2	FTIR-ATR Analizi.....	50
4.1.3	XRD Analizi .....	51
4.1.4	SEM-EDX Analizi.....	51
4.1.5	TG Analizi .....	51
4.2	Karbon Mikro Küre ve Karbon Türevi Örneklerin Karakterizasyonu.....	52
4.2.1	BET ve Gözenek Boyutu Dağılım Analizi .....	52
4.2.2	FTIR-ATR Analizi.....	54
4.2.3	XRD Analizi .....	55
4.2.4	SEM-EDX ve TEM Analizi.....	56
4.2.5	TG Analizleri .....	57
4.3	Hidrojen Depolama Kapasitesinin Belirlenmesi.....	59
<b>5.</b>	<b>SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>61</b>
<b>6.</b>	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>64</b>



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

<b>Şekil 1.1:</b> Biyokütlenin bileşen yapısı.....	2
<b>Şekil 3.1:</b> Yer fıstığı kabuğuna ait FTIR spektrumu.....	24
<b>Şekil 3.2:</b> Yer fıstığı kabuğuna ait XRD deseni.....	25
<b>Şekil 3.3:</b> Yer fıstığı kabuğuna ait SEM görüntüleri.....	25
<b>Şekil 3.4:</b> Yer fıstığı kabuğuna ait EDX deseni.....	26
<b>Şekil 3.5:</b> Yer fıstığı kabuğuna ait TG ve d[TG] termogramı.....	27
<b>Şekil 3.6:</b> Sulu süspansiyon ortamında ve 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon türevi malzemelerin FTIR-ATR spektrumları.....	30
<b>Şekil 3.7:</b> Sulu süspansiyon ortamında ve 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen örneklerin 750 °C'de 2 saat süresince karbonize edilmesiyle elde edilen karbon türevi malzemelerin FTIR-ATR spektrumları.....	31
<b>Şekil 3.8:</b> 1/1 (w/w) oranında HCl ilavesi ile 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon kürelerin FTIR-ATR spektrumları.....	32
<b>Şekil 3.9:</b> 1/1 (w/w) oranında HCl ilavesi ile 280 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon kürelerin FTIR-ATR spektrumları.....	33
<b>Şekil 3.10:</b> 1/1 (w/w) oranında ZnCl <sub>2</sub> ilavesi ile 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon türevi malzemelerin FTIR-ATR spektrumları.....	34
<b>Şekil 3.11:</b> 1/1 (w/w) oranında HCl ilavesi ile 280 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon kürelerin XRD desenleri.....	35
<b>Şekil 3.12:</b> 1/1 (w/w) oranında ZnCl <sub>2</sub> ilavesi ile 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon türevi malzemelerin XRD desenleri.....	35
<b>Şekil 3.13:</b> Sulu süspansiyon ortamında ve 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde a) 1 saat b) 3 saat ve c) 6 saat elde edilen karbon türevi malzemelere ait SEM görüntüleri.....	37
<b>Şekil 3.14:</b> Sulu süspansiyon ortamında ve 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde a) 1 saat b) 3 saat ve c) 6 saat elde edilen örneklerin 750 °C'de 2 saat süresince karbonize edilmesiyle elde edilen karbon türevi malzemelere ait SEM görüntüleri.....	38
<b>Şekil 3.15:</b> 1/1 (w/w) oranında HCl ilavesi ile 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde a) 1 saat b) 3 saat ve c) 6 saat elde edilen karbon kürelere ait SEM görüntüleri.....	39
<b>Şekil 3.16:</b> 1/1 (w/w) oranında HCl ilavesi ile 280 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde a) 1 saat b) 3 saat ve c) 6 saat elde edilen karbon kürelere ait SEM görüntüleri.....	40
<b>Şekil 3.17:</b> 1/1 (w/w) oranında ZnCl <sub>2</sub> ilavesi ile 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde a) 1 saat b) 3 saat ve c) 6 saat elde edilen karbon türevi malzemelere ait SEM görüntüleri.....	41

<b>Şekil 3.18:</b> 1/1 (w/w) oranında HCl ilavesi ile 280 °C sıcaklıkta 6 saat süresince elde edilen karbon kürelere ait TEM görüntüleri. ....	42
<b>Şekil 3.19:</b> 1/1 (w/w) oranında ZnCl <sub>2</sub> ilavesi ile 240 °C sıcaklıkta 6 saat süresince elde edilen karbon türevi malzemelere ait TEM görüntüleri. ....	43
<b>Şekil 3.20:</b> Sulu süspansiyon ortamında ve 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon türevi malzemelerin TG termogramları. ....	44
<b>Şekil 3.21:</b> Sulu süspansiyon ortamında ve 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen örneklerin 750 °C'de 2 saat süresince karbonize edilmesiyle elde edilen karbon türevi malzemelerin TG termogramları. ....	44
<b>Şekil 3.22:</b> 1/1 (w/w) oranında HCl ilavesi ile 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon kürelerin TG termogramları. ....	45
<b>Şekil 3.23:</b> 1/1 (w/w) oranında HCl ilavesi ile 280 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon kürelerin TG termogramları. ....	45
<b>Şekil 3.24:</b> 1/1 (w/w) oranında ZnCl <sub>2</sub> ilavesi ile 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon türevi malzemelerin TG termogramları. ....	46
<b>Şekil 3.25:</b> 1/1 (w/w) oranında HCl ilavesi ile 280 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon kürelerin kriyojenik sıcaklıktaki Basınç-% H <sub>2</sub> depolama grafikleri. ..	48
<b>Şekil 3.26:</b> 1/1 (w/w) oranında ZnCl <sub>2</sub> ilavesi ile 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon türevi malzemelerin kriyojenik sıcaklıktaki Basınç-% H <sub>2</sub> depolama grafikleri. ....	49
<b>Şekil 4.1:</b> Selülözün yapısı. ....	55

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 2.1:</b> Hidrotermal karboniasyon yöntemi ile elde edilen karbon mikro küre ve karbon türevi malzemeler. ....	19
<b>Tablo 3.1:</b> Yer fıstığı kabuğunun BET yüzey alanı değeri. ....	23
<b>Tablo 3.2:</b> Yer fıstığı kabuğuna ait % elementel içeriği değerleri. ....	26
<b>Tablo 3.3:</b> Yer fıstığı kabuğuna ait termal kararlılık parametreleri. ....	27
<b>Tablo 3.4:</b> Karbon mikro küre ve karbon türevi malzemelerin BET yüzey alanı değerleri ve gözenek boyutu dağılımları. ....	29
<b>Tablo 3.5:</b> Yer fıstığı kabuğundan yola çıkarak hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon mikro küre ve karbon türevi malzemelere ait % elementel içeriği değerleri. ....	42
<b>Tablo 3.6:</b> Karbon mikro küre ve karbon türevi malzemelere ait termal kararlılık parametreleri. ....	47
<b>Tablo 4.1:</b> Farklı adsorbent yüzeyine ağırlıkça H depolanmasına ait literatürdeki çalışmaların karşılaştırılması. ....	60

## SEMBOL LİSTESİ

<b>YFK</b>	: Yer fıstığı kabuğu
<b>HTC</b>	: Hidrotermal karbonizasyon
<b>°C</b>	: Derece santigrat
<b>K</b>	: Kelvin
<b>mm</b>	: Milimetre
<b>µm</b>	: Mikrometre
<b>nm</b>	: Nanometre
<b>Å</b>	: Angström
<b>%</b>	: Yüzde
<b>mL</b>	: Mililitre
<b>L</b>	: Litre
<b>g</b>	: Gram
<b>mg</b>	: Miligram
<b>dk</b>	: Dakika
<b>mg/L</b>	: Miligram/ Litre
<b>m<sup>2</sup>/g</b>	: Metrekare/Gram
<b>rpm</b>	: Dakikada devir sayısı
<b>P</b>	: Basınç
<b>P<sub>o</sub></b>	: Başlangıç basıncı
<b>ΔH</b>	: Adsorpsiyon ısısı
<b>kJ/mol</b>	: Kilojoule/Mol
<b>C</b>	: Konsantrasyon
<b>BET</b>	: Brunauner-Emmett-Teller izotermi
<b>FTIR</b>	: Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi
<b>SEM</b>	: Taramalı elektron mikroskobu
<b>TEM</b>	: Geçirimli elektron mikroskobu
<b>XRD</b>	: X-ışını difraktometresi
<b>TGA</b>	: Termal gravimetrik analiz
<b>θ</b>	: Teta

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim sırasında önerileri ile bana yol gösteren, tezimin gerçekleştirilmesinde çalışmalarına yön veren ve her konuda değerli bilgilerini ve akademik deneyimlerini benimle sınırsızca paylaşan, desteğini ve ilgisini hiçbir zaman esirgemeyen, tez çalışmamı verdiği fikirler ile yönlendiren ve yaptığı düzeltmelerle büyük katkı sağlayan çok değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Yasemin TURHAN'a,

Engin tecrübeleri ile bana yol gösteren, çok yoğun çalışmaları arasında zaman ayıran, değerli yardım ve önerilerini esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mehmet DOĞAN'a,

Tez çalışmam esnasında yardımlarını esirgemeyen ve XRD analizlerim konusunda bana destek olan değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Aydın TÜRKYILMAZ'a,

Tezimin her aşamasında tüm imkanlarını kullanarak bana her zaman yardımcı olan, tecrübelerinden yararlanırken sonsuz sabır ve hoşgörü gösteren, tezim için değerli vaktini ayıran, bana sayısız katkıları olan değerli Öğretim Görevlisi Berna KOÇER KIZILDUMAN'a,

Deneyisel çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım ve hidrojen depolama analizlerim ile ilgili her türlü teknik konuda bana yardımcı olan Öğretim Görevlisi Zeynep BİCİL'e,

Yüksek lisans eğitimim boyunca emeği geçen tüm hocalarıma ve çalışmalarımın çeşitli aşamalarında bana desteği ve katkıları ile yardımcı olan sevgili çalışma arkadaşlarıma,

Bu tez çalışmasının maddi olarak desteklenmesini 2018/084 no'lu proje ile sağlayan Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne,

Son olarak hayatım boyunca olduğu gibi tez çalışmam sırasında da daima yanımda olan, attığım her adımda sonsuz sevgileri ve fedakarlıklarıyla beni destekleyen, en iyi koşullarda yetiştiren, bugünlere gelmemi sağlayan, bana olan emeklerinin karşılığını asla ödeyemeyeceğim canım annem Sema BOYLUCA, canım babam Mehmet Ali BOYLUCA ve canım ablam Güliz ŞİMŞEK'e

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

# 1. GİRİŞ

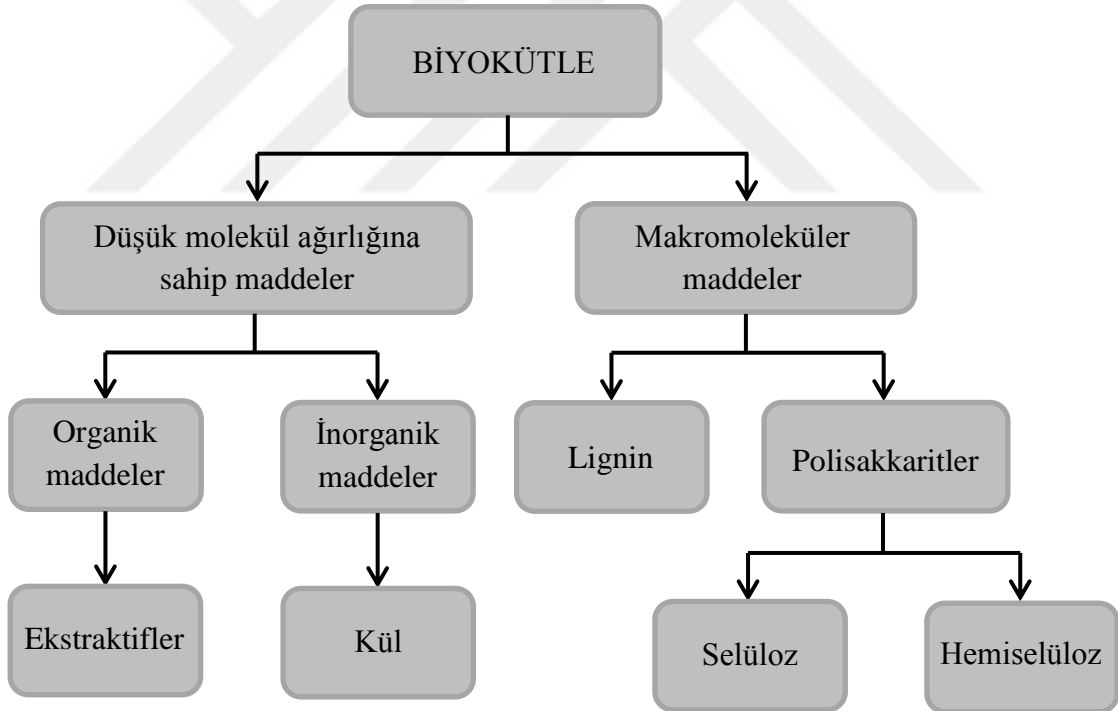
## 1.1 Biyokütle ve Biyokütle Kaynakları

Ana bileşenleri karbonhidrat türevleri olan biyokütle, biyolojik olarak kökeni fosilden oluşmayan, bitki veya hayvanlardan elde edilen ve yenilenebilen özelliklere sahip doğal madde kütlesi olarak tanımlanabilir (Türe, 2001; Acaroğlu, 2008). Biyokütle enerjisi ise tüm bu doğal kaynaklı maddelerden elde edilen bir enerji çeşididir. Biyokütle, yenilebilir enerji kaynağı olması dolayısıyla kömür, petrol, doğal gaz gibi enerji kaynakları sıralamasında 4. sırada yer alır (Blasi, 2009). Günümüzde fosil kaynaklarının hızla tükenmesi ile birlikte alternatif yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ihtiyaç artmaktadır. Bu nedenle biyokütle, yenilenebilir enerji kaynakları arasında en büyük araştırma potansiyeline sahiptir (Hall, 1991). Biyokütle tükenmez, yenilenebilir ve çevre açısından temiz bir enerji kaynağı olduğundan doğal karbon çevriminin bir parçası olarak kabul edilmektedir. Bunun sebebi, fotosentez yoluyla atmosferdeki karbondioksiti kullanan bitkisel atıkların yakılmasıyla açığa çıkan karbondioksit miktarının yine fotosentez aracılığıyla kullanılabilir olması ve yanma ürünü olarak eser miktarda külün açığa çıkmasıdır. Ayrıca, yapılarında kesinlikle asit yağmurlarına neden olan kükürt dioksiti oluşturacak kadar kükürt bulundurmamalarıdır (Demirbaş, 2001).

Biyokütle kaynağı olarak kullanılan atıklar; bitkisel biyokütle kaynakları (patates, şeker pancarı, mısır, buğday, pirinç gibi şeker ve nişasta bitkileri; fasulye, mercimek, bezelye gibi ayçiçeği, soya gibi yağlı tohum bitkileri; keten, kenevir gibi elyaf bitkileri), hayvansal biyokütle atıkları (hayvansal ürünlerin işlenmesi esnasında oluşan atıklar, hayvan dışkıları, mezbahane atıkları), orman ürünlerinden elde edilen biyokütle kaynakları (ağaç ve kereste atıkları) ve endüstriyel atıklardan elde edilen biyokütle kaynakları (kanalizasyon atıkları, evsel atık sular, sanayi atıkları) ile kabuk, çekirdek, sap, saman, dal, kök gibi bitkisel atıklar olmak üzere sınıflandırılabilir (Demirbaş, 2001; <http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Biyokütle>).

### 1.1.1 Biyokütlenin Bileşen Yapısı

Biyokütle yapısında genel olarak karbon (C), hidrojen (H), oksijen (O), azot (N) ve az miktarda kükürt (S) atomları bulunmaktadır. Biyokütlelerin temel içeriği, polimerik karbonhidratlar (selüloz, hemiselüloz), aromatik polimerler (lignin) ve eser miktarda inorganik ve organik bileşikler gibi lignoselülozik bileşenlerdir (Şekil 1.1) (Brandt, 2013; Mohan, 2006; Oasmaa, 2003). Bir lignoselülozik biyokütle içeriğinde yaklaşık olarak kütlece % 40-60 selüloz, % 20-40 hemiselüloz, % 10-25 lignin bulunmaktadır (Yang, 2007). Biyokütlelerin temel bileşenlerinin miktarı ve kompozisyonu lignoselülozik materyallerin çeşidine, bitki dokusuna, bitkinin yetiştirildiği konuma ve yetiştirilme şartlarına bağlı olarak değişebilmektedir. Örneğin; sert odunsu bitkilerde selüloz, hemiselüloz ve ekstraktif madde kompozisyonu fazla iken, yumuşak odunsu bitkilerde ise lignin içeriği yüksektir (Hillis, 1985).



Şekil 1.1: Biyokütlenin bileşen yapısı.

#### 1.1.1.1 Selülöz

Kapalı formülü  $(C_6H_{10}O_5)_n$  ile gösterilen selüloz, lignoselülozik biyokütlenin başlıca bileşeni olup, ortalama 100.000 g/mol molekül ağırlığına sahip ve (1,4)-D

glukopiranoz düz zincirleri ihtiva eden bir glikoz polimeridir (Duku, 2011). Selülozun yapısını oluşturan düz zincirlerde birincil ve ikincil hidroksil grupları bulunmaktadır. Selüloz birimleri bu hidroksil gruplarıyla birbirine bağlanarak sıkı bir kristal yapı oluşturmaktadır. Selülozun kristal yapısında açık konumda hidroksil grubu bulunmadığından selüloz, su ve seyreltik asitlerde çözünmemektedir ancak derişik asit çözeltilerinde ve bakır (II) hidroksit ve derişik amonyum hidroksit karışımında çözünmektedir (Shafizadeh, 1982). Ayrıca selülozun yapısında bulunan düz zincirleri oluşturan  $\beta$  bağları ve hidrojen bağları selüloz molekülünün kimyasal reaksiyonlara karşı dirençli olmasını sağlamaktadır. Ayrıca selüloz doğada saf halde bulunmamaktadır. Doğada bulunan bütün bitkilerin yapısında hemiselüloz, lignin, ekstrakt madde ve bazı organik maddeler ile birlikte bulunmaktadır.

#### **1.1.1.2 Hemiselüloz**

$(C_5H_8O_4)_n$  kapalı formülü ile gösterilen hemiselüloz, bitki hücrelerinin duvarında selüloz ile birlikte bulunan kompleks, amorf yapılı higroskopik bir polisakkarittir (Yaman, 2004). Hemiselüloz beş karbonlu ksiloz ve arabinoz ile altı karbonlu glikoz, galaktoz, mannoz, gibi polimerleşmiş monosakkaritlerin birleşiminden oluşmaktadır. Hemiselüloz genellikle selülozdan daha düşük molekül ağırlığına sahiptir. Hemiselüloz seyreltik asit ve alkalilerde çözünebilmektedir ve hidroliz edildiğinde ürün olarak ksiloz, arabinoz, metanol ve asetik asit gibi maddeler açığa çıkarmaktadır. Hemiselüloz molekülünün bozunma sıcaklığı 200-260 °C'dir ve bozunma sonucunda açığa çıkan ürün miktarı, hemiselüloz selüloza göre daha uçuğu olduğundan daha düşüktür (Yaman, 2004; Özçimen, 2007; Shafizadeh, 1982).

#### **1.1.1.3 Lignin**

$[C_9H_{10}(OCH_3)_{0,9-1,7}]_n$  kapalı formülü ile ifade edilen 900-10000 g/mol arasında değişen yüksek molekül ağırlıklı ve karmaşık bağlı aromatik bir polimerdir. Lignin üç boyutlu fenil propan ünitelerinden oluşmuştur ve metoksil, hidroksil, karboksil, metilendioksit, vanilin ve doymamış hidrokarbon grupları içeren amorf yapılı bir



polimerdir. Lignin, genellikle selüloz lifleri arasında bulunmaktadır ve selüloz ve hemiselüloza göre çözünmesi çok daha zor olmaktadır (Shafizadeh, 1982).

#### **1.1.1.4 Ekstraktifler**

Selülozik bir biyokütlenin yapısında selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi temel bileşenlerin haricinde az miktarda bile olsa ekstraktif maddeler, çeşitli inorganik bileşenler ve su bulunmaktadır. Ekstraktifler, alkoller, aminler, eterler, alifatik asitler, fenolik bileşikler, terpenler ve şekerler gibi apolar ve polar çözücülerde çözünebilen maddelerden oluşmaktadır (Shafizadeh, 1982).

#### **1.1.2 Biyokütlenin Dönüşüm İşlemleri**

Biyokütlenin aktif karbon, karbon küre ve karbon türevi malzemelere dönüşümü farklı yöntemler ile gerçekleştirilebilmektedir. Bu işlemlerin başlıcaları karbonizasyon (piroliz), aktivasyon, hidrotermal karbonizasyon ve mikrodalga yöntemi olarak sıralanabilmektedir.

##### **1.1.2.1 Karbonizasyon**

Karbonizasyon diğer bir adıyla piroliz, biyokütleye ısı ve aynı zamanda inert bir gaz verilerek oksijensiz bir ortam sağlanıp biyokütlenin bozundurulması işlemidir. Diğer bir deyişle karbonizasyon, biyokütlenin inert bir atmosferde termal olarak değişikliğe uğratılarak karbonca zengin ürün elde edilmesidir. Karbonizasyon sonucunda elde edilen karbon verimi yüksek katı maddeye genel olarak “char” adı verilmektedir (Özçimen, 2007). Karbonizasyon (piroliz) işlemi yavaş piroliz ve hızlı piroliz gibi farklı şekilde yapılabilmektedir. En tanınmış piroliz olan odun kömürü üretimi yavaş pirolize güzel bir örnektir.

Karbonizasyon sonrasında biyokütlenin içerisindeki nemin ve uçucu maddelerin inert ortamda uzaklaştırılması ile gözenek yapısı belirlenmektedir. Karbonizasyon ile oluşan gözenek yapısı biyokütlenin türüne, karbonizasyon

sıcaklığına ve karbonizasyon süresine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Sıcaklık etkisiyle biyokütlenin yapısındaki bileşenlerin bozunması sonucunda farklı türde bileşikler oluşacağından sıcaklık ve biyokütle çeşidi elde edilen ürünlerin bileşimine etki eden önemli birer parametredir (Blasi, 2008).

### **1.1.2.2 Aktivasyon**

Aktivasyon, karbonizasyon işlemi sonrasında karbonizasyon süresince oluşmuş gözeneklerin hacim ve yarıçapının artırılması ve ayrıca yeni gözeneklerin oluşması prensibine dayanmaktadır. Gözeneklerin yapısı ve boyut dağılımında ise belirleyici olan karbonizasyon şartları ve hammaddenin yapısıdır. Aktivasyon işleminde, kimyasal maddelerin kullanımıyla düzgün yapıdaki karbon tabakalar, deforme edilerek gözenek yapısının oluşumu sağlanmaktadır. Reaksiyon devam ettikçe gözeneklerin gelişmesi ve komşu gözenekler arasındaki duvarların yıkılması sonucunda daha büyük gözeneklerin oluşması söz konusu olabilmektedir. Aktivasyon işleminin mekanizması tam olarak anlaşılammış olsa bile aktivasyon işlemi ile birlikte oluşan mikro, mezo ve makro gözenek yapısı aktivasyon yöntemine, başlangıçta kullanılan başlangıç materyaline, aktivasyonda kullanılan kimyasal maddeye ve aktivasyon süresine bağlı olarak değişiklikler göstermektedir.

Aktivasyon işlemi fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Fiziksel aktivasyonda karbonizasyon işlemi aktivasyondan önce yapılırken, kimyasal aktivasyonda karbonizasyon işlemi aktivasyon ile beraber aktive edici maddeler varlığında gerçekleştirilmektedir.

#### **1.1.2.2.1 Fiziksel Aktivasyon**

Fiziksel aktivasyon, başlangıç maddesinin ısıl bozunması (karbonizasyon) ve karbonize yapının aktivasyonu olmak üzere birbirini takip eden iki kademedden oluşur. Karbonizasyon esnasında inert bir ortamda oksijen ve hidrojenin hammaddeden uzaklaştırılmasıyla gözenekli bir yapıya sahip karbon iskeleti üretilmiş olur. Daha sonra 800–1000 °C sıcaklık aralığında su buharı, CO<sub>2</sub> veya her iki gazın birlikte kullanılması ile aktivasyon işlemi gerçekleştirilir. Su buharı ve CO<sub>2</sub>

endüstriyel uygulamalarda en çok kullanılan fiziksel aktivasyon ajanlarıdır. Su buharı ile gerçekleştirilen aktivasyonda karbonun buhar ile olan ve karbondioksit ile gerçekleştirilen aktivasyonda, karbonun CO<sub>2</sub> ile olan en genel tepkimesi endotermiktir. Fiziksel aktivasyonda kullanılan aktive edici maddeler genellikle buhar, CO<sub>2</sub> veya yanma gazı ürünleri olmakla beraber klor, kükürt buharları, SO<sub>2</sub>, amonyak ve diğer bazı gazlardır.

#### 1.1.2.2.2 Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyon işlemi, genel olarak, kimyasal aktifleyici bir madde ile hammaddenin belirli bir sıcaklıkta bozundurulması esasına dayanmaktadır. Kimyasal aktivasyon farklı şekillerde uygulanabilmektedir.

1. *Tek basamaklı aktivasyon:* Biyokütle, aktivasyon ajanı ile muamele edilir, kurutulur, inert ortamda ve yüksek sıcaklıkta karbonize edilerek aktive edilir.
2. *İki basamaklı aktivasyon (Oksidasyon-Aktivasyon):* Biyokütle önce hava şartlarında 250-300 °C sıcaklıklarda ısıtılarak okside edilir, daha sonra tek basamaklı aktivasyon gibi aktive edilir.
3. *İki basamaklı aktivasyon (Karbonizasyon-Aktivasyon):* Biyokütle önce karbonize edilir, daha sonra aktivasyon ajanı ile aktive edilir.
4. *Üç basamaklı aktivasyon (oksidasyon-karbonizasyon-aktivasyon):* Hammadde önce okside edilir, daha sonra karbonize edilir ve son olarak da aktivasyon işlemi uygulanır (Okada, 2003).

Çinko klorür, borik asit, potasyum sülfat, potasyum tiyosiyonat, potasyum karbonat, potasyum hidroksit, fosforik asit, nitrik asit, sülfürik asit, magnezyum klorür, kalsiyum klorür, kalsiyum hidroksit, demir (III) klorür, mangan (II) klorür, sodyum klorür, sodyum sülfat yaygın olarak kullanılan aktivasyon ajanlarıdır (Gerhartz, 1986; Wigmans, 1989). Kimyasal aktivasyon genellikle 400-1200 °C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir; çinko klorür aktivasyon ajanı olarak kullanıldığında aktivasyon sıcaklığının 600-700 °C, fosforik asitle aktivasyon için ise 375-500 °C olduğu belirtilmektedir (McDouGall, 1991). Bu maddeler, aromatik yapıdaki karbon iskeletini parçalayarak gözenekli yapının oluşmasını sağlamaktadır.

Kimyasal aktivasyon işlemini etkileyen faktörler şunlardır:

- ✓ Karbonizasyon süresi
- ✓ Karbonizasyon sıcaklığı
- ✓ Aktive edici maddenin oranı
- ✓ Hammaddenin tane boyutu
- ✓ Hammadde ile aktive edici maddenin karıştırılma yöntemi
- ✓ Tepkime Mekanizması (Marsh, 1987).

### **1.1.2.3 Hidrotermal Karbonizasyon**

Hidrotermal karbonizasyon yöntemi biyokütle veya atık biyokütleden düşük ya da yüksek sıcaklıklarda üstün özellikli karbon türevlerinin sentezlenmesi yöntemidir. Busentez işlemi, basıncı ve sıcaklığı kontrol edilebilir kapalı bir kap içerisinde gerçekleştirilebilmektedir ve seçilen çalışma sıcaklığına göre elde edilecek ürünler farklılık gösterebilmektedir. Düşük sıcaklık (< 250 °C) hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile nanoküre, nanofibril gibi nano boyutlu malzemeler ve metal oksit küreler sentezlenebilmektedir. Düşük sıcaklıkta hidrotermal karbonizasyon yönteminin oluşum mekanizması aslında doğal kömürleşme işlemine oldukça benzemektedir. Yüksek sıcaklıkta (250-800 °C) hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile de özellikle karbon nanotüp gibi nano yapılar elde edilmektedir. Hidrotermal karbonizasyon yönteminde başlangıçta kapalı sistem içerisinde bir basınç oluşturulabilir ya da sıcaklığa bağlı olarak basınç kendiliğinden oluşabilmektedir. Bu yöntem ile elde edilen ürünler çevre sularının temizlenmesi, CO<sub>2</sub> tutulması, kataliz, sensörler, Li-iyon bataryalar, karbon yakıt hücreleri, ilaç taşınımı ve biyo görüntüleme gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Hu, 2008).

### **1.1.2.4 Mikrodalga**

Mikrodalga yönteminde, mikrodalga enerjisi maddenin içerisine difüzlenerak maddeyi içeriden dışarıya doğru ısıtmaktadır. Mikrodalga enerjisi ile ısıtma yönteminde; ısı, alışlagelmiş sistemlerin tam tersine maddenin içerisinden dışına doğru taşınmaktadır ve elektromanyetik radyasyon doğrudan madde içerisinde ısıya

dönüşmektedir. Mikrodalga enerjisi düşük enerjili fotonlar olduğu için maddelerin moleküler yapısını bozmamaktadır. Mikrodalga yöntemi ile ısıtma işleminde mikrodalga radyasyonu direkt olarak maddenin içerisine difüzlenerak içten dışa doğru hızlı, kontrollü ve etkin bir ısıtma sağladığı için konvansiyonel ısıtmaya göre pek çok avantajlara sahiptir. Mikrodalga enerjisi metaller tarafından yansıtılmakta, cam, porselen gibi maddelerden geçirilmekte ve polar maddeler tarafından adsorplanmaktadır (Ania, 2005; Jones, 2002). Mikrodalga yönteminde, materyalin yüzeyindeki asidik grupların (OH, karbonil, fenolik ve laktonik) uzaklaştırılması veya indirgenmesi ile fonksiyonel gruplar değişmektedir.

## **1.2 Aktif Karbon**

Aktif karbon, geniş yüzey alanı, büyük gözenek hacmi ve kendine özgü gözenek yapısına sahip olan ve herhangi bir yapısal formülü bulunmayan karbon içeriği yüksek amorf yapılı bir materyaldir. Aktif karbonun içeriğinde yüksek oranda karbon bulunmasının yanı sıra belirli oranlarda da hidrojen, oksijen, azot ve kükürt gibi elementler de bulunmaktadır (Karaçetin, 2011). Aktif karbon karbonizasyon, fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyon olmak üzere farklı yöntemlerle elde edilebilmektedir. Fiziksel aktivasyon ile aktif karbon eldesinde biyokütlenin karbonizasyonu ile CO<sub>2</sub>, buhar veya hava ajan olarak kullanılarak gazlaştırma sağlanmaktadır. Kimyasal aktivasyonda ise biyokütle, kimyasal bir madde ajan olarak kullanılarak yüksek sıcaklıklarda aktive edilerek aktif karbon elde edilmektedir (Zabaniotou, 2008).

Aktif karbon yapısında bulunan karbon içeriği yüksek kömür, odun, linyit ya da tarımsal ürünler ve tarımsal ürün kabuklarından elde edilebilmektedir. Aktif karbon üretimi için kullanılan tarımsal ürünlere örnek olarak kestane kabuğu, hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu, kahve çekirdeği kabuğu, fındık kabuğu, ceviz kabuğu, badem kabuğu, yer fıstığı kabuğu, mısır koçanı ve meyve çekirdekleri gibi tarımsal atıklar verilebilmektedir (Prahas, 2008).

### 1.3 Aktif Karbonun Özellikleri

Aktif karbonun yapısı tam olarak aydınlatılamamakla birlikte grafitin yapısına oldukça benzediği düşünülmektedir. Aktif karbonun grafitte benzeyen mikro kristalin yapısında bulunan tabakalar arası uzaklığı yaklaşık 3,0-3,5 Å aralığındadır. Bu tabakalar hegzagonal düzlemde grafitten farklı olarak gelişigüzel olarak konumlanmaktadır. Aktif karbonun yapısında bulunan kristallerin yüzeylerindeki karbon bağlarının düzenli dizilişi aktivasyon işlemi ile bozulmaktadır. Ayrıca yapının gelişmesi karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklıklarına bağlı olarak değişebilmektedir. Aktif karbonun yapısındaki bu düzensizlik hidrojen ve oksijen atomlarının varlığından kaynaklanmaktadır ve bu atomların varlığı yapıda bir boşluğa sebep olmaktadır. Ayrıca aktif karbonun iyi bir adsorbent olmasının ve adsorpsiyon materyeli olarak sıklıkla kullanılmasının temelini de bu gözenekli kafes yapısının varlığı oluşturmaktadır (Karaçetin, 2011; Tanyıldız, 1999).

Aktif karbonun gözenekli yapısı, yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı ve toplam gözenek hacmi aktif karbonun elde edilme yöntemlerine göre farklılık göstermektedir. The International Union of Pure and Applied Chemistry'e (IUPAC) göre aktif karbonun yapısı gözenek boyutlarına göre i) yarıçapı 50 nm'den büyük makro gözenekler, ii) yarıçapı 2-50 nm aralığındaki mezo gözenekler, iii) yarıçapı 2 nm'den küçük mikro gözenekler olmak üzere sınıflandırılabilir (Patrick, 1995). Aktif karbonun yapısındaki makro gözenekler, dış yüzeye doğrudan açılmaktadır. Makro gözeneklerin alt dalında mezo gözenekler, mezo gözeneklerin alt dalında ise mikro gözenekler yer almaktadır (Cheremisinoff ve Ellerbusch, 1978).

### 1.4 Karbon Küre

Karbon malzemeler, karbon elementinin benzersiz atom yapısı ile yakından ilgili çeşitli formlar ve benzersiz özellikler sunmaktadır. Karbon atomunun dört bağ elektronu, karbonun bağlanma kabiliyetini artırarak diğer atomlarla reaksiyona girebilecek farklı morfolojilere sahip (karbon küre, karbon nanotel, karbon membran ve karbon nano malzeme gibi) çeşitli karbon materyaller elde edilebilmektedir (Liu, 2018). Küresel şekilli karbon malzemelere geçmişten günümüze birçok isim verilmiştir. Bunlar arasında karbon toplar, karbon küreler/nano küreler, karbon mikro

boncuklar, karbon siyahları, gözenekli mikro boncuklar sayılabilir ve genellikle elde edilen kürelerin özellikleri, boyutları ve değişen morfolojisine göre isimlendirilmektedir.

Karbon kürenin yapısı, tipik olarak çekirdekten çıkan kırılmış eş merkezli katmanlar oluşturan karbon katmanlarından oluşmaktadır. Karbon küreler van der Waals kuvvetleri tarafından birbirlerine çekilirler ve bu durum karbon kürelerin birarada bulunmasına yol açmaktadır. Özellikle karbon kürelerin boyutları 1000 nm'den daha küçük çaplara sahip olduğunda, karbon küreler biraraya toplanma eğilimindedirler, yani kolye veya boncuk benzeri yapılar oluşturmak için birbirine bağlanırlar. Bu nedenle, karbon küreler normalde ayrı gibi düşünülse bile, sıklıkla bağlı katı genişletilmiş zincirler oluştururlar.

Karbon küreler dört farklı şekilde kategorize edilebilmektedir. İlk olarak, küreler katı, çekirdek kabuğu veya içi boş olarak tanımlanabilir (Xia, 2000). İkincisi, nanometrik yapıya göre, yani kürelerin konsantrik, radyal veya rasgele katmanlardan oluşup oluşmadığına göre sınıflandırılabilirler. Üçüncüsü, kürelerin boyutlarına, özellikle çaplarına göre kategorize edilebileceği önerilmiştir. Bu yöntemde üç kategori tanınır *i*) iyi grafitlenmiş küreler (2-20 nm), *ii*) daha az grafitlenmiş küreler (50-1000 nm) ve *iii*) karbon tanecikleri (> 1000 nm) (Serp, 2001). Dördüncü olarak, kürelerin elde edilme yöntemlerine (kimyasal buhar biriktirme (CVD), ark deşarj, lazer ile buharlaştırma, hidrotermal karbonizasyon gibi) göre sınıflandırmak mümkündür. Çünkü küresel karbon malzemeleri sentezlemek için kullanılan yöntemler ile oldukça farklı malzemeler üretebileceği anlaşılmaktadır (Deshmukh, 2010). Hidrotermal karbonizasyon yöntemi, karbon kürelerin elde edilmesini sağlayan basit, yeşil ve çevre dostu en etkili yöntemdir.

## **1.5 Karbon Kürenin Özellikleri**

Karbon küreler düzenli şekli, düşük yüzey serbest enerjisi, iyi biyoyumluluk ve kimyasal stabilizasyonu nedeniyle son zamanlarda her yönüyle araştırılmaktadır ve karbon küre eldesinde başlangıç maddesi olarak farklı materyaller kullanılabilirler.

Lignoselülozik biyokütle, dünyadaki en bol yenilenebilir kaynaktır ve selüloz, hemiselüloz ve lignin olmak üzere üç bileşenden oluşur. Bir biyokütlenin selüloz içeriği % 20 ile % 45 arasında değişmektedir ve doğrusal bir  $\beta$ -D glikoz izomorfik polimeridir. Uzun selüloz molekül zincirleri ayrıca hidrojen bağları ile birleşerek karbon kürelerin stabil kristal bölgelerini oluşturur. Her ne kadar glikoz baz halkasında üç serbest hidroksil grubu olsa da, suda selülozun yüksek çözünmezliği nedeniyle lignoselülozik malzemelerin yapısını kontrol etmek oldukça zordur. Bununla birlikte, küresel bir morfolojiye sahip lignoselülozik karbon malzemelerin, hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle çözelti halinde su ile hazırlanabilmesi mümkündür. Hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile hazırlanan karbon küreler, adsorpsiyon, enerji depolama ve ilaç salımı gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Karbon kürelerin boyutları birkaç nanometreden bir mikrona kadar değişebilir. Karbon kürelerinin çapı esas olarak elde edilme yöntemine ve seçilen başlangıç materyaline göre farklılık göstermektedir. Küre çapının kontrolü, karbon küreleri sentezlemek için kullanılan yöntemle ilgili olarak farklılık gösterir ve literatürden, karbon kürelerinin büyüklüğünün kontrol edilebileceği ortak bir teknik olmadığı görülmektedir.

Karbon kürelerin yüzey alanları çok düşük ( $< 2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ve çok yüksek değerler ( $> 1200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) arasında değişmektedir. Ayrıca spesifik yüzey alanının büyüklüğü, farklı gaz atmosferindeki karbonizasyon sıcaklıklarına bağlı olarak değişebilmektedir. Ayrıca yüzey alanı  $\text{CO}_2$  gazı ve inert gazların kullanılmasıyla da kontrol edilebilir (Deshmukh, 2010).

## **1.6 Hidrojen Enerjisinin Depolanması**

Hidrojen 1500'lü yıllarda keşfedilmiş, 1700'lü yıllarda yanabilme özelliğinin farkına varılmış, evrenin en basit ve en çok bulunan elementi olup, renksiz, kokusuz, havadan 14,4 kez daha hafif ve tamamen zehirsiz bir gazdır. Güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeye vermiş olduğu ısının yakıtı hidrojen olup, evrenin temel enerji kaynağıdır. Hidrojen  $-52.77 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de sıvı hale getirilebilir. Sıvı hidrojenin hacmi gaz halindeki hacminin sadece 1/700'ü kadardır. Isı ve patlama enerjisi



gerektiren her alanda kullanımını temiz ve kolay olan hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı enerji sistemlerinde, atmosfere atılan ürün sadece su ve/veya su buharı olmaktadır. Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir (Üst ısıl değeri 140,9 MJ/kg, alt ısıl değeri 120,7 MJ/kg). 1 kg hidrojen 2,1 kg doğal gaz veya 2,8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir. Hidrojen doğada serbest halde bulunmaz, bileşikler halinde bulunur. En çok bilinen bileşiği ise sudur. Bundan dolayı temel enerji kaynağı değil, bir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojenin taşınabilmesi için depolanması gerekmektedir.

Hidrojen depolama, birim ağırlık (kütlesel kapasite) veya hacim (hacimsel kapasitesi) başına düşen hidrojen miktarı olarak tanımlanabilir. Alternatif olarak, kütlesel ve hacimsel kapasite, depolanan hidrojenin kimyasal enerjisi açısından ifade edilebilir.

### **1.6.1 Hidrojen Depolama Yöntemleri**

Hidrojenin sahip olduğu en önemli özellik depolanabilmesidir. Fakat bilinen en hafif gaz olduğundan depolanması çok büyük bir problemdir. Hidrojenin küçük hacimde ve yüksek miktarda depolanması, hidrojen enerjisi kullanımının yaygınlaşması için önemlidir. Kullanım alanlarına göre hidrojen, gaz veya sıvı olarak saf halde tanklarda depolanabileceği gibi, fiziksel olarak maddelere tutunarak yüzey etkileşimli veya kimyasal olarak hidrürler şeklinde de depolanabilmektedir (Schlapbach, 2001).

### **1.7 Karakterizasyon**

Karbon mikro küre ve karbon türevi malzemelerin karakterizasyonunda malzemelerin kimyasal yapısı ve fonksiyonel grupları hakkında bilgi sahibi olmak için IR analizleri, yüzey alanı ve gözenek özelliklerinin incelenmesi için BET yüzey alanı tayini, yüzey özellikleri ve küresel veya gözenekli yapının tayini için SEM analizleri ve elementel içeriğinin tayini için EDX analizleri oldukça önemlidir.

### **1.7.1 BET Yüzey Alanı Tayini**

Granül ya da toz halindeki katı numunelerin yüzey alanı, üzerine tabaka halinde adsorplanan gaz miktarı ölçülerek bulunmaktadır. BET (Brunauer–Emet–Teller) yüzey alanı tayini ile karbon türevi malzemelerin iç yüzey alanı azot gazı akışı altında ölçülerek sonucu  $m^2/g$  cinsinden belirtilmektedir. Bu yöntem ile karbon türevi malzemelerinin yüzey alanı molekülün düşük basınç aralığında genellikle tek tabakalı adsorpsiyon izoterminden yola çıkılarak hesaplanmaktadır.

### **1.7.2 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR- ATR)**

Kızılötesi spektroskopisinden (IR) yararlanarak uygulanan Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi yöntemi, ara yüzeylerde, kolloidlerde, agregalarda ve bimoleküler filmlerde bulunan moleküllerin yapısını, fonksiyonel gruplarını, yapıların bağ şekillerini ve yerleşim düzenini belirlemek amacı ile birçok araştırmacı tarafından kullanılmaktadır. Bu yöntem ile karbon türevi malzemelerinin yapısal değişimi fonksiyonel grup piklerinin yardımıyla aydınlatılabilmektedir.

### **1.7.3 X-Işını Difraktometresi (XRD)**

XRD, ultraviyole ışıandan daha kuvvetli ve gamma ışınından daha zayıf enerjili X ışınını kullanarak yapılan bir analiz tekniğidir. Bu yöntem kullanılarak numunenin kristal yapısı, uzay grubu simetrisi, birim hücre parametreleri, kimyasal kompozisyonu ve fiziksel özellikleri hakkında nitel veya nicel olarak bilgi edinilebilmektedir. XRD çalışma prensibi numuneye X ışını gönderilerek gelen X ışını ile kristali oluşturan atomlardaki elektronların titreşmesi ve esnek saçılmaya uğrayarak kırılma ve dağılma ile kırılma ve dağılma verilerinin toplanması ile kırılan X ışının yoğunluğunun gözetlenmesine prensibine dayanmaktadır. Analiz sonucunda elde edilen kırınım deseni, numunenin her kristal türü için özeldir. Ayrıca bu teknik ile numune yapısında ve yüzeyinde herhangi bir tahribat meydana gelmemektedir (Klug, 1974).

#### **1.7.4 SEM Analizi**

Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Genel olarak topografi, morfoloji, şekil, boyut, bileşim ve kristalografik bilgi amaçlı kullanılırlar. Taramalı Elektron Mikroskopu yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektro magnetik lenslerle inceltiren elektron demeti ile incelenecek malzemeyi analiz etme imkanı sunar.

#### **1.7.5 Elementel Analiz**

Element analiz, bir molekül veya materyal (toprak, atık, mineraller, kimyasal bileşikler) içerisindeki belirli bir element ya da elementin miktarını tayin edildiği bir tekniktir. Elementel analiz ile hem nitel olarak örneğin içerisinde hangi elementlerin var olduğu tayin edilebilirken, hem de nicel olarak var olan elementlerin miktarı belirlenebilmektedir. Element analiz, bir bileşikteki bir elementin miktarını (tipik olarak yüzde ağırlık) belirleyen bir karakterizasyon türüdür. Bir örneğin içerisinde birçok farklı element olabileceği gibi, en yaygın element analizi türü örneğin içerisindeki karbon, hidrojen ve azot miktarının tayin edilmesidir.

#### **1.7.6 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)**

Termal gravimetrik analiz, analizi yapılacak olan maddenin kütlesindeki azalmaların düzenli olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklığın ya da zamanın bir fonksiyonu olarak incelenmesidir, yani numunenin kütlesinin, numunenin sıcaklığına ya da zamana göre ölçümüdür. Sıcaklık artmasıyla birlikte numunede meydana gelen kütle kayıpları numunenin yapısında bulunan su ve benzeri uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıyla tek ya da birkaç basamakta gerçekleşir. Elde edilen sonuçlardan sıcaklık veya zamana karşı kütle ya da % kütle

eğrilerinin çizilmesiyle elde edilen grafiklere termal bozunma eğrisi ya da termogram denilmektedir. Termal gravimetrik analizden elde edilen termogramların birinci türevi alındığında, zaman ya da sıcaklığa bağlı olarak kütle değişimini gösteren eğrilere ise  $d[TG]$  eğrileri adı verilir. Kütle değişimi TGA eğrilerinde bir adım şeklinde ve  $d[TG]$  eğrilerinde ise bir doruk noktası şeklinde oluşur.

### **1.7.7 Hidrojen Depolama Kapasitesinin Belirlenmesi**

Aktif karbon yüksek gözenekliliğe sahip bir malzeme olduğundan hidrojen bu yapının boşluklarındaki yüzeylerine fiziksel olarak zayıf Van de Waals bağları ile tutunur. Yapısına adsorbe olan hidrojeni bırakan ve benzer etkilerle hidrojeni yapısına tekrar alan bu malzemelerin hidrojen depolama kapasitesi sıcaklık ve basınç değişimi ile belirlenmektedir. Katı formunda hidrojen depolayan malzemelerin hidrojen depolama özelliklerini incelemek için kütle hidrojen depolama ve hacimsel hidrojen depolama olmak üzere bilinen iki temel yöntem vardır.

## **1.8 Literatür Özeti**

Hidrotermal yöntem ile karbon türevli malzemelerin sentezi çok eskiye dayanmaktadır. Bergius ve arkadaşları (1913) selülozun hidrotermal yöntem ile kömüre dönüşümünü sağlamışlardır (Bergius, 1913). Berl ve Schmidt (1932) ise bazı biyokütlelerden 150-350 °C sıcaklık aralığında hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile denemeler yapmışlardır (Berl, 1932).

Nanoteknolojinin son zamanlarda dikkat çekmesi ve nano malzemelere olan ilginin artması sonucunda karbon nano malzemeler ve bu malzemeleri üretmek için hidrotermal karbonizasyon yöntemi kullanılmaya başlanmıştır. 1991 yılında karbon nanotüplerin keşfi ile hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile yüksek sıcaklıkta karbon nanotüpler sentezlenmeye başlanmıştır (Iijima, 1991).

Hu ve arkadaşları (2008) hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon yapıları materyallere pH etkisini araştırmıştır ve C/H/O bileşimindeki değişimlerden farklı bozunma mekanizmalarını incelemiştir (Hu, 2008).

Sun ve Li (2004) çalışmalarında farklı derişimlerde hazırlanmış glikoz çözeltileri kullanılarak hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile 160 °C'de 2, 4, 6, 8 saat süresince deneyler yaparak 200, 500, 800, 1100 ve 1500 nm boyutlarında nano ve mikro karbon küreler elde etmişlerdir (Sun ve Li, 2004).

Sun ve Li (2005), hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile glikozdan kullanarak karbon küre sentezlemişlerdir. Deney ortamına anyonik bir yüzey aktif madde olan sodyum dodesil sülfat (SDS) ilave edilmesi ile deney sonucunda eklenen SDS miktarına bağlı olarak küresel ve yarı küresel içi boş karbon kürecikler elde etmişlerdir. Ayrıca elde edilen farklı morfolojiye sahip kürelere gümüş nano parçacıkları tutturmuşlardır (Sun ve Li, 2005).

Cui ve arkadaşları (2006) nişasta ve pirinç kullanarak hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile karbon küreler sentezlemişlerdir. Reaksiyon ortamına Fe ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesi ile reaksiyonda karbonizasyon işleminin hızlandığını ve deney sonunda farklı ürünler elde edildiğini belirtmişlerdir. Deney sonucunda Fe ilavesi ile nişastadan içi boş karbon küreler, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesi ile iplikli yapılar; Fe ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesi ile pirinçten gözenekli karbonlar elde edilmiştir (Cui, 2006).

## **2. MATERYAL VE METOD**

### **2.1 Materyal**

Deneylerde kullanılan yer fıstığı kabuğu Balıkesir ilinin Karesi ilçesi Şamlı beldesi Yarış köyünden temin edilmiştir ve farklı tane boyutlarında öğütülerek karbon türevi malzemelerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Deney ortamında kimyasal aktivasyon için kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup, kimyasal aktivasyon ajanı olarak kullanılan hidroklorik asit (HCl) ve çinko klorür ( $ZnCl_2$ ) ile karbon mikro küre ve karbon türevi malzemelerin yıkamasında kullanılan etil alkol ( $C_2H_5OH$ ) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir ve kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Yapılan literatür taramasından yer fıstığı kabuğunun çeşitli yöntemlerle aktif karbon eldesinde kullanılmış olmasına rağmen karbon mikro küre sentezinde ve hidrojen gazı adsorpsiyonunda kullanımına rastlanmadığı görülmüş ve başlangıç biyokütlesi olarak bu nedenle yer fıstığı kabuğu seçilmiştir.

### **2.2 Metod**

Bu çalışmada biyokütle olarak yer fıstığı kabuğu kullanılarak hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile farklı sıcaklık, farklı reaksiyon ortamı ve farklı reaksiyon sürelerinde karbon mikro küre ve karbon türevi malzemeler elde edilmiştir.

#### **2.2.1 Yer fıstığı kabuğunun tane boyutlarına ayrılması**

Yer fıstığı kabuğu distile su ile defalarca yıkanarak  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de etüvde 24 saat süreyle kurutulmuştur. Kurutulan yer fıstığı kabuğu laboratuvar tipi çelik blender ile sıvı azot yardımıyla öğütülmüştür ve  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de etüvde 24 saat süresince tekrar kurutulmuştur. Kurutulan biyokütle farklı tane boyutlarına ayrılmak üzere  $100\text{ }\mu\text{m}$  ve  $500\text{ }\mu\text{m}$  elekler kullanılarak Retsch AS 200 marka eleme cihazında elenmiştir ve  $100\text{-}500\text{ }\mu\text{m}$  tane boyutunda yer fıstığı kabuğu elde edilmiştir.

## 2.2.2 Karbon mikro küre hazırlanması

100-500 µm tane boyutuna sahip yer fıstığı kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile karbon mikro küre sentezi gerçekleştirilmiştir. Karbon mikro küreler yüksek basınca ve sıcaklığa dayanıklı otoklav sistemi kullanılarak hazırlanmıştır. Otoklav sistemi içerisine 50 mL distile su ve/veya reaksiyon çözeltisi ve 2,5 g öğütülmüş 100-500 µm tane boyutuna sahip yer fıstığı kabuğu koyulmuştur ve kapalı sistem magnetik bar yardımıyla 500 rpm karıştırma hızında karıştırılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Karbon mikro küre sentezi farklı sıcaklıklarda (240 °C ve 280 °C), farklı reaksiyon ortamında ve farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) ve kendiliğinden oluşan basınçlar altında gerçekleştirilmiştir. Lignoselülozik bir biyokütle olan yer fıstığı kabuğundan daha verimli küre elde etmek amacıyla reaksiyon ortamına kütlece (w/w) 1/1 oranında hidroklorik asit (HCl) ilave edilerek asit katalizli denemeler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca reaksiyon ortamına kimyasal aktivasyon ajanı olarak HCl yerine kütlece (w/w) 1/1 oranında çinko klorür ( $ZnCl_2$ ) ilave edilerek deneyler gerçekleştirilmiş ancak bu denemeler sonunda karbon mikro küre elde etmek yerine yüzey alanı yüksek aktif karbon elde edilmiştir. Ayrıca distile su süspansiyonunda gerçekleştirilen deneyler karbon küre elde edilemediğinden küre ve/veya gözenek oluşumunu arttırabilmek için 750 °C'de 2 saat süresince  $N_2$  gazı atmosferinde inert ortamda karbonizasyon gerçekleştirilmiştir. Karbon mikro küre elde etmek amacıyla yapılan tüm denemeler Tablo 2.1'de verilmiştir. Elde edilen örnekler vakum motoru yardımıyla bol distile su ile defalarca yıkanmış ardından etil alkolden geçirilerek 80 °C sıcaklıkta 6 saat süresince kurutulmuştur.

## 2.1 Karakterizasyon

Karbon mikro küre ve karbon türevi malzemelerin hazırlanmasında başlangıç materyali olarak kullanılan 100-500 µm tane boyutuna sahip yer fıstığı kabuğu BET, FTIR-ATR, XRD, SEM-EDX ve TGA cihazları kullanılarak karakterize edilmiştir. Deneyler sonrasında elde edilen karbon mikro küre ve karbon türevi malzemelerin karakterizasyonunda BET, FTIR-ATR, XRD, SEM-EDX, TEM, TGA ve Hidrojen Depolama cihazları kullanılmıştır.

**Tablo 2.1:** Hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon mikro küre ve karbon türevi malzemeler.

<b>Morfoloji</b>	<b>Sıcaklık</b>	<b>Reaksiyon ortamı</b>	<b>Reaksiyon süresi</b>	<b>Karıştırma hızı</b>
Karbon türevi malzeme	240 °C	Sulu süspansiyon	1 saat	500 rpm
Karbon türevi malzeme	240 °C	Sulu süspansiyon	3 saat	500 rpm
Karbon türevi malzeme	240 °C	Sulu süspansiyon	6 saat	500 rpm
Gözenekli karbon türevi malzeme	240 °C	Sulu süspansiyon + Karbonizasyon	1 saat	500 rpm
Gözenekli karbon türevi malzeme	240 °C	Sulu süspansiyon + Karbonizasyon	3 saat	500 rpm
Gözenekli karbon türevi malzeme	240 °C	Sulu süspansiyon + Karbonizasyon	6 saat	500 rpm
Mikro küre	240 °C	Asidik süspansiyon (1/1 HCl ilavesi)	1 saat	500 rpm
Mikro küre	240 °C	Asidik süspansiyon (1/1 HCl ilavesi)	3 saat	500 rpm
Mikro küre	240 °C	Asidik süspansiyon (1/1 HCl ilavesi)	6 saat	500 rpm
Mikro küre	280 °C	Asidik süspansiyon (1/1 HCl ilavesi)	1 saat	500 rpm
Mikro küre	280 °C	Asidik süspansiyon (1/1 HCl ilavesi)	3 saat	500 rpm
Mikro küre	280 °C	Asidik süspansiyon (1/1 HCl ilavesi)	6 saat	500 rpm
Yüzey alanı yüksek aktif karbon	240 °C	Asidik süspansiyon (1/1 ZnCl <sub>2</sub> ilavesi)	1 saat	500 rpm
Yüzey alanı yüksek aktif karbon	240 °C	Asidik süspansiyon (1/1 ZnCl <sub>2</sub> ilavesi)	3 saat	500 rpm
Yüzey alanı yüksek aktif karbon	240 °C	Asidik süspansiyon (1/1 ZnCl <sub>2</sub> ilavesi)	6 saat	500 rpm



### **2.1.1 BET Yüzey Alanı Tayin Cihazı**

Karbon mikro küre ve karbon türevi malzemelerin BET yüzey alanı ölçümleri 250 °C'de 24 saat degaz edilerek Quantachrome Nova 2200e serisi cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Örneklerin yüzey alanı ölçümleri ve gözenek boyutu dağılımları, 77 K'de sıvı azot yardımıyla saf azot gazının adsorbent olarak kullanılmasıyla belirlenmiştir. Ayrıca karbon küre ve karbon türevi malzemelerinin gözenek boyutu dağılımında, BET yüzey alanı cihazı kullanılarak toplam gözenek hacmi DFT dV(r) metodu ile ve mikro gözenek hacmi t-plot metodu ile belirlenmiştir.

### **2.1.2 FTIR-ATR Analizleri**

Karbon mikro küre ve karbon türevi malzemelerin FTIR-ATR analizleri geçirgenlik modunda ve 4000-650 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında Perkin Elmer Spektrum 100 spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir.

### **2.1.3 XRD Analizleri**

Karbon mikro küre ve karbon türevi malzemelerin XRD analizleri oda sıcaklığında 30 mA, 40 kV'de ve 2°/dk tarama hızı ile 5-80° aralığında Malvern Analytical Philips X'Pert-Pro marka X-ray difraktometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### **2.1.4 SEM-EDX Analizleri**

Karbon mikro küre ve karbon türevi malzemelerin yüzeyi 20 mA akım altında ve 60 saniye belirli süresince Au-Pd ile kaplanarak morfolojisi Zeiss Evo LS 10 marka taramalı elektron mikroskobu ile görüntülenmiştir. Örneklerin küre olup olmadığı, oluşan kürelerin boyutu ve karbon türevi malzemelerin gözenek yapısı SEM cihazı yardımıyla belirlenmiştir.

### **2.1.5 TEM Analizleri**

Karbon mikro küre ve aktif karbonların TEM fotoğrafları JEOL 2100F HRTEM marka geçirimli elektron mikroskobu ile analiz edilmiştir. Örneklerin küre olup olmadığı ve aktif karbon yapısı TEM cihazı yardımıyla belirlenmiştir. Numuneler analize hazırlanırken etanol içerisinde 45 dakika süresince dağıtılarak grid üzerine damlatılmıştır. Etanol 24 saat süresince uzaklaştırıldıktan sonra numunelerin görüntüleri alınmıştır.

### **2.1.6 TG Analizleri**

Karbon mikro küre ve karbon türevi malzemelerin termogravimetrik analizleri Perkin Elmer Diamond simultane TG analiz cihazı kullanılarak 20 °C'lik sıcaklık artışları ile 30-1200 °C sıcaklık aralığında ve azot atmosferinde yapılmıştır. Böylece elde edilen örneklerin termal kararlılığı belirlenmiştir.

### **2.1.7 Hidrojen Depolama Analizleri**

Karbon mikro küre ve karbon türevi malzemelerin, hidrojen gaz adsorpsiyon ölçümleri, yüksek basınçlı adsorpsiyon analizörü olarak kullanılan ve belirli hacme sahip bir silindirik numune hücresinden oluşan Hiden marka IMI PSI hidrojen depolama cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Hidrojen adsorpsiyon deneylerinde kullanılan hidrojen gazının (yüksek saf ve yüksek basınçlı 200 bar silindir) saflığı % 99.999'un üzerindedir. Numunenin çalışma basıncı, yüksek vakumdan 100 bara kadardır. Analiz sırasında numune sıcaklığının aralığı kriyojenik sıcaklık ile 500 °C arasında olabilir. Bu tez çalışmasında ise H<sub>2</sub> gazı adsorpsiyon ölçümleri ise -196 °C'de gerçekleştirilmiştir. Numunenin analizine ait verilerin toplanması, verilerin kalitesinin ve yüksek tekrarlanabilirliğinin sağlanması için tamamen otomatiktir. Muhtemel sızıntı kaynakları için mümkün olan tüm önlemler özenle alınmıştır. Stabil olmayan sıcaklık, sızıntılar ve hidrojenin numune hücreye yayılmasından kaynaklanan ilave basınç gibi faktörlerden kaynaklanan hataların önlenmesine özen gösterilmiştir. Tipik olarak, hidrojen depolama ölçümleri için kullanılan karbon numunelerinin kütlesi, 500 mg ile 2 g arasındadır. Ölçümden önce, numuneler

vakumda yaklaşık 8 saat boyunca 200 °C'de ısıtılarak gazdan arındırılmıştır. Bütün sistem hidrojen ile istenilen değerde basınçlandırılmış ve basınçtaki değişim izlenmiştir (Arjunan, 2018).



### 3. BULGULAR

Çalışmada kullanılan yer fıstığı kabuğunun ve yer fıstığı kabuğundan yola çıkarak elde edilen karbon küre ve karbon türevi malzemelerin karakterizasyonuna ait deneysel sonuçlar aşağıda verilmektedir.

#### 3.1 Yer Fıstığı Kabuğu

Bu çalışmada hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile karbon mikro küre ve karbon türevi malzemeler elde edilmesinde biyokütle olarak kullanılan yer fıstığı kabuğu BET, FTIR-ATR, XRD, SEM-EDX ve TGA cihazları kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu karakterizasyonlara ait bulgular aşağıda sırasıyla verilmektedir.

##### 3.1.1 BET Analizi

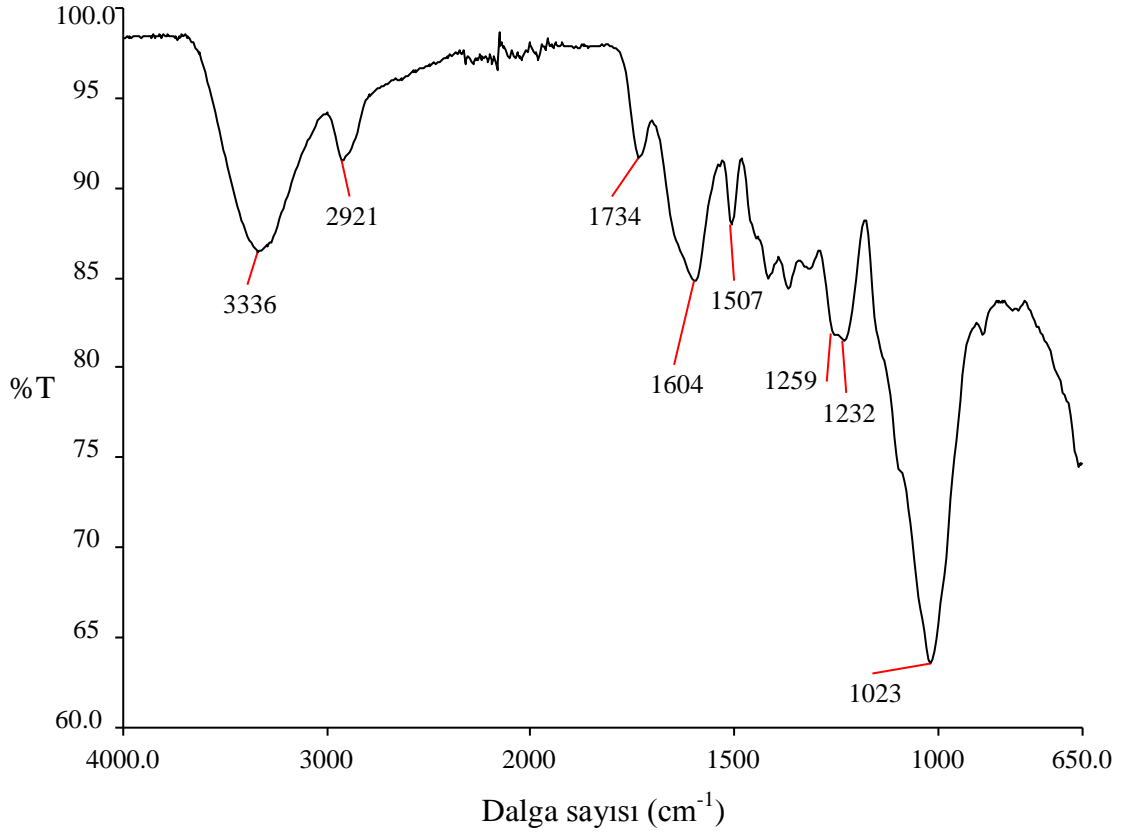
Öğütülüp, elenen 100-500 µm tane boyutuna sahip yer fıstığı kabuğunun yüzey alanının belirlenmesi için yüzey alan analizleri yapılmıştır ve bu analiz sonuçlarına ait veriler Tablo 3.1’de verilmektedir.

**Tablo 3.1:** Yer fıstığı kabuğunun BET yüzey alanı değeri.

Örnek	BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)
Yer fıstığı kabuğu	0,90

##### 3.1.2 FTIR-ATR Analizi

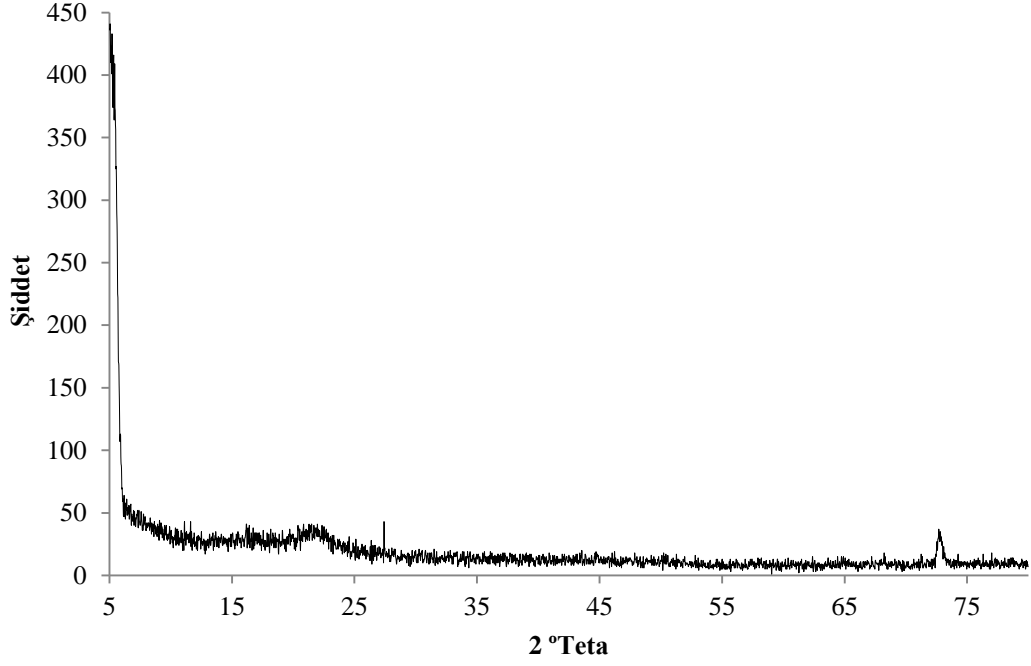
100-500 µm tane boyutuna sahip yer fıstığı kabuğuna ait FTIR spektrumu Şekil 3.1’de ve spektrum üzerinde yer fıstığı kabuğuna ait karakteristik pikler verilmektedir.



**Şekil 3.1:** Yer fıstığı kabuğuna ait FTIR spektrumu.

### 3.1.3 XRD Analizi

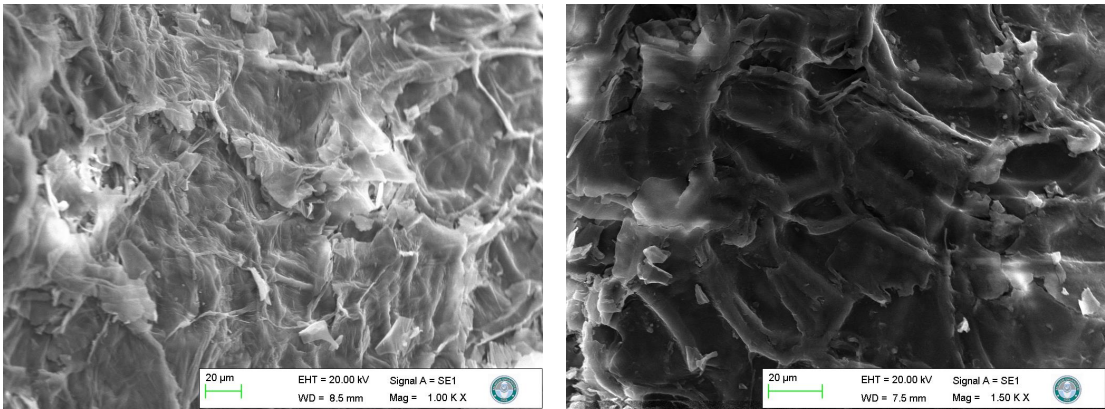
100-500 µm tane boyutuna sahip yer fıstığı kabuğuna ait karakteristik pikler ve XRD deseni Şekil 3.2’de verilmektedir.



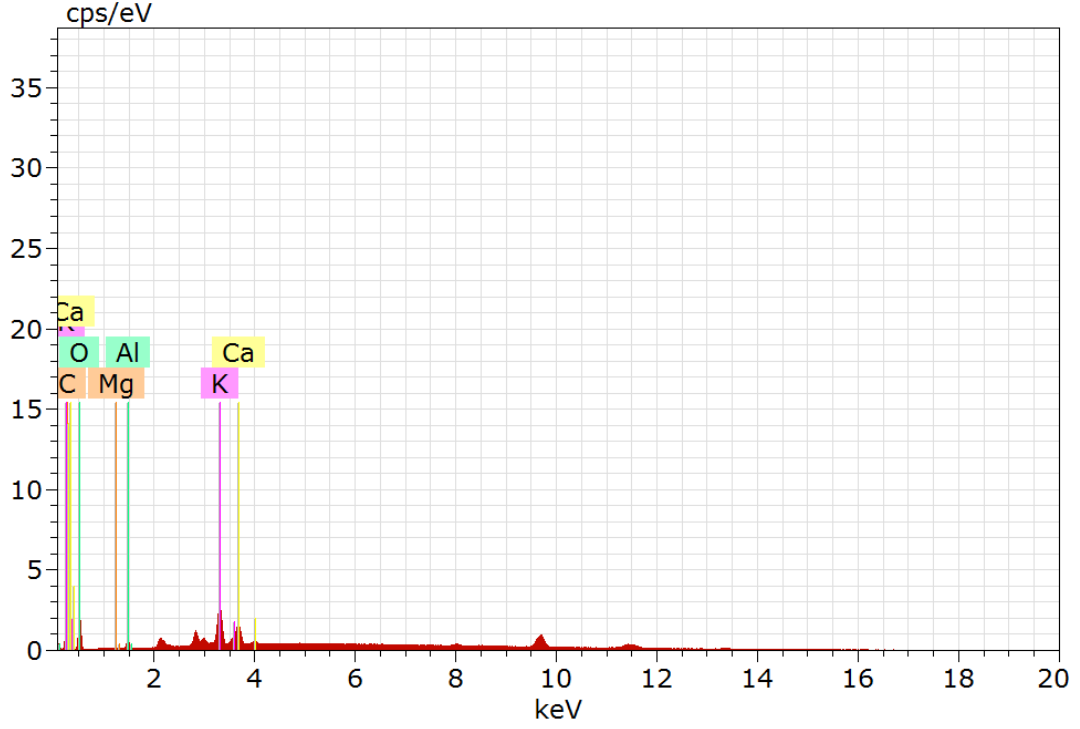
Şekil 3.2: Yer fıstığı kabuğuna ait XRD deseni.

### 3.1.4 SEM-EDX Analizi

100-500  $\mu\text{m}$  tane boyutuna sahip yer fıstığı kabuğu örneğine ait SEM görüntüleri Şekil 3.3'te verilmektedir. Ayrıca örneğin yapısı ve % elementel içeriği EDX dedektörü kullanılarak incelenmiştir. 100-500  $\mu\text{m}$  tane boyutuna sahip yer fıstığı kabuğuna ait EDX deseni, Şekil 3.4'te ve EDX deseninden elde edilen yaklaşık % elementel içeriği değerleri ise Tablo 3.2'de verilmektedir.



Şekil 3.3: Yer fıstığı kabuğuna ait SEM görüntüleri.



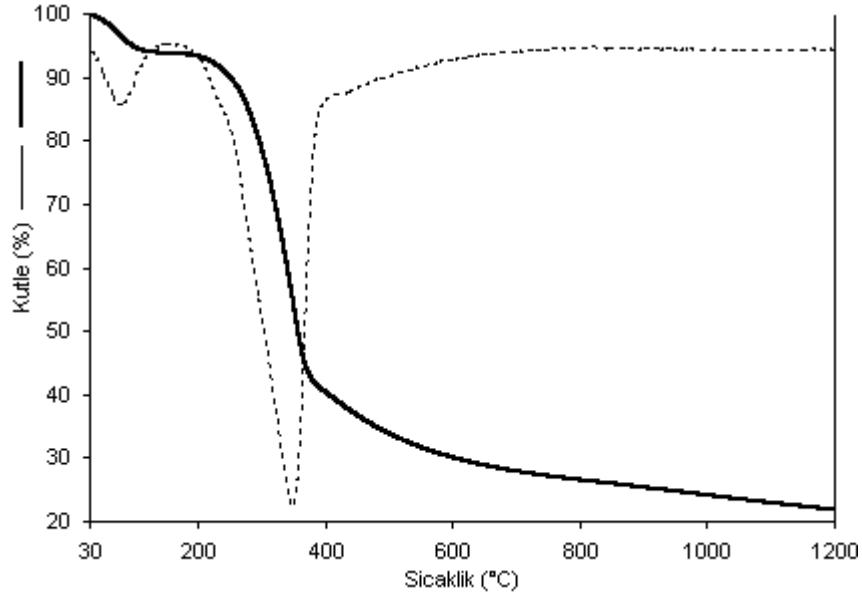
Şekil 3.4: Yer fıstığı kabuğuna ait EDX deseni.

Tablo 3.2: Yer fıstığı kabuğuna ait % elementel içeriği değerleri.

Örnek	C	O	K	Al	Ca	Mg
Yer fıstığı kabuğu	46,9	37,3	7,1	4,5	3,7	0,5

### 3.1.5 TG Analizi

Termal gravimetrik analizleri yapılan 100-500  $\mu\text{m}$  tane boyutuna sahip yer fıstığı kabuğuna ait TG ve d[TG] termogramı Şekil 3.5'te ve bu termogramlardan elde edilen veriler Tablo 3.3'te verilmektedir.



**Şekil 3.5:** Yer fıstığı kabuğuna ait TG ve d[TG] termogramı.

**Tablo 3.3:** Yer fıstığı kabuğuna ait termal kararlılık parametreleri.

Örnek	$T_{max1}$ (°C)	Delta $Y_1$ (%)	$T_{max2}$ (°C)	Delta $Y_2$ (%)	Rezidü (%)
Yer fıstığı kabuğu	74	6,1	350	71,6	21,8

### 3.2 Karbon Küre

100-500  $\mu\text{m}$  tane boyutuna sahip yer fıstığı kabuğundan yola çıkarak hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile farklı sıcaklık (240 °C ve 280 °C), farklı reaksiyon ortamı ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$  ve  $\text{ZnCl}_2$ ) ve farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) 500 rpm karıştırma hızında küre sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen karbon mikro küre ve karbon türevi malzemeler BET, SEM-EDX, TEM, FTIR-ATR, TGA cihazları ile karakterize edilmiştir. Karbon mikro küre ve karbon türevi malzemelerin BET yüzey alanı sonuçları ve SEM-EDX görüntülerine göre seçilen en ideal küre özelliği gösteren ve/veya yüzey alanı yüksek örneklerin morfolojisi XRD ile aydınlatılmıştır ve hidrojen depolama kapasiteleri ise gaz depolama cihazı ile belirlenmiştir. Bu karakterizasyonlara ait bulgular aşağıda sırasıyla verilmektedir.



### 3.2.1 BET Analizleri

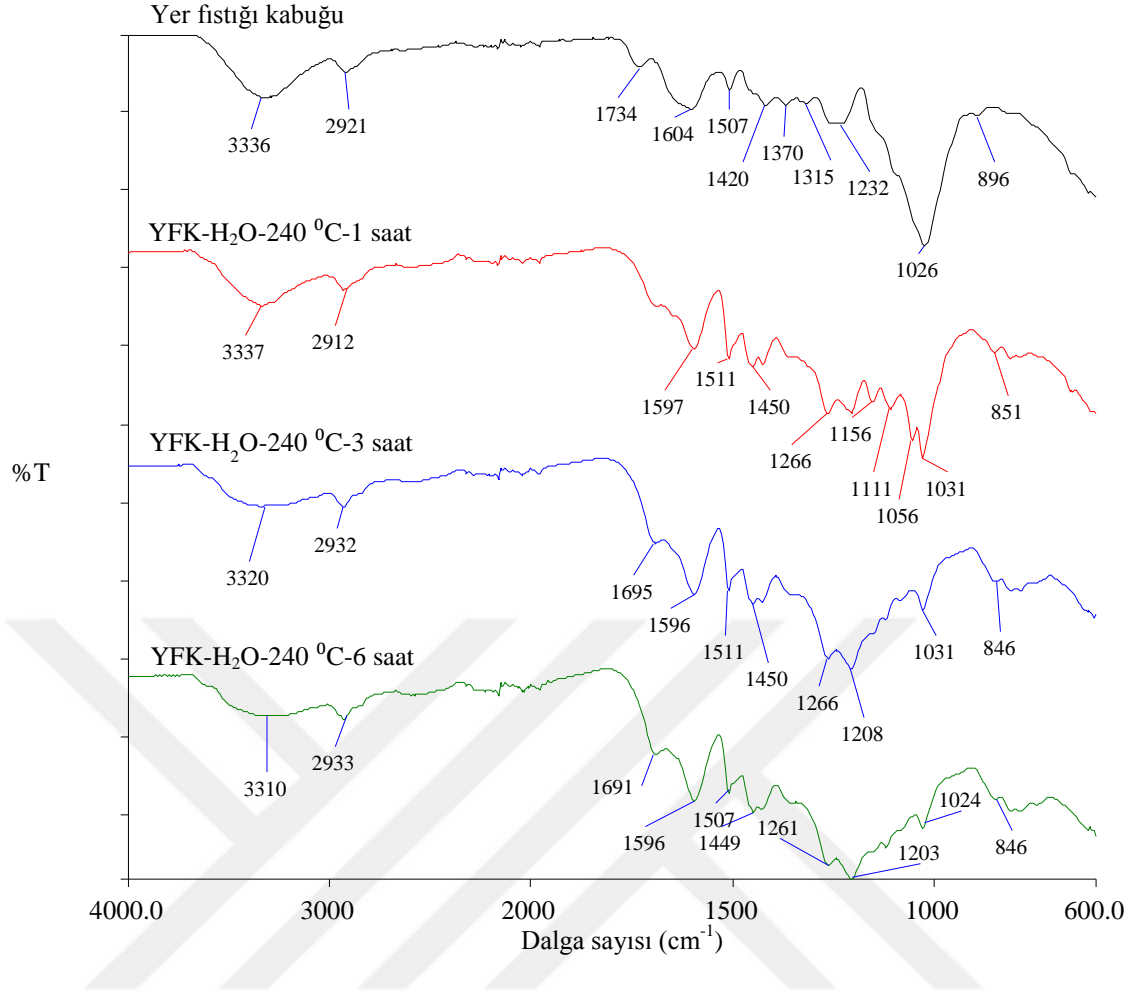
100-500 µm tane boyutuna sahip yer fıstığı kabuğundan yola çıkarak hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile farklı sıcaklık (240 °C ve 280 °C), farklı reaksiyon ortamı (H<sub>2</sub>O, HCl ve ZnCl<sub>2</sub>) ve farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) 500 rpm karıştırma hızında elde edilen karbon küre ve karbon türevi malzemelerin gözenek boyutu dağılımı BET yüzey alanı cihazı kullanılarak, toplam gözenek hacmi DFT dV(r) metodu ile ve mikro gözenek hacmi t-plot metodu ile belirlenmiştir. Karbon mikro küre ve karbon türevi malzemelerin BET yüzey analizi sonuçları ve gözenek boyutu dağılımlarına ait veriler Tablo 3.4'te verilmektedir.

### 3.2.2 FTIR-ATR Analizleri

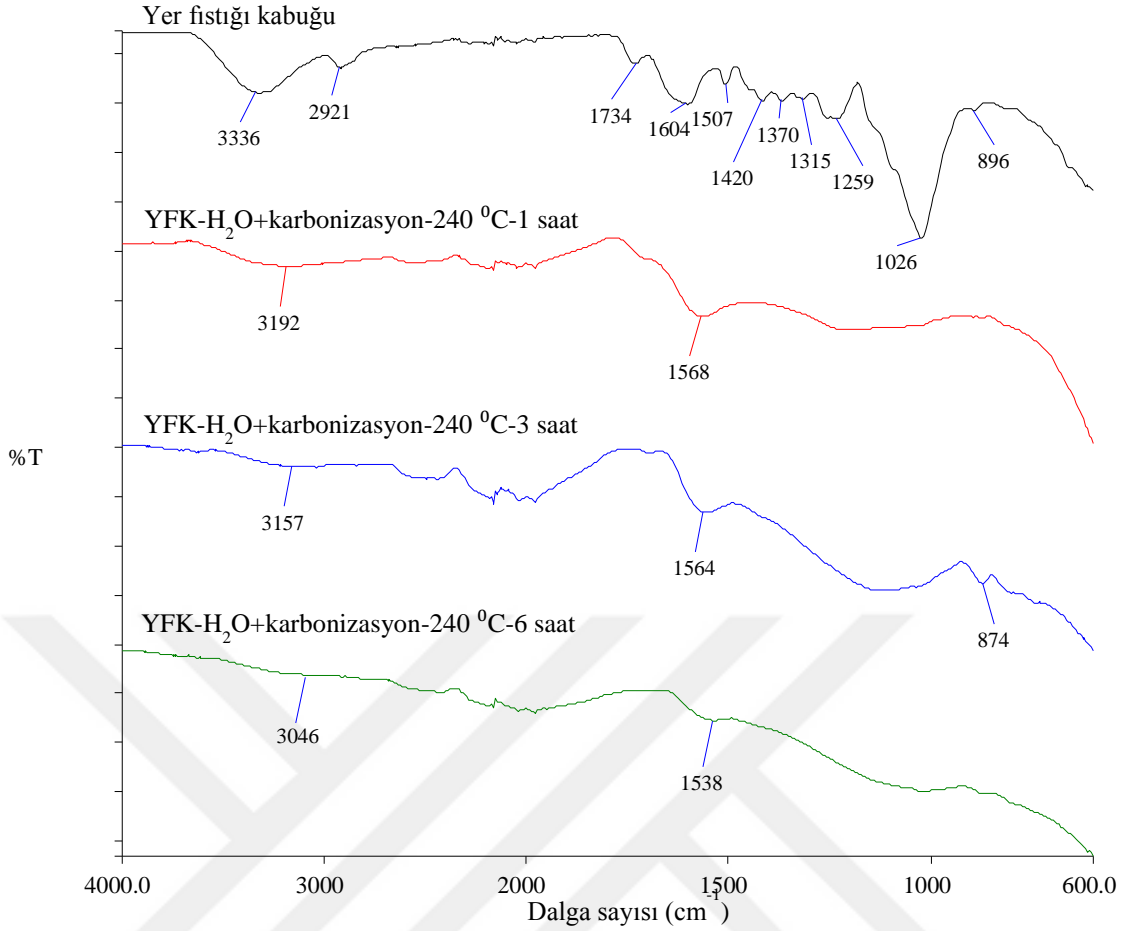
100-500 µm tane boyutuna sahip yer fıstığı kabuğundan yola çıkarak hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile sulu süspansiyon ortamında ve 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon türevi malzemelerin FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.6'da, yüzey alanını arttırmak amacıyla sulu süspansiyon ortamında ve 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen örneklerin 750 °C'de 2 saat süresince karbonize edilmesiyle elde edilen karbon türevi malzemelerin FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.7'de, reaksiyon ortamına 1/1 (w/w) oranında HCl ilavesi ile asidik süspansiyon ortamında ve 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon kürelerin FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.8'de, reaksiyon ortamına 1/1 (w/w) oranında HCl ilavesi ile asidik süspansiyon ortamında ve 280 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon kürelerin FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.9'da ve reaksiyon ortamına 1/1 (w/w) oranında ZnCl<sub>2</sub> ilavesi ile 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon türevi malzemelerin FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.10'da verilmektedir.

**Tablo 3.4:** Karbon mikro küre ve karbon türevi malzemelerin BET yüzey alanı değerleri ve gözenek boyutu dağılımları.

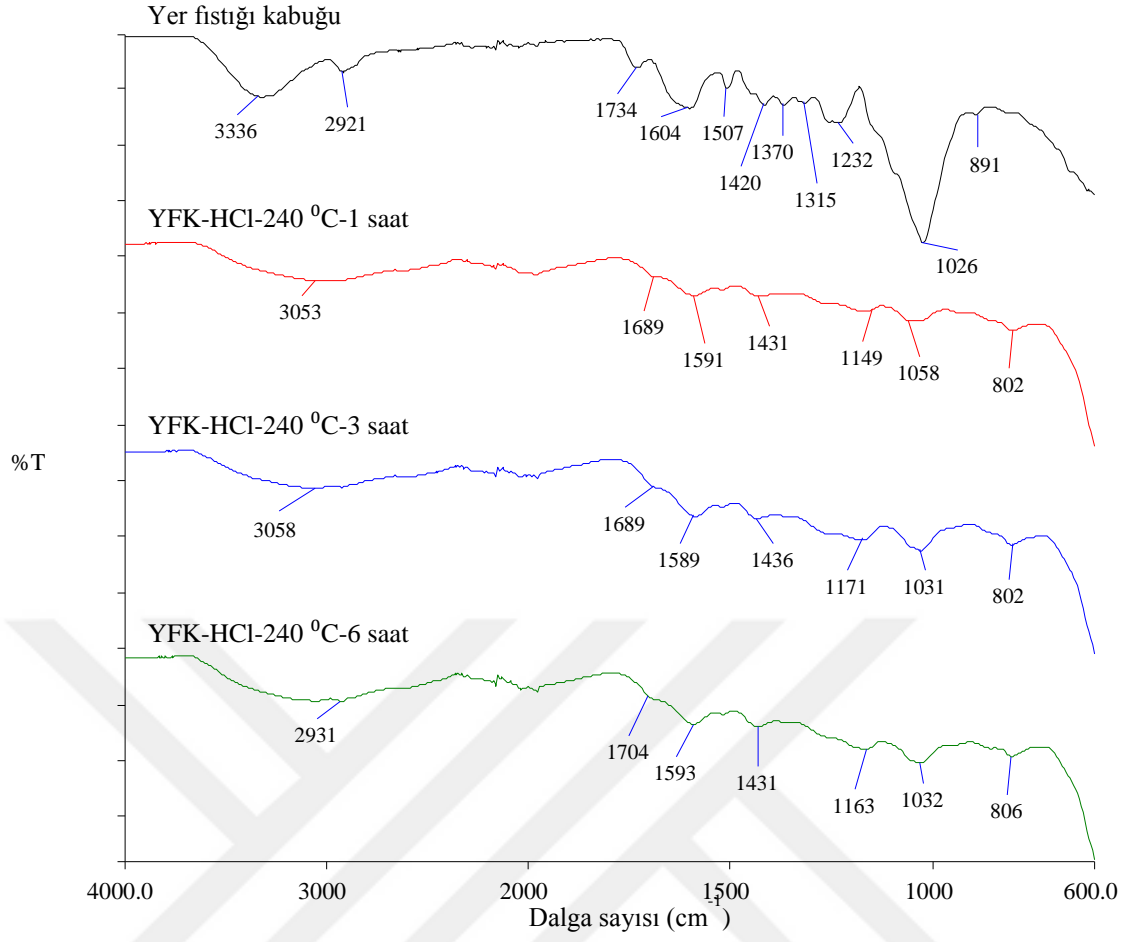
Örnek	BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Mikro gözenek alanı (m <sup>2</sup> /g)	DFT toplam gözenek hacmi (cc/g)	Mikro gözenek hacmi (cc/g)	DFT gözenek yarıçapı (Å)
YFK-H <sub>2</sub> O-240 °C-1 saat	2,151	14,666	0,052	0,008	38,98
YFK-H <sub>2</sub> O-240 °C-3 saat	22,317	10,206	0,149	0,006	69,96
YFK-H <sub>2</sub> O-240 °C-6 saat	24,645	20,697	0,107	0,007	44,61
YFK-H <sub>2</sub> O+Karbonizasyon-240 °C-1 saat	267,237	257,085	0,121	0,105	11,26
YFK-H <sub>2</sub> O+Karbonizasyon-240 °C-3 saat	359,620	346,756	0,178	0,151	5,63
YFK-H <sub>2</sub> O+Karbonizasyon-240 °C-6 saat	267,132	240,509	0,162	0,121	5,89
YFK-HCl-240 °C-1 saat	14,399	0	0,024	0	15,85
YFK-HCl-240 °C-3 saat	2,248	0	0,013	0	27,69
YFK-HCl-240 °C-6 saat	11,341	3,891	0,016	0,002	13,24
YFK-HCl-280 °C-1 saat	10,728	2,314	0,017	0,002	13,85
YFK-HCl-280 °C-3 saat	3,354	0	0,020	0	5,63
YFK-HCl-280 °C-6 saat	39,950	0	0,066	0	16,58
YFK-ZnCl <sub>2</sub> -240 °C-1 saat	416,136	386,277	0,254	0,252	5,89
YFK-ZnCl <sub>2</sub> -240 °C-3 saat	687,097	302,279	0,476	0,204	5,89
YFK-ZnCl <sub>2</sub> -240 °C-6 saat	671,268	639,925	0,335	0,348	5,63



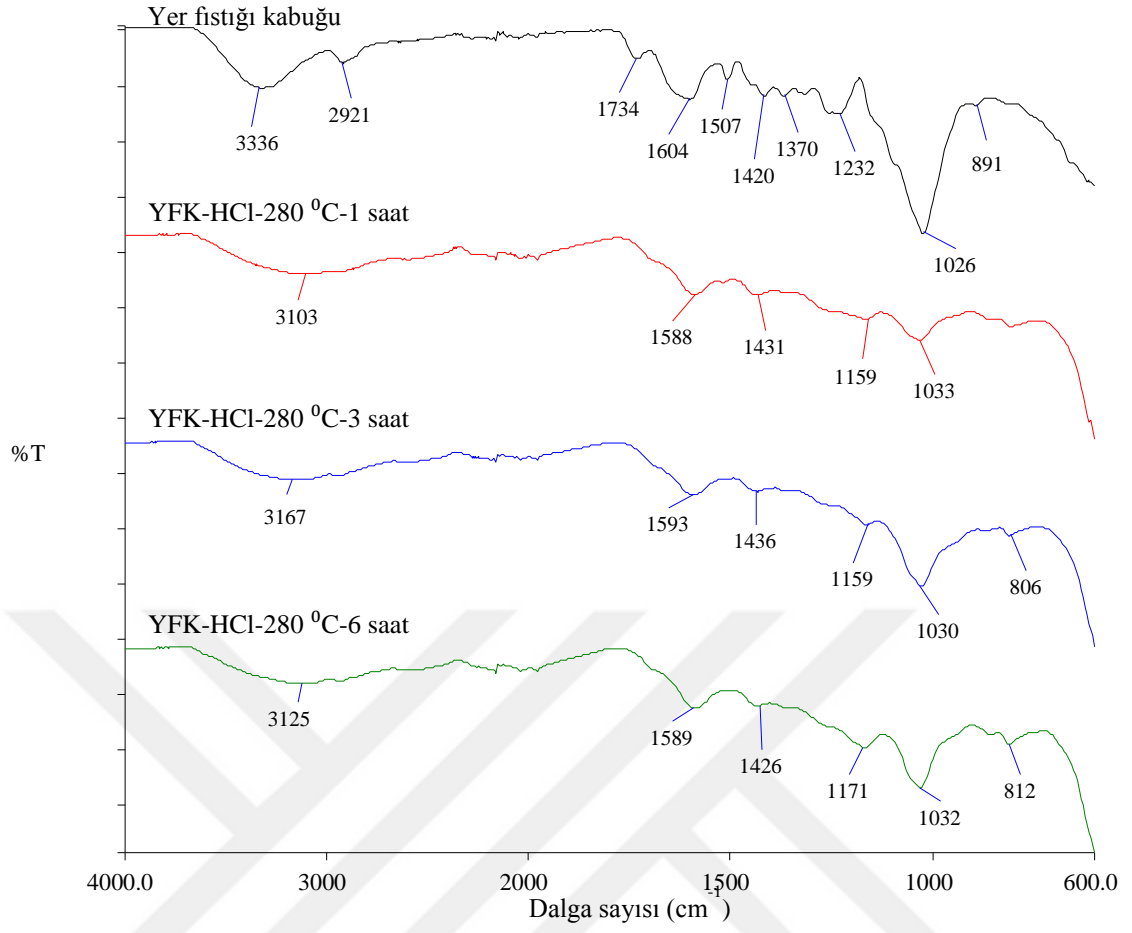
**Şekil 3.6:** Sulu süspansiyon ortamında ve 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon türevi malzemelerin FTIR-ATR spektrumları.



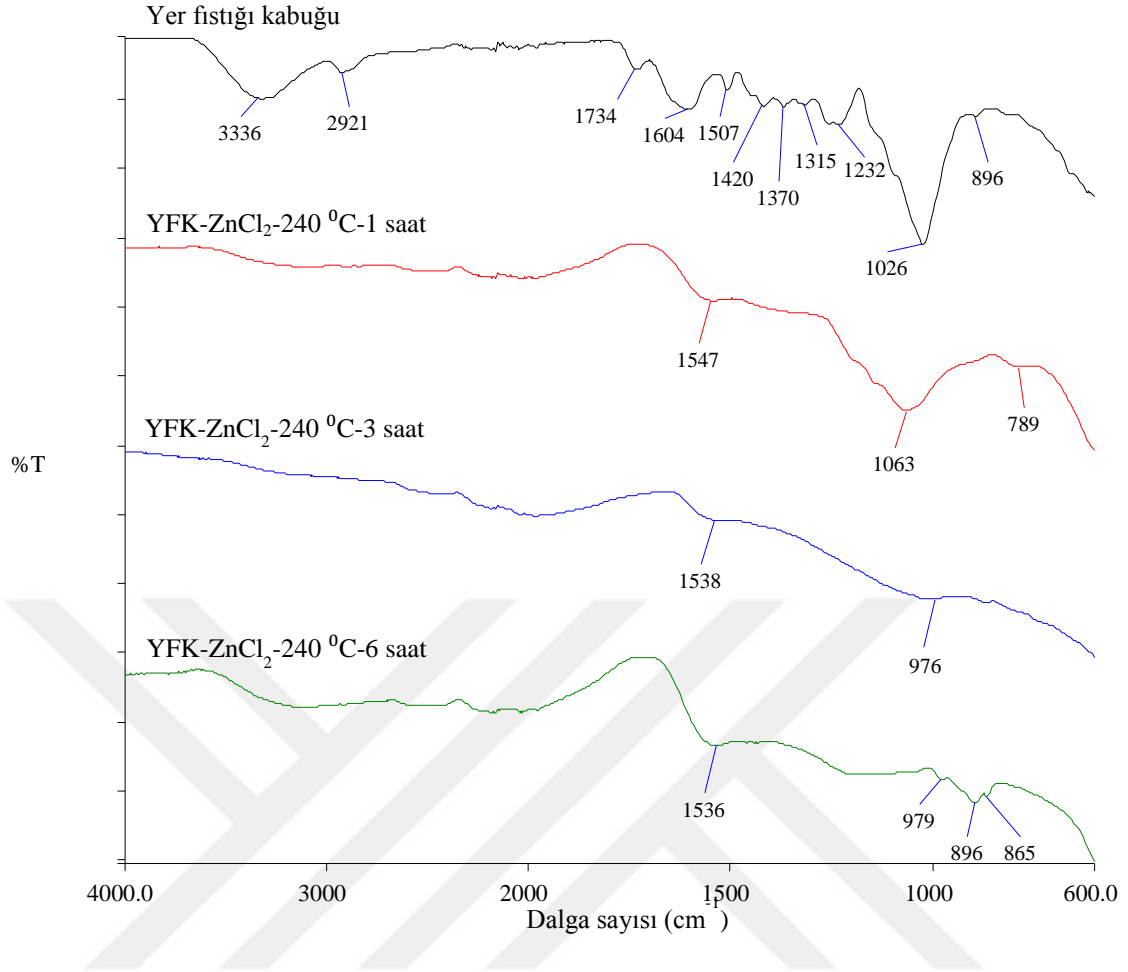
**Şekil 3.7:** Sulu süspansiyon ortamında ve 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen örneklerin 750 °C'de 2 saat süresince karbonize edilmesiyle elde edilen karbon türevi malzemelerin FTIR-ATR spektrumları.



**Şekil 3.8:** 1/1 (w/w) oranında HCl ilavesi ile 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon kürelerin FTIR-ATR spektrumları.



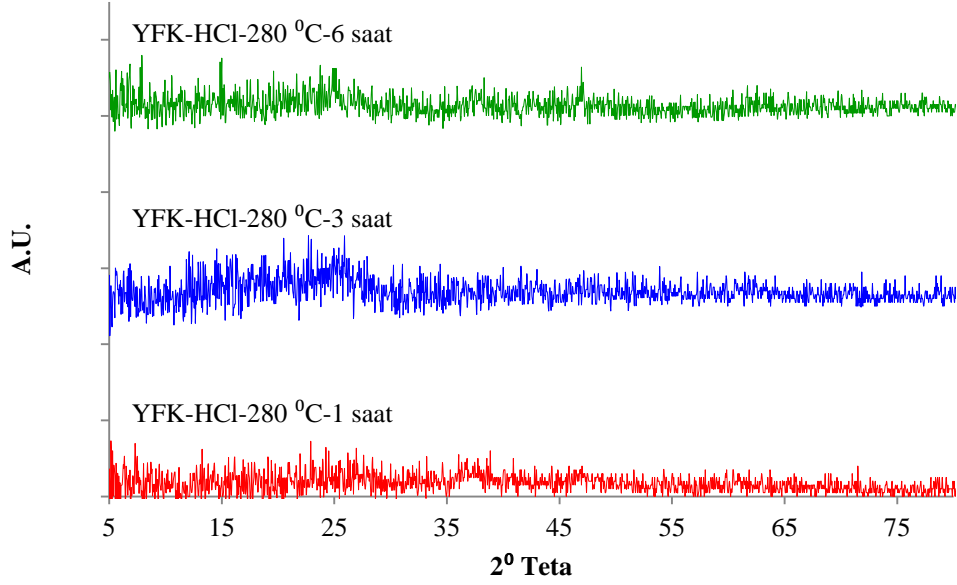
**Şekil 3.9:** 1/1 (w/w) oranında HCl ilavesi ile 280 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon kürelerin FTIR-ATR spektrumları.



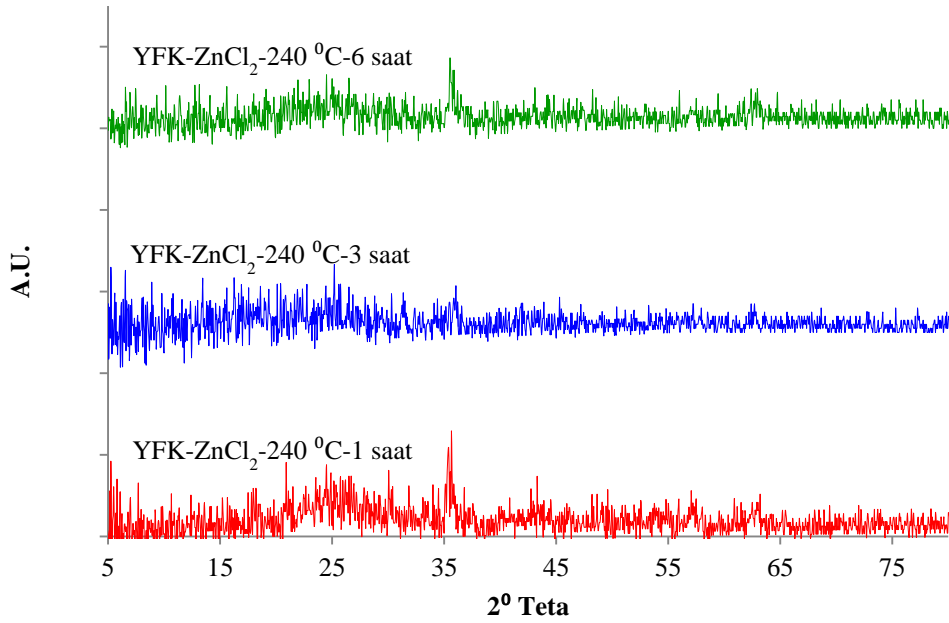
**Şekil 3.10:** 1/1 (w/w) oranında ZnCl<sub>2</sub> ilavesi ile 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon türevi malzemelerin FTIR-ATR spektrumları.

### 3.2.3 XRD Analizleri

100-500 µm tane boyutuna sahip yer fıstığı kabuğundan yola çıkarak hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon mikro küre ve karbon türevi malzemelerin BET yüzey alanı ve SEM-EDX sonuçlarına göre en iyi küre yapısı ve/veya gözenekli yapı gösteren örneklerden; reaksiyon ortamına 1/1 (w/w) oranında HCl ilavesi ile asidik süspansiyon ortamında ve 280 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon kürelerin XRD desenleri Şekil 3.11’de ve reaksiyon ortamına 1/1 (w/w) oranında ZnCl<sub>2</sub> ilavesi ile 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon türevi malzemelerin XRD desenleri Şekil 3.12’de verilmektedir.



**Şekil 3.11:** 1/1 (w/w) oranında HCl ilavesi ile 280 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon kürelerin XRD desenleri.



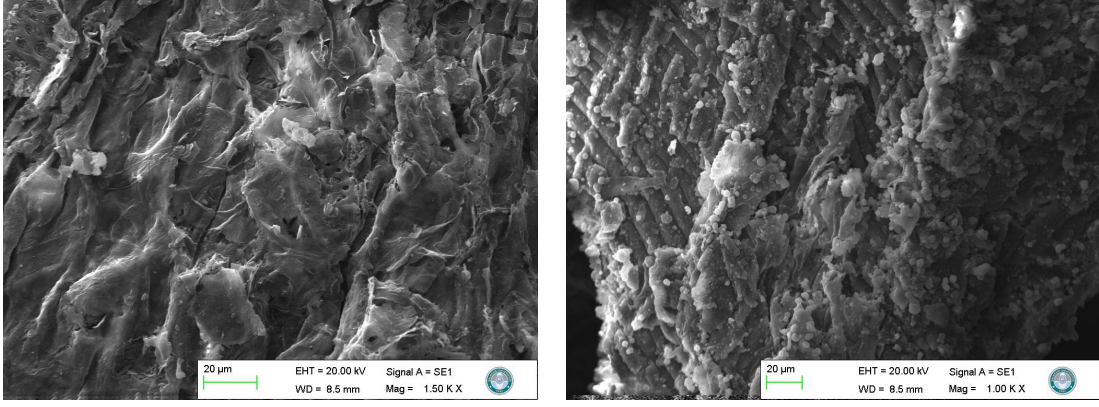
**Şekil 3.12:** 1/1 (w/w) oranında ZnCl<sub>2</sub> ilavesi ile 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon türevi malzemelerin XRD desenleri.



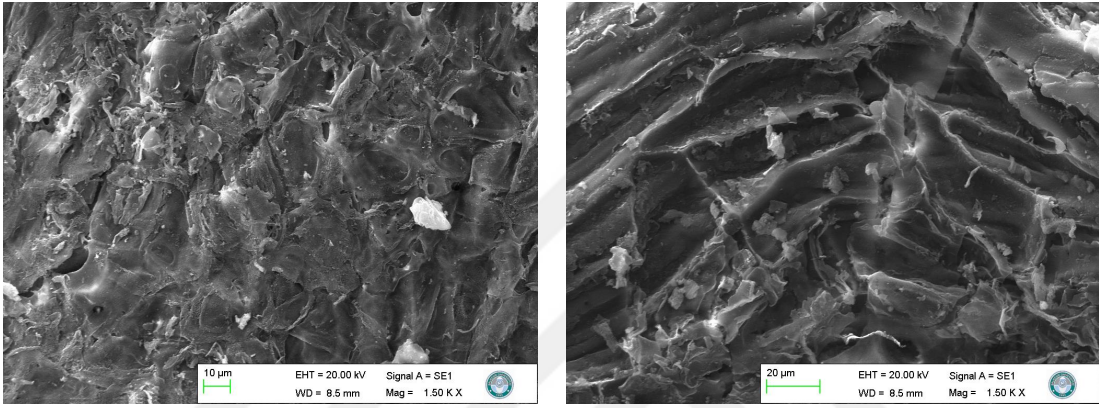
### 3.2.4 SEM-EDX ve TEM Analizleri

100-500 µm tane boyutuna sahip yer fıstığı kabuğundan yola çıkarak hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile sulu süspansiyon ortamında ve 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon türevi malzemelere ait SEM görüntüleri Şekil 3.13'te, yüzey alanını arttırmak amacıyla sulu süspansiyon ortamında ve 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen örneklerin 750 °C'de 2 saat süresince karbonize edilmesiyle elde edilen karbon türevi malzemelere ait SEM görüntüleri Şekil 3.14'te, reaksiyon ortamına 1/1 (w/w) oranında HCl ilavesi ile asidik süspansiyon ortamında ve 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon kürelere ait SEM görüntüleri Şekil 3.15'te, reaksiyon ortamına 1/1 (w/w) oranında HCl ilavesi ile asidik süspansiyon ortamında ve 280 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon kürelere ait SEM görüntüleri Şekil 3.16'da ve reaksiyon ortamına 1/1 (w/w) oranında ZnCl<sub>2</sub> ilavesi ile 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon türevi malzemelere ait SEM Şekil 3.17'de verilmektedir. Ayrıca 100-500 µm tane boyutuna sahip yer fıstığı kabuğundan yola çıkarak hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon mikro küre ve karbon türevi malzemelere ait EDX desenlerinden elde edilen yaklaşık % elementel içeriği değerleri ise Tablo 3.5'te belirtilmektedir.

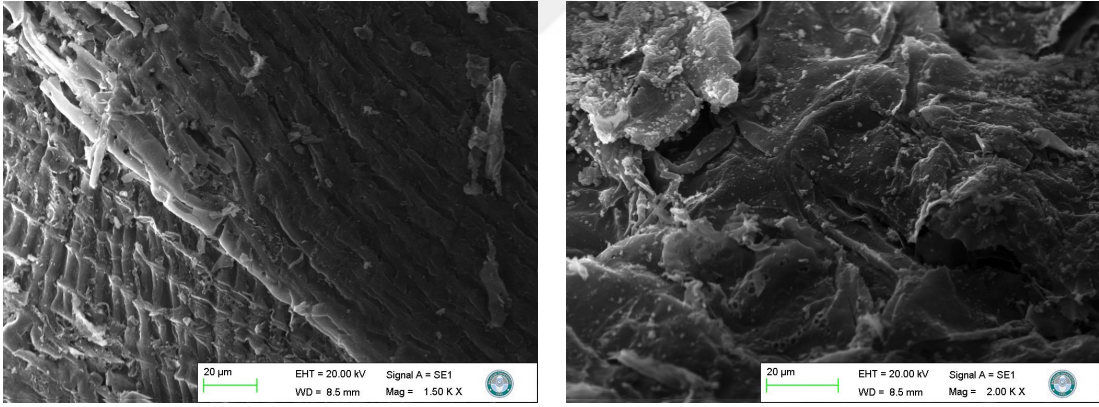
100-500 µm tane boyutuna sahip yer fıstığı kabuğundan yola çıkarak hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon mikro küre ve karbon türevi malzemelerin BET yüzey alanı ve SEM-EDX sonuçlarına göre en iyi küre yapısı ve/veya gözenekli yapı gösteren örneklerden hidrojen depolama kapasiteleri belirlenen; reaksiyon ortamına 1/1 (w/w) oranında HCl ilavesi ile asidik süspansiyon ortamında ve 280 °C sıcaklıkta 1 saat süresince elde edilen karbon kürelerin TEM fotoğrafları Şekil 3.18'de ve reaksiyon ortamına 1/1 (w/w) oranında ZnCl<sub>2</sub> ilavesi ile 240 °C sıcaklıkta 3 saat süresince elde edilen aktif karbonların TEM fotoğrafları Şekil 3.19'da verilmektedir.



(a)

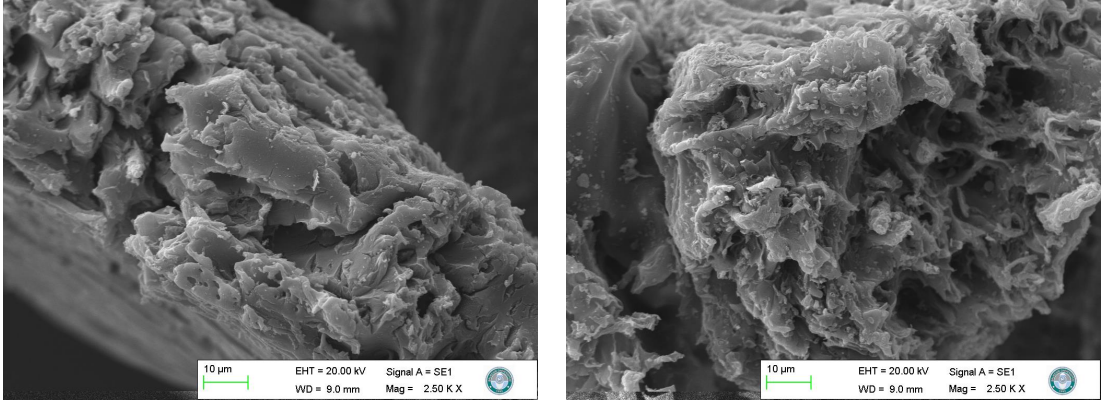


(b)

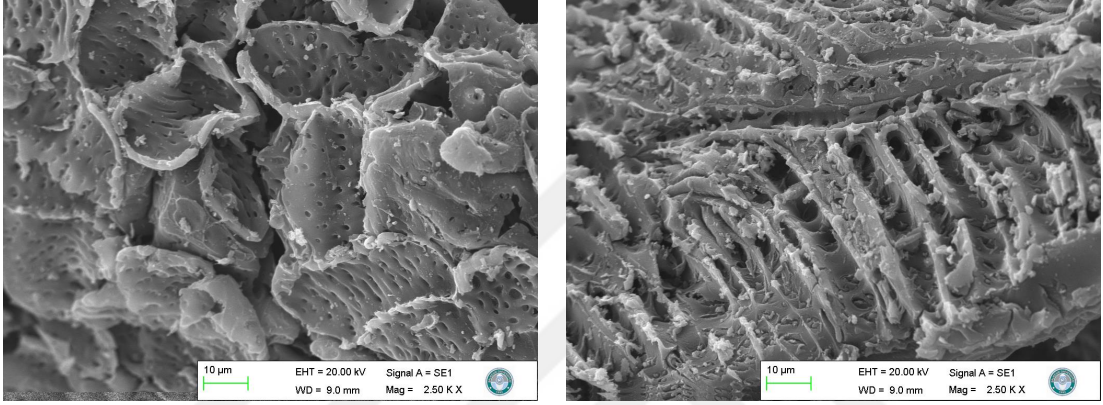


(c)

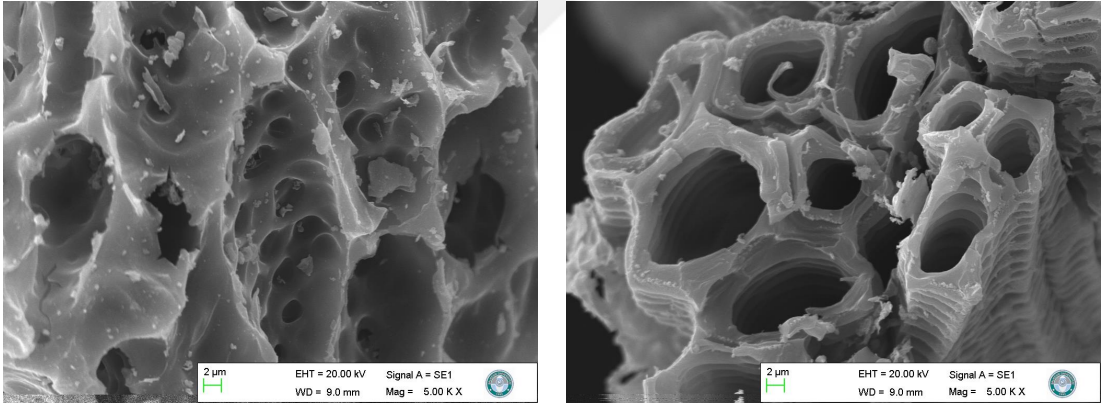
**Şekil 3.13:** Sulu süspansiyon ortamında ve 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde a) 1 saat b) 3 saat ve c) 6 saat elde edilen karbon türevi malzemelere ait SEM görüntüleri.



(a)

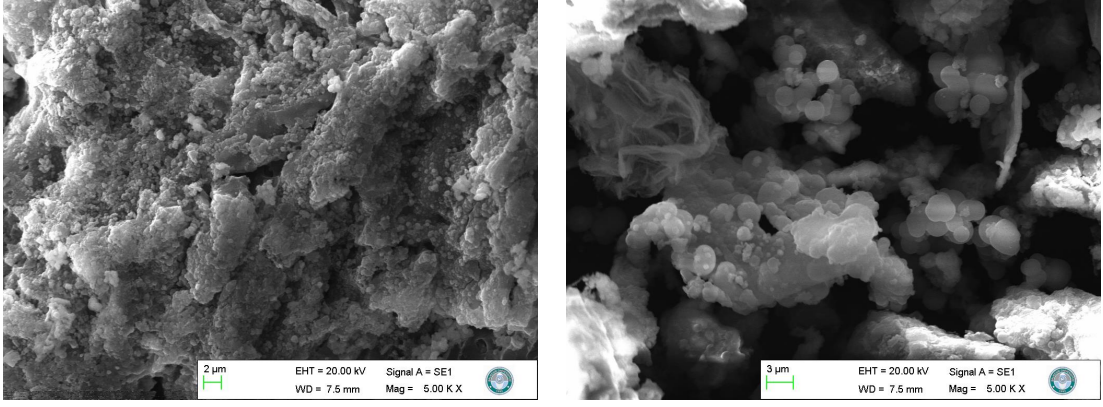


(b)

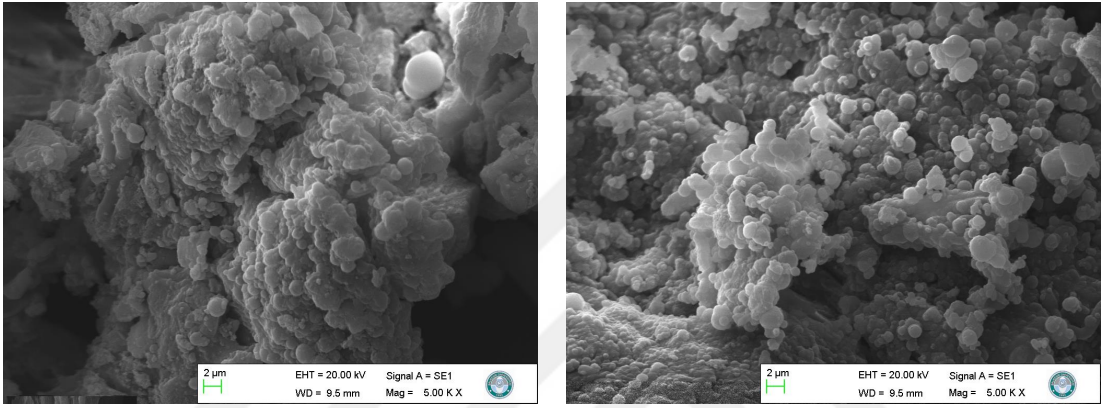


(c)

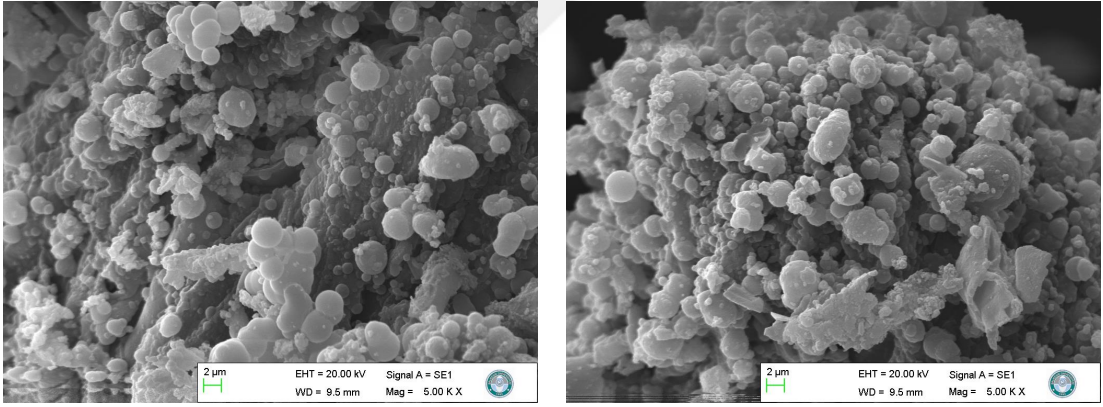
**Şekil 3.14:** Sulu süspansiyon ortamında ve 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde a) 1 saat b) 3 saat ve c) 6 saat elde edilen örneklerin 750 °C'de 2 saat süresince karbonize edilmesiyle elde edilen karbon türevi malzemelere ait SEM görüntüleri.



(a)

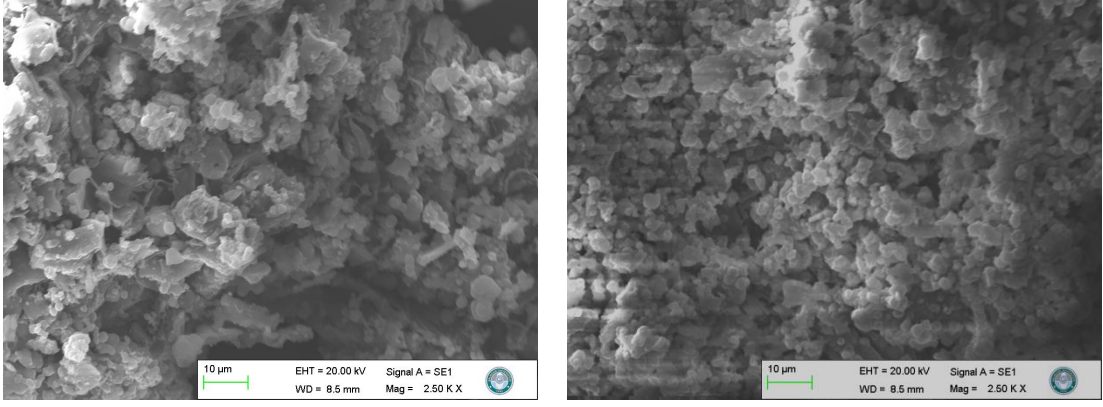


(b)

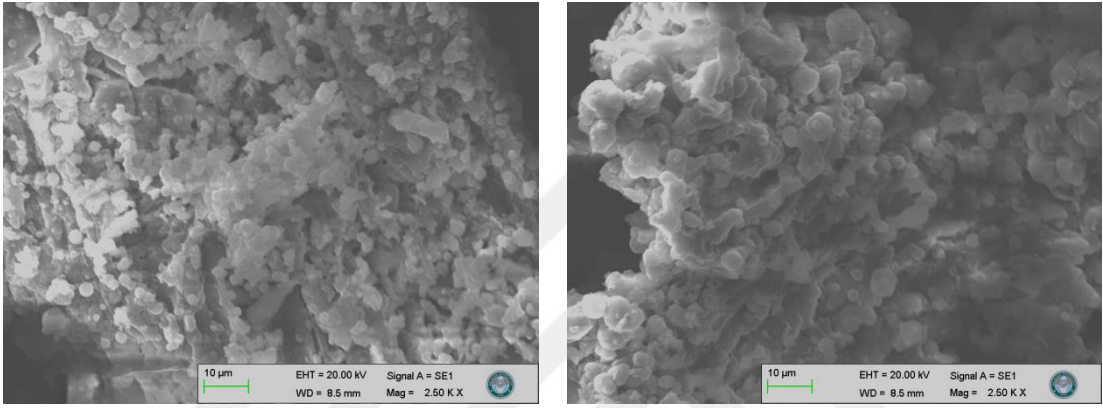


(c)

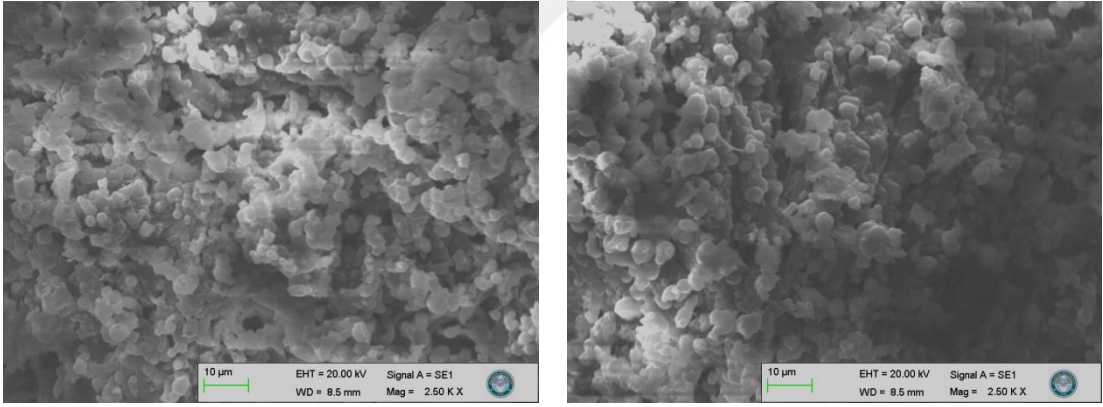
**Şekil 3.15:** 1/1 (w/w) oranında HCl ilavesi ile 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde a) 1 saat b) 3 saat ve c) 6 saat elde edilen karbon kürelere ait SEM görüntüleri.



(a)

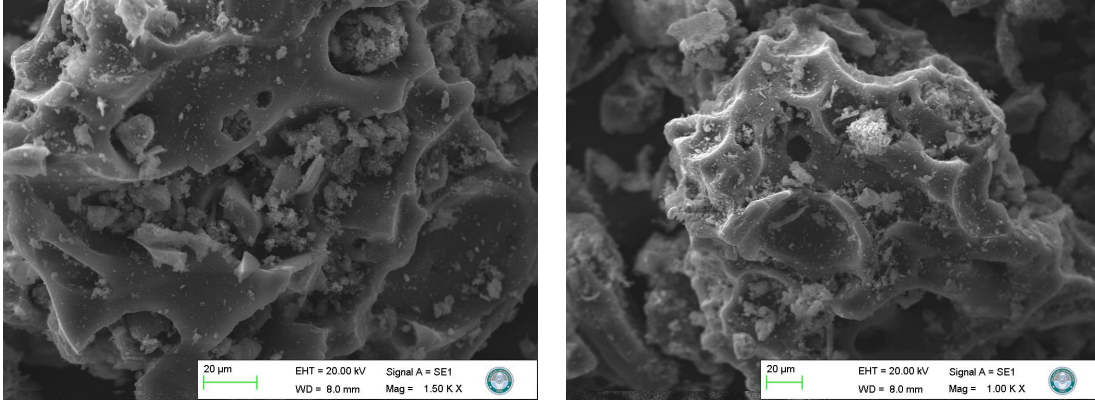


(b)

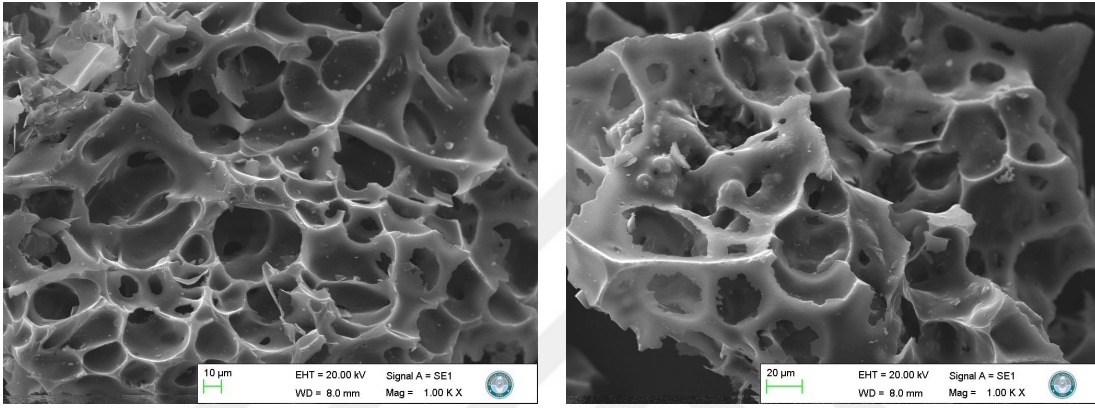


(c)

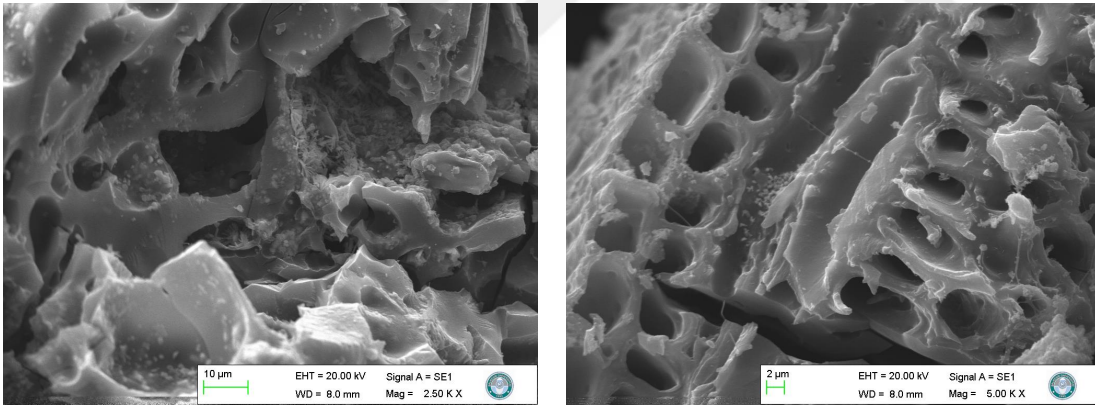
**Şekil 3.16:** 1/1 (w/w) oranında HCl ilavesi ile 280 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde a) 1 saat b) 3 saat ve c) 6 saat elde edilen karbon kürelere ait SEM görüntüleri.



(a)



(b)

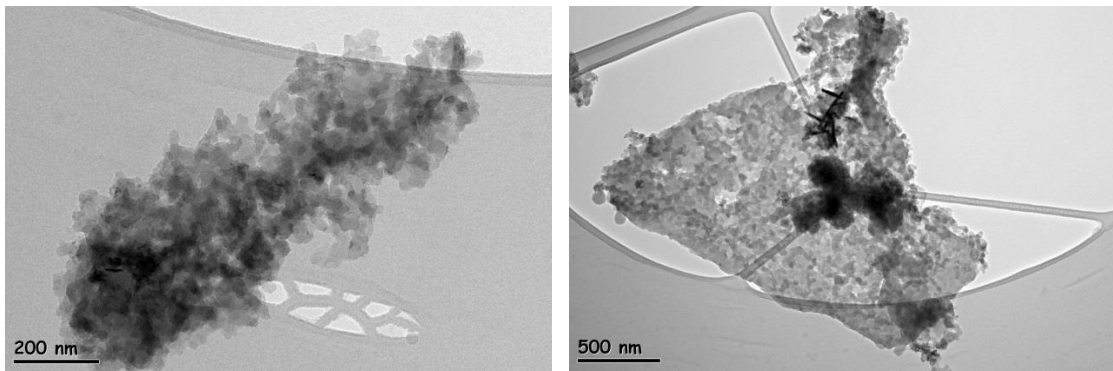


(c)

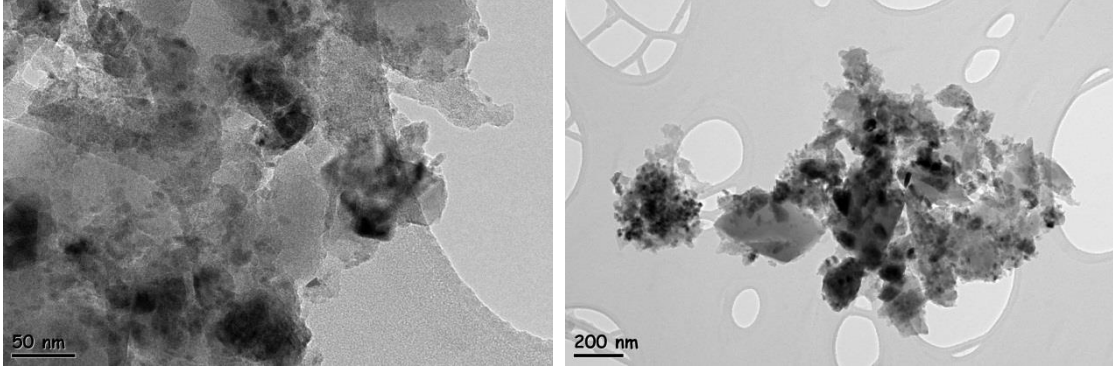
**Şekil 3.17:** 1/1 (w/w) oranında ZnCl<sub>2</sub> ilavesi ile 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde a) 1 saat b) 3 saat ve c) 6 saat elde edilen karbon türevi malzemelere ait SEM görüntüleri.

**Tablo 3.5:** Yer fıstığı kabuğundan yola çıkarak hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon mikro küre ve karbon türevi malzemelere ait % elementel içeriği değerleri.

Örnek	C	O
YFK-H <sub>2</sub> O-240 °C-1 saat	69,0	30,9
YFK-H <sub>2</sub> O-240 °C-3 saat	77,7	22,3
YFK-H <sub>2</sub> O-240 °C-6 saat	75,9	23,4
YFK-H <sub>2</sub> O+Karbonizasyon-240 °C-1 saat	78,3	18,3
YFK-H <sub>2</sub> O+Karbonizasyon-240 °C-3 saat	90,3	9,2
YFK-H <sub>2</sub> O+Karbonizasyon-240 °C-6 saat	90,5	9,4
YFK-HCl-240 °C-1 saat	57,2	34,6
YFK-HCl-240 °C-3 saat	54,6	42,8
YFK-HCl-240 °C-6 saat	71,7	27,5
YFK-HCl-280 °C-1 saat	68,5	30,3
YFK-HCl-280 °C-3 saat	52,5	36,6
YFK-HCl-280 °C-6 saat	54,8	40,5
YFK-ZnCl <sub>2</sub> -240 °C-1 saat	71,0	25,4
YFK-ZnCl <sub>2</sub> -240 °C-3 saat	88,1	10,4
YFK-ZnCl <sub>2</sub> -240 °C-6 saat	65,7	28,5



**Şekil 3.18:** 1/1 (w/w) oranında HCl ilavesi ile 280 °C sıcaklıkta 1 saat süresince elde edilen karbon kürelere ait TEM görüntüleri.

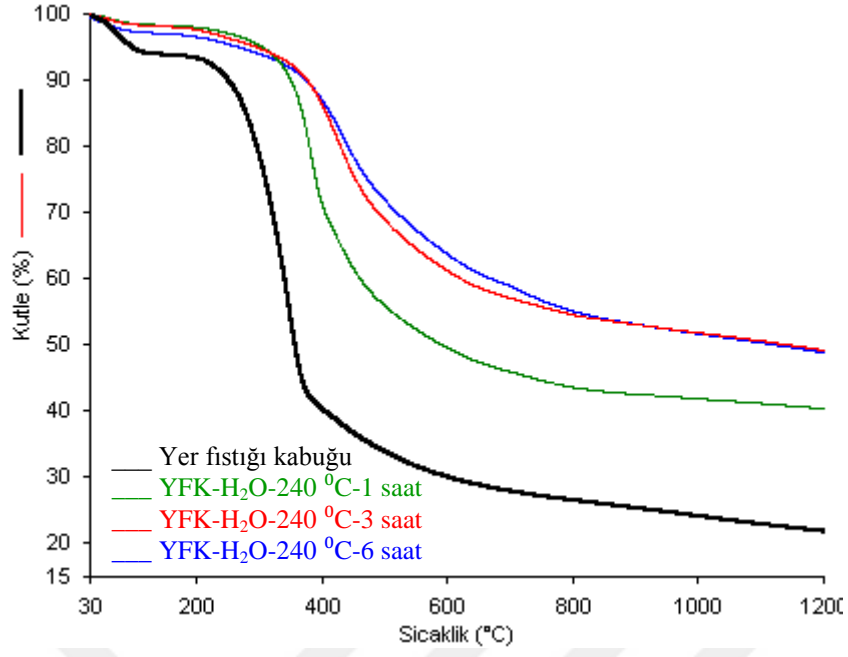


**Şekil 3.19:** 1/1 (w/w) oranında  $ZnCl_2$  ilavesi ile 240 °C sıcaklıkta 3 saat süresince elde edilen karbon türevi malzemelere ait TEM görüntüleri.

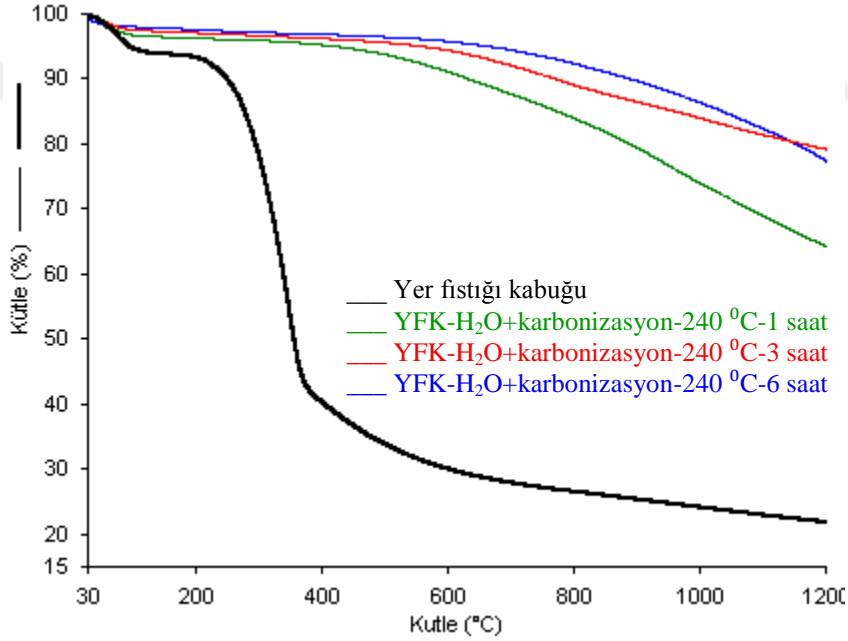
### 3.2.5 TG Analizleri

100-500  $\mu m$  tane boyutuna sahip yer fıstığı kabuğundan yola çıkarak hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile sulu süspansiyon ortamında ve 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon türevi malzemelerin TG termogramları Şekil 3.20’de, yüzey alanını arttırmak amacıyla sulu süspansiyon ortamında ve 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen örneklerin 750 °C’de 2 saat süresince karbonize edilmesiyle elde edilen karbon türevi malzemelerin TG termogramları Şekil 3.21’de, reaksiyon ortamına 1/1 (w/w) oranında HCl ilavesi ile asidik süspansiyon ortamında ve 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon kürelerin TG termogramları Şekil 3.22’de, reaksiyon ortamına 1/1 (w/w) oranında HCl ilavesi ile asidik süspansiyon ortamında ve 280 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon kürelerin TG termogramları Şekil 3.23’te ve reaksiyon ortamına 1/1 (w/w) oranında  $ZnCl_2$  ilavesi ile 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon türevi malzemelerin TG termogramları Şekil 3.24’te verilmektedir. Tüm bu termogramlardan elde edilen veriler ise Tablo 3.6’da ifade edilmektedir.

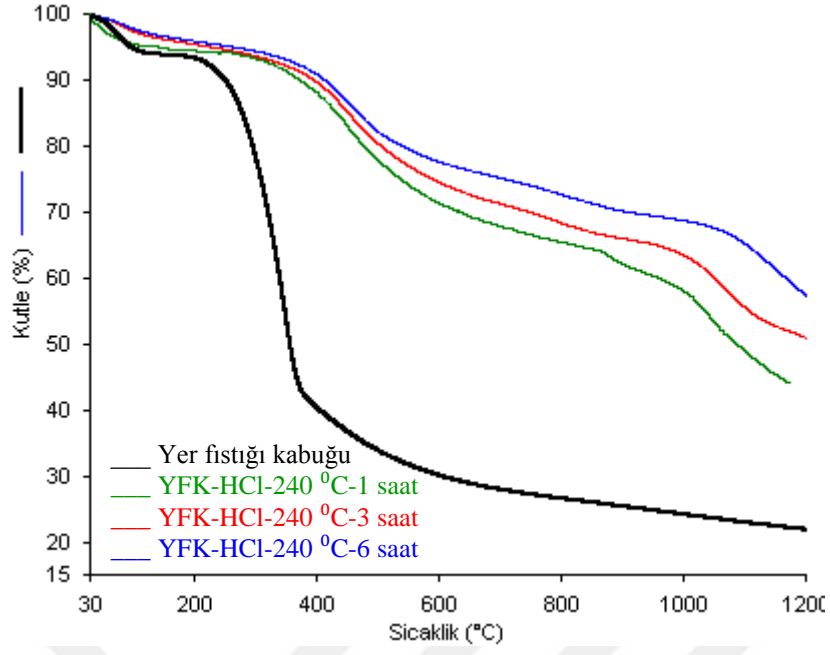




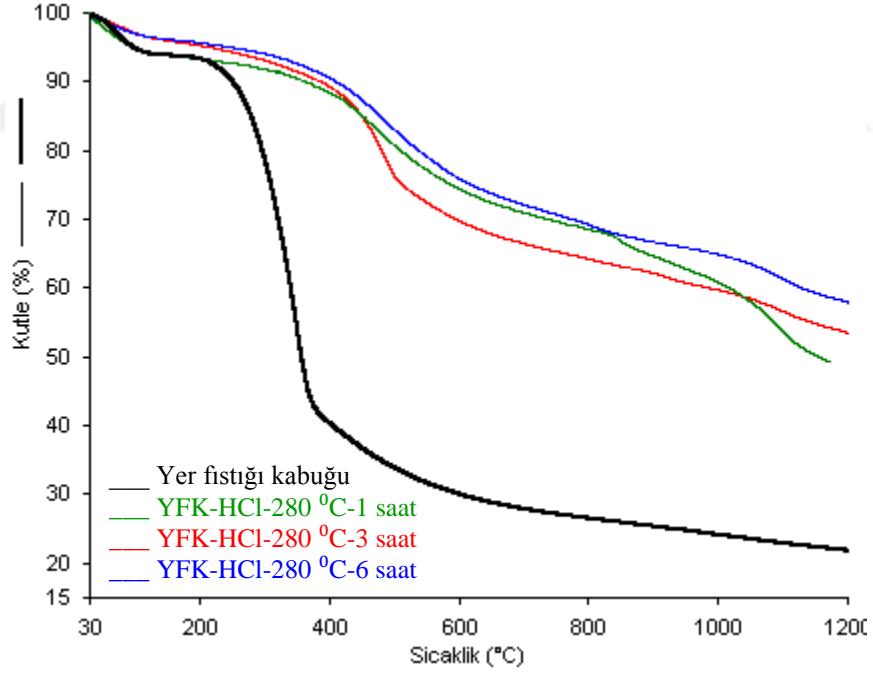
**Şekil 3.20:** Sulu süspansiyon ortamında ve 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon türevi malzemelerin TG termogramları.



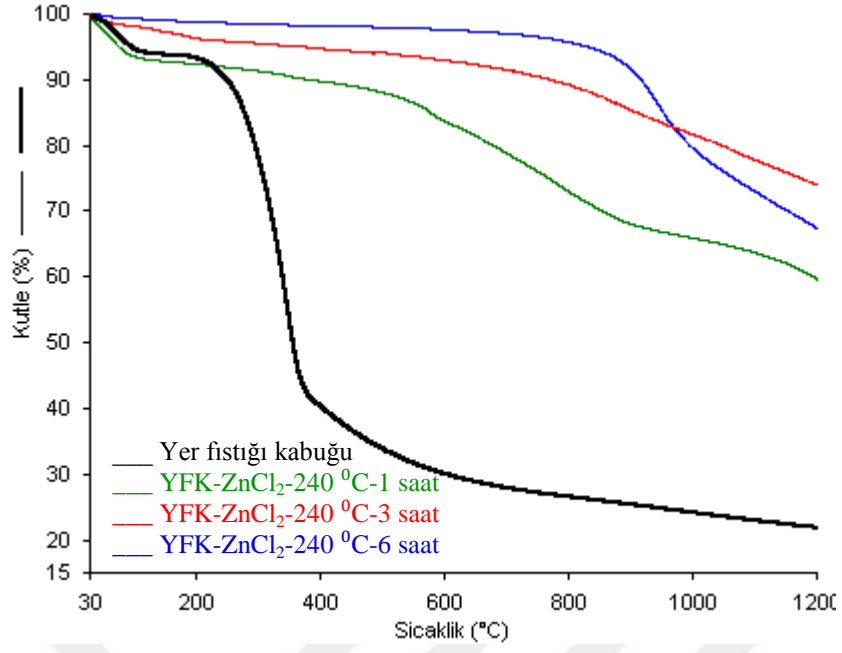
**Şekil 3.21:** Sulu süspansiyon ortamında ve 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen örneklerin 750 °C'de 2 saat süresince karbonize edilmesiyle elde edilen karbon türevi malzemelerin TG termogramları.



**Şekil 3.22:** 1/1 (w/w) oranında HCl ilavesi ile 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon kürelerin TG termogramları.



**Şekil 3.23:** 1/1 (w/w) oranında HCl ilavesi ile 280 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon kürelerin TG termogramları.



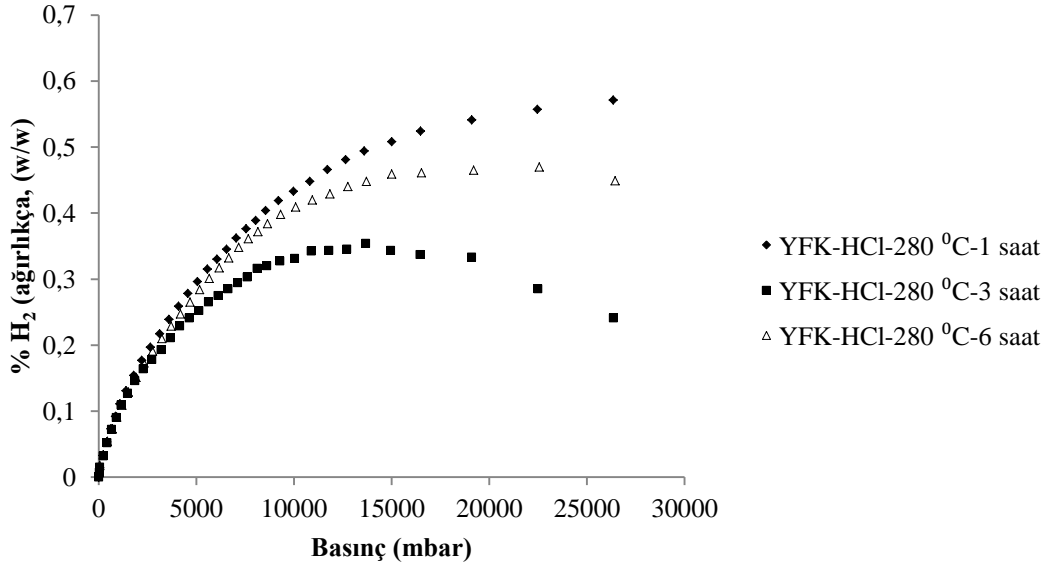
**Şekil 3.24:** 1/1 (w/w) oranında ZnCl<sub>2</sub> ilavesi ile 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon türevi malzemelerin TG termogramları.

**Tablo 3.6:** Karbon mikro küre ve karbon türevi malzemelere ait termal kararlılık parametreleri.

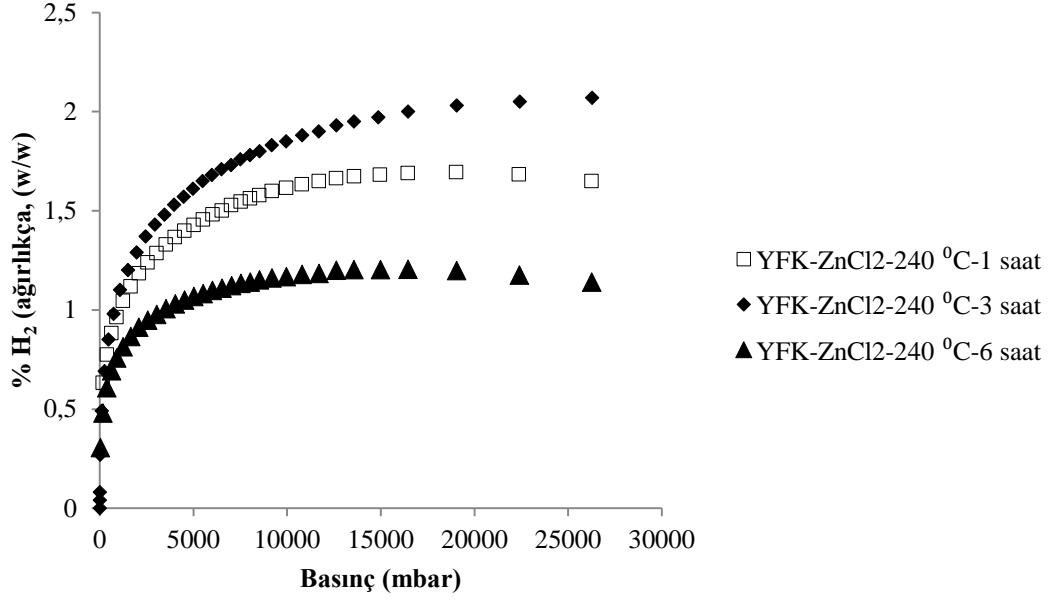
Örnek	T <sub>max1</sub> (°C)	Delta Y <sub>1</sub> (%)	T <sub>max2</sub> (°C)	Delta Y <sub>2</sub> (%)	T <sub>max3</sub> (°C)	Delta Y <sub>3</sub> (%)	T <sub>max4</sub> (°C)	Delta Y <sub>4</sub> (%)	Rezidü (%)
Yer fıstığı kabuğu	74	6,1	350	71,6	-	-	-	-	21,8
YFK-H <sub>2</sub> O-240 °C-1 saat	71	1,8	383	57,9	-	-	-	-	40,3
YFK-H <sub>2</sub> O-240 °C-3 saat	64	1,8	420	48,7	-	-	-	-	49,2
YFK-H <sub>2</sub> O-240 °C-6 saat	59	2,5	433	48,2	-	-	-	-	48,8
YFK-H <sub>2</sub> O+Karbonizasyon-240 °C-1 saat	72	3,4	1188	32,4	-	-	-	-	64,3
YFK-H <sub>2</sub> O+Karbonizasyon-240 °C-3 saat	57	3,2	789	17,6	-	-	-	-	79,2
YFK-H <sub>2</sub> O+Karbonizasyon-240 °C-6 saat	31	2,9	1197	19,9	-	-	-	-	77,4
YFK-HCl-240 °C-1 saat	43	5,6	468	29,1	1048	21,1	-	-	43,9
YFK-HCl-240 °C-3 saat	97	4,7	454	24,3	783	5,0	1057	14,8	50,9
YFK-HCl-240 °C-6 saat	93	4,3	461	20,1	864	5,8	1169	11,7	57,4
YFK-HCl-280 °C-1 saat	52	6,6	478	25,1	849	5,5	1099	13,0	49,3
YFK-HCl-280 °C-3 saat	72	4,4	489	32,3	932	2,9	1110	6,2	53,5
YFK-HCl-280 °C-6 saat	65	3,3	467	24,9	801	4,6	1199	7,8	57,9
YFK-ZnCl <sub>2</sub> -240 °C-1 saat	69	7,4	863	27,0	1199	6,2	-	-	59,7
YFK-ZnCl <sub>2</sub> -240 °C-3 saat	65	5,8	857	20,2	-	-	-	-	74,0
YK-ZnCl <sub>2</sub> -240 °C-6 saat	941	32,5	-	-	-	-	-	-	67,5

### 3.2.6 Hidrojen Depolama Kapasitesinin Belirlenmesi

100-500  $\mu\text{m}$  tane boyutuna sahip yer fıstığı kabuğundan yola çıkarak hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon mikro küre ve karbon türevi malzemelerin BET yüzey alanı ve SEM-EDX sonuçlarına göre en iyi küre yapısı ve/veya gözenekli yapı gösteren örneklerden; reaksiyon ortamına 1/1 (w/w) oranında HCl ilavesi ile asidik süspansiyon ortamında ve 280 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon kürelerin hidrojen depolama kapasiteleri Şekil 3.25'te ve reaksiyon ortamına 1/1 (w/w) oranında  $\text{ZnCl}_2$  ilavesi ile 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon türevi malzemelerin hidrojen depolama kapasiteleri Şekil 3.26'da verilmektedir.



**Şekil 3.25:** 1/1 (w/w) oranında HCl ilavesi ile 280 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon kürelerin kriyojenik sıcaklıktaki Basınç-% H<sub>2</sub> depolama grafikleri.



**Şekil 3.26:** 1/1 (w/w) oranında ZnCl<sub>2</sub> ilavesi ile 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon türevi malzemelerin kriyojenik sıcaklıktaki Basınç-% H<sub>2</sub> depolama grafikleri.

## 4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu bölümde, biyokütle olarak kullanılan yer fıstığı kabuğunun ve hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile sentezlenen karbon mikro küre ve karbon türevi malzemelerin BET, FTIR-ATR, XRD, SEM-EDX, TEM ve TGA cihazları kullanılarak yapılan karakterizasyonlara ait bulgular tartışılmıştır. Ayrıca BET yüzey alanı değerleri, boyut dağılımı analizleri ve SEM görüntülerine bakılarak seçilen örneklerin hidrojen gazı depolama özelliklerine ait sonuçlar yorumlanmıştır.

### 4.1 Yer Fıstığı Kabuğunun Karakterizasyonu

#### 4.1.1 BET Analizi

Yer fıstığı kabuğunun yüzey alanının yapılan BET yüzey alanı tayini ile 0,90 m<sup>2</sup>/g olduğu bulunmuştur.

#### 4.1.2 FTIR-ATR Analizi

Yer fıstığı kabuğunda bulunan başlıca fonksiyonel grupları belirlemek için FTIR spektrumu orta IR bölgesinde 4000-600 cm<sup>-1</sup> aralığında kaydedilmiştir. (Şekil 3.1). Yer fıstığı kabuğu için FTIR spektrumları, farklı fonksiyonel gruplara ait çeşitli bantlar sergilemiştir. 3336 cm<sup>-1</sup> civarında geniş ve yayvan bant -OH hidroksil grubuna ait gerilme titreşimlerine karşılık gelir ve 2921 cm<sup>-1</sup>'deki pik, metil ve metilen gruplarının varlığını gösteren -CH gerilme titreşimlerine atfedilir. 1734 cm<sup>-1</sup>'deki pik, C=O gerilme titreşimleriyle ilişkilidir. 1604 cm<sup>-1</sup> ve 1507<sup>-1</sup>'deki pik C=C gerilme titreşimine karşılık gelirken, diğer 1259 ve 1232 cm<sup>-1</sup>'deki bantlar -CH grubunun eğilme titreşimlerini göstermektedir. 1023 cm<sup>-1</sup>'deki karakteristik pik ise, CO gerilme titreşimlerine karşılık gelir (Taşar, 2012).

#### 4.1.3 XRD Analizi

Yer fıstığı kabuğuna ait XRD deseni Şekil 3.2’de verilmektedir. Yer fıstığı kabuğuna ait XRD deseninden elde edilen karakteristik pikler  $2\theta=22^\circ$  ve  $2\theta=72,73^\circ$ ’tür. Yer fıstığı kabuğu selüloz I kafesinin 002 kristalografik düzlemine karşılık gelen  $2\theta=22^\circ$  piki tipik selüloz difraksiyon pikine aittir (Ikhladiou, 2017).

#### 4.1.4 SEM-EDX Analizi

100-500  $\mu\text{m}$  tane boyutuna sahip yer fıstığı kabuğu örneğine ait Şekil 3.3’teki SEM görüntüleri, fıstık kabuğunun lifli yapısını ortaya çıkarmıştır ve farklı boyutlarda gözenekler oluşturan lifler arasında kısmi bir bağlantı olduğunu göstermiştir. SEM, dolgu yapısının araştırılmasında büyük öneme sahip olduğu kanıtlanmış bir başka analitik araçtır. Elde edilen SEM fotoğrafları literatürde çeşitli çalışmalara konu olan yer fıstığı kabuğuna ait SEM fotoğrafları ile benzerlik göstermektedir (Boumchita, 2017). Ayrıca öğütme işlemi yapıldığında küçülen tane boyutu SEM fotoğraflarından açıkça görülmektedir.

Örneklerin yapıları ve % elementel içeriği EDX dedektörü kullanılarak incelenmiştir. 100-500  $\mu\text{m}$  tane boyutuna sahip yer fıstığı kabuğuna ait EDX deseni, Şekil 3.4’te ve EDX deseninden elde edilen yaklaşık % elementel içeriği değerleri ise Tablo 3.2’de verilmektedir. Tabloya göre, en yüksek % elementel içerik yer fıstığı kabuğunun organik yapısını kanıtlayan karbon (% 46,9) ve oksijene (% 37,3) karşılık gelmektedir.

#### 4.1.5 TG Analizi

Termal gravimetrik analizleri yapılan yer fıstığı kabuğuna ait TG ve d[TG] termogramı Şekil 3.5’te ve bu termogramlardan elde edilen veriler Tablo 3.3’te verilmektedir. Biyokütlenin nem içeriğini ve kararlılığını belirlemek için TGA kullanılmıştır. Şekil 3.5, yer fıstığı kabuğunun kütlesinin sıcaklık ile değişimini gösteren termogramdır. Oda sıcaklığı ile 1200  $^\circ\text{C}$  aralığında yer fıstığı kabuğunun bozunma mekanizmasının 2 basamakta gerçekleştiği bu termogramda açıktır. 30-200



°C sıcaklık aralığındaki ilk basamakta, % 6,1'lik kütle kaybı meydana gelmiştir. Bu kayıp, ısıtma sırasında numuneden çıkan neme bağlı olabilir. Yer fıstığı kabuğunun TG analizi, ana ayrışmanın, kimyasal olarak bağlı suyun, selülozun, hemiselülozların ve ligninin karbona ayrışmasından kaynaklanabilecek olan 200-600 °C aralığındaki ikinci basamakta meydana geldiğini ortaya koymuştur (Hayashi, 2002; Kalderis, 2008; Abdullah, 2010; Tongpoothorn, 2011). Bu basamaktaki kütle kaybı % 71,6'dır ve maksimum kütle kaybı 350 °C'de meydana gelmiştir. 400 °C'nin üstünde ısıtma ile CO, CO<sub>2</sub> gibi uçucu ürünlerin oluşması nedeniyle düşük ağırlık kaybı söz konusu olur (Al-swaidan ve Ahmad, 2011). Ayrıca analiz sonundaki bozunmadan kalan rezidü miktarı % 21,8'dir. Carrier'e göre, hemiselüloz, odunsu biyokütlenin iç ortamlarında ayrışan ilk bileşenidir (Carrier, 2011). Hemiselüloz, yaklaşık 250 °C ile 300 °C'de ayrışmaya başlar. Hemiselülozdan sonra, selüloz yaklaşık 300–350 °C'de ayrışmaya başlar. Son olarak da, ligninin ayrışması 300–500 °C'de meydana gelir.

## **4.2 Karbon Mikro Küre ve Karbon Türevi Örneklerin Karakterizasyonu**

### **4.2.1 BET ve Gözenek Boyutu Dağılım Analizi**

BET cihazında alınan adsorpsiyon ölçümleri yer fıstığı kabuğu biyokütlesinin gelişmiş gözenekli bir yapıya ve yüksek bir yüzey alanına sahip olmadığını göstermiştir. Bu biyokütlenin özelliklerini iyileştirmek amacıyla materyal-metot bölümünde anlatıldığı gibi çeşitli kimyasal aktivasyon, karbonizasyon ve hidrotermal karbonizasyon işlemleri yapılmıştır. Karbon mikro kürelerin ve karbon türevi malzemelerin gözenek büyüklüğü dağılımı, DFT yöntemini izleyerek izotermilerin desorpsiyon verileri ile hesaplanmıştır. Bu, HCl ve ZnCl<sub>2</sub> ile yer fıstığı kabuklarını önceden ıslatılmasının, mikro gözenekleri geniş çeşitlilikte mezoporlara dönüştürdüğünü ve ZnCl<sub>2</sub>'ün toplam gözenek hacmini arttırdığını göstermektedir (Arjunan ve Viswanathan, 2018). Gerçekleştirilen farklı işlemler sonucunda örneklerin morfolojileri BET analizleri ile SEM fotoğrafları birlikte değerlendirildiğinde şu sonuçlara varılmıştır:

- Yer fıstığı kabuğu, 240 °C'de 1, 3, 6 saat distile su içerisinde reaktörde gerçekleşen hidrotermal karbonizasyon (HTC) işlemine tabi tutulduğunda küre ve gözenek oluşumu gözlenmemiştir buna bağlı olarak yüzey alanı, Tablo 3.4'de verildiği gibi 2,151-24,645 m<sup>2</sup>/g arasında değişmektedir. HTC işleminin süresinin artması ile yüzey alanında artma meydana gelmiştir. Yine aynı tablodan, gözenek alanı, gözenek hacmi ve yarıçaplarının düşük olduğu görülmüştür.
- Yer fıstığı kabuğu, 240 °C'de 1, 3, 6 saat distile su içerisinde reaktörde gerçekleşen HTC işlemine tabi tutulduktan sonra 750 °C'de 2 saat süreyle kül fırınında ikinci bir karbonizasyon işlemi gerçekleştirildiğinde küre oluşumu gerçekleşmemiştir. Ancak karbonizasyon yapılmayan örneklerle kıyasla 10 kat bir yüzey alanı artışı (267,132-359,620 m<sup>2</sup>/g) gözlenmiştir. Bu artış SEM fotoğrafları ile de desteklenen gözenek oluşumundan dolayıdır. Ayrıca Tablo 3.4'den görüldüğü gibi mikro gözeneklerin hacmi ve alanı da artmıştır.

Karbon küreler, yüksek elektriksel iletkenlik (Zhang, 2013) ve mükemmel kimyasal kararlılıkları nedeniyle son yıllarda artan bir ilgi görmüştür. Araştırmacılar tarafından kimyasal buhar biriktirme (Xiang, 2004), şablonlama metodu (Joo, 2008; Ryoo, 1999), karbon kaynaklarının pirolizi (Friedel, 2006; Jin, 2005) ve hidrotermal arıtma (Titirici, 2010) gibi karbon kürelerini hazırlamak için çeşitli yaklaşımlar kullanılmıştır. Yukarıda bahsedilen yaklaşımlar arasında, hidrotermal arıtma yöntemi, hafif operasyonel koşullar (Byrappa ve Adschiri, 2007) ve kontrol edilebilir karbon kürelerinin büyüklüğü nedeniyle daha uygundur (Baccile, 2009). Böylece, hidrotermal karbonizasyon (HTC) yöntemi, karbon parçacıklarını bu kadar düşük basınç ve düşük sıcaklıkta sentezlemek için etkili ve ölçeklenebilir bir yol sağlamaktadır (Krishnamurthy ve Namitha, 2013).

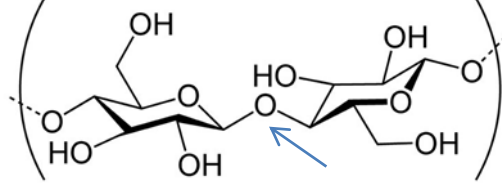
- Yer fıstığı kabuğu, 240 °C'de 1, 3, 6 saat HCl kullanılarak gerçekleşen HTC işlemi küre oluşmuştur. Küre oluşumu söz konusu olduğundan sayılan ilk örneklerle kıyasla yüzey alanında düşme meydana gelmiştir. Gözenek oluşumu gerçekleşmediğinden Tablo 3.4'ten görüldüğü gibi mikro gözeneklerin hacmi ve alanı da azalmıştır hatta bazı şartlarda hazırlanan örneklerin hacmi ve alanı sıfır çıkmıştır.

- Yer fıstığı kabuğu, 280 °C’de 1, 3, 6 saat HCl kullanılarak gerçekleşen HTC işlemi ile küre oluşmuştur. Hatta SEM fotoğrafları ile birlikte değerlendirildiğinde en iyi küre oluşumu bu şartlarda gerçekleşmiştir. Bu küreler saf biyokütle yer fıstığı kabuğundan daha yüksek yüzey alanına sahip olmalarına rağmen düşük denebilecek (3,354-39,950 m<sup>2</sup>/g) yüzey alanına sahiptirler. HCl ile HTC işlemi ile küre oluşumu sağlandığından ikinci bir karbonizasyon işlemine ihtiyaç duyulmamıştır.
- Yer fıstığı kabuğu, 240 °C’de 1, 3, 6 saat ZnCl<sub>2</sub> kullanılarak gerçekleşen HTC işlemi ile yüzey alanı yüksek (416,136-687,097 m<sup>2</sup>/g) karbon türevi (aktif karbon) malzemeler oluşmuştur. Küre oluşumu söz konusu değildir ancak gözenekli bir yapı söz konusudur. En yüksek mikropor hacmi bu örnekler için kaydedilmiştir.

#### 4.2.2 FTIR-ATR Analizi

Şekil 3.1’de yer fıstığı kabuğu için ve Şekil 3.6, 3.7, 3.8, 3.9 ve 3.10 ise distile su, HCl ve ZnCl<sub>2</sub> içeren süspansiyon ortamında, 240 °C ve 280 °C sıcaklıklarda farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon mikro kürelerin ve karbon türevi malzemelerin FTIR-ATR spektrumlarını göstermektedir. Sayılan FTIR spektrumları incelendiğinde 3300 ve 2100 cm<sup>-1</sup> civarındaki -OH hidroksil gruplarına ve -CH gerilme titreşimlerine ait bantlar değişmezken, 1734 cm<sup>-1</sup>’deki C=O gerilme titreşimlerine ait pikin şiddeti artan süre ve sıcaklık ile birlikte azalmıştır. Sulu ortamdan kimyasal ortama geçildiğinde de bu pik tamamen kaybolmaktadır. Yer fıstığı kabuğuna ait spektrumda 1604 cm<sup>-1</sup> ve 1507<sup>-1</sup>’deki pik C=C gerilme, 1259 ve 1232 cm<sup>-1</sup>’deki -CH grubunun eğilme titreşimlerine karşılık gelen bantlar hidrotermal karbonizasyon işlemi sonrasında daha yüksek ya da daha düşük bant değerlerine kaymaktadır. Esas değişiklik ise 1026 cm<sup>-1</sup>’deki C-O gerilme titreşimlerine ait karakteristik pikte gözlenmektedir. Bu pik, biyokütlenin karbon küreye dönüşmesi ile birlikte tamamen kaybolmaktadır. Bunun nedeni Şekil 4.1’de açık yapısı verilen selülözde var olan glikozit bağlarının parçalanmasından kaynaklanıyor olabilir. Yer fıstığı kabuğu yapısında selülöz, hemiselülöz ve lignin içermektedir. Bu üç makro yapı, polimer benzeri yapıda olup zincirleri bir arada

tutan kuvvet glikozit bağlarıdır. Dolayısıyla bu makro yapılarıdaki bu bağların parçalanması nedeniyle bu bant karbon kürelerin FTIR spektrumlarında görülmemektedir.



**Şekil 4.1:** Selülözün yapısı.

Şekil 3.7 ise sulu süspansiyon ortamında ve 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen örneklerin 750 °C’de 2 saat süresince karbonize edilmesiyle elde edilen karbon türevi malzemelerin FTIR-ATR spektrumlarını göstermektedir. FTIR spektrumları incelendiğinde yer fıstığı kabuğu biyokütlesinde bulunan fonksiyonel grupların aktif karbon oluşumu ile kaybolduğu görülmektedir. Bu durum literatürde farklı biyokütlelerden elde edilen aktif karbon spektrumları ile de benzerlik göstermektedir (Türkyılmaz, 2011; Döşemen, 2009). FTIR spektrumlarına göre; biyokütledeki aromatik grupların uygulanan hidrotermal karbonizasyon ısıl işlemleri sonucunda bozunduğu görülmektedir. Bu sebeple, aktif karbon örnekleri biyokütleye oranla daha az sayıda aromatik yapı içermektedir.

#### 4.2.3 XRD Analizi

100-500 µm tane boyutuna sahip yer fıstığı kabuğundan yola çıkarak hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon mikro küre ve karbon türevi malzemelerin BET yüzey alanı ve SEM-EDX sonuçlarına göre en iyi küre yapısı ve/veya gözenekli yapı gösteren örneklerden; reaksiyon ortamına 1/1 (w/w) oranında HCl ilavesi ile asidik süspansiyon ortamında ve 280 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon kürelerin XRD desenleri Şekil 3.11’de ve reaksiyon ortamına 1/1 (w/w) oranında ZnCl<sub>2</sub> ilavesi ile asidik süspansiyon ortamında ve 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon türevi malzemelerin XRD desenleri Şekil 3.12’de verilmektedir. Şekil 3.2’deki yer fıstığı kabuğuna ait XRD deseninden elde

edilen karakteristik pikler,  $2\theta=22^\circ$  ve  $2\theta=72,73^\circ$ tür. Yer fıstığı kabuğuna ait karakteristik piklerin HCl ve  $ZnCl_2$  ile muamelesi gerçekleştirilen hidrokarbonize örneklerin XRD desenlerinde görülmemektedir. Bu desenlerden örneklerin kristal bir yapıya değil de amorf bir yapıya sahip olduğu doğrulanmaktadır.

#### 4.2.4 SEM-EDX ve TEM Analizi

SEM ve TEM fotoğrafları yer fıstığı kabuğundan elde edilen karbon mikro küre ve karbon türevi örneklerin morfolojilerini aydınlatmak üzere farklı büyütme oranlarında elde edilmiştir. Şekil 3.13, yer fıstığı kabuğunun  $240^\circ C$ 'de 1, 3, 6 saat distile su içerisinde reaktörde gerçekleşen hidrotermal karbonizasyon (HTC) işlemine tabi tutulan örneklerine aittir. Fotoğraflardan da görüldüğü gibi küre ve gözenek oluşumu gözlenmemiştir. Şekil 3.14, yer fıstığı kabuğunun  $240^\circ C$ 'de 1, 3, 6 saat su içerisinde reaktörde gerçekleşen HTC işlemine tabi tutulduktan sonra  $750^\circ C$ 'de 2 saat süreyle kül fırınında ikinci bir karbonizasyon işlemi gerçekleştirilen örneklerin SEM fotoğraflarına aittir. İlk durumla uyumlu olarak yüksek sıcaklıkta da küre oluşumu gerçekleşmemiştir ancak gözenek oluşumu bu fotoğraflarda açıktır. Karbonizasyon yapılmayan örneklere kıyasla BET yüzey alanı analizlerinden 10 katlık bir yüzey alanı artışı gözlenmiştir. Bu artış SEM fotoğrafları ile de desteklenen gözenek oluşumundan kaynaklanmaktadır. Şekil 3.15,  $240^\circ C$ 'de 1, 3, 6 saat HCl içerisinde tutulan yer fıstığı kabuğunun HTC işlemi ile karbon küreye dönüşümünü ispatlayan SEM fotoğraflarını göstermektedir. Gözenek oluşumu söz konusu değildir. Şekil 3.16 ise  $280^\circ C$ 'de YFK'nın, 1, 3, 6 saat süreyle HCl içerisinde gerçekleştirilen HTC işlemi sonrası örneklerine aittir ve fotoğraflar incelendiğinde küre oluşumu görülmektedir.  $240^\circ C$ 'deki örneklere kıyasla daha yüksek sıcaklıkta daha iyi küreler oluşmuştur. Şekil 3.17,  $240^\circ C$ 'de yer fıstığı kabuğunun 1, 3, 6 saat süreyle  $ZnCl_2$  kullanılarak gerçekleştirilen HTC yöntemi ile hazırlanan aktif karbon örneklerine ait SEM fotoğraflarını göstermektedir. Aktif karbonlarda küre oluşumu yokken gözenek oluşumu söz konusudur. BET analizlerinin de desteklediği gibi gözenek oluşumundan kaynaklı yüzey alanı yüksek karbon türevi malzemeler bu şartlarda hazırlanmıştır.

Sonuçlara göre hem mikro porların hem de mezo porların karbon matriksinde homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir.  $ZnCl_2$  aktivasyon yolu ile ortaya çıkan

morfolojik modifikasyon, karbon dokusu içindeki birbirine bağlı boşlukları oluşturmak için yeterli miktarda  $ZnCl_2$ 'nin gerekli olduğunu göstermektedir. Mevcut mikro gözenekli karbonların hazırlanması kolay ve ucuzdur, morfolojileri ve dokuları arasındaki farklılıklar göz önünde bulundurularak hidrojen depolama çalışması için bu karbonlu malzemelerin kullanılabilmesi açıktır (Arjunan, 2018).

Ayrıca 100-500  $\mu m$  tane boyutuna sahip yer fıstığı kabuğundan yola çıkarak hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile elde edilen karbon mikro küre ve karbon türevi malzemelerin BET yüzey alanı ve SEM-EDX sonuçlarına göre en iyi küre yapısı ve/veya gözenekli yapı gösteren örneklerden hidrojen depolama kapasiteleri belirlenen ve en yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip örneklerden; reaksiyon ortamına 1/1 (w/w) oranında HCl ilavesi ile asidik süspansiyon ortamında ve 280 °C sıcaklıkta 1 saat süresince elde edilen karbon kürelerin TEM fotoğrafları Şekil 3.18'de ve reaksiyon ortamına 1/1 (w/w) oranında  $ZnCl_2$  ilavesi ile 240 °C sıcaklıkta 3 saat süresince elde edilen aktif karbonların TEM fotoğrafları Şekil 3.19'da verilmektedir. TEM fotoğrafları incelendiğinde örneklere ait sırasıyla küre oluşumu ve gözenek yapısı görülmektedir ki bu durum SEM görüntüleri ile de birbirini desteklemektedir.

#### 4.2.5 TG Analizleri

TG araştırmaları karbon malzemelerin termal kararlılığı hakkında bilgi sağlar. Şekil 3.20 sulu süspansiyon ortamında ve 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon türevi malzemelerin TG termogramlarını göstermektedir. Yapılan hidrotermal karbonizasyon işlemi ile, işlem görmemiş yer fıstığı kabuğuna göre örneklerin termal kararlılığı artmıştır. Tablo 3.6'da bu kararlılığı doğrulayan  $T_{max1}$  ve  $T_{max2}$  sıcaklıklarının artışı görülmektedir. Ayrıca örnekler azot ortamında 1200 °C'ye kadar ısıtıldıklarında işlem görmemiş yer fıstığı kabuğuna oranla rezidü miktarlarında da artış meydana gelmiştir.

Sulu süspansiyon ortamında ve 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen örneklerin 750 °C'de 2 saat süresince karbonize edilmesiyle elde edilen karbon türevi malzemelerin TG termogramları Şekil 3.21'de verilmektedir. Karbonizasyon sıcaklığını belirlemek için, Şekil 3.5'teki yer fıstığı

kabuğunun termogramından faydalanılmıştır. 100-200 °C civarında gözlenen ilk endotermik kütle kaybı, aşırı nem, uçucu maddeler ve ayrıca suyun kabuklu fıstık kabuğu atıklarından uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. Esas büyük kütle kaybının meydana geldiği ikinci sıcaklık aralığı ana ayrışmanın, kimyasal olarak bağlı suyun, selülozun, hemiselülozların ve ligninin karbona ayrışmasından kaynaklanabilecek olan 200-600 °C arasındadır. Örnekler, ayrışmanın tamamlanması için 750 °C’de karbonize edilmiştir. 750 °C’de karbonize olmayan örneklerle kıyasla karbonize örneklerin termal kararlılıklarının daha yüksek olduğu eğrilerden ve Tablo 3.6’dan görülmektedir.

Şekil 3.22 1/1 (w/w) oranında HCl ilavesi ile 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon kürelerin TG termogramlarını göstermektedir. 100 °C’den önceki sıcaklıklarda, su içeriğinin buharlaşmasına bağlı olan yaklaşık % 5’lik bir kütle kaybı gözlenmektedir. Karbon mikro küreler yer fıstığı kabuğundan biraz daha geç kütle kaybetmeye başlamıştır. Bu, işlenmemiş fıstık kabuğundaki daha yüksek hemiselüloz içeriği ile ilgili olabilir (Tatlı, 2013). Ayrıca, yer fıstığı kabuğu 2 basamakta ayrışma gösterirken karbon mikro küreler 4 farklı basamakta ayrışma mekanizması göstermektedir.

1/1 (w/w) oranında HCl ilavesi ile 280 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon kürelerin TG termogramları Şekil 3.23’te verilmektedir. Daha iyi kürelerin elde edildiği bu sıcaklıktaki verilerden 240 °C’de hazırlanan kürelerden daha yüksek termal kararlılık gösterdikleri anlaşılmaktadır. Bu durum TG verilerinin yer aldığı Tablo 3.6 ile de doğrulanmaktadır. Ayrıca ayrışma mekanizması yine 4 basamak gösterirken rezidü miktarları yaklaşık aynıdır.

Reaksiyon ortamına 1/1 (w/w) oranında ZnCl<sub>2</sub> ilavesi ile 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon türevi malzemelerin TG termogramları Şekil 3.24’te verilmektedir. Bu şartlarda elde edilen yüksek yüzey alanlı aktif karbon örneklerin bozunma mekanizması 941 °C’de tek basamakta gerçekleşmektedir. Tek basamakta bozunan örnek grubundan yalnızca 6 saat ZnCl<sub>2</sub> ile aktive edilen örnektir.

### 4.3 Hidrojen Depolama Kapasitesinin Belirlenmesi

100-500 µm tane boyutuna sahip yer fıstığı biyokütlesinden hidrotermal karbonizasyon yöntemi elde edilen malzemelerin BET yüzey alanı ve SEM-EDX analizleri değerlendirilerek H<sub>2</sub> gazı adsorpsiyonu için iki farklı örnek grubu seçilmiştir. Bu seçimde numunenin en iyi küre yapısı ve/veya gözenekli yapı göstermesi kriter olarak belirlenmiştir.

1. Reaksiyon ortamına 1/1 (w/w) oranında HCl ilavesi ile asidik süspansiyon ortamında ve 280 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon küreler,
2. Reaksiyon ortamına 1/1 (w/w) oranında ZnCl<sub>2</sub> ilavesi ile 240 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (1 saat, 3 saat ve 6 saat) elde edilen karbon türevi malzemelerdir (aktif karbon).

Sentezlenmiş yer fıstığı kabuğu kaynaklı karbon küreler ve gözenekli aktif karbon malzemenin hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, sırasıyla Şekil 3.25 ve Şekil 3.26'da verilmektedir. Hidrojen adsorpsiyon izotermi -196 °C ve 30 bar basınç aralığında gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3.25'teki izoterm, karbon mikro kürelerin hidrojen gazı adsorpsiyonuna ait eğrilerdir. Yer fıstığı kabuğu türevli karbon mikro küre malzemelerinden -196 °C ve yüksek basınçta ağırlıkça YFK\_HCl\_280 °C\_1 saat örneği, % 0,580; YFK\_HCl\_280 °C\_3 saat örneği % 0,354, YFK\_HCl\_280 °C\_6 saat örneği % 0,470 hidrojen depolama kapasitesi göstermektedir.

Şekil 3.26'daki izoterm, gözenekli karbon malzemeler tarafından hidrojenin geri dönüşümlü adsorpsiyon ve desorpsiyonunu doğrulamaktadır. Yer fıstığı kabuğu karbon türevi gözenekli aktif karbon malzemelerden -196 °C ve yüksek basınçta ağırlıkça YFK\_ZnCl<sub>2</sub>\_240 °C\_1 saat örneği, % 1,694; YFK\_ZnCl<sub>2</sub>\_240 °C\_3 saat örneği, % 2,080; YFK\_ZnCl<sub>2</sub>\_240 °C\_6 saat örneği % 1,204 hidrojen depolama kapasitesi göstermektedir.

Her iki örnek grubu kıyaslandığında yer fıstığı kabuğunun ZnCl<sub>2</sub> ile kimyasal aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbon örneklerin hidrojen depolama kapasitesi, HCl asidik ortamda hazırlanan karbon mikro kürelerin hidrojen depolama



kapasitesinden daha yüksektir. Arjunan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, yer fıstığı kabuğunun KOH ortamında kimyasal aktivasyonu ile hazırladıkları aktif karbon örneklerinin hidrojen depolama kapasitesini ağırlıkça ~% 0,5- % 1,2 arasında bulmuşlardır. KOH aktivasyonu ile geniş bir işlevsellik yelpazesine ve gözenekli yapıya sahip aktif karbonlar için, maksimum hidrojen adsorpsiyon kapasitesi ve mikro gözenek hacmi arasında bir ilişki olduğunu öne sürmüşlerdir (Arjunan, 2018).

Literatürde biyokütlelerden elde edilen aktif karbon yüzeyine H<sub>2</sub> gazı adsorpsiyonu ile yapılan çalışmalar incelenmiştir ve Choi ve Park'ın yaptıkları çalışmada karpuz kabuğu biyokütlesinden KOH ortamında elde ettikleri aktif karbon örneklerinin 77 K ve 1 barda hidrojen depolama kapasitesinin ağırlıkça en yüksek % 2.7 olarak bulmuşlardır (Choi ve Park, (2015).

Literatürdeki bazı çalışmaların hidrojen depolama kapasitelerine ait değerler Tablo 4.1'de verilmektedir. Bu literatür tablosundan görüldüğü üzere bu tez çalışmasında hidrojen depolanması için elde edilen % depolama kapasitesi iyi bir sonuçtur.

**Tablo 4.1:** Farklı adsorbent yüzeyine ağırlıkça H depolanmasına ait literatürdeki çalışmaların karşılaştırılması.

Referans	Biyokütle	H depolama kapasitesi % kütle
Huang ve arkadaşları (2010)	Kral meyvesi gövdesi	0,53 (77 K)
Sevilla ve arkadaşları (2011)	Kitosan	2,95 (-196 °C)
Yang ve arkadaşları (2012)	Mısır koçanı	3,21 (-196 °C)
Liu ve arkadaşları (2014)	Selüloz	2,50 (77 K)
Xia ve arkadaşları (2014)	Süper aktif karbon	0,95 (298 K)
González ve arkadaşları (2014)	Afrika yağ palmyesi	6,50 (-196 °C)
Ramesh ve arkadaşları (2015)	Demirhindi tohumları	4,73 (30 °C)
Toda ve arkadaşları (2018)	Pirinç kabuğu külü	6,80 (77 K)
Huang ve arkadaşları (2018)	Kitosan	6,90 (77 K)
Bu tez çalışması	YFK	2,10 (77 K)

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile lignoselülozik yapıdaki yer fıstığı kabuğu biyokütlesinden, karbon içeriği yüksek mikro küreler ve aktif karbon örnekleri başarılı bir şekilde elde edilmiştir.

- HCl ile asit aktivasyonu gerçekleştirilen örnekler, aynı şartlarda su ortamında asitsiz olarak hazırlanan örnekler ile karşılaştırıldığında asit katalizinin örneklerin morfolojisini ve yüzey alanını olumlu yönde etkilediği SEM ve BET sonuçları doğrultusunda ortaya konmuştur.
- Distile su ortamında HTC işlemine tabi tutulan örnekler ve 750 °C'de 2 saat süreyle kül fırınında ikinci bir karbonizasyon işlemine maruz bırakılan örnekler birbirleriyle kıyaslandığında, ikinci bir karbonizasyon yapılan örneklerin yüzey alanı değerlerinde 10 katlık bir artış (267,132-359,620 m<sup>2</sup>/g) gözlenmiştir. Bu artış SEM fotoğrafları ile de desteklenen gözenek oluşumundan dolaydır. Ayrıca bu örnekler için mikro gözeneklerin hacmi ve alanı da artmıştır.
- Yer fıstığı kabuğundan en yüksek yüzey alanı, 1, 3, 6 saat süreyle 240 °C'de ZnCl<sub>2</sub> ortamında gerçekleştirilen HTC işlemi sonrası oluşan karbon türevi (aktif karbon) malzemelerde elde edilmiştir. BET analizinde elde edilen değerler sırasıyla 416,136-687,097-671,268 m<sup>2</sup>/g olarak kaydedilmiştir. Küre oluşumu söz konusu değildir ve en yüksek mikro por hacmi bu örnekler için kaydedilmiştir.
- Reaksiyon ortamına HCl eklenmesi ile karbon mikro küreler, ZnCl<sub>2</sub> eklenmesiyle yüzey alanı yüksek aktif karbon örnekleri oluşmuştur. Hidrotermal karbonizasyon işlemi sonrası yer fıstığı kabuğundaki glikozit bağlarının parçalanarak karbon mikro küreler/aktif karbon örneklerine dönüşümü FTIR-ATR spektrumlarında fonksiyonel gruplara (aromatik ve halkalı yapıya sahip lignoselüloz) ait bantların kaybolması ile doğrulanmıştır.

- XRD deseninden elde edilen yer fıstığı kabuğuna ait karakteristik pikler,  $2\theta=22^\circ$  ve  $2\theta=72,73^\circ$ 'tür. Yer fıstığı kabuğuna ait karakteristik piklerin HCl ve  $ZnCl_2$  ile muamelesi gerçekleştirilerek elde edilen karbon mikro kürelerin ve aktif karbonların XRD desenlerinde görülmemektedir. Bu desenlerden örneklerin kristal bir yapıya değil de amorf bir yapıya sahip olduğu doğrulanmaktadır.
- Yer fıstığı kabuğunun,  $240^\circ C$ 'de distile su içerisinde reaktörde gerçekleşen hidrotermal karbonizasyon (HTC) işlemine tabi tutulan örneklerde küre ve gözenek oluşumu gözlenmemiştir. Aynı örnekler,  $750^\circ C$ 'de 2 saat süreyle kül fırınında ikinci bir karbonizasyon işlemine tabi tutulduğunda ise gözenek oluşumu,  $240^\circ C$  ve  $280^\circ C$ 'de HCl içerisinde tutulan yer fıstığı kabuğunun HTC işlemi ile karbon küreye dönüşümü,  $240^\circ C$ 'de  $ZnCl_2$  kullanılarak gerçekleştirilen HTC yöntemi ile hazırlanan aktif karbon örneklerinin gözenekli morfolojisi SEM fotoğrafları ile doğrulanmıştır. Ayrıca SEM-EDX sonuçlarından en yüksek C elementel oranına sahip YFK- $H_2O$ +Karbonizasyon- $240^\circ C$ -6 saat örneğidir.
- TG araştırmaları hazırlanan tüm karbon türevi malzemelerin termal kararlılığının yer fıstığı kabuğu biyokütlesinden daha yüksek olduğunu ve bu kararlılığı doğrulayan  $T_{max1}$  ve  $T_{max2}$  sıcaklıklarının arttığını, ayrıca azot ortamında  $1200^\circ C$ ' ye kadar ısıtıldıklarında işlem görmemiş yer fıstığı kabuğuna oranla rezidü miktarlarında da artış meydana geldiğini göstermiştir.
- Yer fıstığı kabuğu karbon türevi karbon mikro küre malzemelerinden en yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip örnek YFK\_HCl\_280 °C\_1 saat örneği, ağırlıkça % 0,58 iken gözenekli aktif karbon malzemelerinden YFK\_ZnCl<sub>2</sub>\_240 °C\_3 saat örneği, ~% 2,1'lik bir hidrojen depolama kapasitesi göstermektedir. Her iki örnek grubu kıyaslandığında yer fıstığı kabuğunun  $ZnCl_2$  ile kimyasal aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbon örneklerin hidrojen depolama kapasitesi, HCl asidik ortamda hazırlanan karbon mikro kürelerin hidrojen depolama kapasitesinden daha yüksektir.
- Bu çalışma ülkemizde önemli rezerve sahip atık haldeki ve kullanım alanı kısıtlı yer fıstığı kabuğunun, katma değeri yüksek karbon türevli

malzemelerin hazırlanmasında kullanılarak atık biyokütlelerin özellikle enerji alanında değerlendirilebileceğini göstermiştir.

Karbon türevi malzemeler son yıllarda kimyanın birçok çalışma alanında kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında lignoselülözik yapıda bir biyokütle atığı olan yer fıstığı kabuğundan karbon oranı yüksek mikro karbon küreler ve aktif karbon örnekleri farklı reaksiyon ortamı, reaksiyon süresi ve sıcaklıklarda hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Yer fıstığı kabuğunun hidrotermal karbonizasyonu ile reaktörde iki farklı sıcaklıkta (240 °C ve 280 °C) üç farklı ortamda (distile su, HCl, ZnCl<sub>2</sub>) örnekler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu karbon mikro kürelerin ve aktif karbon örnekleri içerisinde BET, SEM ve SEM-EDX analiz sonuçlarından en iyi adsorbent olabilecek örnek seçilerek hidrojen depolama kapasitesi belirlenmiştir. En yüksek hidrojen depolama kapasitesi kriyojenik şartlarda kütlece ~% 2,1 olarak kaydedilmiştir. Bu çalışmanın diğer gaz adsorbanlar (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, vb.) için model oluşturabileceği gibi bu örneklerin, metal giderimi, boyar madde giderimi için de kullanılabilmesi düşünülmektedir. Yine bu aktif karbonlar ilaç salımında ve/veya çeşitli polimerlerle etkileştirilerek kompozit malzeme sentezlenerek mekanik ve termal kararlılıkları yüksek yeni ürünlere dönüştürülebilir.

## 6. KAYNAKLAR

Abdullah, S. S., Ahmad, M. M., Ismail, L., Ramli, A. and Yusup, S. (2010). Thermogravimetry study on pyrolysis of various lignocellulosic biomass for potential hydrogen production. *International Journal of Chemical and Biomolecular Engineering*, 3, 137–141.

Acaroğlu, M. (2008). Türkiye’de biyokütle, biyoetenol ve biyomotorin kaynakları ve biyoyakıt enerjisinin geleceği. VII. *Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu*, UTES, İstanbul, 351.

Al-swaidan H. M. and Ahmad, A. (2011). Synthesis and characterization of activated carbon from Saudi Arabian dates tree’s fronds wastes. In: *3rd International conference on chemical, biological and environmental engineering*, Singapore: IACSIT, 20, 25–31.

Ania, C. O., Para, J. B., Menendez, J. A. and Pis, J. J. (2005). Effect of microwave and conventional regeneration on the microporous and mesoporous network and on the adsorptive capacity of activated carbons. *Carrier, Microporous and Mesoporous Materials*, 85, 7-15.

Arjunan, A. and Viswanathan, B. (2018). Porous activated carbon material derived from sustainable bio-resource of peanut shell for H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> storage applications. *Indian Journal of Chemical Technology*, 25, 140-149.

Aymonier, C. (2011). Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. *Biomass and Bioenergy*, 35 (1), 298–307.

Baccile, N., Laurent, G., Babonneau, F., Fayon, F., Titirici, M. M. and Antonietti, M. (2009). Structural characterization of hydrothermal carbon spheres by advanced solid-state MAS 13C NMR investigations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (22), 9644-9654.

Bergius, F. (1913). Die Anwendung hoher Drucke Bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle. *Verlag Wilhelm Knapp, Halle an der Saale, Germany*.

Berl, E., Schmidt, A. and Koch, H. (1932). Über die Entstehung der Kohlen. *Angewandte Chemie*, 45 (32), 517-519.

Blasi, C. D. (2008). Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34 (1), 47-90.

Blasi, C. D. (2009). Combustion and gasification rates of lignocellulosic

chars. *Progress in Energy and Combustion Science*, 35, 121-140.

Boumchita, S., Lahrichi, A., Benjelloun, Y., Lairini, S., Nenov, V. and Zerrouq, F. (2017). Application of peanut shell as a low-cost adsorbent for the removal of anionic dye from aqueous solutions. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 8 (7), 2353-2364.

Brandt, A., Gräsvik, J., Halletta, J. P. and Welton, T. (2013). Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. *Green Chemistry*, 15, 3, 550–583.

Byrappa, K. and Adschiri, T. (2007). Hydrothermal technology for nanotechnology. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53 (2), 117-166.

Carrier, M., Loppinet-Serani, A., Denux, D., Lasnier, J., Ham-Pichavant, F., Cansell, F. and Aymonier, C. (2011). Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. *Biomass Bioenergy*, 35, 298-307.

Cheremisinoff, P. N. and Ellerbusch, F. (1978). Carbon adsorption handbook. *Ann Arbor Science Publishers*, 1-1054.

Choi, Y. K. and Park, S. J. (2015). Hydrogen storage capacity of highly porous carbons synthesized from biomass-derived aerogels. *Carbon Letters*, 16 (2), 127-131.

Cui, X., Antonietti, M. and Yu, S. H. (2006). Structural effects of iron oxide nanoparticles and iron ions on the hydrothermal carbonization of starch and rice carbohydrates. *Small*, 2 (6), 756–759.

Demirbaş, A. (2001). Biomass resource facilitated and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 42, 1357-1378.

Deshmukh, A. A., Mhlanga, S. D. and Coville, N. J. (2010). Carbon spheres. *Materials Science and Engineering R*, 70, 1–28.

Döşemen, Y. (2009). Kestane Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi. Yüksek Lisans Tezi. *İstanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul.

Duku, M. H., Gua, S. and Haganb, E. B. (2011). Biochar production potential in Ghana-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 3539–3551.

Friedel, B. and Greulich-Weber, S. (2006). Preparation of monodisperse, submicrometer carbon spheres by pyrolysis of melamine–formaldehyde resin. *Small*,

2 (7), 859-863.

Gerhartz, W. (1986). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5th Edition VCH: Weinheim, Almany, A5, 124–140.

González-Navarro M.F., Giraldo, L. and Moreno-Pirajána, J.C. (2014). Preparation and characterization of activated carbon for hydrogen storage from waste African oil-palm by microwave-induced LiOH basic activation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 107, 82-86.

Hall, D. O., Rosillo-Calle, F. and Woods, J. (1991). Biomass, its importance in balancing CO<sub>2</sub> budgets. In: Grassi, G., Collina, A., Zibetta, H., editors. *Biomass for energy, industry and environment, 6th E.C. Conference*, London: Elsevier Science, 89–96.

Hayashi, J., Horikawa, T., Takeda, I. Muroyama, K. and Farid N.A. (2002). Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. *Journal of Carbon*, 40, 2381-2386.

Hillis, W. E. (1985). Wood and biomass ultrastructure, fundamentals of thermochemical biomass conversion. *Elsevier Applied Science Publishers*, 1, 1-33.

<http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Biyokütle>

Hu, B., Yu, S. H., Wang, K., Liu, L. and Xu, X. W. (2008). Functional carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass: An effective chemical process. *Dalton Transactions*, 40, 5414-5423.

Huang, C. C., Chen, H. M. and Chen, C. H. (2010). Hydrogen adsorption on modified activated carbon. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 2777–2780.

Huang, J., Liang, Y., Dong, H., Hu, H., Yu, P., Peng, L., Zheng, M., Xiao, Y. and Liu, Y. (2018). Revealing contribution of pore size to high hydrogen storage capacity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 18077-18082.

Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 56-58.

Ikladios, N. E., Shurky, N., El-Kalyoubi, S. F., Asaad, J. N., Mansour, S. H., Tawfik, S. Y. and Abou-Zeid, R. E. (2017). Eco-friendly composites based on peanutshell powder / unsaturated polyester resin. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, 0 (0), 1–10.

Jin, Y. Z., Gao, C., Hsu, W. K., Zhu, Y., Huczko, A., Bystrzejewski, M., Roe, M., Lee, C.Y., Acquah, S. and Kroto, H. (2005). Large-scale synthesis and characterization of carbon spheres prepared by direct pyrolysis of hydrocarbons.

*Carbon*, 43 (9), 1944-1953.

Jones, D. A., Lelyveld, T. P., Mavrofidis, S. D., Kingman, S. W. and Miles, N. J. (2002). Microwave heating applications in environmental engineering-A review. *Resources. Conservation and Recycling*, 34, 75-90.

Joo, J. B., Kim, J., Kim, N. D., Kim, P., Kim, W. and Yi, J. (2008). Simple preparation of hollow carbon sphere via templating method. *Current Applied Physics*, 8 (6), 814-817.

Kalderis, D., Bethanis, S., Paraskeva, P. and Diamadopoulos, E. (2008). Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. *Bioresource Technology*, 99, 6809–6816.

Karaçetin, G. (2011). Fındık çotanağından çinkoklorür ile hazırlanan aktif karbon ile metilen mavisinin adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi. *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Sakarya*.

Klug, H. P. and Alexander, L.E. (1974). X-Ray diffraction procedures. 2<sup>nd</sup> Edition, *John Wiley and Sons*, New York, A.B.D.

Krishnamurthy, G. and Namitha, R. (2013). Synthesis of structurally novel carbon micro/nanospheres by low temperature-hydrothermal process. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 58 (3), 1930-1933.

Liu X., Zhang, C., Geng, Z. and Cai, M. (2014). High-pressure hydrogen storage and optimizing fabrication of corncob-derived activated carbon. *Microporous and Mesoporous Materials*, 194, 60-65.

Liu, S. B., Zhao, Y., Zhang, B. H., Xia, H., Zhou, J. F., Xie, W. K. and Li, H. J. (2018). Nano-micro carbon spheres anchored on porous carbon derived from dual-biomass as high rate performance supercapacitor electrodes. *Journal of Power Sources*, 381, 116–126.

Marsh, H. (1987). Adsorption methods to study microporosity in coals and carbons-A critique. *Carbon*, 25 (1), 49-58.

McDouGall, G.J. (1991). The physical nature and manufacture of activated carbon. *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, 109-120.

Mohan, D., Pittman, C. U. and Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy and Fuels*, 20, 848-889.

Oasmaa, A., Kuoppala, E., and Solantausta, Y. (2003) Fast pyrolysis of forestry residue. 2. Physicochemical composition of product liquid. *Energy&Fuels*, 433-443.

Okada, K., Yamamoto, N., Kameshima, Y., and Yasumori, A. (2003). Porous



properties of activated carbons from waste newspaper prepared by chemical and physical activation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 262 (1), 179-193.

Özçimen, D. (2007). Çeşitli bitkisel atıkların karbonizasyon yoluyla değerlendirilmesi. Doktora Tezi. *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Patrick, J. W. (1995). Porosity in Carbons. *Edward Arnold*, London.

Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N., and Ismađji, S. (2008). Activated carbon from jackfruit peel waste by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *Chemical Engineering Journal*, 140 (1-3), 32-42.

Ramesh, T., Rajalakshmi, N. and Dhathathreyan, K.S. (2015). Activated carbons derived from tamarind seeds for hydrogen storage. *Journal of Energy Storage*, 4, 89-95.

Ryoo, R., Joo, S. H. and Jun, S. (1999). Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (37), 7743-7746.

Schlapbach, L. and Zuttel, A. (2001). Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, 414, 353-358.

Serp, Ph., Feurer, R., Kalck, Ph., Kihn, Y., Faria, J. L. and Figueiredo, J. L. (2001). A chemical vapour deposition process for the production of carbon nanospheres. *Carbon*, 39, 621-626.

Sevilla, M., Fuertes, A. B. and Mokaya, R. (2011). High density hydrogen storage in superactivated carbons from hydrothermally carbonized renewable organic materials. *Energy & Environmental Science*, 4 (4), 1400-1410.

Shafizadeh, F. (1982). Introduction to pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 3, 285-305.

Sun, X. and Li, Y. (2004). Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, 43 (5), 597-601.

Sun, X. and Li, Y. (2005). Hollow carbonaceous capsules from glucose solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291 (1), 7-12.

Tanyıldız, M. Ş. (1999). Şekerpancarı Küspesinden aktif karbon elde edilmesi, karakterizasyonu ve Cu (II) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılması. Yüksek lisans tezi. *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.

Taşar, S., Kaya, F. and Özer, A. (2014). Biosorption of lead (II) ions from aqueous solution by peanut shells: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2), 1018-1026.

Tatlı, E. (2013). Pretreatment of peanut shells for Co-production of glucose and concrete admixture. Master Thesis. *Middle East Technical University*, 2013.

Titirici, M. M., and Antonietti, M. (2010). Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chemical Society Reviews*, 39 (1), 103-116.

Toda, I., Komatsu, K., Watanabe, T., Toda, H., Akasaka, H., Ohshio S. and Saitoh, H. (2018). Effect of meso- and micropore structures on the hydrogen storage properties of nanoporous carbon materials. *Journal of Porous Materials*, 25, 1765–1770.

Tongpoothorn, W. and Sriuttha, M. (2011). Preparation of activated carbon from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties. *Chemical Engineering Research and Design*, 89, 335–340.

Türe, S. (2001). Biyokütle enerjisi. *Tübitak matbaası*, Ankara, 2-6.

Türkyılmaz, A. (2011), Bazı Bitkisel Atıklardan Aktif Karbon Eldesi ve Yüzey Özellikleri. Doktora Tezi. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir.

Wigmans, T. (1989). Industrial aspects of the production and use of activated carbons, *Carbon*, 27, 13–22.

Xia, Y., Gates, B., Yin, Y. and Lu, Y. (2000). Monodispersed colloidal spheres: Old materials with new applications. *Advanced Materials*, 12 (10), 693-770.

Xia, K., Hu, J. and Jiang, J. (2014). Enhanced room-temperature hydrogen storage in super-activated carbons: The role of porosity development by activation. *Applied Surface Science*, 315, 261-267.

Xiang, Q., Lee, Y., and Torget, R. (2004). Kinetics of glucose decomposition during dilute-acid hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 115 (1-3), 1127-1138.

Yaman, S. (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks, *Energy Conversion and Management*, 45, 651-671.

Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H. and Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86, 1781–1788.

Yang, R., Liu, G., Li, M., Zhang, J. and Hao, X. (2012). Preparation and N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> adsorption of super activated carbon derived from biomass source hemp (*Cannabis sativa L.*) stem. *Microporous and Mesoporous Materials*, 158, 108-116.

Zabaniotou, A., Stavropoulos, G. and Skoulou, V. (2008). Activated carbon from olive in a two-stage process: Industrial improvement. *Bioresource Technology*,

99, 320.

Zhang, K., Zhao, Q., Tao, Z. and Chen, J. (2013). Composite of sulfur impregnated in porous hollow carbon spheres as the cathode of Li-S batteries with high performance. *Nano Research*, 6 (1), 38-46.

