

BİYOKÜTLEDEN ÜRETİLEN KARBON ALTLIK ÜZERİNDE ZNO NANO-PARÇACIKLARIN BİRİKTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Aynur AŞMA¹, Elif YAMAN^{2*}, Sinan TEMEL³

¹ Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği, Bilecik,

ORCID No : <http://orcid.org/0000-0001-5890-9039>

² Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı,

ORCID No : <http://orcid.org/0000-0002-1052-8779>

³ Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı,

ORCID No : <http://orcid.org/0000-0002-0889-9490>

Anahtar Kelimeler	Öz
Biyokütle Karbonizasyon Kimyasal Banyo Depolama ZnO	<i>Yapılan bu çalışmada, ısıl ve kimyasal kararlılığı yüksek, biyo-uyumlu, ucuz ve toksik olmayan özellikleri ile pek çok uygulama alanında kullanılan çinko oksit (ZnO) nano-parçacıklar; gözenekli karbon altlık olarak sürdürülebilir bir kaynak olan biyokütleden üretilen karbonizasyon katı ürünü üzerinde biriktirilmiştir. Biyokütle kaynağı olarak pirinç kabuğu seçilmiştir. Karbonizasyon süreci öncesinde ve sonrasında yapılan karakterizasyon çalışmalarının sonuçları çalışmaları içerisinde sunulmuştur. Pirinç kabuğunun sahip olduğu düşük nem miktarı (kütlece %2,01) ve yüksek uçucu madde miktarı (kütlece %63,48), bu hammaddenin karbonizasyon metodu ile gözenekli karbon malzeme üretimi için uygun olduğunu göstermektedir. Sentezlenen karbonlu malzemenin yüzey alanının 79,63 m²/g ve ortalama gözenek boyutunun 5,07 nm olduğu görülmüştür. ZnO ince filmler, karbon altlık üzerine kimyasal banyo depolama tekniği kullanılarak biriktirilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını difraktometresi (XRD) ile karakterize edilen ZnO nano-parçacıkların kristal yapıya sahip olduğu belirlenmiştir ve tüm ince filmlerin yüzey morfolojileri ise homojen ve kompakttır.</i>

DEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF ZNO THIN FILMS ON CARBON SUBSTRATE PRODUCED FROM BIOMASS

Keywords	Abstract
Biomass Carbonization Chemical Bath Deposition ZnO	<i>In this study, zinc oxide (ZnO) nano-particles that is used in many application areas with high thermal and chemical stability, biocompatible, cheap and non-toxic properties; was deposited onto the porous carbon on bio-char produced from biomass. Rice husk was chosen as the biomass source. The results of the characterization studies applied before and after the carbonization process were presented in the study. Rice husk is a suitable raw material for the production of porous carbon material by carbonization method with its low moisture content (2.01 wt.%) and high volatile matter content (63.48 wt.%). It was observed that the surface area of the synthesized carbonaceous material was 79.63 m²/g and the average pore size was 5.07 nm. ZnO nano-particles were deposited on the carbon substrate using chemical bath storage technique. ZnO nano-particles characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometry (XRD). It was determined that they have crystalline structure and the surface morphology of all thin films are homogeneous and compact.</i>

Araştırma Makalesi

Research Article

* Sorumlu yazar; e-posta : elif.yaman@bilecik.edu.tr



Bu eser, Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) hükümlerine göre açık erişimli bir makaledir.

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Başvuru Tarihi	: 24.06.2021	Submission Date	: 24.06.2021
Kabul Tarihi	: 01.11.2021	Accepted Date	: 01.11.2021

1. Giriş

Tüm dünyada durmaksızın gelişen teknoloji ve sürekli yükseliş gösteren nüfus, enerji tüketiminde artışa sebebiyet vermektedir. Dünya enerji ihtiyacının büyük bir kısmını günümüze kadar petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil enerji kaynaklarından karşılamıştır. Fakat bunun devam etmesi mümkün değildir. Bu enerji kaynaklarının hızla tükeniyor olması, yakın gelecekte dünyada büyük bir enerji krizi ortaya çıkacağını göstermektedir. Bu sebeple, enerji depolamaya olan ilgi zorunlu hale gelmiştir. (Li ve Leung, 2021; Karayılmazlar, Saraçoğlu, Çabuk ve Kurt, 2011).

Süperkapasitörler, elektrikli otomobillerde, asansör, vinç ve lokomotifler dahil olmak üzere en yüksek güç kaynağı gerektiren cihazlarda enerji verimliliğini artırmak için kullanılan önemli bir elektrik enerjisi depolama cihazıdır (Jin Wang, Gu ve Polin, 2013). Günümüzde, süperkapasitör (SC) uygulamaları, yüksek güç yoğunluğu, enerji tasarrufu, uzun hizmet ömrü, kısa şarj süresi, iyi ısıl dayanımı ve çevreyi koruması gibi özellikleri nedeniyle tercih edilmektedir (Salunkhe ve diğ., 2011). Süperkapasitörler enerji depolama mekanizmalarına göre çift katmanlı kapasitör (EDLC) ve psödo-kapasitör olarak ikiye ayrılmaktadır. EDLC'ler konvensiyonel kapasitörlerle benzer yapıdadırlar. Dielektrik ne olursa olsun elektrolit ile değiştirilir ve çözültü ile karbonun yüksek özgül yüzeyi arasında çift katmanlı ara yüz oluşur. Depolama için elektrot ve elektrolit arasındaki bu çift katmanlı kapasitör kullanılır (Kulal, Dubal, Lokhande ve Fulari, 2011). Psödo-kapasitörlerde ise metal bileşikler ve iletken polimerler elektrot malzemesi olarak kullanılırlar (Dubal ve diğ., 2009; Kant, Sharma ve Chanchal, 2021).

İhtiyacın artmasıyla birlikte, özgül gücü ve özgül enerjisi yüksek olan malzemelerin geliştirilmesi ve süperkapasitör uygulamalarında kullanılması üzerine odaklanılmıştır (Karthikeyan ve diğ., 2010; Zhu ve diğ., 2011; Dubal, Dhawale, Salunkhe, Fulari ve Lokhande, 2010). Karbon temelli malzemeler, geniş gözenek boyutu, büyük tane boyutu, serbest yapısı, değiştirilebilir yoğunluğu ve güçlü anizotropisi sebebiyle metal elektrotlara göre avantajlıdır (Bashid ve diğ., 2017; Jina ve diğ., 2017). Elektrokimyasal süperkapasitörlerde ve hibrit süperkapasitörlerde grafen (Zhu ve diğ., 2011), karbon nanotüpler (Ghosh ve Lee, 2012) ve metal karbürden (Presser ve diğ., 2011) geliştirilmiş olan karbon malzemeler yüksek kapasite ve yüksek güç yoğunluğu göstermiş olsa da üretimleri için gerekli olan yüksek maliyet kullanımlarını sınırlamaktadır. Ayrıca, bu yenilikçi karbon malzemeler için geleneksel sentez yöntemlerinin çoğu H_2SO_4 , HNO_3 , $KMnO_4$ ve hidrazin gibi güçlü toksik oksidantların kullanımını da içerir (Kant ve diğ., 2021; Elias, Akter,

Hossain ve Suhag, 2021). Bu nedenlerle, ölçeklenebilir süreçlerle sürdürülebilir hammaddelerden hazırlanan karbonlu malzemeler, enerji depolama ve korumada süperkapasitörün büyük ölçekli uygulamasına büyük fayda sağlayacaktır. Literatürde, elektrik enerjisi depolamada kullanılabilen yüksek yüzeyli karbonlu malzemeler, ayçiçeği çekirdeği kabuğu (Li ve diğ., 2011), mısır taneleri (Balathanigaimani ve diğ., 2008; Li ve diğ., 2012), ve selvi ağacı talaşı (Ito ve diğ., 2007) gibi farklı biyokütle kaynaklarından hazırlanmıştır. Yapılan bu çalışmada biyokütle kaynağı olarak pirinç kabuğu seçilmiştir. Pirinç kabuğu, pirinç üretimi ile birlikte açığa çıkan bir yan üründür (Kuratanı ve diğ., 2011). Yıllık üretim ve ürünün işlenmesi sonrasında tonlarca elde edilmektedir ve pirincin %18-20'sini oluşturur. Pirinç üretimi ülkemizde ise Marmara ve Karadeniz Bölgelerinde çok yaygındır (Atukeren, 2013; Sarıkaya, 2017).

Karbon temelli malzemeler ile iyi bir uyumluluk gösteren çeşitli metal oksit materyaller de bu uygulama alanında kullanılmaktadır. Metal oksitlerin karbon temelli malzemelere eklenmesi, karbonlu malzemenin atomik düzenini iyileştirir ve bileşenler arasında gelişmiş sinerjik etki oluşmasını sağlar. Metal oksitlerin eklenmesinden sonra geliştirilmiş konfigürasyon, çeşitli uygulamalar için kimyasal, fiziksel ve mekanik özelliklerinde de gelişme sağlamaktadır (Sun ve diğ., 2016).

Metal oksit malzemeler arasında çinko oksit (ZnO), birçok özelliği ve çeşitli alanlarda uygulama alanlarına sahip olmasıyla değerli ve çok fonksiyonlu inorganik bir yarıiletkenidir. ZnO, oda koşullarında 3.37eV yasak enerji aralığı ve 60meV'lik büyük bir eksiton bağlanma enerjisine sahiptir (Nagabushana ve Vishwas, 2018). Çinko ile oksijenin birleşmesi ile oluşan yarıiletken özellikteki ZnO kristalleri her bir çinko atomunun etrafını 4 adet oksijen atomunun sarması ile oluşan dört yüzlü görünüme sahiptir. Çoğu zaman su ve alkolde çözünme oranı düşüktür, asit ve alkalilerde çözünme oranı ise yüksektir. Termal ve kimyasal kararlılığa sahip olan, kokusuz ve beyaz renkli inorganik bir bileşiktir. ZnO yarıiletkeni, üzerinde çok çalışılmış bir malzeme olmasıyla beraber, direncinin düşük olması, görünür bölgede şeffaf olması, zehirli olmaması ve doğada bol miktarda bulunması gibi özelliklerinden dolayı hala popülerliğini korumaktadır (Yüksel ve Canikoğlu ve Toplan, 2003; Özgür ve diğ., 2005). Kimyasal banyo yöntemi ZnO ince filmlerin üretiminde kullanılan, uygun stokiometriye sahip sulu çözültü hazırlanan kimyasal maddeler kullanılarak uygun sıcaklıkta uygun altlıklar üzerinde film elde etme yöntemi olarak tanımlanabilir. Bu yöntem ilk kez 1869 da tanımlanmış ve birçok yarıiletken maddenin ince film olarak üretilmesinde

kullanılmıştır. Bu yöntemde altlık, hazırlanan kimyasal banyo içine daldırılır ve film üretmek için vakumlu ortama ihtiyaç yoktur. Bu yöntemde çözeltinin pH'ı önemli rol oynar ve film oluşumu sırasında sabit tutulmak zorundadır. Ayrıca bazı filmler için çözeltinin karıştırma hızı da film oluşumunu etkilemektedir. Bu yöntem özellikle bazı sülfütlü ve selenidli filmlerin üretilmesinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Hodes, 2007). Bu teknik diğer film hazırlama teknikleri ile kıyaslandığında, karmaşık aletlerin kullanılmaması, basit ve kolayca taşınabilir olması, çok az madde israfı olması, büyük yüzey alanlarının ve karmaşık şekle sahip maddelerin kaplanması gibi avantajlara sahiptir.

Yapılan bu çalışmada, yenilenebilir bir kaynak olan piriñ kabuğunun karbonizasyonu ile üretilen katı ürün üzerinde ZnO nano-parçacıklar, kimyasal banyo depolama tekniği kullanılarak farklı sürelerde biriktirilmiştir. Gıda fabrikası atığı olarak açığa çıkan piriñ kabuğunun değerlendirilmesi ve maliyeti oldukça düşük olan bir yöntemle karbonlu malzeme üretimi çalışmanın amaçlarından biridir. Ayrıca, diğer ince film üretim yöntemleri içerisinde ekonomik bir yöntem olan kimyasal banyo depolama tekniği kullanılarak, ZnO nano-parçacık yapısına sahip karbonlu malzemenin üretim maliyetinin de düşürülmesi hedeflenmiştir.

2. Yöntem

Deneysel çalışmalar kapsamında gerçekleştirilen aşamalar bu başlık altında detaylı bir şekilde anlatılmıştır.

Bu çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

2.1. Biyokütle örneği

ZnO nano-parçacıkların biriktirilmesinde altlık olarak kullanılan karbonlu malzemelerin üretimi için piriñ kabuğu biyokütle kaynağı olarak kullanılmıştır. Piriñ kabuğu örneğinin karakterizasyonu için nem (Sartorius, MA 150), kül (ASTM D 1102-84) ve uçucu madde (ASTM E 897-82) miktar tayini gerçekleştirilmiştir. Hammaddenin içerdiği azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarı elementel analiz cihazı (LECO, CHN/S 628) kullanılarak belirlenmiş ve üst ısıl değerleri Dulong formülüne göre hesaplanmıştır (Harker ve Backhurst, 1981). Gerçek yoğunluk tayini Helyum piknometresi (Micromeritics-AccuPyc II 1340) kullanılarak yığın yoğunluk tayini ise ASTM E 873-82'e göre belirlenmiştir. Ayrıca, hammaddenin sahip olduğu fonksiyonel grupların belirlenmesi için Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR, Perkin Elmer Spectrum 100) kullanılarak 4000-380 cm^{-1} dalga boyu aralığında, 0,4 cm^{-1} çözünürlük ile zayıf toplam frekans (ATR) modülü ile elde edilmiştir ve yüzey morfolojisinin belirlenmesi için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Zeiss Supra 40VP) kullanılmıştır. SEM çekimlerinden önce

iletkenliğin sağlanması amacıyla Au/Pd kaynağı ile kaplanan örnekler, 15 kV hızlandırma voltajı (EHT), ~10 mm çalışma mesafesi (WD), farklı büyütme oranları ve ikincil elektron (SE) kullanılarak görüntülenmişlerdir.

2.2. Piriñ kabuğunun karbonizasyonu ve karbonizasyon ürününün karakterizasyonu

Piriñ kabuğunun (PK) karbonizasyon işlemi 20 °C/dk ısıtma hızında 550 °C'ye ısıtılmış kül fırınında (Magma Therm) 10 dk boyunca gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon işlemi statik ortamda gerçekleştirilmiş olup, hammaddenin oksijenle temasının kesilmesi için piriñ kabuğu örneği kapaklı kaplara konularak, kapakları sıkıca kapatılmıştır. Elde edildikten sonra öğütülen karbonlu malzemenin ($D_p < 224 \mu\text{m}$) (PK-BC) karakterizasyonunda ise nem tayini, kül tayini, uçucu madde, elementel analiz, gerçek yoğunluk, yığın yoğunluk, FT-IR ve SEM analizleri biyokütle örneği ile aynı şartlarda uygulanmıştır. Ayrıca, yüzey ve gözenek karakterizasyon cihazı (Micromeritics ASAP 2020) kullanılarak Brunauer, Emmet ve Teller (BET) yüzey alanı (m^2/g), gözenek boyutu (nm), mikro gözenek ve mezo-makro gözenek hacimleri (cm^3/g) çok noktalı BET analizi ile 77 K'deki sıvı azot ortamında, azot (N_2) gazı adsorpsiyonu tekniği ile belirlenmiştir. BET analizinden önce, örneğe uygulanan degaz işleminde sıcaklık 300 °C ve süre 360 dk'dır.

2.3. ZnO nano-parçacıkların üretilmesi ve karakterizasyonu

ZnO nano-parçacıkların üretilmesi için öncelikle 0,1 M çinko nitrat hegzahidrat $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich) çözeltisi hazırlanmıştır. pH'ı 10 olarak ayarlanan çözeltiye pelet haline getirilen PK-BC karbon altlıkları daldırılarak ısıtıcı ve sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcı yardımı ile çözelti bir yandan karıştırılırken diğer yandan ısıtmaya başlanmıştır. 15, 30 ve 45 dk boyunca ZnO kaplanan karbon tabanlar banyodan çıkarılıp saf su ile yıkanarak açık havada kurutulmuştur. Karbon altlık üzerinde biriktirilen ZnO nano-parçacık yapılarının karakterizasyonu SEM (Zeiss Supra 40VP) ve X-ışını Kırınım Cihazı (XRD, Panalytical-Empyrean) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. SEM analizi PK ve PK-BC örnekleri ile aynı koşullarda uygulanmıştır. XRD analizinde ise $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,15405 \text{ nm}$) radyasyonu kullanılarak, 2θ açısı aralığı 10-90° olacak şekilde 2°/dk tarama hızında X-ışını kırınım desenleri elde edilmiştir.

3. Bulgular

PK, PK-BC ve karbon altlık üzerinde biriktirilen ZnO nano-parçacık yapılarının karakterizasyon sonuçları bu bölüm altında detaylı olarak verilmiştir.

3.1. PK ve PK-BC örneklerinin karakterizasyon sonuçları

Karbonizasyon işlemi sırasında yapılan paralel deneyler sonucunda ortalama katı ürün (PK-BC) verimi kütlece %57,51 olarak hesaplanmıştır. PK ve PK-BC'ye uygulanan ön-analiz, elementel analiz ve yoğunluk değerleri sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Pirinç kabuğunun içerdiği nem, kül ve uçucu madde miktarları kütlece sırası ile %2,01, %14,98 ve %63,48 olarak belirlenmiştir. Sabit karbon miktarı ise %19,53 olarak hesaplanmıştır. Pirinç kabuğunun içerdiği yüksek silisyum miktarı, benzer biyokütle örneklerine göre daha fazla kül miktarına sahip olmasına neden olmuştur. Yüksek kül miktarı, biyokütlenin termokimyasal yöntemlerle dönüştürülmesinde bir dezavantaj olmasına rağmen, pirinç kabuğunun sahip olduğu düşük nem miktarı ve yüksek uçucu madde miktarı, bu hammaddenin karbonizasyon ile gözenekli karbonlu malzeme üretilebilmesi için uygun olduğunu göstermektedir. Karbonizasyon yönteminde hammaddenin inert gaz ortamında ısıl bozunması sağlanır. Burada verilen ısı öncelikle hammaddedeki nemin buharlaştırılmasında kullanıldığı için nem içeriği düşük hammaddeler bu yöntem ile değerlendirilmek için tercih edilir (Babu ve Chaurasia, 2003). PK'nın karbonizasyonu ile elde edilen PK-BC'nin ön-analiz sonuçları incelendiğinde uygulanan ısıl işlem sonucunda nem ve uçucu madde içeriğinin azaldığı görülmüştür. PK'nın içerdiği uçucu bileşenler sıcaklığın artırılması ile yapıdan uzaklaşmış ve geriye ısıl dayanımı daha yüksek olan yüksek karbonlu malzeme kalmıştır. Elementel analiz ile elde edilen karbon miktarı sonuçları da bunu doğrulamaktadır.

Karbonizasyon sürecinin karbonlu malzemenin yoğunlukları üzerine etkisinin belirlenmesi için gerçekleştirilen gerçek yoğunluk ve yığın yoğunluk test sonuçlarına göre, gerçek yoğunluk değerlerinde kayda değer bir değişiklik gözlenmezken, karbonizasyon öncesi 0,11 g/cm³ yığın yoğunluğa sahip olan PK'nın karbonizasyon sonunda parçacık boyutunun da küçültülmesi ile yığın yoğunluğunun 0,52 g/cm³ değerine yükseldiği görülmüştür.

Tablo 1
PK ve PK-BC Örneklerinin Ön-Analiz, Elementel Analiz ve Yoğunluk Değerleri Sonuçları

	PK	PK-BC
<i>Ön-Analiz</i>		
Nem	2,01	0,74
Kül	14,98	27,21
Uçucu Madde	63,48	42,09
Sabit Karbon*	19,53	29,96
<i>Elementel Analiz**</i>		
Karbon (%)	38,54	47,43
Hidrojen (%)	5,79	5,12
Azot (%)	0,51	0,33
Oksijen (%)***	55,160	47,12
H/C	1,80	1,30
O/C	1,07	0,75
Molar Gösterim	CH _{1,80} N _{0,011} O _{1,07}	CH _{1,30} N _{0,006} O _{0,75}
Isıl Değer (MJ/kg)	11,44	15,52
Gerçek Yoğunluk (g/cm ³)	0,98	0,11
Yığın Yoğunluk (g/cm ³)	1,04	0,52

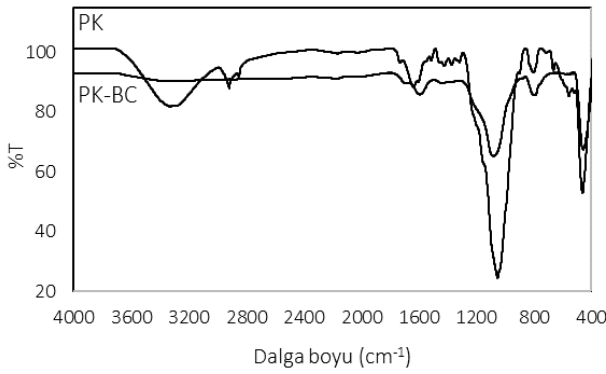
*Sabit Karbon= 100-(Nem+Kül+Uçucu Madde)

**Alındığı gibi

***Oksijen=100-(Karbon+Hidrojen+Azot)

Karbonizasyon işlemi öncesinde ve sonrasında yapıdaki fonksiyonel grupların belirlenmesi için gerçekleştirilen FT-IR analiz sonucu Şekil 1'de verilmiştir. Spektrumda görülen 3360 cm⁻¹'de gözlemlenen geniş ve şiddetli pik hidroksil grubuna aittir. Bu pikin varlığı ham maddenin yapısında bulunan nem ile alkol ve fenollerin O-H geriliminden kaynaklanmaktadır (Khan, Wen, Huq ve Ni, 2018). PK-BC örneğinde bu pikin bulunmaması elde edilen karbonlu malzemenin Tablo 1'de verildiği gibi nem içeriğinin az olmasını da kanıtlamaktadır.

PK'nın FT-IR spektrumundaki 2915 cm⁻¹ bölgesinde görülen pik metil ve metilen gruplarında yer alan C-H gerilme titreşimlerini belirtir (Wang ve diğ., 2015). Biyokütle yapısındaki keton, aldehit, karboksilik asit ve esterlerin varlığını gösteren C=O grubuna ait gerilme titreşimi ise 1739 cm⁻¹ ve 1598 cm⁻¹ bölgesinde görülmektedir. 1509 cm⁻¹ bölgesinde gözlemlenen pik ise aromatik halka ve alkenlere ait C=C gerilme titreşimine aittir (Yaman, Ulusal ve Uzun, 2021). 1281 cm⁻¹ civarında gözlenen pikler selüloz yapısındaki C-H gerilmesinden kaynaklanırken, 1021 cm⁻¹ ve 1262cm⁻¹'de görülen iki pik alkol, fenol, eter ve ester gruplarına ait C-O gerilme titreşimine aittir (Yuan, Tahmasebi ve Yu, 2015). PK ve PK-BC örneklerinin FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında, PK yapısının genellikle tek bağlı alkil bileşenleri içerdiği, karbonizasyon işlemi sonrası elde edilen PK-BC'nin ise çift bağ ve aromatik halka yapılarına sahip olduğu tespit edilmiştir.

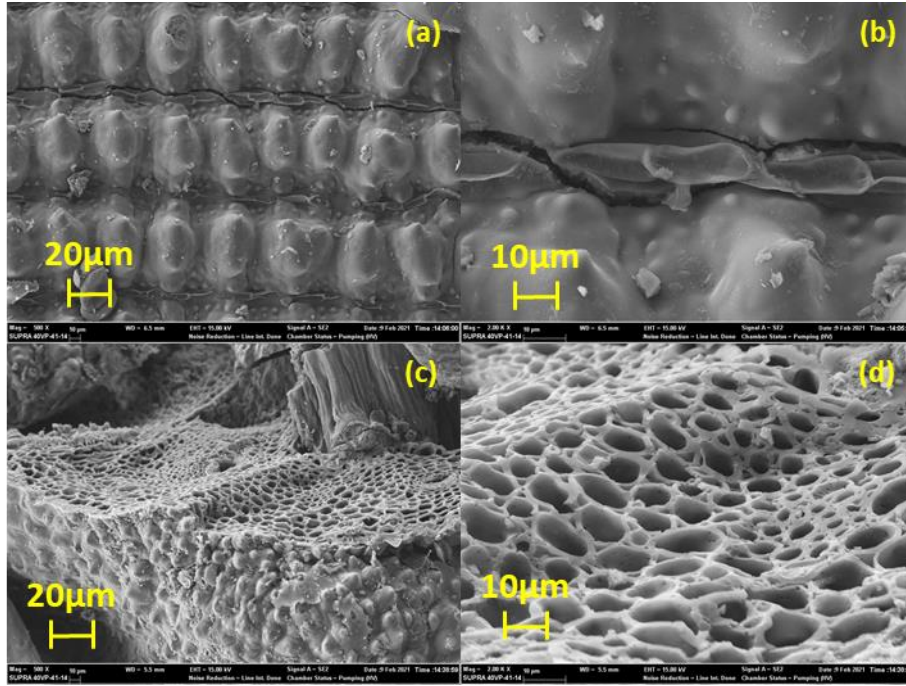


Şekil 1. PK ve PK-BC Örneklerinin FT-IR Spektrumları

PK'ya uygulanan karbonizasyon işlemi sonucunda biyokütlenin yapısında meydana gelen morfolojik

değişimlerin belirlenmesi için uygulanan SEM analiz sonuçları Şekil 2'de verilmiştir. 500x ve 2000x büyütmelemlerde alınan görüntülerde PK'nın ısı işlem uygulanmadan önce gözeneksiz fakat pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 2a ve 2b). Uygulanan ısı işlem sonucunda PK yapısındaki uçucu bileşenler yapıdan uzaklaşmış, PK'nın pürüzlü yüzeyi korunurken ayrıca gözenekli yapının oluştuğu da belirlenmiştir (Şekil 2c ve 2d).

PK-BC örneğinin BET yüzey alanı, gözenek boyutu, mikro- ve mezo/makro-gözenek hacim değerleri Tablo 3'te verilmiştir. Bet yüzey alanı 79,63 m²/g olarak belirlenen PK-BC'nin mikro-gözenek hacminin mezo/makro-gözenek hacminden daha düşük olması gözenek yapısının makro gözenekliliğe yakın olduğunu göstermektedir. Bu durum SEM görüntüleri ile de belirlenmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. PK ve PK-BC Örneklerinin SEM Görüntüleri (a) PK-500x (b) PK-2kx (c) PK-BC-500x (d) PK-BC-2kx

Biyokütle yapısı heterojen ve karmaşık bir kimyasal yapıya sahip olduğu için karbonizasyon sonucunda yapıdan uzaklaşan uçucu bileşenler makro-gözeneklere neden olduğu gibi nano-gözenek yapısının da oluşumunu sağlar (Hossain ve diğ., 2021). PK-BC örneğinin gözenek boyutu azot adsorpsiyonu verilerinden 5,07 nm olarak hesaplanmıştır.

Tablo 3
PK-BC Örneğinin Gözeneklilik Analiz Sonuçları

Özellik	PK-BC
S _{BET} ^a (m ² /g)	79,63
Gözenek boyutu ^b (nm)	5,07
V _{mikro} ^c (cm ³ /g)	0,0233
V _{mezo/makro} ^d (cm ³ /g)	0,0319

^aÇok nokta BET yüzey alanı.

^bAzot adsorpsiyonu verilerinden BJH metodu ile hesaplanmıştır.

^cV-t grafik verilerinden hesaplanmıştır.

^dP/P₀ = 0,99 olduğu anda toplam gözenek hacminden mikro gözenek hacmi çıkarılarak hesaplanmıştır.

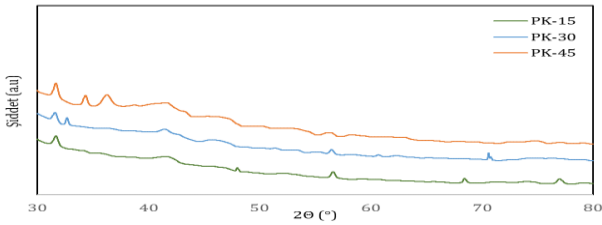
S_{BET}: BET yüzey alanı, (m²/g)

V_{mikro}: Mikrogözenek hacmi (BJH metodu) (cm³/g)

V_{mezo/makro}: Mezo/makro gözenek hacmi (BJH metodu) (cm³/g)

3.2. Üretilen ZnO nano-parçacıkların karakterizasyon sonuçları

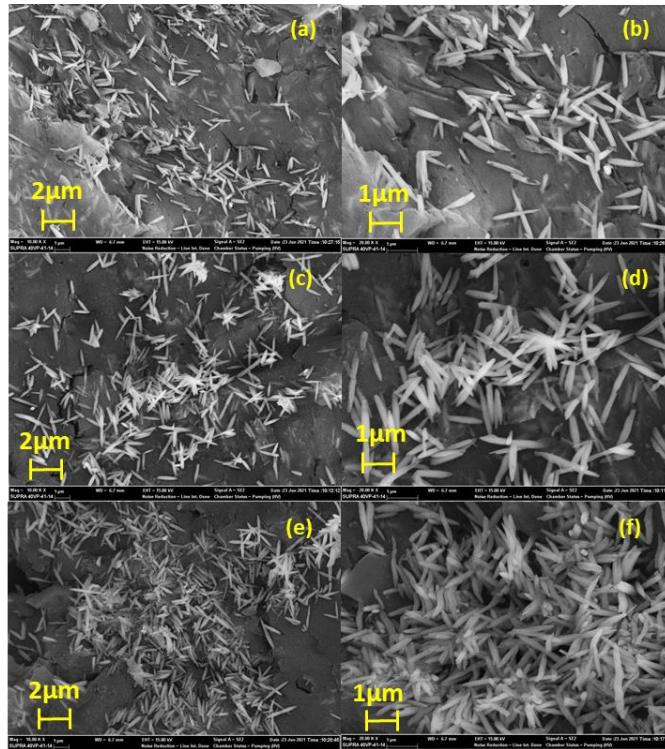
15, 30 ve 45 dk boyunca ZnO kaplanan karbon tabanların (PK-15, PK-30 ve PK-45) kristal yapısının belirlenmesi için gerçekleştirilen XRD analiz sonuçları Şekil 3'te verilmiştir. Elde edilen ZnO nano-parçacık yapılarının XRD kırınım deseni, hegzagonal yapılu ZnO ile eşleşmektedir (ICDD: 96-900-4180). XRD spektrumlarından, reaksiyon süresi artırıldıkça elde edilen pik şiddetlerinin ve kristallik seviyelerinin de arttığı görülmektedir. PK-15 örneğinde ZnO yapısına ait $2\theta \sim 31^\circ$ 'de (010) piki gözlemlenmiş, PK-30 örneğinde bu pikin yanı sıra $2\theta \sim 34^\circ$ 'de (002) piki de gözlemlenmiştir.



Şekil 3. Farklı Reaksiyon Sürelerinde Elde Edilen ZnO Nano-parçacık Yapılarının XRD Spektrumları

PK-45 örneğinde ise ZnO yapısına ait (010) ve (002) piklerinin yanında $2\theta \sim 36^\circ$ 'de (011) pikinin de gözlemlenmiş olması kristalleşme seviyesinin en iyi olduğu örneğin PK-45 olduğunu desteklemektedir.

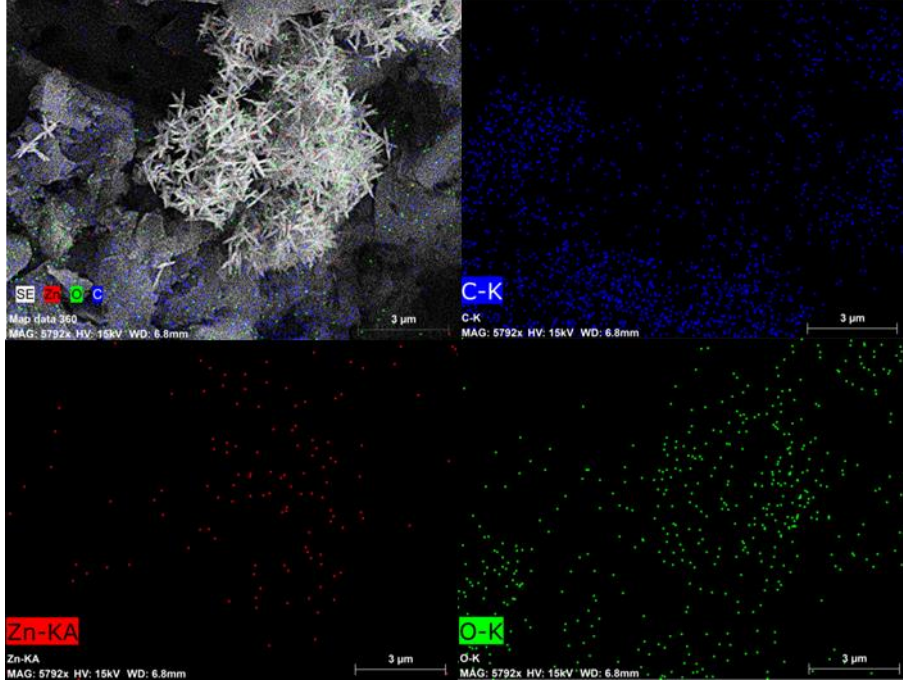
Şekil 4'de üretilen ZnO nano-parçacık yapılarının yüzey morfolojileri verilmiştir. Elde edilen ZnO yapılarının her reaksiyon süresinde iğnemi yapıda olduğu, reaksiyon süresi arttıkça da bu yapıların daha kompakt hale geldiği belirlenmiştir. Düşük reaksiyon sürelerinde elde edilen kırık düzende nano-parçacık yapıları 45 dk sonunda nano-çiçek düzenine dönüşmüştür. Ayrıca film yüzeyi 45 dk sonunda neredeyse homojen olarak dağılmış halde ve daha sıkı düzendedir.



Şekil 4. Farklı Reaksiyon Sürelerinde Elde Edilen ZnO Nano-parçacık Yapılarının SEM Görüntüleri (a) PK-15-10kx (b) PK-15-20kx (c) PK-30-10kx (d) PK-30-20kx (e) PK-45-10kx (f) PK-45-20kx

Oluşan ZnO nano-parçacık yapılarındaki çinko (Zn) ve oksijen (O) dağılımları ile karbon altlık yüzeyindeki karbon (C) dağılımını belirlemek için SEM-EDX-Haritalama analizi gerçekleştirilmiştir. Buna göre, PK-45 örneğine ait elementel haritalama sonuçları Şekil 5'de verilmiştir. Analiz yapılırken, aradaki farkın görülebilmesi için ZnO nano-parçacık yapısının yoğun olduğu ve yoğun olmadığı her iki bölgeyi de içeren bir

bölge seçilmesine dikkat edilmiştir. PK-45 örneği üzerinde homojen bir karbon dağılımı olduğu, ZnO nano-parçacık yapısının yoğun olduğu bölgede ise daha az karbon dağılımı olduğu dikkat çekmektedir. XRD analizi ile yüzeyde biriken yapının ZnO kristallerine ait olduğu belirlenmiş olup, elementel haritalama yöntemi ile de elde edilen nano-parçacık yapılarının Zn ve O elementlerini içerdiği kanıtlanmıştır.



Şekil 5. PK-45 Örneğine Ait Haritalama Analiz Sonuçları

4. Tartışma

Pirinç kabuğunun karbonizasyonundan elde edilen karbonlu malzemenin, karbon altlık olarak kullanıldığı bu çalışmada, ZnO nano-parçacık yapıları altlıklar üzerinde kimyasal banyo depolama yöntemi ile biriktirilmiştir. Gelecekteki çalışmalarda ise, düşük maliyet ile sentezlenen bu malzemenin süperkapasitör uygulamalarında kullanılabilirliğinin denenmesi gelecek vadeden bir çalışma olacaktır.

5. Sonuçlar

Yapılan ön analizler sonucunda, düşük nem miktarına ve yüksek uçucu madde miktarına sahip olan pirinç kabuğunun termokimyasal yöntemler ile karbonlu madde üretimine uygun olduğu belirlenmiştir. Karbonizasyon sonrası elde edilen PK-BC'nin karbon içeriğinin arttığı elementel analiz sonuçlarından; gözenekli bir yapıya sahip olduğu ise SEM analiz sonuçlarından görülmektedir. Pirinç kabuğu

hammaddesi tipik bir biyokütle yapısında olduğu gibi tek bağlı alkil bileşenlerini içermektedir. Uygulanan ısı işlem sonrasında ise kimyasal dönüşüm gerçekleşmiş ve çift bağ ve aromatik halka yapılarına sahip makro-gözenekli karbonlu malzeme elde edilmiştir. ZnO nano-parçacık yapılarının XRD analiz sonuçlarına göre en iyi kristal yapı reaksiyon süresi 45 dk olduğunda elde edilmiştir. SEM ve SEM-haritalama analiz sonuçlarına göre de PK-45 örneğinde elde edilen ZnO nano-parçacık yapılarının daha homojen dağılımlı ve kompakt yapıda olduğu görülmüştür. Yapılan karakterizasyon çalışmalarına göre, pirinç kabuğundan karbonizasyon yolu ile üretilen karbon destek üzerinde ZnO yapılarının kristal formda ve nano-boyutta başarı ile sentezlendiği belirlenmiştir.

Araştırmacıların Katkısı

Bu çalışmada; Aynur AŞMA, deneylerin yapılması; Elif YAMAN, deneylerin planlanması, deney sonuçlarının yorumlanması ve tam metnin yazılması; Sinan TEMEL

deney sonuçlarının yorumlanması ve tam metnin yazılması konularında katkı sağlamışlardır.

Çıkar Çatışması

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir.

Kaynaklar

Atukeren, E. Z. (2013). *Pirinç Kabuğu Külü ve Çam altı Tuzlası Atık Tuz Çözeltisi Kullanılarak Magnezyum Silikat Üretimi*. (Doctoral Dissertation). İstanbul Technical University, İstanbul. Erişim adresi: <https://polen.itu.edu.tr/handle/11527/2577>

ASTM E-897-82 (1983), *Standart test method for volatile matter in analysis sample refuse derived fuel-3*, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA. Erişim adresi: <https://www.astm.org/Standard/alpha-lists/E.html>

ASTM D-1102-84 (1983), *Standart test method for ash in wood*, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA. Erişim adresi: <https://www.astm.org/Standard/alpha-lists/E.html>

Babu, B. V., & Chaurasia, A. S. (2003). Modeling for pyrolysis of solid particle: kinetics and heat transfer effects. *Energy Conversion and Management*, 44(14), 2251-2275. doi: [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(02\)00252-2](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(02)00252-2).

Balathanigaimani, M. S., Shim, W. G., Lee, M. J., Kim, C., Lee, J. W., & Moon, H. (2008). Highly porous electrodes from novel corn grains-based activated carbons for electrical double layer capacitors. *Electrochemistry Communications*, 10(6), 868-871. doi: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.04.003>

Bashid, H. A. A., Lim, H. N., Kamaruzaman, S., Rashid, S. A., Yunus, R., Huang, N. M., ... & Alagarsamy, P. (2017). Electrodeposition of polypyrrole and reduced graphene oxide onto carbon bundle fibre as electrode for supercapacitor. *Nanoscale research letters*, 12(1), 1-10. doi: <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2010-3>

Dubal, D. P., Dhawale, D. S., Salunkhe, R. R., Pawar, S. M., Fulari, V. J., & Lokhande, C. D. (2009). A novel chemical synthesis of interlocked cubes of hausmannite Mn₃O₄ thin films for supercapacitor application. *Journal of Alloys and Compounds*, 484(1-2), 218-221. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.03.135>

Dubal, D. P., Dhawale, D. S., Salunkhe, R. R., Fulari, V. J., & Lokhande, C. D. (2010). Chemical synthesis and characterization of Mn₃O₄ thin films for supercapacitor application. *Journal of Alloys and Compounds*, 497(1-2), 166-170. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.182>

Elias, M., Akter, S., Hossain, M. A., & Suhag, M. H. (2021). Fabrication of Zn₃(PO₄)₂/carbon nanotubes nanocomposite thin film via sol-gel drop coating method with enhanced photocatalytic activity. *Thin Solid Films*, 717, 138472. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138472>

Ghosh, A., & Lee, Y. H. (2012). Carbon-based electrochemical capacitors. *ChemSusChem*, 5(3), 480-499. doi: <https://doi.org/10.1002/cssc.201100645>

Harker, J.H., Backhurst, J.R. (1981). *Fuel and Energy* 120. London: Academic Press Inc.

Hodes, G. (2007). Semiconductor and ceramic nanoparticle films deposited by chemical bath deposition. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(18), 2181-2196. doi: <https://doi.org/10.1039/B616684A>

Hossain, M. Z., Bahar, M. M., Sarkar, B., Donne, S. W., Wade, P., & Bolan, N. (2021). Assessment of the fertilizer potential of biochars produced from slow pyrolysis of biosolid and animal manures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 155, 105043. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105043>.

Ito, E., Mozia, S., Okuda, M., Nakano, T., Toyoda, M., & Inagaki, M. (2007). Nanoporous carbons from cypress II. Application to electric double layer capacitors. *New Carbon Materials*, 22(4), 321-326. doi: [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(08\)60003-7](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(08)60003-7)

Jin, H., Wang, X., Gu, Z., & Polin, J. (2013). Carbon materials from high ash biochar for supercapacitor and improvement of capacitance with HNO₃ surface oxidation. *Journal of Power Sources*, 236, 285-292. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.02.088>

Jina, M., Zhang, X., Zhen, Q., He, Y., Chen, X., Lyu, W., ... & Ding, M. (2017). An electrochemical sensor for indole in plasma based on MWCNTs-chitosan modified screen-printed carbon electrode. *Biosensors and Bioelectronics*, 98, 392-397. doi: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.07.018>

Kant, R., Sharma, D., & Chanchal, V. (2021). Enhancement in dielectric and optical properties of Al doped ZnO/reduced graphene oxide nanocomposite. *Materials Technology*, 1-8. doi: <https://doi.org/10.1080/10667857.2020.1868745>

- Karayılmazlar, S., Saraçoğlu, N., Çabuk, Y. & Kurt, R. (2011). Biyokütleinin Türkiye’de Enerji Üretiminde Değerlendirilmesi. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 13 (19), 63. Erişim adresi: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/297590>
- Karthikeyan, K., Aravindan, V., Lee, S. B., Jang, I. C., Lim, H. H., Park, G. J., ... & Lee, Y. S. (2010). A novel asymmetric hybrid supercapacitor based on Li₂FeSiO₄ and activated carbon electrodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 504(1), 224-227. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.05.097>
- Khan, A., Wen, Y., Huq, T., & Ni, Y. (2018). Cellulosic nanomaterials in food and nutraceutical applications: a review. *Journal of agricultural and food chemistry*, 66(1), 8-19. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b04204>
- Kulal, P. M., Dubal, D. P., Lokhande, C. D., & Fulari, V. J. (2011). Chemical synthesis of Fe₂O₃ thin films for supercapacitor application. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(5), 2567-2571. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.091>
- Kuratani, K., Okuno, K., Iwaki, T., Kato, M., Takeichi, N., Miyuki, T., ... & Sakai, T. (2011). Converting rice husk activated carbon into active material for capacitor using three-dimensional porous current collector. *Journal of Power Sources*, 196(24), 10788-10790. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.09.001>
- Li, Q., Liu, F., Zhang, L., Nelson, B. J., Zhang, S., Ma, C., ... & Zhang, X. (2012). In situ construction of potato starch based carbon nanofiber/activated carbon hybrid structure for high-performance electrical double layer capacitor. *Journal of power sources*, 207, 199-204. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.142>
- Li, R., & Leung, G. C. (2021). The relationship between energy prices, economic growth and renewable energy consumption: Evidence from Europe. *Energy Reports*, 7, 1712-1719. doi: <https://doi.org/10.1016/j.egy.2021.03.030>
- Li, X., Xing, W., Zhuo, S., Zhou, J., Li, F., Qiao, S. Z., & Lu, G. Q. (2011). Preparation of capacitor’s electrode from sunflower seed shell. *Bioresource technology*, 102(2), 1118-1123. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.110>
- Nagabushana, B.R. & Vishwas, M. (2018). Low temperature synthesis and optical and electrical characterization of ZnO thin films. *Materials Today: Proceedings*, 5(10), 21285-21291. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.530>
- Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M., Doğan, S., ... & Morkoç, A. H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics*, 98(4), 11. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1992666>
- Presser, V., Zhang, L., Niu, J. J., McDonough, J., Perez, C., Fong, H., & Gogotsi, Y. (2011). Storage Materials: Flexible Nano-felts of Carbide-Derived Carbon with Ultra-high Power Handling Capability (Adv. Energy Mater. 3/2011). *Advanced Energy Materials*, 1(3), 422-422. doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201100047>
- Salunkhe, R. R., Jang, K., Yu, H., Yu, S., Ganesh, T., Han, S. H., & Ahn, H. (2011). Chemical synthesis and electrochemical analysis of nickel cobaltite nanostructures for supercapacitor applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(23), 6677-6682. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.03.136>
- Sarıkaya, A. (2017). Atık Lastik ve Pirinç Kabuğu Kopyolizinde Pirinç Kabuğunun Ürün Verimlerine Etkisi. (Master Thesis). Afyon Kocatepe University, Afyon. Erişim adresi: <https://acikerisim.aku.edu.tr/xmlui/handle/11630/5844>
- Sun, L., Yang, M., Huang, J., Yu, D., Hong, W., & Chen, X. (2016). Freestanding graphitic carbon nitride photonic crystals for enhanced photocatalysis. *Advanced Functional Materials*, 26(27), 4943-4950. doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201600894>
- Wang, N., Tahmasebi, A., Yu, J., Xu, J., Huang, F., & Mamaeva, A. (2015). A comparative study of microwave-induced pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass. *Bioresource technology*, 190, 89-96. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.038>
- Yaman, E., Ulusal, A., & Uzun, B. B. (2021). Co-pyrolysis of lignite and rapeseed cake: a comparative study on the thermal decomposition behavior and pyrolysis kinetics. *SN Applied Sciences*, 3(1), 1-15. doi: <https://doi.org/10.1007/s42452-020-04040-y>
- Yuan, T., Tahmasebi, A., & Yu, J. (2015). Comparative study on pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass using a thermogravimetric and a fixed-bed reactor. *Bioresource Technology*, 175, 333-341. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.108>
- Yüksel, Ö., Canikoglu, N., & Toplan, H. (2003). Kontrollü kimyasal Çöktürme Yöntemi ile Üretilen Yüksek Vol Taj. Lı Zn O Varistörlerin Mikroyapısal Özelliklerinin İncelenmesi. *Sakarya University Journal of Science*, 7(2), 150-153. Erişim adresi: <http://www.saujs.sakarya.edu.tr/tr/download/article-file/192956>
- Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M. D., Ganesh, K. J., Cai, W., Ferreira, P. J., ... & Ruoff, R. S. (2011). Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene. *science*, 332(6037), 1537-1541. doi: <https://doi.org/10.1126/science.1200770>