



**KARAÇAM TALAŞININ PİROLİZİ VE
BİYOÇARLARIN METANOL OKSİDASYONU
UYGULAMALARI**

**2024
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ**

Yahia BANI HANI

**Tez Danışmanları
Prof. Dr. Mehmet Kuddusi AKALIN
Doç. Dr. Mehmet Erman MERT**

**KARAÇAM TALAŞININ PİROLİZİ VE BİYOÇARLARIN METANOL
OKSİDASYONU UYGULAMALARI**

Yahia BANI HANI

Tez Danışmanları

Prof. Dr. Mehmet Kuddusi AKALIN

Doç. Dr. Mehmet Erman MERT

T.C.

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında

Yüksek Lisans Tezi

Olarak Hazırlanmıştır

KARABÜK

Ocak 2024

Yahia BANI HANI tarafından hazırlanan “KARAÇAM TALAŞININ PİROLİZİ VE BİYOÇARLARIN METANOL OKSİDASYONU UYGULAMALARI” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Mehmet Kuddusi AKALIN
Tez Danışmanı, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Doç. Dr. Mehmet Erman MERT
Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 16/01/2024

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu) İmzası

Başkan : Prof. Dr. Hamiyet ŞAHİN KOL (KBÜ)

Üye : Prof. Dr. Mehmet Kuddusi AKALIN (KBÜ)

Üye : Doç. Dr. Demet ÖZKIR (NÖHÜ) Online

Üye : Doç. Dr. Mehmet Erman MERT (ATÜ)

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Rahman ÇALHAN (KBÜ)

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Doç. Dr. Zeynep ÖZCAN
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Yahia BANI HANI

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KARAÇAM TALAŞININ PİROLİZİ VE BİYOÇARLARIN METANOL OKSİDASYONU UYGULAMALARI

Yahia BANI HANI

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanları:

Prof. Dr. Mehmet Kuddusi AKALIN

Doç. Dr. Mehmet Erman MERT

Ocak 2024, 67 sayfa

Bu çalışmada, deneylerin ilk bölümünde karaçam (*Pinus nigra*) talaşının pirolizi 300, 400, 500 ve 600°C'de 10°C/dak ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiştir. Piroliz sıcaklığının ürün verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Maksimum biyo-yağ verimi (%44,96) 500°C piroliz sıcaklığında elde edilmiştir. Sıcaklıktaki artış, 500°C'ye kadar biyo-yağ veriminde artışa yol açmış ve bu noktanın üzerinde biyo-yağ verimi azalmıştır. Biyoçar verimi piroliz sıcaklığının artmasıyla azalmıştır. Maksimum üst ısıl değere (HHV) (24,65 MJ/kg) sahip biyo-yağ ve maksimum HHV'ye (30,00 MJ/kg) sahip biyoçar sırasıyla 400°C ve 500°C'den elde edilmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında; 500°C'de elde edilen biyoçar malzemesine yeşil sentez yöntemiyle üretilmiş Fe₂O₃ partikülleri ilave edilerek Ni köpük elektrot yüzeyine uygulanmış ve elektroaktif kompozit anot malzemesi üretimi sağlanmıştır. Elde edilen Ni köpük/Fe₂O₃-biyoçar katalizörünün alkali ortamda metanol yakıt hücresi için bir anot olarak potansiyel

uygulaması araştırılmıştır. Elektrokatalizör örneklerinin elektrokimyasal ölçümleri dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), doğrusal tarama voltametri (LSV) ve kronoamperometri (CA) ile gerçekleştirilmiştir. Biyoçarın genişleyen yüzey alanı, metanol elektrooksidasyonu için daha fazla elektroaktif bölgenin oluşmasını sağlamış ve biyoçarın elverişli yapıları, metanol oksidasyonu için katalizörlerin elektrokatalitik aktivitesinin artmasını desteklemiş ve Fe₂O₃ yüklemesi için elverişli matrisler üretmiştir. Elde edilen sonuçlar, metanolün elektrooksidasyonunun 0,36 V'ta gerçekleştiğini göstermektedir. Elektrokatalizör 0,55 V'ta neredeyse 4 A g⁻¹ akım yoğunluğu ile dikkate değer bir aktivite göstermiştir. Rct değerleri Ni köpük ve Ni köpük/Fe₂O₃-biyoçar için sırasıyla 0,55 V'da 0,73 Ω ve 0,45 Ω olmuştur. Uzun süreli ölçümler, Ni köpük/Fe₂O₃-biyoçar katalizörlerinin CA analizinden önce ve sonra %4'lük bir akım farkı ile oldukça kararlı olduğunu göstermiştir.

Anahtar Sözcükler : Karaçam talaşı, Piroiliz, Biyoçar, Metanol Oksidasyonu.

Bilim Kodu : 90322

ABSTRACT

Master Thesis

PYROLYSIS OF BLACK PINE SAWDUST AND METHANOL OXIDATION APPLICATIONS OF BIOCHARS

Yahia BANI HANI

**Karabük University
Institute of Graduate Programs
Department of Environmental Engineering**

Thesis Advisors:

Prof. Dr. Mehmet Kuddusi AKALIN

Assoc. Prof. Dr. Mehmet Erman MERT

January 2024, 67 pages

In this study, in the first part of the experiments, pyrolysis of black pine (*Pinus nigra*) sawdust was performed at 300, 400, 500, and 600°C with a 10°C/min heating rate. The effect of the pyrolysis temperature on the product yields was investigated. The maximum bio-oil yield (44.96%) was obtained at 500°C pyrolysis temperature. The increase in temperature led to an increase in bio-oil yields up to 500°C, and above this point, the bio-oil yield decreased. The biochar yield decreased with increasing the pyrolysis temperature. The bio-oil which has the maximum higher heating value (HHV) (24,65 MJ/kg) and the biochar which has the maximum HHV (30,00 MJ/kg) was obtained from 400°C and 500°C, respectively. In the second part of the study, the Fe₂O₃ particles which were produced via green synthesis method were added to biochar obtained from 500°C and applied to the surface of the Ni foam electrode, and the production of electroactive composite anode material was performed. The potential

application of Ni foam/Fe₂O₃-biochar catalyst as an anode for a methanol fuel cell in alkaline medium was investigated. The electrochemical measurements of electrocatalyst samples were achieved via cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), linear sweep voltammetry (LSV), and chronoamperometry (CA). The enlarged surface area of biochar enabled the formation of more electroactive sites for methanol electrooxidation and favorable structures of biochar could support to increased electrocatalytic activity of catalysts for methanol oxidation and produce favorable matrices for Fe₂O₃ loading. The obtained results demonstrate that the electrooxidation of methanol occurred at 0.36 V. The electrocatalyst demonstrated remarkable activity with almost 4 A g⁻¹ current density at 0.55 V. The R_{ct} values were 0.73 Ω and 0.45 Ω at 0.55 V, for Ni foam and Ni foam/Fe₂O₃-biochar, respectively. Long-term measurements demonstrated that the Ni foam/Fe₂O₃-biochar catalysts were remarkably stable, with a 4 % difference in current before and after the CA analysis.

Key Word : Black pine sawdust, Pyrolysis, Biochar, Methanol oxidation.

Science Code : 90322

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Mehmet Kuddusi AKALIN'a tez çalışmamı planlama ve yürütme sürecim boyunca gösterdiği olağanüstü destekleri için en derin şükranlarımı sunarım. Danışman Hocamın bilgi ve deneyiminden faydalanma ayrıcalığına sahip olduğum için, uzmanlığı ve anlayışlı rehberliği sayesinde araştırmamın kalitesini yükseltmemde büyük çabalarda bulunduğu içinde kendisine minnettar olduğumu ayrıca bildirmek isterim.

Tez çalışmamın gerçekleştirilmesinde bilgi ve tecrübesiyle bana her türlü desteği sunup yardımcı olan ikinci danışmanım Sayın hocam Doç. Dr. Mehmet Erman MERT'e sonsuz teşekkür ederim.

Değerli hocalarım Prof. Dr. Hamiyet ŞAHİN KOL, Doç. Dr. Başak DOĞRU MERT, Dr. Öğr. Üyesi Sedef ŞİŞMANOĞLU ve Dr. Goncağül AKSARAY'a tez çalışmama yapmış oldukları katkılardan dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim yolculuğum boyunca desteklerini esirgemeyen aileme, özellikle de annem ve babama sonsuz şükranlarımı sunarım. Onların teşviki benim itici gücüm oldu ve bana verdikleri sürekli destek için içtenlikle minnettarım.

Bu çalışmayı KBÜBAP-23-YL-079-No'lu proje ile maddi olarak destekleyen Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	3
GENEL BİLGİLER	3
2.1. BİYOKÜTLE	3
2.2. PİROLİZ.....	4
2.2.1. Pirolizi Etkileyen Parametreler.....	5
2.2.2. Piroliz Ürünleri	6
2.3. KARAÇAM.....	7
2.4. BİYOÇAR UYGULAMA ALANLARI	8
2.4.1. Toprak İyileştirilmesi.....	8
2.4.2. Enerji Üretimi	8
2.4.3. Elektrokimyasal Uygulamalar	9
2.5. LİTERATÜR TARAMASI.....	12
2.5.1. Çamın Pirolizi.....	12
2.5.2. Biyoçarların Elektrokimyasal Uygulamaları	17
BÖLÜM 3	26
MATERYAL VE METOD	26

	<u>Sayfa</u>
3.1. HAMMADDE VE HAZIRLANMASI	26
3.2. KARAÇAM TALAŞININ PİROLİZİ.....	26
3.3. Fe ₂ O ₃ SENTEZİ VE ELEKTROKATALİZÖRÜN FABRİKASYONU.....	27
3.4. ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU	28
3.5. ELEKTROKİMYASAL ÖLÇÜMLER.....	28
BÖLÜM 4	29
SONUÇLAR VE TARTIŞMA	29
4.1. KARAÇAM TALAŞININ PİROLİZİ.....	29
4.1.1. Piroliz Ürün Verimleri.....	29
4.1.2. Piroliz Ürünlerinin Elementel Bileşimi ve Üst Isıl Değerleri.....	30
4.2. ELEKTROKİMYASAL DENEYLER.....	32
BÖLÜM 5	53
YORUM.....	53
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	67

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 4.1.	Karaçamın pirolizi sonucunda elde edilen ürün verimleri.....	29
Şekil 4.2.	Karaçamın (<i>Pinus nigra</i> (PN)) (a), Karaçamın (<i>Pinus nigra</i>) 500°C pirolizinden elde edilen biyoçarın (PN-P500) (b) FTIR/ATR spektrumu.	32
Şekil 4.3.	Karaçamın (<i>Pinus nigra</i> (PN)) (a), Karaçamın (<i>Pinus nigra</i>) 500°C pirolizinden elde edilen biyoçarın (PN-P500) (b) XRD spektrumu	33
Şekil 4.4.	Karaçamın FESEM görüntüleri (EDX sonuçları (ağırlıkça %); %78,52 C, %10,30 N, %11,03 O ve %0,15 S).....	34
Şekil 4.5.	Karaçamın (<i>Pinus nigra</i>) 500°C pirolizinden elde edilen biyoçarın (PN-P500) FESEM görüntüleri (a), EDX haritalaması (b) ve elementel bileşimi (c).	35
Şekil 4.6.	Fe ₂ O ₃ parçacıklarının TEM görüntüleri.....	37
Şekil 4.7.	0,1 M KCl + 5 mM K ₄ [Fe(CN) ₆]/K ₃ [Fe(CN) ₆](aq) içinde elektrotların dönüşümlü voltamogramları (Scan rate:50 mV/s).....	38
Şekil 4.8.	Fe ₂ O ₃ -biochar katalizörün FESEM görüntüsü (a), EDX haritalaması (b), elementel bileşimi (c) and XRD spektrumu.....	39
Şekil 4.9.	1 M KOH içinde, 1 M CH ₃ OH (a) yokluğunda ve (b) varlığında Ni köpük ve Ni köpük/Fe ₂ O ₃ -biyoçar katalizörün dönüşümlü voltamogramları (Scan rate:100 mV s ⁻¹).	41
Şekil 4.10.	1 M KOH içinde, 1 M CH ₃ OH varlığında Ni köpük/Fe ₂ O ₃ -biyoçar katalizörün farklı tarama hızlarında pik akım yoğunluğuna (a) karşı tarama hızının kare kökü (b) dönüşümlü voltamogramları.....	44
Şekil 4.11.	Ni köpüğün 1 M KOH içinde 1 M CH ₃ OH varlığında farklı potansiyellerdeki (0.40 V (a); 0.45 V (b); 0.50 V (c); 0.55 V (d)) elektron empedans spektroskopisi (EIS) sonuçları.	45
Şekil 4.12.	Ni köpük (a) ve Ni köpük/Fe ₂ O ₃ -biyoçarın (b) 1 M KOH içinde 1 M CH ₃ OH varlığında, farklı potansiyellerde (0.40 V (○); 0.45 V (Δ); 0.50 V (□); 0.55 V (◇)) Nyquist grafikleri, eşdeğer devre (c) (Rs; Rct ve CPE sırasıyla yük transfer direnci ve sabit faz elementi.	48
Şekil 4.13.	Ni köpük/Fe ₂ O ₃ -biyoçarın 1 M KOH içinde 1 M CH ₃ OH varlığında, farklı potansiyellerdeki (0.40 V (a); 0.45 V (b); 0.50 V (c); 0.55 V (d)) electron empedans spektrometrisi (EIS) sonuçları.	49
Şekil 4.14.	G/ Fe ₂ O ₃ -biyoçar katalizörün 1 M KOH içinde (a) ve 0.25 M (b); 0.5 M (c); 0.75 M (d) varlığında; 1 M (e) CH ₃ OH derişimleri dönüşümlü voltamogramları.	50

Sayfa

Şekil 4.15. Ni köpük/Fe₂O₃-biyoçar katalizörün farklı CH₃OH derişimlerinde 1 M KOH içindeki dönüşümlü voltamogramları..... 51

Şekil 4.16. Ni köpük/Fe₂O₃-biyoçar katalizörün 0,55 V'ta (ekte, Ni köpük/Fe₂O₃-biyoçarın CA analizinden önceki (●) ve sonraki (Δ) LSV analizi) kronoamperometrik eğrisi..... 52

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 4.1. Karaçamın pirolizinden elde edilen biyoyağların elementel bileşim ve Üst Isıl Değerleri.	31
Çizelge 4.2. Karaçamın pirolizinden elde edilen biyoçarların elementel bileşimi ve Üst Isıl Değerleri.	31
Çizelge 4.3. Karaçam ve 500°C'deki pirolizden elde edilen biyoçara ait spesifik yüzey alanı ve gözenek çapları.	35
Çizelge 4.4. Metanol oksidasyon potansiyeli (E°), redoks türlerinin yüzey kaplama değerleri (Γ) ve difüzyon (D) başlangıç potansiyelleri.	46

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

N	: azot
O	: oksijen
H	: hidrojen
Co	: kobalt
Ni	: nikel
Cu	: bakır
H	: hidrojen
Fe ₂ O	: demir oksit
KOH	: potasyum hidroksit
CH ₃ OH	: metanol
Ag	: gümüş
Cu	: bakır
H ₂ O	: su
OH	: hidroksil
Ni(OH) ₂	: nikel hidroksit
NiOOH	: nikel oksihidroksit
CH ₂ O	: Formaldehit
cm	: santimetre
mA	: miliamper
F	: Faraday

KISALTMALAR

- FESEM : Field Emission Scanning Electron Microscopy (Alan Emisyonu Taramalı Elektron Mikroskopisi)
- EDX : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (Enerji Dağılımı X-Işını Spektroskopisi)
- TEM : Transmission Electron Microscopy (Geçirimli Elektron Mikroskopisi)
- XRD : X-ray Diffraction Analysis (X-ışını Kırınımı Analizi)
- BET : Brunauer-Emmett-Teller
- FTIR/ATR: Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Azaltılmış Toplam Reflektans Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi)
- CA : Chronoamperometry (Kronoamperometri)
- EIS : Electrochemical Impedance Spectroscopy (Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi)
- ASTM : American Society for Testing and Materials (Amerika Deneme ve Malzeme Topluluğu)

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Teknolojik ve endüstriyel olarak hızla gelişen bir dünyada, teknolojiye artan bağımlılığımız nedeniyle, enerji talebi önemli ölçüde artmıştır. Bu enerji talebini karşılamak için kullanılan fosil yakıtların tükenbilir olması ve enerji ihtiyacını karşılamada günden güne yetersiz kalıyor olması, ülkeler arasında politik ve ekonomik sorunların ortaya çıkmasına yol açmaktadır. Fosil yakıtların yakılması büyük miktarlarda sera gazı salınımına neden olarak iklim değişikliğine katkıda bulunmaktadır. Ayrıca petrol ve doğal gazın çıkarılması ve rafine edilmesi de olumsuz çevresel etkiler yaratmaktadır. Bu durum çevre için günümüzde ve gelecekte önemli sorunlar yaratmaktadır. Bu nedenle, artan enerji talebinin yeni, çevre dostu ve sürdürülebilir yollarla karşılanması gerekliliği ortaya çıkmıştır.

Bu bağlamda, yenilenebilir enerji kaynaklarının daha fazla, daha etkin ve daha ekonomik bir şekilde kullanılmasına yönelik teknolojilerin ve malzemelerin geliştirilmesi konusunda araştırmalar ön plana çıkmaktadır. Bu kaynakların etkin kullanımı, daha sürdürülebilir bir enerji geleceğine geçiş şansını artırmakta ve doğal kaynaklar üzerindeki baskıyı azaltmaktadır.

Sürdürülebilir bir enerji geleceğine geçiş için önemli bir yenilenebilir kaynak olan biyokütle, fosil kaynaklara iyi bir alternatif olması açısından önemlidir. Biyokütle ekonomik etkinliği çevre üzerinde olumlu bir etkiyle birleştiren sürdürülebilir bir kaynak olarak da göze çarpmaktadır. Çevre dostu olmasının yanında, bol bulunur olması ve diğer yenilenebilir enerji kaynakları arasında karbon kaynağı olarak kullanılacak tek kaynak olması da biyokütlenin ve biyokütle dönüşüm teknolojilerinin önemini arttırmaktadır.

Biyokütle dönüşüm prosesleri kullanılarak biyokütleden elde edilen ürünlerin doğrudan yakılarak ısı enerjisi elde edilmesinin yanında bu ürünlerden çeşitli modifikasyonlarla farklı uygulama alanlarına da sahip katma değeri yüksek malzemelerin elde edilmesi de mümkündür. Son yıllarda bu kapsamda biyokütleden elde edilen biyoçarın doğrudan veya çeşitli modifikasyonlarla etkinliğinin artırılarak yakıt hücrelerinde enerji elde etmek amacıyla kullanılması da önem kazanmıştır.

Bu tez çalışmasında atık bir biyokütle olan karaçam talaşının farklı sıcaklıklarda pirolizinden elde edilen biyoyağ ve biyoçarların enerji üretiminde kullanılabilme potansiyeli incelenmiştir. Bu kapsamda öncelikle farklı piroliz sıcaklıklarından elde edilen biyoyağ ve biyoçarların verimleri ve üst ısıl değerleri tespit edilerek, bu iki ürünün termal enerji elde edilmesinde kullanımı incelenmiştir. Bu çalışmada ayrıca, pirolizden elde edilen biyoçarların elektrokimyasal etkinliği incelenerek, Fe_2O_3 ile modifiye edilen biyoçarın metanol oksidasyonunda kullanılabilme potansiyeli de incelenmiştir. Böylece atık bir biyokütleden piroliz işlemiyle elde edilen iki farklı ürünün farklı enerji uygulamalarında kullanılabilme potansiyeli ortaya konmuştur.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1. BİYOKÜTLE

Biyokütle geniş kimyasal bileşime sahip kompleks, doğal yenilenebilir bir kaynaktır. Biyokütlenin enerji üretim potansiyeli basit veya karmaşık teknolojileri içeren proses kullanımına bağlı olarak değişiklik gösterir (Bonechi vd., 2017). Lignoselülozlar olarak da adlandırılabilen lignoselülozik biyokütle, fotosentez yöntemiyle atmosferdeki CO₂, su ve güneş ışığı enerjisi ile üretilir ve dünyadaki en bol bulunan yenilenebilir kaynaktır. Karmaşık yapısını bitkilerin odunsu hücre duvarlarının önemli kısmını oluşturan başlıca polisakkaritler ve fenolik polimerler meydana getirmektedir (Yousuf vd., 2019).

Lignoselülozik biyokütle petrol kaynaklarına alternatif potansiyel bir kaynak olarak önem kazanmıştır ve biyoyakıt üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır (Ge vd., 2018). Bunun yanında lignoselülozik biyokütlerin yaklaşık yarısı insan besin zincirine girmemektedir ve bu nedenle de biyoyakıt üretiminde kullanılması, besin olarak değerlendirilen biyokütlere göre daha avantajlıdır (Niju vd., 2019).

Lignoselülozik biyokütlenin yapısında başlıca selüloz, hemiselüloz ve lignin bulunur. Lignoselülozik biyokütlenin yapısında başlıca bulunan bileşenlerden olan selüloz odunun %40-50'sini oluşturmakta ve β -1,4-glukozit bağlarlar bağlı glukoz birimlerinden meydana gelmektedir. Dünyada en bol bulunan organik kimyasaldır (Bonechi vd., 2017; Rowell, 2012; Yousuf vd., 2019). Lignoselülozik biyokütlenin %20-30'luk kısmını oluşturan hemiselüloz, başlıca şekerlerden oluşan amorf yapıda polisakkarit karşımıdır (Bonechi vd., 2017; Zhang vd., 2015). Lignin ise başlıca fenilpropan birimlerinin aromatic polimerlerinden meydana gelen yüksek derecede karmaşık ve amorf bir bileşendir. Lignin biyokütlenin dış hücre duvarında

konumlanmış olup, sert odunların %18-25'lik ve yumuşak odunların ise %25-35'lik kısmını oluşturmaktadır (Rowell, 2012; Yousuf vd., 2019; Zhang vd., 2015).

Başlıca biyokütle kaynakları olarak algler, su bitkileri, tarımsal ve ormansal atıklar, hayvansal atıklar, kentsel katı atıklar ve kanalizasyon atıkları olarak gösterilebilir. Bunlar arasında ormansal atıklar kısmına ahşap işleme endüstrisi atıkları ve talaşlar da dahil edilmektedir (Tursi, 2019). Biyokütle kimyasal bileşimine, kökenine ve son kullanım alanına göre de sınıflandırılabilir (Sánchez vd., 2018). Biyokütle sınıflandırılması bakir biyokütle (odun, bitki, mahsül, sebzeler, meyveler) ve atık biyokütle (tarımsal atık, ormansal atık, endüstriyel atık, kentsel atık) olarak da geniş kapsamlı bir şekilde sınıflandırılabilir (Basu, 2013a).

Biyokütle yenilenebilir enerji kaynağı olarak bolluğuna ve yüksek potansiyeline bağlı olarak enerji üretimi, dönüşümü ve depolanması için uygun bir seçenektir. Biyokütlenin piroliz gibi ısıl işlemi sonucunda çok iyi enerji kaynakları olan biyoçar, biyoyağ ve gaz ürün elde edilebilir. Biyokütle türevli bu malzemeler sürdürülebilir kalkınma ve küresel enerji güvenliği açısından önemlidir (Kumar vd., 2020). Biyokütle kullanımı bu bağlamda artan popülerliğe sahip olmakta ve küresel ölçekte yeşil teknoloji olarak da kabul görmektedir. Geleneksel malzemelere kıyasla biyokütle türevli malzemeler evsel ve endüstriyel uygulamalar açısından maliyet etkinliğine de sahiptir. Biyokütlenin enerji üretimi, metalurjik uygulamalar, inşaat, metal matriks kompozitlerinde takviye, mikroelektromekanik sistemler, biyokimyasal süreçler gibi çok geniş alanda uygulamaları mevcuttur (Adeleke vd., 2021).

2.2. PİROLİZ

Piroliz genel olarak oksijensiz ortamda malzemelerin ısı etkisiyle bozundurulması olup, termoliz olarak da adlandırılabilen tersinmez bir termokimyasal işlemdir (Fahmy vd., 2020). Piroliz biyokütlenin çeşitli biyoenerji ürünlerine dönüştürüldüğü başlıca yöntemdir (Yu vd., 2022). Organik malzemeler, sıcaklıkla termokimyasal bozunmaya uğrayarak çeşitli değerli ürünlere dönüştürülmektedir (Basu, 2013b). Oksijensiz ortamda biyokütlenin ısıtılması sonucunda katı (veya biyoçar, çar), sıvı (veya piroliz sıvısı, biyoyağ) ve gaz olmak üzere üç ana ürün elde edilir (Zaman vd., 2017). Bu

ürünlerin verimleri, kimyasal ve fiziksel özellikleri proseste kullanılan biyokütlenin türünün yanında piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, tanecik boyutu, basınç, katalizör varlığı gibi parametrelere bağlı olarak değişmektedir (Uddin vd., 2018).

Lignoselülozik biyokütlenin pirolizi gelecekte çevre dostu yakıt ve kimyasal üretiminde önemli potansiyele sahip olup; bu amaçla tarımsal atıklar, odun biyokütlesi ve enerji mahsulleri gibi biyokütlelerin kullanımına öncülük etmektedir (Dhyani & Bhaskar, 2018). Piroliz prosesinin karlılığını hammadde maliyeti, ürün verimi, üretim skalası ve yüksek değerde ürün elde edilebilme özelliği belirlemektedir (Roy & Dias, 2017).

Piroliz türü olarak farklı sınıflandırmalar bulunmakla birlikte yaygın olarak işlem hızlı ve yavaş piroliz olmak üzere iki ana sınıfta incelenebilir (Bruun vd., 2012). Yavaş piroliz işleminde hammadde nispeten düşük ısıtma hızlarında bozundurulur. İşlem farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmekle birlikte genel olarak 500 °C'den düşük sıcaklıklarda kullanılmaktadır (Fahmy vd., 2020). Bu işlemde katı, sıvı ve gaz ürün elde edilmekle birlikte, elde edilen biyoçarın verimi ve özelliklerinin daha iyi olması ve elde edilen biyoyağın verimi ve kalitesinin nispeten daha düşük olması sebebiyle daha çok katı ürün elde edilmesine odaklanılan durumlarda kullanılmaktadır (Zaman vd., 2017; Uddin vd., 2018).

Hızlı pirolizde ise hammadde daha yüksek ısıtma hızlarında (> 10–200 °C/s) ve daha kısa sürelerde bozundurulmaktadır. Bu işlemde 1 mm ve daha küçük boyutlarda hammadde kullanılması tercih edilmektedir. Bu işlem biyoyağ verimini artırmak için tercih edilmekte ve buna bağlı olarak nispeten yüksek sıcaklıklar kullanılmaktadır (Nachenius vd., 2013; Uddin vd., 2018; Fahmy vd., 2020). Biyokütle türüne ve sıcaklığa bağlı olarak değişmekle birlikte genel olarak hızlı piroliz işleminde %60-75 oranlarında biyoyağ elde edilebilmektedir (Jahirul vd., 2012; Roy & Dias, 2017).

2.2.1. Pirolizi Etkileyen Parametreler

Piroliz prosesinde kullanılan hammadde türü dışında başlıca parametreler piroliz sıcaklığı, süresi, ısıtma hızı, parçacık boyutu, reaktör türü ve basınç olup, proses

sonucundaki ürünlerin verimi ve özellikleri bu parametrelerin değiştirilmesiyle kontrol edilebilmektedir (Tripathi vd., 2016).

Piroliz sıcaklığı en önemli faktörlerden biri olup, biyokütle yapısındaki bağların parçalanmasına bağlı olarak biyokütle dönüşüm etkinliği sıcaklığın artışıyla birlikte artmaktadır (Guedes vd., 2018). Isıtma hızı biyokütleye ısı transferini etkilerken, parçacık boyutu ısının biyokütlenin iç kısmına transferi açısından önemlidir (Sharma vd., 2015; Tripathi vd., 2016; Kan vd., 2016). Biyokütle türüne bağlı olarak değişen biyokütle bileşimi de piroliz ürünlerinin verimi, bileşimi ve özellikleri açısından önem taşımaktadır. Biyokütlenin piroliz ortamında kalmasıyla ilgili olan piroliz süresi de sıvı, katı ve gaz ürünlerin miktarı ve özellikleri açısından önemlidir (Guedes vd., 2018; Kan vd., 2016).

2.2.2. Piroliz Ürünleri

Piroliz sonucunda verimleri piroliz parametrelerine bağlı olarak değişen katı, sıvı ve gaz ürün meydana gelmektedir.

Biyoçar, çar olarak da adlandırılan katı ürün, elementel bileşiminde başlıca karbon bulunduran materyaldir. Proses sonucunda elde edilen biyoçarın fiziksel ve kimyasal özellikleri daha önce bahsedilen kullanılan biyokütle türü ve proses parametrelerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Xie vd., 2015; Hu & Gholizadeh, 2019).

Biyoyağ, piroliz sıvısı, piroliz yağı ve tar olarak da adlandırılabilen sıvı ürün piroliz sırasında piroliz buharının yoğunlaştırılmasından elde edilen sıvıyı tanımlamak için kullanılır. Genel olarak koyu kahverengi renkte olan sıvı ürünün içeriğinde biyokütleden kaynaklı su da bulunmakta olup, oksijen içeriği yüksek ve ısıl değeri petrol türevli yakıtlara göre düşüktür. Bileşiminde suyun yanında asitler, alkoller, ketonlar, fenoller, furanlar, eterler, esterler, aldehitler, alkenler, şekerler gibi bileşikler de bulunabilmektedir (Nachenius vd., 2013; Hu & Gholizadeh, 2019). Biyokütleden elde edilen sıvı ürünün verimini ve kalitesini artırmak için katalizör kullanımı da dahil olmak üzere çeşitli işlemler de yaygın bir biçimde araştırılmış ve araştırılmaktadır (Hu & Gholizadeh, 2020; Uddin vd., 2018).

Piroliz işleminde oluşan buharın yoğunlaşamayan kısmı pirolitik gaz olarak da adlandırılabilen gaz üründür. Biyokütlenin pirolizinde oluşan gazlar kullanılan biyokütle yapısına bağlı olmakla birlikte başlıca karbon dioksit, karbon monoksit, hidrojen, metan etan, etilen, propan, azot oksitler, kükürt oksitler ve amonyak olarak ifade edilebilir (Nachenius vd., 2013; Hu & Gholizadeh, 2019). CO ve CO₂ başlıca karboksil ve karbonil grupların bozunması ve reformasyonu oluşmaktadır. Pirolitik gaz verimi ve bileşiminde piroliz sıcaklığının önemli etkisi bulunmaktadır. Piroliz sıcaklığı arttıkça biyokütlenin termal bozunma ve buharsızlaştırması artmaktadır. Bunun yanında biyokütle parçacık boyutu, biyokütle yapısı ve nem içeriği, ısıtma hızı, basınç, katalizör kullanımı gibi piroliz parametreleri de gaz verimi ve bileşimini etkilemektedir (Hu & Gholizadeh, 2019).

2.3. KARAÇAM

Karaçam (*Pinus nigra*), özellikle Güney Avrupa ve Anadolu olmak üzere, Akdeniz havzasında geniş dağılımı olan türlerden birisidir. Cezayir ve Fas'ta küçük gruplar halinde yetişir. Anadolu karaçamı tanımlanan dört karaçam türünden birisidir ve Anadolu, Balkanlar, Güney Karpat Dağları, Trakya, Kırım, Suriye, Kıbrıs gibi bölgeler için endemiktir. Yayılımı yerli ticari orman ağaçları türleri içerisinde ikinci en geniş alana sahip olup, Kuzey Doğu Karadeniz bölgesi haricinde tüm Türkiye boyunca bulunmaktadır (Atalay & Efe, 2012; Gülcü & Üçler, 2008; Martín-Benito vd., 2010).

Karaçam 30 (nadiren 40-50) metreye kadar uzayabilir ve kabuğu açık griden koyu gri-kahverengiye kadar değişir. Yaprak iğneler 8-16 santimetre uzunluğunda, 1-2 milimetre genişliğinde, düz veya kavisli ve ince tırtıklıdır. Karaçam rüzgarla tozlaşan birevcikli bir kozalaklı ağaçtır ve tohumları rüzgarla dağılır. Doğal ortamlarında bu ağaçlar 15-20 yaşlarında olgunluğa ulaşır. Karaçam, Güney Avrupa'da ekonomik açıdan en önemli yerli kozalaklı ağaçlardan biridir. Erken büyüme oldukça hızlıdır ve doğal yayılış alanının dışında yaygın olarak dikilir. Ahşap, uzun ömürlü, reçine bakımından zengin ve işlenmesi kolay bir malzemedir. Karaçam, düzlüğü ve ince uzuvları nedeniyle inşaat ve çatı kaplama için değerli bir malzemedir. Bu tür, diğer

çam türlerine kıyasla nispeten büyük ve belirgin öz odunu nedeniyle orman endüstrisinde tercih edilmektedir (Isajev, 2004; Gündüz vd., 2008).

2.4. BİYOÇAR UYGULAMA ALANLARI

Biyočar, biyokütlenin pirolizinden üretilen bir malzemedir ve yaygın olarak ısı ve enerji üretimi için kullanılmaktadır. Bunun yanında biyočarın gübre veya karbon tutma amacıyla toprak katkı maddesi olarak kullanımı da vardır. Biyočar saf olarak sulardan ağır metal ve boyar madde gibi kirleticilerin uzaklaştırılması amacıyla adsorpsiyon uygulamalarında kullanılmaktadır. Biyočarın en faydalı şekilde kullanımı, onun fizikokimyasal özelliklerine bağlıdır ve bu özellikler de piroliz işlemi öncesi veya sonrasında uygulanabilen çeşitli işlemlerle geliştirilebilmektedir (Amin vd., 2016; Chen vd., 2019).

2.4.1. Toprak İyileştirilmesi

Biyočar, kirli toprakların temizlenmesinde kullanılabilir, karbon tutulmasını iyileştirebilir, sera gazı emisyonlarını azaltabilir, toprak erozyonunu kontrol edimesine yardımcı olabilir. Genel olarak gübreden daha ucuzdur ve toprağa uygulandığında daha uzun süre dayanıklılık gösterir (Oni vd., 2019). Biyočar, besin maddelerini tutan ve muhtemel besin kaynaklarının biyolojik uygunluğunu artıran bir toprak iyileştirici olarak da kullanılabilir ve verimliliği düşük toprakların rehabilitasyonuna yardımcı olabilmektedir. Biyočar, toprak agregasyonu, katyon değişim kapasitesi (CEC), pH ve enzimatik aktivite gibi mikrobiyal büyümeyi teşvik eden toprak fizikokimyasal özelliklerini geliştirme potansiyeline sahip önemli bir malzemedir (El-Naggar vd., 2019; Zheng vd., 2022).

2.4.2. Enerji Üretimi

Piroliz yöntemiyle üretilen biyočar yüksek kalorifik değere ve yüksek karbon içeriğine sahiptir, bu da onu elektrik üretimi ve diğer ısı uygulamaları için uygun hale getirir. Lignoselülozik yapıda olan tarımsal, orman ve bitki artıkları yüksek enerji içeriğine sahiptirler (Sakhiya vd., 2020). Biyočar, H/C ve O/C oranlarının yanı sıra kalorifik

oran açısından da kömürle karşılaştırılabilir yakıt niteliklerine sahip olabilmektedir. Biyokütle diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına kıyasla yenilenebilir karbon kaynağı olması sebebiyle önemli bir avantaja sahiptir. Biyokütleden üretilen biyoçar da biyokütleyle kıyasla daha yüksek karbon içeriği ve daha düşük oksijen içeriği ile çoğu uygulama için yeterli enerji üretimini sağlayabilmektedir. Farklı kaynaklardan üretilen biyoçarın enerji üretiminde veya fizikokimyasal özelliklerine bağlı olarak farklı uygulamalarda kullanılması atık bertaraf maliyetlerini azaltmada yardımcı olmanın yanında uygun maliyetli enerji üretimine de katkı sağlayabilmektedir (Amalina vd., 2023).

2.4.3. Elektrokimyasal Uygulamalar

Gelişen teknoloji ve artan nüfusa bağlı olarak dünyada enerji talebi hızla artmaktadır ve fosil yakıtların yakın gelecekte dünyanın enerji talebini karşılayamayacağı öngörülmektedir (Zhang vd., 2021). Bu nedenle, enerji krizlerini önlemek için doğanın bütünlüğünden ödün vermeden, çevre dostu alternatif bir enerji dönüşümü ve depolama teknolojileri geliştirmek için çalışmaktadır (Roy vd., 2017; Yeon vd., 2022).

Bir yakıt hücresinde olduğu gibi organik bileşiklerin doğrudan oksidasyonu, kimyasal enerjii elektrik enerjisine dönüştürmenin önemli bir yöntemidir (Mert ve Mert, 2022). Yakıt hücreleri, fosil yakıtların yerini alabilecek güvenilir ve ultra temiz enerji kaynakları haline gelirken, bunlarla birlikte gelen çevresel zorlukları da ortadan kaldırmaktadır (Yeon vd., 2022). Doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMFC), yüksek verimlilikleri, düşük çalışma sıcaklıkları ve düşük kirletici çıktıkları nedeniyle bu bağlamda uygulanabilir güç kaynakları olarak görülmektedir (Rajeshkhanna & Ranga Rao, 2018; Shen vd., 2022).

DMFC, geleneksel enerji kaynaklarına göre bol miktarda kaynak, yüksek güvenlik seviyeleri ile depolama kolaylığı, basit bir sistem mimarisi ve uygun çalışma koşulları gibi avantajlar sağlamaktadır (Zhang vd., 2015). Bu özellikler, araştırmacıları doğrudan metanol yakıt hücreleri için elektrokatalizör geliştirmeye ve mevcut sınırlamalarının üstesinden gelmeye odaklanmaya teşvik etmiştir. DMFC, yüksek dönüşüm verimliliği ve düşük karbon emisyonu nedeniyle son zamanlarda elektrikli

otomobiller ve diğ er taşınabilir cihazlar için en umut verici teknolojilerden biri olarak ortaya çıkmıştır (Yeon vd., 2022).

Bir yakıt hücresi, bir anot, bir katot ve anot ile katot arasında yer alan ve proton değışiminden sorumlu olan bir polimer membran olmak üzere üç parçadan oluşan bir sistemdir (Azizi vd., 2023). Metanol elektrokimyasal oksidasyonu, yakıt hücrelerinde uygulanabilirliğı sebebiyle ön plana çıkmaktadır. Metanol oksidasyonu, metanol adsorpsiyonu için aktif çoklu bölgelerin yanı sıra biriken metanol artıklarının desorpsiyonu için OH türlerini transfer eden bölgeler gerektiren yavaş bir reaksiyondur. Elektrot malzemesi, metanolün oksidasyon yolları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Mudrinić vd., 2013).

DMFC, başta taşınabilir enerji cihazları olmak üzere birçok uygulama için umut verici bir aday olduğuna inanılmaktadır (Yuan vd., 2016). Yadsınamaz avantajlarının bir sonucu olarak, DMFC'ler son yıllarda yoğun araştırma ilgisine yol açmıştır (Tian vd., 2017). Doğrudan Metanol Yakıt Hücreleri'nde pil etkinliğini kontrol eden anahtar proses anot üzerindeki metanol oksidasyon reaksiyonudur (MOR). Bu işlemi hızlandırmak için elektrokatalizörler gereklidir. Ru ve Pt gibi soy metal bazlı katalizörler MOR için kuvvetli elektrokatalitik aktivite gösterirler ancak bunların az bulunur olması ve CO zehirlenmesine karşı düşük dirençleri kullanımları için sınır teşkil eder (Chen vd., 2021). Pt ve Pt bazlı katalizörler doğrudan yakıt hücreleri için yüksek verimli elektrokatalizörler olarak kabul edilir ve daha hızlı elektrokimyasal kinetikleri nedeniyle, DMFC'ler için en çok kullanılan anot elektrokatalizörleridir. Bununla birlikte, DMFC'lerin yüksek maliyeti ve metanol oksidasyonu sırasında oluşan ara türlerin neden olduğu elektrot inaktifliğı, ticarileştirmenin önündeki en büyük engellerdir. Bu durum, alternatif ve verimli düşük maliyetli malzemelerin araştırılmasına yol açmıştır (Rajeshkhanna & Ranga Rao, 2018). Güçlü katalitik aktiviteye sahip yüksek verimli elektrokimyasal destek malzemelerinin geliştirilmesi bu anlamda önem arz etmektedir (Sawut vd., 2022). Ucuz ve çevre dostu malzemelerin sentezi, özellikle yakıt hücrelerinin anot ve katotlarında kullanılmak üzere yüksek verimli katalizörlerin tasarlanması ve üretilmesi hususunda önemlidir (Azizi vd., 2023). Katalizör seçiminde, zorlu kimyasal ve elektrokimyasal oksidasyon koşulları altında korozyon kararlılığı, alkol elektro-oksidasyon kinetiğı, oksijen elektro-

indirgeme kinetiği, CO adsorpsiyonu nedeniyle elektrokatalizör zehirlenmesi ve alkol geçiş akımı gibi bazı sınırlamalar da dikkate alınmalıdır. Bu nedenle, yüksek verimlilik ve dayanıklılığa sahip yeni düşük maliyetli katalitik malzemelerin araştırılması, ticarileştirme açısından arzu edilen bir durumdur (Al-Enizi ve ark., 2018).

Bu anlamda, yenilenebilir, evre dostu ve sürdürülebilir bir kaynak olarak biyoktle ve bundan elde edilen ürünler ön plana çıkmaktadır. Biyoçar, temiz ve yenilenebilir enerji üretmek için yakıt hücrelerinin üretiminde de kullanılabilir (Xiong vd., 2017). Biyoçar, proton değişim membranlı yakıt hücrelerinde oksijen indirgeme reaksiyonu katalizörü olarak yaygın bir Şekilde kullanılmaktadır ve mikrobiyal yakıt hücrelerinde ve doğrudan karbon yakıt hücrelerinde kullanılma potansiyeline de sahiptir (Rahman vd., 2020). Yakıt hücresi, yakıt (rneğin hidrojen, karbon ve metanol) ve bir oksidan madde (rneğin oksijen ve hidrojen peroksit) tedariki yoluyla elektrik enerjisi üreten elektrokimyasal bir sistemdir (Bartoli vd., 2020).

Grafen nano levhalar ve karbon nanotüpler gibi nanoyapılı karbon malzemeler, son zamanlarda elektrokatalitik süreçlerde katalizör desteği olarak kullanılmaktadır. Ancak bu malzemeler maliyetlidir ve kullanım alanları sınırlıdır. Biyoktleden elde edilen karbon malzemeler bunlara kıyasla daha ucuzdur, bol miktarda bulunabilirler ve çeşitli proseslerle kolayca hazırlanabilir. Biyoçarın katalizör olarak kullanılmasında gözenek dağılımı, yüzey alanı ve yüzey işlevselliği gibi yüzey morfolojisi kritik öneme sahiptir. Yüksek elektrik iletkenlikleri, gözeneklilikleri ve dayanıklılıklarının bir sonucu olarak, bu karbonlu malzemeler yakıt hücrelerinde veya süper kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılabilir. Bu nedenle, biyoçar elektrokatalitik uygulamalarda ticari karbon bazlı katalizörlerin yerini başarıyla alma potansiyeline sahiptir (Lee vd., 2017; Nieva Lobos vd., 2016).

Biyoktleden karbon bazlı malzemelerin üretimi, biyoktlenin bol ve yenilenebilir bir kaynak olması nedeniyle düşük maliyetli, evre dostu ve sürdürülebilir bir yöntemdir. Proses parametreleri ve hazırlama yöntemi değiştirilerek farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip biyoçar elde edilebilir. Biyoçarın yapısındaki mikro gözeneklerin ve mezo gözeneklerin varlığı, spesifik yüzey alanının arttırılması, aktif bölgelerin arttırılması, yk depolamanın iyileştirilmesi ve elektrolit erişimi elektrokimyasal

uygulamalarda bazı avantajlar sağlamaktadır. Biyoçar, destekleyici bir ortam görevi görür ve uygun gözenek yapısı elektrokimyasal performansını iyileştirir. Alternatif bir strateji de biyoçarın katalitik aktivitesini geçiş metal oksitleri ile birleştirerek arttırmaktır. Bu bağlamda, gezegenimizde oldukça bol bulunan ve kolayca erişilebilen bir malzeme olarak öne çıkan ve hem ekonomik hem de çevresel açıdan katalitik uygulamalar için uygun olan Fe_2O_3 iyi bir alternatiftir. Bu madde çok yaygın olması, maliyet etkinliği ve çevre dostu olma avantajlarına sahiptir. Ayrıca, demir oksit çok çeşitli katalitik süreçlerde kullanım alanı bulmaktadır. Bu bağlamda, Fe_2O_3 haliyle biyoçarla birlikte kompozit formunda seçici metanol oksidasyonundaki rolü kayda değer bir uygulama olmaktadır (Mert vd., 2024).

Bununla bağlantılı olarak tezin elektrokimyasal kısmıyla ilgili olan çalışmalar, metanolün sadece demir oksitle değil, aynı zamanda kompozit metanol oksidasyon katalizörleriyle de nasıl etkileşime girdiğini anlamaya çalışma ve biyoçarın bu katalitik sistemler üzerindeki etkisini araştırma amacını taşımaktadır. Bu araştırma, metanol oksidasyon süreçlerinin verimliliğini ve sürdürülebilirliğini arttırmak için yeni yollar açmakta ve çok çeşitli uygulamalar için umut vaat etmektedir.

2.5. LİTERATÜR TARAMASI

2.5.1. Çamın Pirolizi

Literatürde karaçamın pirolizinin farklı türde ürün elde etmek amacıyla gerçekleştirildiği çok sayıda çalışma mevcuttur.

(Ferraro vd., 2021) araştırmalarında, biyoçar üretmek için üç farklı biyokütle türü kullanılmıştır: karaçam, kavak ve söğüt odunları. Bu biyoküteller pirolizden önce doğranmıştır. Piroliz, makro TGA'da azot akışı altında $400^{\circ}C$, $550^{\circ}C$ ve $650^{\circ}C$ ısıtma hızlarında ve her sıcaklıkta 2 saatlik bir termal plato ile gerçekleştirilmiştir. Dokuz biyoçar numunesinin tamamı büyük TGA seramik potaları kullanılarak hazırlanmış ve element analizi, yüzey alanı, gözenek boyutu dağılımı ve fonksiyonel gruplar açısından karakterize edilmiştir. Sonuçlar, en yüksek yüzey alanına sahip biyoçarların daha yüksek sıcaklıklarda elde edildiğini ve çam hammaddesinin $550^{\circ}C$ 'de yaklaşık

504 m²/g ile en büyük yüzey alanına sahip biyoçarı ürettiğini göstermiştir. Gözenek analizi, başlangıç hammaddelerinden önemli ölçüde etkilenmeyen mikro gözeneklerin (1-10 nm) varlığını ortaya koyarken, makro gözenekler (> 10 nm) başlangıç odun türünün morfolojik yapısına güçlü bir şekilde bağlıydı. biyoçarların tutma/salma özellikleri değerlendirildiğinde, kavak ve söğüt biyoçarlarının karaçam odunundan üretilen biyoçara kıyasla daha yüksek katyon değişim kapasitesine (CEC) sahip olduğu bulunmuştur. En yüksek CEC değerleri, 550°C ve 650°C'de üretilenlere kıyasla en düşük yüzey alanına sahip olan 400°C piroliz sıcaklığında üretilen biyoçarlarda gözlenmiştir. Bu bulgular, CEC'nin öncelikle biyoçarın yüzeyindeki polar bileşenlerin miktarına bağlı olduğunu ve sıcaklığın bu malzemelerin nihai özellikleri üzerinde bir etkisi olduğunu göstermektedir.

(Yang vd., 2018) yaptıkları çalışmada, kullanılan biyokütle çam talaşı ve buğday samanından olmuştur. Çam talaşı biyoçarları 300 °C (PS300) ve 550 °C (PS550) olmak üzere iki piroliz sıcaklığında üretilirken, buğday samanı biyoçarı 550 °C'de (WS550) piroliz edilmiştir. Çalışma, NH⁴⁺ 'ün bu biyoçarlar tarafından adsorpsiyon mekanizmalarını ve sulu çözeltilerden NH⁴⁺ giderimini etkileyen faktörleri anlamaya odaklanmıştır. Çalışmanın sonuçları, farklı biyoçarlar için değişen NH⁴⁺ adsorpsiyon kapasiteleri göstermiştir; PS300 5,38 mg g⁻¹ ile en yüksek kapasiteyi gösterirken, onu 3,37 mg g⁻¹ ile PS550 ve 2,08 mg g⁻¹ ile WS550 izlemiştir. NH⁴⁺ adsorpsiyon mekanizmaları, biyoçarların yüzey fonksiyonel grupları ile kimyasal bağ ve elektrostatik etkileşimlere atfedilmiştir. Özellikle, çam talaşı biyoçarı için daha düşük piroliz sıcaklığı (300 °C) en yüksek NH⁴⁺ adsorpsiyon kapasitesi ile sonuçlanmıştır. Genel olarak araştırma, biyoçarların atık sulardan NH⁴⁺ giderimi için etkili emiciler olarak hizmet edebileceği ve NH⁴⁺ gideriminin verimliliğinin farklı hammaddeler seçilerek veya biyoçar üretimi sırasında piroliz koşulları ayarlanarak optimize edilebileceği sonucuna varmıştır.

(Lou ve ark., 2016) Araştırmalarında, biyoçar üretmek için kullanılan biyokütle çam talaşıydı. biyoçarlar 300°C ve 550°C olmak üzere iki farklı piroliz sıcaklığında, buhar aktivasyonlu ve aktivasyonsuz olarak üretilmiştir. Çalışmanın sonuçları, 550°C'de üretilen biyoçarların Cu (II) için en yüksek sorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu, gram biyoçar başına yaklaşık 2,5 mg Cu (II) olduğunu ve bunun 300°C'de

üretilemlerden önemli ölçüde daha iyi olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, buhar aktivasyonunun biyoçarın sorpsiyon performansı üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır. İzoterm ve kinetik çalışmalar için en uygun modeller sırasıyla Langmuir ve pseudo-ikinci dereceden olup, değerlik kuvvetlerini içeren kemisorpsiyonun Cu (II) sorpsiyonu için birincil mekanizma olduğunu göstermektedir. İyon değişimi ve çökeltme de Cu (II) sorpsiyonu için anahtar mekanizmalar olarak tanımlanmıştır. Genel olarak, buhar aktivasyonu olmadan 550°C'de üretilen çam talaşı biyoçarının, petrol kumu prosesinden etkilenen sudan (OSPW) Cu (II) giderimi için uygun maliyetli bir malzeme olduğu bulunmuştur; bu da OSPW'nin toksisitesinin azaltılmasına yardımcı olabilir ve atık havuzlarının ıslahını hızlandırabilir.

(Beiyuan vd., 2020) çalışmalarında, biyoçar üretimi için hammadde olarak çam talaşı biyokütlesi kullanılmış ve piroliz için iki farklı sıcaklık kullanılmıştır: 300°C ve 550°C, sonuçta BC300 ve BC550 olarak adlandırılan iki farklı biyoçar türü elde edilmiştir. Biyoçar, kontrollü redoks koşulları altında kurşun (Pb) ile kirlenmiş bir toprağa eklenmiştir. Bu biyoçar türlerinin Pb immobilizasyonu ve toprak özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar, BC550'nin çözülmüş Pb'nin hareketliliğini azaltma açısından BC300'den ve işlenmemiş topraktan daha iyi performans gösterdiğini ortaya koymuştur. Redoks potansiyelinin (Eh) Pb immobilizasyonu üzerindeki etkisi belirgindi ve bu gözlemlerin arkasındaki mekanizmalar pH, demir (Fe), mangan (Mn), alüminyum (Al), çözülmüş organik karbon (DOC), sülfat ve daha fazlası gibi toprak kimyası faktörlerindeki değişikliklerle ilişkilendirildi. X-ışını soğurma ince yapı (XAFS) analizi, daha yüksek sıcaklıklarda üretilen biyoçarın, özellikle BC550'nin, kararlılığı nedeniyle dinamik Eh koşulları altında Pb'yi immobilize etmek için daha uygun olduğunu göstermiştir. Bu çalışmanın bulguları, özellikle pirinç ekiminin yaygın olduğu bölgelerde, Pb ile kirlenmiş toprakların iyileştirilmesi için BC550'nin uygulanması için umut vaat ettiği ifade edilmiştir.

(Özby vd., 2016) çalışmalarında, Türkiye'de yaygın bir inşaat malzemesi olan Anadolu karaçamı (*Pinus nigra* Arn. subsp. *pallasiana*) biyokütlesini kullanmışlardır. Çalışma, sentetik, poliüretan ve polyester vernikler gibi çeşitli vernik türlerini içeren odun atıklarının yenilenebilir sıvı yakıtlara dönüştürülmesi için pirolizini içermektedir. Piroliz deneyleri, taşıyıcı gaz olarak nitrojen atmosferinde sabit yataklı bir reaktör (6

cm çapında ve 21 cm uzunluğunda) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler iki set halinde gerçekleştirilmiştir. İlk deney seti için, 50 g verniklenmemiş odun talaşı tartılmış ve elektrikli bir fırınla ısıtılan reaktöre yerleştirilmiştir. Deneyler sırasında ısıtma hızı ve piroliz sıcaklığı bir PID kontrolör ile kontrol edilmiştir. Piroliz sıcaklıkları 15 °C/dak ısıtma hızıyla 400, 450, 500, 550 ve 600 °C olarak belirlenmiş ve 30 dakika boyunca muhafaza edilmiştir. Deneyler $\pm\%0,5$ 'ten daha az deneysel hata ile en az üç kez tekrarlanmıştır. İkinci piroliz deneyleri setinde, verniklerin piroliz verimi üzerindeki etkisini araştırmak için üç farklı vernikli ahşap talaşı optimum sıcaklıkta piroliz edilmiştir. 500 °C sıcaklıkta elde edilen maksimum biyo-yag verimi %46,7 olurken, gaz ve kömür verimleri de farklı sıcaklıklarda değişiklik göstermiştir. Üretilen biyo-yaglar temel olarak fenoller, aldehytler, asitler, ketonlar, alkoller, benzenler ve N-içeren bileşiklerden oluşmuştur. Fenoller biyo-yaglardaki baskın bileşikler olmuştur ve ahşap atıkta bulunan vernik türü biyo-yagların bileşimini etkilemiştir. Özellikle, poliüretan verniğin varlığı biyo-yaglardaki fenol seviyelerini artırmıştır.

(Dhaundiyal vd., 2021) araştırmalarında kullanılan biyokütle Orta Avrupa çam türleri, özellikle de *Pinus nigra*'dır. Çalışma, özellikle ön işlemde geçirilmiş çam iğnelerinin termo-kimyasal değerlendirmesine odaklanan çeşitli araştırma türlerini kapsamaktadır. Torrefaksiyon süreci bir dizi koşulu içermektedir. Torrefaksiyon için seçilen sıcaklık aralığı 210 ila 250 °C arasında ve işlem süresi 5 ila 15 dakika arasında değişmektedir. Azot, 5 °C dk⁻¹, 10 °C dk⁻¹ ve 15 °C dk⁻¹'lik değişen ısıtma hızları ile hem torrefaksiyon işlemi hem de müteakip termal ayrışma boyunca kullanılmaktadır. Araştırmanın sonuçları, termal olarak işlenmiş yakıtın ham haline kıyasla daha verimli olduğunu ve gelişmiş enerji yoğunluğu ve kimyasal ekserji sunduğunu göstermektedir. Araştırmacılar, 250 °C'lik bir torrefaksiyon sıcaklığının ve 5 dakikadan fazla olmayan bir işlem süresinin en iyi sonuçları verdiğini keşfetti. Çalışma ayrıca hammaddeye kıyasla torrefaksiyon sırasında kül içeriğinin azaldığını göstermiştir. Sistemin ekserjisi yaklaşık %2 oranında artmıştır. Ek olarak, araştırma, çam iğnelerinin ticari oranlarda işlenmesi için tahmini yıllık elektrik maliyetinin 10 \$ olduğu enerji ve maliyet hususlarını sunmuştur.

(Pescatore vd., 2022) araştırmalarında, kentsel tarımda ağır metallerin (HM) neden olduğu kentsel toprak kirliliği sorununu ele almak için bir saksı deneyi gerçekleştirilmiştir. Çalışma, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn ile kirlenmiş kumlu bir toprağın iyileştirilmesinde berseem yoncası ve biyoçarın birleşik etkisine odaklanmıştır. Douglas ve Karaçam odunu kullanılarak odun yongası gazlaştırıcısından elde edilen biyoçar iki oranda (%0,8 ve %1,6 w/w) uygulanmıştır. Sonuçlar, test edilen biyoçarın topraktan HM'leri etkili bir Şekilde adsorbe ettiğini ve hem toprak ũstü hem de kök dokularının kuru ağırlık üretimini artırdığını göstermiştir. Berseem yoncasının toprak ũstü dokularında Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonunu önemli ölçüde azaltmış, ancak Cd ve Zn için aynı derecede önemli olmamıştır. Bu durum, berseem yoncasının Cr, Ni ve Pb dışlayıcı olduğunu ve Cu fitoekstraksiyonu ile Cd ve Zn fitostabilizasyonu için uygun olduğunu göstermiştir. Araştırma ayrıca, çeşitli kirli toprakların iyileştirilmesi için biyoçar türünün seçimini belirlemek ũzere daha fazla araştırmaya ihtiyaç olduğunu vurgulamıştır. Ek olarak, çalışmada kullanılan biyoçar, Douglas ve Karaçam odunu karışımıyla beslenen bir odun yongası gazlaştırıcısından elde edilmiştir. Spesifik yüzey alanı (SSA) ve nano gözenek boyutu dağılımı analiz edilerek %44 mikro gözenek ve %56 mezo gözenekten oluşan bir gözeneklilik yapısı ortaya çıkarılmıştır. Biyoçar (w/w %0,8 ve %1,6) ile değiştirilen kumlu topraklar, toprak pH'ında hafif bir artışa yol açmıştır. Biyoçar HM'leri etkili bir Şekilde adsorbe ederken, eklenen düşük biyoçar konsantrasyonu, kontrole kıyasla CaCl₂ ile ekstrakte edilebilir HM konsantrasyonunda önemli bir düşüşe neden olmamıştır. Bu bulgulara rağmen, çalışma biyoçarın berseem yoncasının büyümesi ũzerindeki olumlu etkisini ve kentsel topraklardaki HM'leri azaltma potansiyelini göstermiştir.

(Ameloot vd., 2015) alışmalarında, taşıyıcı gaz olarak nitrojen (N₂) kullanarak 400°C ve 500°C sıcaklıklarda 0,5 saat bekletme süresiyle kümes hayvanı altlığı (PL) ve am yongalarının (P) yavaş pirolizi yoluyla dört tür biyoçar ũretilmiřtir. Bu biyoçarlar daha sonra biri 8,9 g C kg⁻¹ ve diğer 16,1 g C kg⁻¹ olmak ũzere farklı toprak organik madde (SOM) içeriğine sahip iki farklı toprağa eklenmiştir. Araştırma, 14 haftalık bir inkübasyon sırasında N mineralizasyon oranları, mikrobiyal biyokütle C (MBC), dehidrojenaz aktivitesi ve fosfolipid yağ asidi ekstraksiyonu (PLFA) yoluyla değerlendirilen mikrobiyal topluluk yapısı dahil olmak ũzere birkaç temel konuya odaklanmıştır. Sonuçlar, PL biyoçar ilavesinin her iki toprakta da net N

mineralizasyonunu artırdığını, P biyoçar ilavesinin ise her iki toprakta da net N immobilizasyonuna yol açtığını göstermiştir. Ayrıca, her iki hammadde türü (PL ve P) için piroliz sıcaklığının artırılması, net N mineralizasyonunda bir azalmaya neden olmuştur. Bakteriyel PLFA biyobelirteçlerinin fungal PLFA biyobelirteçlerine oranı, özellikle 500°C biyoçar için biyoçar ilavesiyle artmıştır. Toprak organik madde içeriği, net N mineralizasyonu veya immobilizasyonu, MBC ve dehidrojenaz aktivitesi gibi çeşitli toprak biyolojik parametrelerini etkilemede önemli bir rol oynamıştır. Daha yüksek SOM içeriğine sahip toprak genellikle daha fazla mikrobiyal aktivite ve daha yüksek N mineralizasyonu sergilemiştir. Ayrıca, biyoçar ilavesi toprak pH'ı üzerinde kireçleme etkisi yaratmış ve pH'taki bu artış daha yüksek mineral N içeriği ile pozitif korelasyon göstermiştir. biyoçar türü, hammadde ve piroliz sıcaklığı topraklardaki N mineralizasyon tepkisini önemli ölçüde etkilemiştir. PL biyoçarının net N mineralizasyonunu teşvik ettiği, P biyoçarının ise net N immobilizasyonuna yol açtığı gözlemlenmiştir. C:N oranı ve mikrobiyal topluluk yapısı da bu sonuçlarda rol oynamıştır.

Literatürdeki bu çalışmaların içeriğine genel olarak bakıldığında, biyoçarın kullanım alanının farklılıklarına rağmen genel olarak 500°C civarındaki sıcaklıktan elde edilen biyoçarın en etkin olduğu görülmektedir. Bunun sebebi olarak bu koşuldan elde edilen biyoçarın gözenek boyutu dağılımı ve spesifik yüzey alanı gibi fizikokimyasal özelliklerinin en uygun şekilde olduğu sonucuna varılabilir.

2.5.2. Biyoçarların Elektrokimyasal Uygulamaları

Biyoçarların daha önce bahsedilen farklı uygulama alanları arasında özellikle son yıllarda elektrokimyasal uygulamalarda da kullanımı olmaktadır. Biyoçarın yenilenebilir ve sürdürülebilir bir kaynak olan biyokütleden elde edilmesi ve çevre dostu bir malzeme olması gibi avantajları önemli bir alternatif materyal olmasını sağlamaktadır.

(Nieva Lobos vd., 2016) çalışmalarında, selülozun pirolizinden elde edilen biyoçar, metanolün elektro-oksidasyonu için alternatif bir destek olarak kullanılmıştır. İşlenmemiş ve asitle muamele edilmiş selülozun hızlı pirolizi yoluyla 350C'de üretilen

biyoçar, asit ortamda metanolün elektro-oksidasyonu için Cu-Ru@Pt çekirdek-kabuk nanopartiküllerinin desteği olarak değerlendirilmiştir. Asitle muamele edilmiş selülozdan elde edilen biyoçar üzerine desteklenen nanokatalizörün yüksek elektroaktif yüzey alanı ($38 \text{ m}^2/\text{g}$) ve metanol elektro-oksidasyon reaksiyonunda yüksek performans sergilediği ve $0,5 \text{ V}$ 'ta $0,151 \text{ molekül (Sites s)}^{-1} \text{ TON}$ değerlerine ulaştığı bildirilmiştir. Bu çalışma, asit emdirilmiş selülozdan elde edilen biyoçarın doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMFC'ler) için umut verici bir destek malzemesi olduğunu doğrulamaktadır. BTC destekli katalizör, özellikle $0,3 \text{ V}$, $0,4 \text{ V}$ ve $0,5 \text{ V}$ civarındaki potansiyelerde BMC destekli katalizöre kıyasla metanol oksidasyonu için daha yüksek aktivite göstermiştir. Bu da asitle işlenmiş selülozdan (BTC) elde edilen biyoçarın metanol oksidasyon reaksiyonunda işlenmemiş selülozdan (BMC) elde edilenden daha iyi performans gösterdiğini ortaya koymaktadır.

(Chakraborty vd., 2020) çalışmalarında, biyokütle kaynağı olarak Hindistan'daki Kharagpur'da bulunan yüksek oranlı bir alg havuzundan elde edilen mikroalg karışık kültür biyokütlesini kullanmışlardır. Biyoçar, $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat boyunca piroliz ve dakikada $10 \text{ }^\circ\text{C}$ ısıtma hızı dahil olmak üzere belirli koşullar altında üretilmiş ve tamamı anoksik koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Araştırma bulguları, aktifleştirilmiş biyoçarın (ABC-900) mikrobiyal yakıt hücrelerinde (MFC'ler) katot katalizörü olarak etkileyici bir performans sergilediğini göstermiştir. MFC-ABC ($\%79,5 \pm 5,1$) ve MFC-Pt'de ($\%79,0 \pm 6,7$) karşılaştırılabilir kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderme verimleri gözlemlenmiş, MFC-ABC ($12,86 \pm 0,35 \text{ W m}^{-3}$) ve MFC-Pt'de ($13,52 \pm 0,05 \text{ W m}^{-3}$) benzer maksimum güç yoğunlukları elde edilmiştir. Buna karşılık, katot olarak çıplak karbon siyahı kullanılan MFC-CB daha düşük KOİ giderimi sergilemiştir ($\%73,5 \pm 9,1$). Özellikle dikkat çekici olan, ABC-900 üretim maliyetinin önemli ölçüde düşük olması, Pt-C ile karşılaştırıldığında maliyetin sadece $\%0,3$ 'ünü oluşturması ve tüm bunların karşılaştırılabilir performansı korumasıdır. Bu araştırma, MFC'lerde kullanım için Pt-C'ye alternatif olarak ABC-900'ün uygun maliyetli ve çevre dostu potansiyelinin altını çizmekte ve böylece sürdürülebilir enerji üretimi ve atık su arıtımını ilerletmektedir.

(Verma vd., 2023) çalışmalarında, biyokütle malzemesi olarak orman atıklarından elde edilen çam iğnelerini kullanmışlardır. Bu çam iğneleri Hindistan'ın Dehradun

kentindeki Doon Üniversitesi kampüsünden toplanmış ve pirolizden önce yıkama, havada kurutma, 50 °C'de fırında kurutma ve toz haline getirme gibi özel bir hazırlama sürecinden geçirilmiştir. Biyoçar, 600 °C piroliz sıcaklığı, 2 saat piroliz süresi ve nitrojen (N₂) atmosferinde hassas koşullar altında üretilmiştir. Membran hazırlanması için, sülfonlanmış çam iğnesi biyoçarı (SPB) montmorillonit kil (MMT) ile birleştirilmiştir. En iyi performans gösteren membran, %30 sülfonlanmış biyoçar içeren SPB30-MMT, yüksek iletkenlik (499 S/cm), önemli miktarda su alma kapasitesi (%31,95), 3. 27 mmol/g'luk kayda değer bir iyon değiştirme kapasitesi (IEC) gibi etkileyici özellikler sergilemiştir. 27 mmol/g ve önemli bir proton kütle transfer katsayısı ($11,35 \times 10^{-5}$ cm/s) Mikrobiyal yakıt hücrelerinde (MFC'ler), SPB30-MMT membranı %86 KOİ giderme verimliliği ve 297 mV'luk etkileyici bir voltaj çıkışı ile dikkate değer bir performans göstermiştir. Bu araştırma, çam iğnelerinin biyoçar üretimi için kullanılma potansiyelinin ve bunların sürdürülebilir enerji üretimi ve atık su arıtımında uygulanmasının altını çizmektedir.

(Grioui vd., 2023) araştırmalarında, Tunus'taki bir zeytin çıkarma fabrikasından geri kazanılan tükenmiş zeytin posası (EOP) biyokütle materyali olarak kullanılmıştır. Bu EOP numunesi, geleneksel zeytin sıkma ve 3 fazlı santrifüjleme sistemlerinden kaynaklanan hem zeytin taşları hem de zeytin posası kalıntılarında oluşmuş, ardından prina yağı geri kazanımı için n-hekzan kullanılarak çözücü ekstraksiyonu yapılmıştır. EOP'den biyoçar elde etme süreci 400°C'de karbonizasyon işlemi içermektedir. Araştırma sonuçları, EOP biyoçarının doğrudan karbon yakıt hücresinde (DCFC) 700°C'de yaklaşık 10 mW cm⁻² maksimum güç yoğunluğuna ulaştığını göstermiştir. EOP biyoçarının yüksek kül içeriği (%21,55) ve düşük uçucu madde (%40,62) içeriği, DCFC'nin sınırlı çıkışının ana nedenleri arasındadır. Silika, EOP biyoçar külündeki en önemli safsızlıktır ve kristal olmayan yapısı nedeniyle düşük reaktiviteye ve sınırlı elektrik iletkenliğine neden olduğu için sınırlı hücre performansını açıklamaktadır. EOP biyoçarı ile beslendiğinde nispeten düşük DCFC performansı, bu yenilenebilir yakıtın daha fazla ön ve son işlemde geçirilmesiyle aşılabılır. Çalışma, DCFC'ler için umut verici bir biyoçarın yüksek bir üst ısıl değerine (HHV), yüksek bir holoselüloz/lignin oranına ve düşük bir kül içeriğine sahip olması gerektiği sonucuna varmaktadır. Ayrıca, demineralizasyon ön işlemi ve aktivasyon yoluyla silika

safsızlıklarının giderilmesi, DCFC sisteminde biyoçarın elektrokimyasal reaktivitesini artırabilir.

(Yang vd., 2023) yaptıkları çalışmada, metanol/n-hekzan eş çözücülerini kullanarak lipidlerin ekstraksiyonundan sonra elde edilen lipid ekstraktlı mikroalg kalıntıları (MR) biyokütle materyali olarak kullanılmıştır. Değişen piroliz koşulları altında bu MR'den çeşitli biyoçar türleri hazırlanmıştır. Biyoçar üretim koşulları, MR'nin 800°C sıcaklıkta 2 saat süreyle piroliz edilmesini içermektedir. Sıcaklık artışı sırasında farklı ısıtma hızları uygulanmıştır: tek segmentli programlar için oda sıcaklığından 800°C'ye kadar 3, 5 ve 8°C/dk ve iki segmentli programlar için oda sıcaklığı-500°C için 5-8°C/dk, ardından 500-800°C için 3°C/dk. Araştırma birkaç önemli bulgu ortaya koymuştur. İki bölümlü piroliz programları (oda sıcaklığı-500°C için 5-8°C/dk ve 500-800°C için 3°C/dk), gelişmiş gözenekli yapı ve biyoçarda artan piridinik N oluşumuna atfedilen tek bölümlü programlardan daha iyi performans göstermiştir. Elde edilen en iyi sonuçlar oksijen indirgeme reaksiyonları (ORR) için 0,877 V maksimum başlangıç potansiyeli ve 843,6 mW·m⁻² maksimum mikrobiyal yakıt hücresi (MFC) güç yoğunluğu olmuştur. Bu değerler, yaygın olarak kullanılan bir katalizör olan Pt/C kullanılarak elde edilenlerden ya daha yüksek ya da benzerdir. Bu araştırma, MR türevi biyoçarın ORR ve MFC uygulamaları için etkili bir katalizör olarak potansiyelinin altını çizmektedir.

(Ying vd., 2022) çalışmalarında, pirinç kabuğu biyokütle malzemesi olarak kullanılmış ve bundan iki farklı biyoçar türü üretilmiştir: hidrotermal biyoçar (HB) ve pirolitik biyoçar (PB). Biyoçar üretim koşulları aşağıdaki gibidir: HB için, 20 saat boyunca 180°C ile 220°C arasında değişen sıcaklıklarda hidrotermal karbonizasyon. PB için, 2 saat boyunca 600°C ile 900°C arasındaki sıcaklıklarda piroliz. Biyoçarın türü ve fizikokimyasal özellikleri biyoçar oksidasyon reaksiyonunu (BOR) önemli ölçüde etkilemiştir. Daha düşük karbonizasyon dereceleri ve bol miktarda C=O/O-C-O ve -OH grupları ile karakterize edilen HB, düşük anot potansiyelinde daha düşük bir başlangıç potansiyeli ve daha yüksek akım yoğunluğu sergilemiştir. İyi gelişmiş bir gözenek yapısına ve yüksek spesifik yüzey alanına sahip PB, daha yüksek anot potansiyelinde mükemmel performans göstermiştir. Minerallerin biyoçardan uzaklaştırılması PB'nin yüzeyindeki fonksiyonel grupları açığa çıkararak başlangıç

potansiyelinin düşmesine ve akım yoğunluğunun artmasına yol açmıştır. Tek tip biyoçar parçacık dağılımı elde etmek için optimum H₂SO₄ elektrolit konsantrasyonu 1 mol/L olarak belirlenmiştir. Empedans analizi HB'de elektrolit için daha küçük omik direnç ve PB için daha küçük yük aktarım direnci ortaya çıkarmıştır. 800°C'de 10 g/L bulamaç konsantrasyonu ile üretilen PB en düşük yük aktarım direncini sergilemiş ve bu da uygun kinetiği göstermiştir. Sürekli BAWE deneyleri, sabit bir H₂ üretim oranını korurken zaman içinde biyoçar deaktivasyonunu göstermiştir. PB, akım yoğunluğunu ve H₂ üretimini artırmada HB'den daha iyi performans göstermiştir. Bu bulgular, su elektrolizi uygulamaları için karbon bazlı yakıtların optimize edilmesinde biyoçarın türünün ve özelliklerinin davranışını etkilemedeki öneminin altını çizmektedir.

(Liu vd., 2019) çalışmalarında, biyoçar üretimi için hammadde olarak sığır kemikleri, mısır sapları, kapok lifi, kolza tohumu poleni ve hurma çekirdeğini kapsayan çeşitli biyokütle kaynakları araştırılmıştır. Biyoçar sentezi, 500°C ila 1500°C arasında değişen sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen piroliz yöntemleriyle elde edilmiştir. Bu çok çeşitli biyoçar malzemeleri, birden fazla enerji depolama ve dönüştürme uygulamasında umut verici sonuçlar göstermiştir. Özellikle, lityum-iyon pillerde yüksek kapasite ve döngü kararlılığı sergilemişlerdir. Ayrıca, sodyum-iyon piller övgüye değer bir kararlılık ve kapasite koruması sergilemiştir. Ek olarak, biyoçar bazlı malzemeler doğrudan karbon yakıt hücrelerine (DCFC'ler) ve mikrobiyal yakıt hücrelerine (MFC'ler) önemli katkılarda bulunmuştur. DCFC'ler biyoçarın son derece düzensiz karbon yapısından faydalanarak etkileyici performans sağlarken, MFC'ler biyoçarın gözenekli özelliklerinden, iyi iletkenliğinden ve biyoyumurluluğundan yararlanmışlardır. Biyoçar bazlı malzemelerin, özellikle de mısır ipeği biyokütlesinden elde edilen N-P-Fe üç katkılı karbon elektrokatalizörlerinin etkileyici ORR aktivitesini ve kararlılığını vurgulanmıştır. Özetle, bu araştırma, benzersiz özelliklere sahip biyoçar malzemeleri oluşturmak için çeşitli biyokütle kaynaklarından ve aktivasyon yöntemlerinden yararlanmış, yüksek H₂ depolama kapasitesi ve metanol yakıt hücrelerinde potansiyel uygulama için umut verici ORR aktivitesi sergilemiştir.

(Jiang vd., 2022) yaptıkları çalışmada, Mikrobiyal Yakıt Hücrelerinde (MFC'ler) biyoçar bazlı katot katalizörlerinin üretimi için biyokütle kaynağı olarak karpuz kabuğu kullanılmıştır. Biyoçar oluşturma süreci birkaç önemli adımı içermektedir.

Başlangıçta, karpuz kabuğu HNO_3 (%25), KMnO_4 (0,005 M) ve $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,025 M) içeren bir çözelti ile muamele edilmiştir. Bu karışım 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra, elde edilen süspansiyon vakumla süzüldü ve 12 saat boyunca 60°C 'de kurutuldu. Kurutulan malzeme daha sonra 2 saat boyunca azotlu koşullar altında 500°C , 700°C ve 900°C dahil olmak üzere çeşitli sıcaklıklara ısıtılmıştır. Araştırmada öne çıkan katalizör 700°C 'de tavlanan ve 700Mn/Fe@WRC olarak adlandırılan katalizör oldu. Bu katalizör mükemmel elektrokimyasal performans sergilemiştir. Öncelikle karpuz kabuğundan elde edilen piridin azotunun yüksek bağlı içeriği ve eklenen demir ve mangan elementleri nedeniyle $657,6 \text{ m}^2/\text{g}$ 'lık gelişmiş bir elektrokimyasal yüzey alanına sahipti. Oksijen İndirgeme Reaksiyonunda (ORR) transfer edilen elektron sayısı 3,96 olarak bulunmuştur, bu da ORR için dört elektronlu bir yol olduğunu göstermektedir. MFC performansı açısından, 700Mn/Fe@WRC katalizörü kullanılarak elde edilen maksimum güç yoğunluğu $399,3 \pm 7,4 \text{ mW/m}^2$ olup, uygun toplam iç direnç $15,242 \Omega$ 'dur. Katalizör ayrıca Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) gideriminde $97,1 \pm 1,2\%$ 'lik bir oranla önemli bir verimlilik sergilemiştir. Ayrıca, 700Mn/Fe@WRC katalizörünün üretim maliyeti yaklaşık $0,15 \text{ \$/g}$ olup, geleneksel Pt/C katalizörlerinin $33,0 \text{ \$/g}$ maliyeti ile tam bir tezat oluşturmaktadır. Özetle, araştırma 700°C 'de tavlanan 700Mn/Fe@WRC katalizörünün yüksek elektrokimyasal yüzey alanı ve ORR için dört elektronlu bir yol ile mükemmel elektrokimyasal performansını vurgulayarak onu Mikrobiyal Yakıt Hücreleri (MFC'ler) için umut verici bir aday haline getirmiştir.

(Yuan vd., 2022) Araştırmalarında, Çin ilaç endüstrisinin bir yan ürünü olan bitki kalıntısından piroliz çarı kullanarak oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) için elektrokatalitik aktiviteyi arttırmaya odaklanmışlardır. Süreç, biyoçar yapmak için birkaç temel adım içeriyordu: Taze bitki kalıntısının 24 saat boyunca vakum altında %80 su içeriği ile torrefaksiyonu, 400°C 'de ön karbonizasyon, 800°C 'de ağırlığının dört katı ZnCl_2 ile aktivasyon ve elde edilen aktif karbonun tiyoüre ile çeşitli ağırlık oranlarında (10:1, 20:1, 30:1) ve sıcaklıklarda (700 , 800 , 900°C) termal tavlama. Piroliz kömürü, ORR için elektrokatalitik aktivitesini arttırmak üzere aktivasyon ve azot (N) ve kükürt (S) ile birlikte katkılama işlemine tabi tutulmuştur. Alkali bir ortamda, optimize edilmiş ürün dikkate değer bir elektrokimyasal performans sergilemiştir. Ticari Pt/C katalizörleriyle karşılaştırılabilir şekilde RHE'ye karşı 0,94

V'luk bir başlangıç potansiyeli ve hatta 6,9 mA/cm²'de üstün sınırlı difüzyon akım yoğunluğu göstermiştir. Ayrıca, gelişmiş dayanıklılık ve anti-metanol kapasitesi göstermiştir. Bu gelişmiş elektrokatalitik aktivite, katkılı bölgelere, açık gözenekliliğe ve malzemedeki geniş arayüze atfedilmiştir. S1/20-OZC-800 olarak bilinen optimum elektrokatalizör, 800°C termal tavlama sıcaklığında 1:20 tiyoüre- OZC kütle oranı ile hazırlanmıştır. Bu katalizör, yüksek başlangıç potansiyeli ve sınırlı difüzyon akımı yoğunluğu dahil olmak üzere mükemmel ORR performansı sergileyerek ticari Pt/C katalizörlerinden daha iyi performans gösterdi. S1/20-OZC-800 ayrıca 1059,1 m²/g spesifik yüzey alanına sahip mezogözenekli ve mikro gözenekli bir yapıya ve gelişmiş stabilite ve metanol toleransına sahiptir. Bu araştırma, çeşitli yakıt hücresi teknolojilerinde potansiyel uygulamalarla oksijen indirgeme reaksiyonları için elektrokatalizör üretmeye yönelik çevre dostu ve uygun maliyetli bir yaklaşım sergilediğini rapor etmiştir.

(Zago vd., 2022) çalışmalarında, atık çay yaprakları biyokütle kaynağı olarak kullanılmış ve belirli koşullar altında elektrokatalizörler için karbon bazlı malzemelere dönüştürülmüştür, Piroliz, dikey bir fırın ve bir kuvars reaktör kullanılarak atık çay yaprakları üzerinde gerçekleştirilmiştir. Piroliz sırasında ısıtma hızı dakikada 15 °C olup, işlem azot atmosferinde 30 dakika boyunca 400 °C gerçekleştirilmiştir. Biyoçar hazırlama sürecinin bir parçası olarak ilave termal tavlama gerçekleştirilmiştir. Bir biyoçar örneği, argon atmosferinde vakumlu bir elektrikli fırın kullanılarak, basınç 550 mbar'da tutularak ve ısıtma hızı saatte 150 °C olacak şekilde işlenmiştir. Sıcaklık 30 dakika boyunca 1500 °C'de tutulmuş, ardından kademeli olarak oda sıcaklığına soğutulmuştur. Başka bir biyoçar örneği üre kullanılarak aktive edilmiş ve argon atmosferinde 30 dakika boyunca 800 °C'ye kadar ısıtılmış, üçüncü bir biyoçar örneği ise 30 dakika boyunca 800 °C'de CO₂ kullanılarak aktive edilmiştir. Araştırma, Fe-N-C elektrokatalizörlerinin, özellikle de CO₂ ile aktive edilmiş biyoçar türevinin (Fe-N-CCO₂-çay) önemli özellikler sergilediğini ortaya koymuştur: Dönen halka disk elektrot (RRDE) kurulumunda, özellikle alkali ortamda mükemmel oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) aktivitesi ve yüksek metanol toleransı. CO₂ ile aktive edilen biyoçar türevli Fe-N-C elektrokatalizörü için potansiyel döngü protokolleri altında başlangıç aktivitesinde %10'dan fazla kayıp olmadan olağanüstü stabilite. Buna karşılık, ticari bir ağırlıkça %20 Pt/C elektrokatalizörü, benzer çevrim koşulları altında başlangıç

aktivitesinde önemli bir kayıp yaşamıştır (%40 ila %80). Bu bulgular, atık çay yapraklarından elde edilen Fe-N-CCO₂-çay elektrokatalizörünün, özellikle doğrudan metanol yakıt hücresi (DMFC) uygulamaları için Pt/C bazlı elektrokatalizörlere umut verici bir alternatif olduğunu göstermektedir. Ayrıca araştırma, elektrokatalizör sentezinde atık biyokütle malzemelerinin kullanılmasıyla biyokütle geri dönüşüm potansiyelini ve döngüsel ekonomi kavramını vurgulamaktadır.

(Zhang vd., 2022) çalışmalarında, üç farklı biyokütle türü kullanmıştır: süt gübresi (DM), arıtma çamuru (SS) ve odun yongası (WC). Bu biyokütller havada kurutulmuş, 2 mm'lik parçacıklar halinde öğütülmüş ve ardından azot atmosferi altında çeşitli sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuştur. Piroliz için kullanılan sıcaklıklar 500°C, 600°C ve 700°C idi. Elde edilen biyoçarlar, farklı hammaddelere ve piroliz sıcaklıklarına karşılık gelecek şekilde DM500, DM600, DM700, SS500, SS600, SS700, WC500, WC600 ve WC700 olarak adlandırılmıştır. Araştırma sonuçları, tüm biyoçar elektrotlarının değişen performans ölçütleriyle birlikte elektrokatalitik aktivite sergilediğini göstermiştir. Akım yoğunluğu 0,26 ila 2,17 mA cm⁻² arasında, yarı dalga potansiyeli 0,24 ila 0,41 V arasında, elektron transfer sayısı 2,1 ila 3,9 arasında, yük transfer direnci (R_{ct}) 9,2 ila 61,2 Ω arasında ve çift katmanlı kapasitans (C_{dl}) 1,1 × 10⁻⁶ ila 2,2 × 10⁻⁴ F aralığında değişmiştir. En iyi sonuçlar, 2,17 mA cm⁻² akım yoğunluğu, RHE'ye karşı 0,41 V yarı dalga potansiyeli ve 2,2 × 10⁻⁴ F C_{dl} ile birlikte 15,5 Ω'luk nispeten düşük bir yük aktarım direnci (R_{ct}) ile 700°C'de üretilen arıtma çamuru biyoçarı elektrodu için gözlemlenmiştir. Araştırma, arıtma çamuru ve odun yongası biyoçarı elektrotlarının, daha yüksek mineral içeriği ve spesifik yüzey alanı nedeniyle süt gübresi biyoçarı elektrotlarından daha iyi performans gösterdiğini ortaya koymuştur. Ayrıca, daha yüksek piroliz sıcaklıklarında üretilen biyoçarlar, oksijen indirgeme reaksiyonunu katalize etmek için genellikle daha iyi performans sergilemiştir. Çalışma, hem hammaddenin hem de piroliz sıcaklığının biyoçar elektrotlarının elektrokatalitik aktivitesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu sonucuna varmış ve bu faktörleri göz önünde bulundurarak daha verimli elektrotlar tasarlama potansiyelini ortaya koymuştur.

(Cao vd., 2020) araştırmalarında, çalışma için kullanılan biyokütle, genellikle su sümbülü olarak bilinen *Eichhornia crassipes* olmuştur. Biyokütle, 30 günlük

hidroponik bir deneyde farklı Fe (III) konsantrasyonlarına maruz bırakılmıştır. Kullanılan Fe (III) konsantrasyonları 0, 4, 8, 16, 32 ve 64 mg/L idi. Biyoçar yapım koşulları, bitki köklerinin boru şeklindeki bir kül fırınında yavaş pirolizini içeriyordu. Bitki kökleri 23°C/dk hızla 700°C'ye ısıtılmış, 2 saat boyunca bu sıcaklıkta tutulmuş ve ardından oda sıcaklığına soğutulmuştur. Elde edilen biyoçar numuneleri öğütülmüş ve elenmiş ve Fe-BC preparatları 3 mol/L NaOH ile muamele edilmiş, durulanmış ve nihai biyoçar ürünlerini elde etmek için kurutulmuştur. Çalışma, bu biyoçar örneklerinin katalitik aktivitesini araştırmayı amaçlamıştır ve sonuçlar, 8 mg/L Fe (III) konsantrasyonu ile hazırlanan 8-Fe-BC'nin en yüksek elektrokatalitik aktiviteyi sergilediğini göstermiştir. Örnekler arasında en küçük spesifik yüzey alanına (13,54 m²/g) ve en yüksek demir içeriğine (27,9 mg/g) sahipti. Elektrokatalitik aktivite, döngüsel voltammetri kullanılarak H₂O₂'nin indirgenmesinde test edilmiş ve 8-Fe-BC en yüksek potansiyel katalitik aktiviteyi gösteren en büyük indirgeme akımını (1,82 mA/cm²) sergilemiştir. Bu bulgular, 8-Fe-BC gibi katalitik olarak aktif biyoçar üretiminin, fitoremediasyonla üretilen metalle kirlenmiş bitkilerin bertaraf edilmesine umut verici bir alternatif olduğunu ve özellikle H₂O₂'nin azaltılmasında elektrokatalitik uygulamalarla biyoçar katalizörleri oluşturmak için bu tür bitkilerin yeniden kullanılma potansiyelini göstermektedir.

Literatürdeki bu çalışmalar göz önüne alındığında, sürdürülebilir ve yenilenebilir bir kaynak olan biyokütlenin kullanılan biyokütle türünden bağımsız olarak uygun termal işlem ve ön işlemlerden geçirilmesiyle elde edilen biyoçarın, elektrokimyasal uygulamalarda uygun maliyetli ve çevre dostu bir malzeme olarak ön plana çıktığı görülmektedir.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOD

3.1. HAMMADDE VE HAZIRLANMASI

Deneyleerde kullanılan karaçam (*Pinus nigra*) talaşı Karabük'te yerel bir ahşap üretim tesisinden temin edilmiştir. Talaşlar öğütüldükten sonra laboratuvar ortamında kurutulmuş ve elenerek 1 mm ve daha küçük boyutlardaki talaşlar piroliz deneylelerinde kullanılmıştır.

3.2. KARAÇAM TALAŞININ PİROLİZİ

Karaçam talaşının piroliz işlemi 300, 400, 500 ve 600 °C sıcaklıklarda, elektrikli fırınla ısıtılan paslanmaz çelik reaktör ve reaktör çıkışına bağlanan toplama şişelerinden oluşan piroliz sisteminde (Uniterm, Türkiye) azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Tipik bir piroliz deneyinde kuru bazda 5 g karaçam talaşı reaktöre konulduktan sonra reaktör kapatılmış ve fırın içerisine yerleştirilmiştir. Deney öncesinde reaktör içerisindeki havanın uzaklaştırılması amacıyla 30 dakika azot gazı geçişi (50 mL/dak) sağlanmıştır. Daha sonra azot gazı geçişi altında reaktör istenilen piroliz sıcaklığına 10 °C/dak ısıtma hızıyla ısıtılmıştır. Reaktör içerisindeki sıcaklığın takibi reaktör içerisine kadar yerleştirilen termoçift ile sağlanmıştır. Reaktör hedeflenen piroliz sıcaklığına ulaştığında 1 saat bu sıcaklıkta bekletildikten sonra ısıtma işlemi durdurulmuş ve reaktörün oda sıcaklığına soğuması azot gazı geçişi devam ederken beklenmiştir. Piroliz işlemi sırasında oluşan piroliz buharları azot gazıyla reaktör çıkışına bağlanmış olan ve su-buz karışımıyla soğutulan toplama şişelerine taşınmış ve yoğunlaşan buharlar biyoyağ olarak elde edilmiştir. Yoğunlaşamayan kısım ise gaz ürün olarak taşıyıcı gazla birlikte sistemden uzaklaşmıştır. Son olarak oda sıcaklığına kadar soğuyan reaktör açılarak biyoçar alınmıştır. Deneyleler üçer tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş ve ortalama sonuçlar kullanılmıştır. Piroliz ürün verimleri aşağıdaki

eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır. Tezde ürün verimleriyle verilen tüm yüzdeler ağırlıkça yüzdeyi ifade etmektedir.

$$\text{Biyoçar verimi (ağ. \%)} = \frac{\text{katı ürün ağırlığı}}{\text{biyokütle ağırlığı}} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\text{Biyoyağ verimi (ağ. \%)} = \frac{\text{biyoyağ ağırlığı}}{\text{biyokütle ağırlığı}} \times 100 \quad (3.2)$$

$$\text{Gaz ürün verimi (ağ. \%)} = 100 - ((\text{biyoçar verimi \%}) + (\text{biyoyağ verimi \%})) \quad (3.3)$$

3.3. Fe₂O₃ SENTEZİ VE ELEKTROKATALİZÖRÜN FABRİKASYONU

Katalizör sentezinde ilk basamak biyoçarın sentezini takiben Fe₂O₃ parçacıkların herhangi bir indirgen kimyasal gerektirmeyen kolay yeşil sentez metoduyla hızlı üretimidir. Zerdeçal ekstraktının üretimi aşağıdaki gibi gerçekleştirilmiştir.

10 g zerdeçal tozu tartılarak, 100 mL etanol (%70) içeren 150 mL'lik konik cam balona yerleştirilmiştir. Karışım 5 dakika iyi bir şekilde karıştırıldıktan sonra 2 gün süreyle oda koşullarında (25-30°C) bekletilmiştir. Elde edilen etanol ekstraktı Whatman filtre kâğıdı no.1 (125 mm) kullanılarak filtre edilmiş ve 4°C'de saklanmıştır. Fe₂O₃ sentezinde, 50 mL etanolik zerdeçal ekstraktında 10 mM derişimde demir (III) nitrat çözeltisi eklenmiştir. Çözelti karanlık odada 60°C'de 60 dakika inkübe edilmiştir. Ardından karışım 25°C'de 24 saat soğutululduktan sonra karışım 3600 rpm'de 30 dakika santrifüj edilmiştir. Elde edilen ürün saf su ve etanol ile birçok defa temizlenmiştir. Son olarak koyu kahverengimsi çökelti 1 saat 90°C'de kurutulmuştur.

Elektrokatalizör fabrikasyonu için %90 biyoçar, %5 Fe₂O₃ ve %5 poliviniliden diflorür (PVDF) ile bağlayıcı olarak N-metil pirrolidon (NMP) kullanılarak macun hazırlanmıştır. 1 x 1 cm² Ni köpük elektrot bu macun ile sıyırma bıçağı (doctor blade) metodu ile kaplanmış ve IR lambası ile 5 dakika kurutulmuştur. Üretilen elektrot Ni köpük/Fe₂O₃-biyoçar olarak adlandırılmıştır.

3.4. ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU

Biyoyağ ve biyoçarların elementel bileşimleri (C, H, N, S) LECO CHNS 932 cihazı ile belirlenmiştir. Alan emisyonu taramalı elektron mikroskopisi (field emission scanning electron microscopy, FESEM, CARL ZEISS ULTRA PLUS GEMINI FESEM), enerji dağılımı X-Işını spektroskopisi (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX), geçirimli elektron mikroskopisi (transmission electron microscopy, TEM), X-ışını kırınımı analizi (X-ray diffraction analysis, XRD, Rigaku Ultima IV -X-Ray), Brunauer-Emmett-Teller analizi (BET), ve azaltılmış toplam reflektans Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR/ATR) biyoçar ve elektrokatalizör örneklerinin morfolojisinin karakterizasyonu için kullanılmıştır.

3.5. ELEKTROKİMYASAL ÖLÇÜMLER

Bütün elektrokimyasal ölçümler IviumStat potansiyostat/galvanostat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. $1 \times 1 \text{ cm}^2$ Pt levha karşı elektrot olarak kullanılmış ve ticari Ag/AgCl (3,5 M KCl) elektrot ise referans olarak kullanılmıştır. Elektrokatalizörün her bileşeninin elektrokimyasal aktivitesi dönüşümlü voltametri tekniği (tarama hızı 50 mV/s) ile, 0,1 M KCl içeren 5 mM $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ çözeltisi içindeki camsı karbon elektrot (glassy carbon electrode, GCE) yüzeyde incelenmiştir. Üretilen Ni köpük/ Fe_2O_3 -biyoçar örneklerinin elektrokimyasal ölçümleri 1 M KOH çözeltisinde atmosfere açık olarak oda sıcaklığında, farklı metanol derişimleri kullanılarak ve metanol kullanılmadan gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltametri ölçümleri 25-250 mV/s değişken tarama hızlarında elde edilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri farklı anodik potansiyellerde (frekans aralığı 0,1 Hz-100 kHz) 5 mV AC sinyal genliğiyle gerçekleştirilmiştir. Kronoamperometrik (CA) ölçümler 1 M CH_3OH varlığında 0,55 V'da 1 M KOH içinde elde edilmiştir. Lineer tarama voltametri analizleri kronoamperometri öncesi ve sonrasında 50 mV/s tarama hızında 1 M CH_3OH varlığında 1 M KOH içinde gerçekleştirilmiştir.

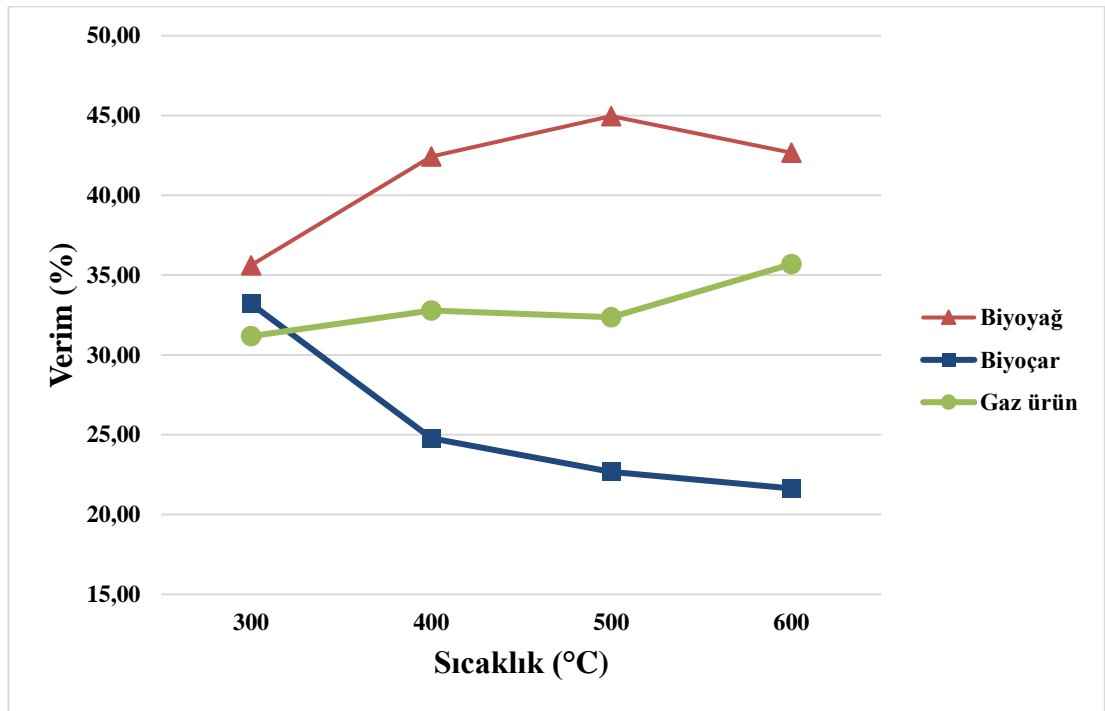
BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. KARAÇAM TALAŞININ PİROLİZİ

4.1.1. Piroliz Ürün Verimleri

Şekil 4.1’de karaçam talaşının pirolizi 300, 400, 500 ve 600°C’de pirolizinden elde edilen ürün verimleri verilmiştir. Piroliz sıcaklığının 300°C’den 500°C’ye yükseltilmesi, biyoyağ veriminin %35,62’den %44,96’ya artmasına neden olmuştur. Bu noktadan sonraki piroliz sıcaklığındaki artış ise biyoyağ veriminde (%42,68) azalmaya neden olmuştur. Bunun sebebi hammaddenin ve piroliz işleminde oluşan ürünlerin sıcaklık artışıyla daha fazla bozunmaya uğramasıdır.



Şekil 4.1. Karaçamın pirolizi sonucunda elde edilen ürün verimleri.

Piroliz sonucu gaz ürün verimleri incelendiğinde, piroliz sıcaklığının artışıyla birlikte gaz ürün verimi de %31,18'den %35,69'a artış göstermiştir. Piroliz sıcaklığının artışı hammadde ve piroliz sırasında oluşan ürünlerin daha fazla bozunmaya uğramasına ve buna bağlı olarak daha düşük molekül ağırlıklı ürünlerin oluşmasına neden olmuştur. Gaz ürün veriminin, biyoçar veriminin azalmasına rağmen 400°C ve 500°C'de yakın değerlerde olması, piroliz ürün dağılımının biyoyağ oluşumuna yönelmesi sebebiyledir; ve bu sıcaklıklardaki biyoyağ verimindeki artış da bunun göstergesidir.

Karaçamın pirolizinde biyoçar verimi sıcaklık artışıyla birlikte %33,20'den %21,63'e azalmıştır. Bu azalma, 400°C'den 600°C'ye nispeten az olurken, sıcaklığın 300°C'den 400°C'ye artırılmasında daha fazla olmuştur. Bu durum, lignoselülozik bir biyokütle olan karaçamın yapısındaki başlıca bileşenler olan selüloz, hemiselüloz ve ligninin daha fazla bozunmaya uğramasıyla açıklanabilir.

4.1.2. Piroliz Ürünlerinin Elementel Bileşimi ve Üst Isıl Değerleri

Çizelge 4.1'de karaçamın pirolizinden farklı sıcaklıklarda elde edilen biyoyağların elementel bileşimleri ve Dulong formülü kullanılarak hesaplanan üst ısıl değerleri (ÜİD) verilmiştir. Biyoyağların oksijen içeriğinin hammaddenin oksijen içeriğinden (%44,87) az olması, piroliz işleminin deoksijenasyona neden olduğunun göstergesidir. Biyoyağların karbon içeriği de yaklaşık olarak %60-61 aralığında olup, hammaddenin karbon içeriğinden (%47,78) fazla olmuştur. Piroliz işleminde sıcaklığın 300°C'den 400°C'ye artırılmasıyla, biyoyağların karbon içeriği %60,05'ten %61,07'ye artarken, 400°C'den yüksek sıcaklıklara çıkıldığında karbon içerikleri daha yakın değerlerde olmuştur. Biyoyağların tamamının üst ısıl değerleri 23,32-24,65 MJ/kg aralığında olup, bu değerler hammaddenin üst ısıl değerinden (17,89 MJ/kg) önemli ölçüde yüksektir. Bu durum piroliz işleminin başarılı bir şekilde tamamlandığının göstergesidir. En yüksek üst ısıl değer 24,65 MJ/kg olarak 400°C'deki biyoyağda görülmekle birlikte bu değer 500°C'den elde edilen biyoyağın üst ısıl değerine (24,53 MJ/kg) yakındır.

Çizelge 4.1. Karaçamın pirolizinden elde edilen biyoyağların elementel bileşim ve Üst Isıl Değerleri.

Malzeme	Sıcaklık (°C)	%C	%H	%N	%S	%O ^a	Üst Isıl Değer ^b (MJ/kg)
Karaçam	-	47,78	6,83	0,52	0	44,87	17,89
Biyoyağ	300	60,05	6,31	0,09	0	33,55	23,32
Biyoyağ	400	61,07	6,81	0,1	0	32,02	24,65
Biyoyağ	500	61,33	6,65	0,11	0	31,91	24,53
Biyoyağ	600	60,89	6,26	0,09	0	33,06	23,52

^afarktan; ^bDulong formülü ile hesaplanmıştır: Üst ısı değer (ÜİD)=0,338C+1,428(H-O/8) +0,095S

Çizelge 4.2’de karaçam talaşının farklı sıcaklıktaki pirolizinden elde edilen biyoçarların elementel bileşimleri ve üst ısı değerleri verilmiştir. Piroliz işleminin önemli ölçüde karbonizasyona neden olduğu, tüm koşullardaki biyoçarların karbon içeriklerinin hammaddenin karbon içeriğinden fazla olmasından anlaşılmaktadır. Ancak, 400°C ve üstündeki piroliz sıcaklıklarında karbonizasyon işleminin daha etkin olduğu biyoçarların karbon içeriklerinin önemli ölçüde artmasından anlaşılmaktadır. Piroliz işlemi aynı zamanda deoksijenasyona neden olarak tüm koşullardaki biyoçarların oksijen içeriklerinin hammaddenin oksijen içeriğinden (%44,87) az olmasına neden olmuştur. Piroliz işleminde, 400°C ve üstündeki sıcaklıkların karbonizasyona benzer şekilde önemli ölçüde deoksijenasyona neden olduğu da, 400°C ve üstü sıcaklıklardaki biyoçarların oksijen içeriklerinin önemli ölçüde az olmasıyla anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar piroliz işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğinin göstergesidir.

Çizelge 4.2. Karaçamın pirolizinden elde edilen biyoçarların elementel bileşimi ve Üst Isıl Değerleri.

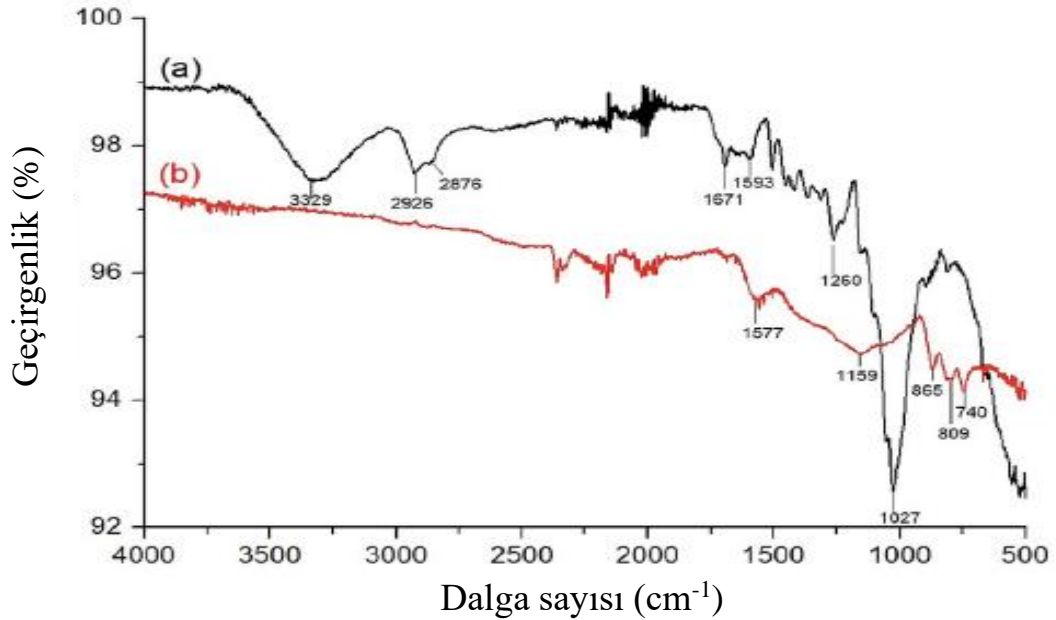
Malzeme	Sıcaklık (°C)	%C	%H	%N	%S	%O ^a	Üst Isıl Değer ^b (MJ/kg)
Karaçam	-	47,78	6,83	0,52	0,04	44,87	17,90
Biyoçar	300	57,85	4,52	0,41	0,03	37,22	19,37
Biyoçar	400	77,69	3,71	0,39	0,02	18,21	28,31
Biyoçar	500	83,81	2,80	0,36	0,03	13,03	30,00
Biyoçar	600	78,76	2,10	0,36	0,01	18,78	26,27

^afarktan; ^bDulong formülü ile hesaplanmıştır: Üst ısı değer (ÜİD)=0,338C+1,428(H-O/8) +0,095S

Çizelge 4.2'deki üst ısıl değerler incelendiğinde bahsedilen karbonizasyon ve deoksijenasyon mekanizmalarının etkinliğine bağlı olarak, 400°C ve üstü sıcaklıklardan elde edilen biyoçarların üst ısıl değerlerinin de önemli ölçüde arttığı görülmektedir. En yüksek üst ısıl değere (30,00 MJ/kg) sahip biyoçar, karaçamın 500°C'deki pirolizinden elde edilmiştir.

4.2. ELEKTROKİMYASAL DENEYLER

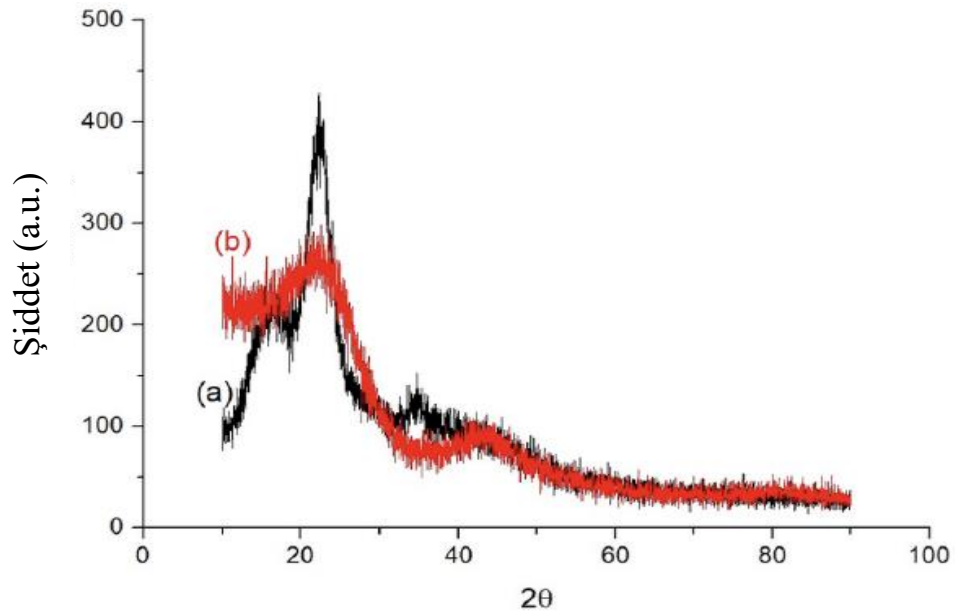
Şekil 4.2.'de karaçam talaşı ve elektrokatalizör üretiminde kullanılan karaçamın 500°C'de pirolizinden elde edilen biyoçarın FTIR/ATR analizi sonucu verilmiştir. Şekil 5.2 (a)'da 3329 cm⁻¹'de gözlenen pik -OH gerilmesine aittir. 2926 ve 2876 cm⁻¹'de rastlanan pikler ise sırasıyla selüloz molekülündeki -CH gerilme titreşimleri ve metil ve metilen gruplarındaki C-H gerilme titreşimlerine aittir (Sharma vd., 2020). Karbohidrattan kaynaklı karboksil ve karbonil gruplarına ait piki se 1671 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Aromatik C=C gerilmesi nedeniyle oluşan pik ise 1593 cm⁻¹'de gözlenmiştir (Kim vd., 2012). 1260 cm⁻¹'de ise gayasil lignine bağlı pik bulunmaktadır (Sharma vd., 2020).



Şekil 4.2. Karaçamın (*Pinus nigra* (PN)) (a), Karaçamın (*Pinus nigra*) 500°C pirolizinden elde edilen biyoçarın (PN-P500) (b) FTIR/ATR spektrumu.

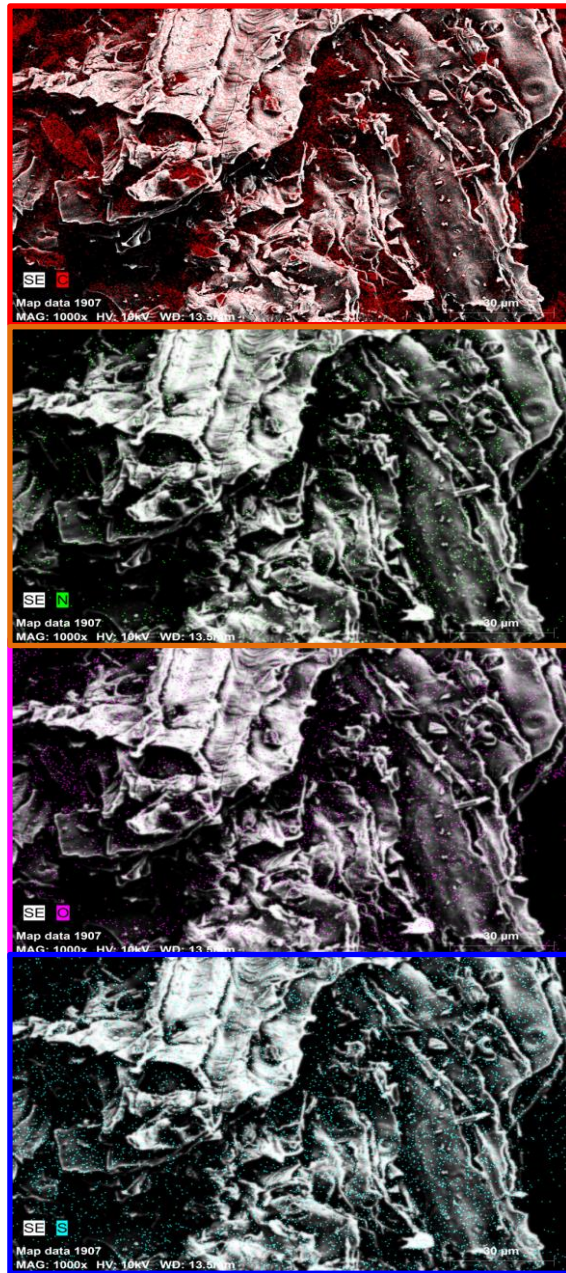
Şekil 4.2 (b)'de 500°C'de pirolizden elde edilen biyoçarda 3329 cm⁻¹'de -OH gerilmesine ait pik ile 2926 ve 2876 cm⁻¹'de CH gerilme titreşimlerine ait olan piklerin kaybolduğu görülmüştür. Karaçamdaki C=C gerilme bandına ait pikin piroliz sonucunda 1577 cm⁻¹'e kaydığı görülmüştür. Piroliz sonucunda gayasil lignine ait pikin 1159 cm⁻¹'e kaydığı ve genişlediği görülmektedir. Karaçamda 1027 cm⁻¹'de gözlenen C-O gerilmesine ait büyük pik piroliz sonucunda kaybolmuştur. Piroliz sonucunda, aromatik C-H gerilmelerinin 865-740 cm⁻¹'de oluştuğu görülmüştür (Kim vd., 2012).

Şekil 4.3'de karaçam ve 500°C'deki pirolizden elde edilen biyoçarın XRD spektrumu verilmiştir. Şekil 4.3(a)'da 2θ = 16–22'de gözlenen iki keskin pik karaçamdaki selülozun kristal bölgesi kaynaklıdır (Kim vd., 2012; Jiang vd., 2007). Piroliz işleminden sonra (b), 2θ = 16'daki pikin kaybolduğu ve 2θ = 22'deki pikin yoğunluğunun ise azaldığı görülmüştür (Kim vd., 2012; Shaaban vd., 2013). Bu sonuçlar Kim vd., 2012 ve Shaaban vd., 2013 tarafından gerçekleştirilen çalışmalarla uyumludur. Şekil 4.3(a)'da 2θ = 34'deki zayıf kırınım piki ve Şekil 4.3(b)'de 2θ = 43'deki kırınım piki grafit yansımasına aittir (Nieva Lobos vd., 2016). Bu piklerin karaçamdaki lignin azalmasına bağlı küçük miktarda grafit pikine ve sıcaklık artışına bağlı olarak biyoçar yapısında grafit oluşumuna bağlı olduğu düşünülmektedir.

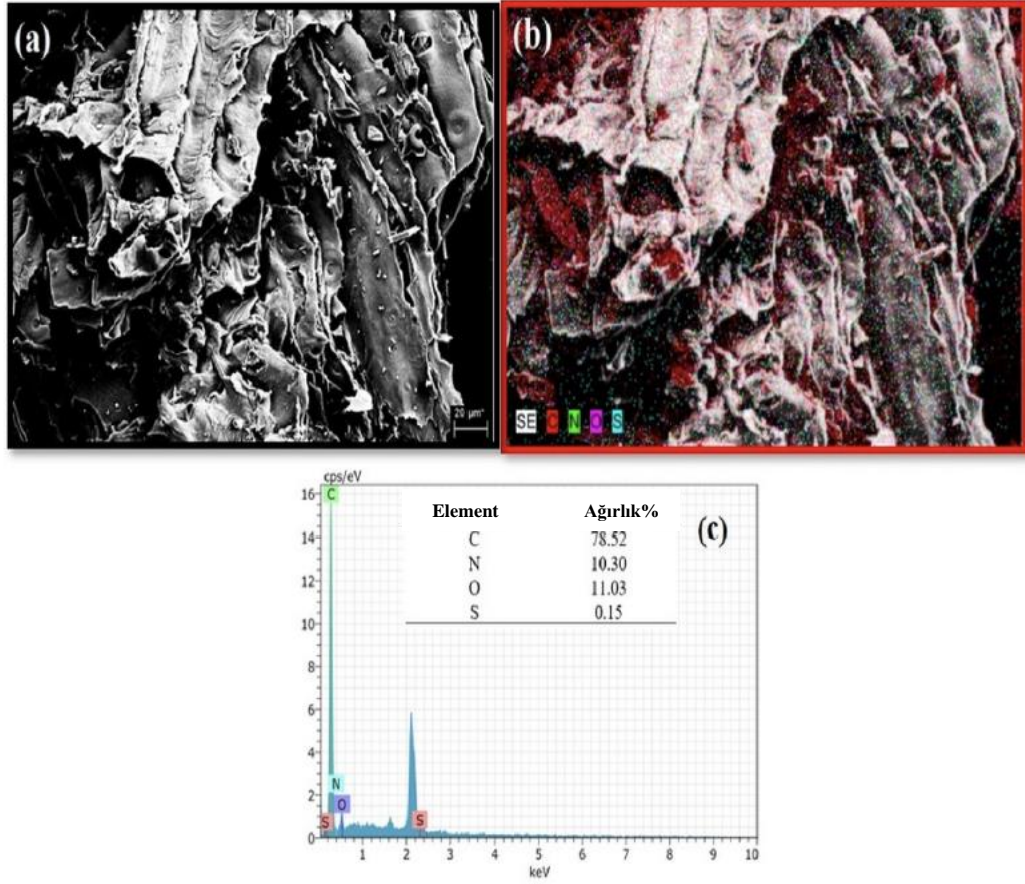


Şekil 4.3. Karaçamın (*Pinus nigra* (PN)) (a), Karaçamın (*Pinus nigra*) 500°C pirolizinden elde edilen biyoçarın (PN-P500) (b) XRD spektrumu

Şekil 4.4’de karaçamın ve Şekil 4.5’de 500°C’deki pirolizden elde edilen biyoçarın FESEM görüntüleri, EDX haritalaması ve yüzeylerin elemental bileşimleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde karaçamın geçitli yapısının pirolizden sonra kaybolduğu görülmektedir. Piroliz işleminden önce ve sonra EDX haritalama ve elemental bileşimler karşılaştırıldığında karbon ve azot yüzdelерinin artarken, oksijen ve sülfür yüzdelерinin azaldığı görülmektedir. Bu sonuçlar da piroliz işleminin başarılı olduğunun göstergesidir.



Şekil 4.4. Karaçamın FESEM görüntüleri (EDX sonuçları (ağırlıkça %); %78,52 C, %10,30 N, %11,03 O ve %0,15 S).



Şekil 4.5. Karaçamın (*Pinus nigra*) 500°C pirolizinden elde edilen biyoçarın (PN-P500) FESEM görüntüleri (a), EDX haritalaması (b) ve elementel bileşimi (c).

Karaçam talaşına ve 500°C'deki pirolizden elde edilen biyoçara spesifik yüzey alanı ve gözenek çaplarını belirlemek amacıyla, BET analizi de yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.3'da verilmiştir. Genel olarak bakıldığında piroliz işlemine bağlı olarak yüzey alanının ve ortalama gözenek çapının arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.3. Karaçam ve 500°C'deki pirolizden elde edilen biyoçara ait spesifik yüzey alanı ve gözenek çapları.

	BET yüzey alanı (m ² /g)	Ortalama gözenek çapı (nm)
Karaçam	14,10	0,92
Biyočar-500	23,99	5,60

IUPAC'a göre gözenekler gözenek çapı 2 nm'den az ise mikrogözenek, çap 2-50 nm arasında ise mezogözenek ve 50 nm'den büyük ise makrogözenek olarak

sınıflandırılmaktadır. Karaçamın ham hali mikrogözenekli ve dar gözenekli iken piroliz sonrasında kapiler kondensasyon tamamlanmış, tabakalar ardışık yapı göstermiş ve mezogözenekli yapıya geçmiştir (White vd., 2009). Sonuç olarak piroliz sonrasında daha yüksek spesifik yüzey alanına ve ortalama gözenek boyutuna sahip biyoçar elde edilmiştir. Uygun gözenek boyutu, biyoçarın elektrokimyasal performansının yanında Fe_2O_3 parçacıklarının yapıya konumlanmasını da artırmaktadır. Mikrogözeneklerin varlığı daha fazla aktif bölge ve daha yüksek spesifik yüzey alanı sağlar. Ortalama gözenek çapının artışı yapıda mezogözenek oluşumunun göstergesini ifade etmektedir. Mezogözenekler, elektrolit iyonlarının iç gözeneklere transferini artıran taşınım kanallarının yaratılması için önemlidir (Jiang vd., 2019; Li vd., 2021; Luo vd., 2019; Xiong vd., 2021; Xu vd., 2018). BET sonuçları da FTIR/ATR ve FESEM sonuçları ile uyumludur.

Geniş gözeneklilik ve yüksek yüzey alanına bağlı olarak biyoçar/metal oksit kompozitleri literatürde çok sayıda elektrokimyasal proseste kullanılmıştır. Park vd (2018), öncü ve şablon olarak oluklu Fe_2O_3 ve $FeSe_2$ nanokürelerden metal-organik çerçeveler (MOF) kullanarak mikrorodların hazırlanmasını çalışmışlardır (Park vd., 2018). H- Fe_2O_3 -NSA ve H- $FeSe_2$ /GC mikrorodları sırasıyla lityum-iyon ve sodyum-iyon pillerde anot materyalleri olarak kullanıldığında, 400 çevrim sonrasında yüksek deşarj kapasiteleri (1 A/g'dan sonra 973 mA h/g) göstermişlerdir.

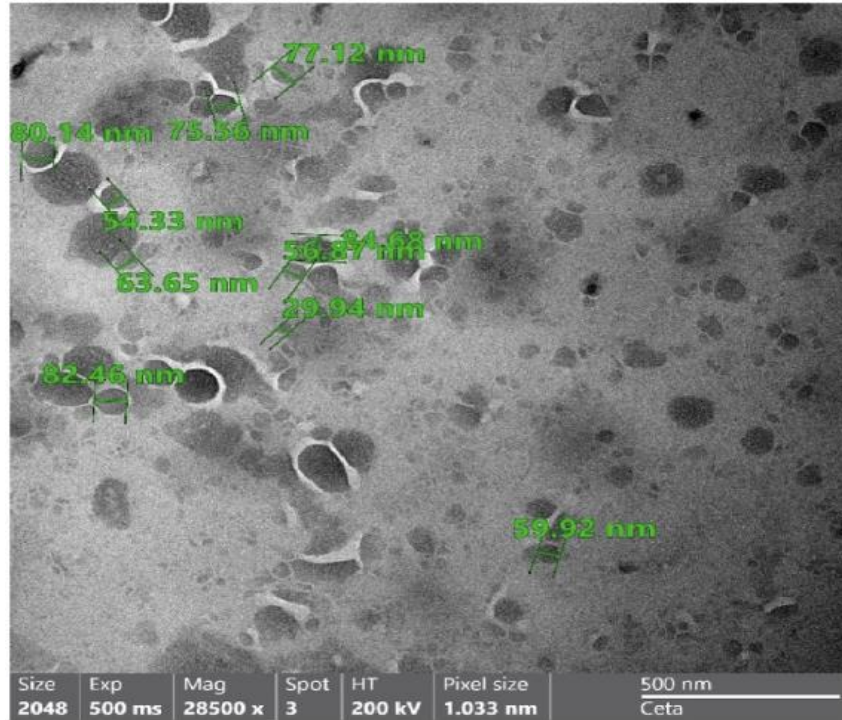
Li vd (2020), molten tuzu yolu kullanarak atık biyokütleden türetilen iki boyutlu nano α - Fe_2O_3 /N-doped biyoçar hibrit nano levhaların (α - Fe_2O_3 /NBCS) fabrikasyonunu incelemişlerdir (Li vd., 2020). Molten tuzu prosesi karbon yapı iskeletinin bozunmasını önlemiş; yüksek sıcaklıklarda hava atmosferinde demir oksit/biyoçar hibritlerin doğrudan tek basamaklı üretimine olanak sağlamıştır. Hibrit nanolevhalar 2 A/g'da 452,3 F/g yüksek spesifik kapasitans ile gelişmiş bir elektrokimyasal performans göstermişlerdir.

Xu vd (2021) biyokalıp ve karbon kaynağı olarak atık kavak dalları kullanarak grafitik-karbon-katkılı mezogözenekli α - Fe_2O_3 (α - Fe_2O_3 /C) hazırlanmasını gerçekleştirmişlerdir (Xu vd., 2021). 400°C'de kalsine edilen ürün (Fe_2O_3 /C400), %18 grafitik karbon içeriği ve α - Fe_2O_3 nanoparçacıklı hiyerarşik tüp şeklinde yapı

sergilemiştir. Bu hiyerarşik yapı pseüdokapasitans davranışı göstererek, lityum depolama performansını artırmıştır. Sonuçta, yüksek spesifik kapasite, daha iyi hız performansı ve 1400 çevrimden sonra 885 mA h/g kapasite retensiyon ile mükemmel uzun-çevrim kararlılığı görülmüştür.

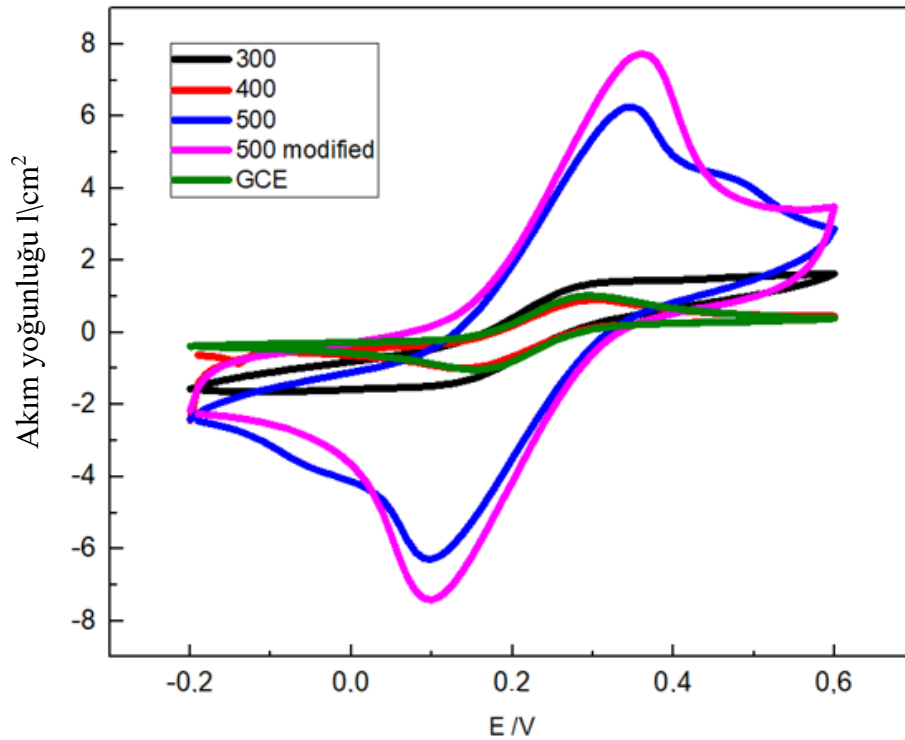
Zhong vd (2022) sol-jel metoduyla γ -Fe₂O_{3-x}@biochar (E/Fe-N-BC) kompozit katalizörü hazırlamıştır (Zhong vd., 2022). Kompozit, biyoçar yüzeyinde iyi dağılmış γ -Fe₂O_{3-x} parçacıklar (yaklaşık 200 nm) göstermiştir. Katalizörün yüksek Fe (II) içeriği, peroksimonosülfat varlığında quinclorac'ın bozunmasında katalizörün katalitik performansı için çok önemli rol oynamıştır. Bu düşük maliyetli, kolayca üretilen γ -Fe₂O_{3-x}@biochar katalizörü kayda değer etkinlik göstermiştir.

Önceki çalışmalarda, etkinliğin yüzey morfolojisiyle yakından alakalı olduğu ifade edilmiştir. Bu nedenle, sentezlenen Fe₂O₃ parçacıkların morfolojik karakterizasyonu TEM analizi ile incelenmiş ve elde edilen analiz sonucu Şekil 4.6'de verilmiştir. TEM sonuçlarına göre granüler yapıda parçacıklar tespit edilmiştir. Minimum ve maksimum parçacık boyutları sırasıyla 30 nm ve 80 nm olarak bulunmuştur.



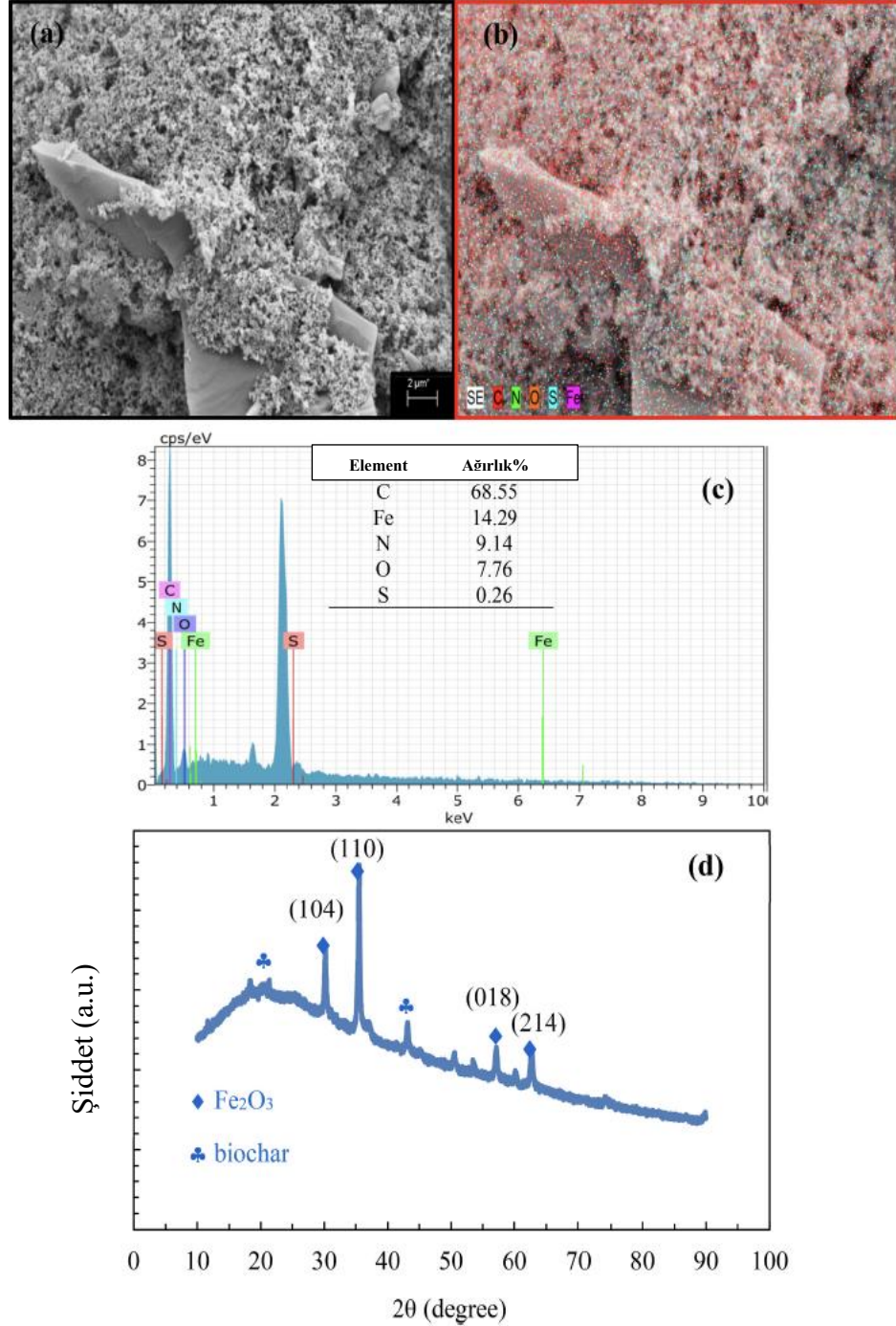
Şekil 4.6. Fe₂O₃ parçacıklarının TEM görüntüleri.

Şekil 4.7’de verilen biyoçarlara ve Fe_2O_3 ile modifiye biyoçara ait dönüşümlü voltamogramlar elektrokimyasal aktiviteyi değerlendirmek amacıyla verilmiştir. Görüldüğü üzere biyoçar üretimi sırasında piroliz sıcaklığının artışıyla birlikte akım yoğunluğu artmıştır. Literatürde de elektroaktiviteyle alakalı akım yoğunluğunun önemli ölçüde artması literatürle de uyumludur (Chang vd., 2008; Harraz vd., 2020; Hu vd., 2019; Jiang vd., 2022; Wang vd., 2023; Zhong vd., 2022). En yüksek aktivite 500°C ’deki pirolizden elde edilen biyoçarda görülmüştür. Daha yüksek sıcaklıktan elde edilen biyoçarların aktivitesinde herhangi bir artış görülmediğinden ve piroliz işleminde biyoyağ yüksek biyoyağ veriminin elde edildiği sıcaklık da 500°C olduğundan, Fe_2O_3 ile modifikasyon işlemi 500°C ’deki biyoçara uygulanmıştır. Böylece, karaçamın 500°C ’deki pirolizden hem yüksek verimde biyoyağ elde edilmesi hem de elektrokimyasal aktivitesi yüksek olan biyoçarın kullanılmasıyla piroliz sonucu elde edilen iki üründen de fayda sağlanmış olacaktır.



Şekil 4.7. $0,1 \text{ M KCl} + 5 \text{ mM K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{aq})$ içinde elektrotların dönüşümlü voltamogramları (Scan rate: 50 mV/s).

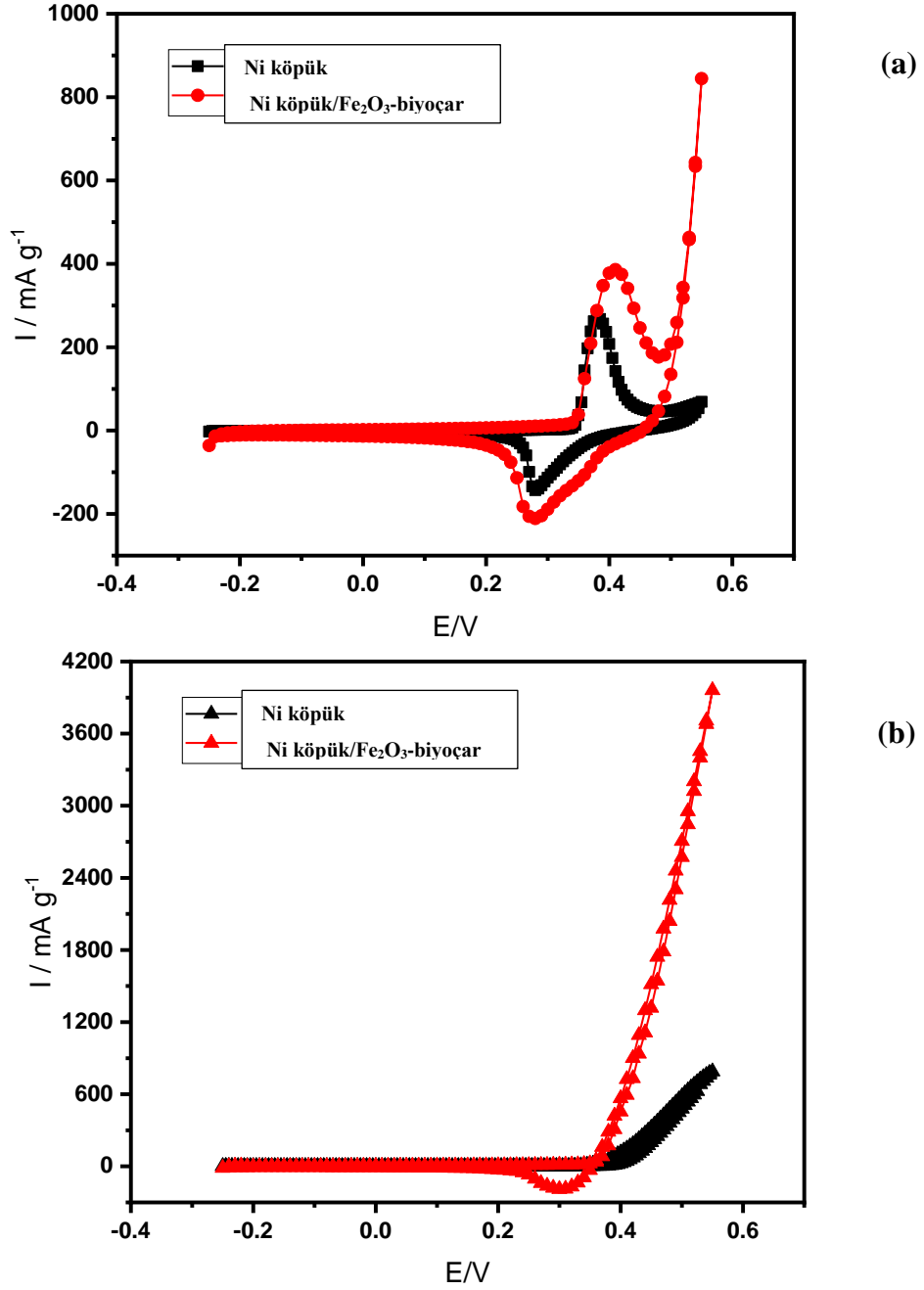
500°C'deki biyoçarın Fe₂O₃ parçacıklarıyla modifikasyonuna bağlı olarak incelenmesi için SEM-EDX analizi gerçekleştirilmiş ve analiz sonuçları Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8. Fe₂O₃-biochar katalizörün FESEM görüntüsü (a), EDX haritalaması (b), elementel bileşimi (c) and XRD spektrumu.

Şekil 4.8'den görüldüğü üzere Fe_2O_3 parçacıkları biyoçara gömülmüş ve homojen yüzey yapısı tespit edilmiştir. Biyoçar yüzeyinin elementel bileşimi %68,55 C, %14,29 Fe, %9,14 N, %7,76 O ve %0,26 S şeklinde olmuştur. α Fe_2O_3 piklerinin (104); (110); (018) ve (214) örgü düzlemi sırasıyla $33,1^\circ$; $35,5^\circ$; 57° ve $62,7^\circ$ 'de tespit edilmiştir (Joint Committee on Powder Diffraction Standards cards number 79–0007) (Hjiri, 2020; Suman Sharma vd., 2021; Thambiliyagodage vd., 2022). Sonuçlar Fe_2O_3 'ün hematit yapıda olduğunu ifade etmektedir (Thambiliyagodage vd., 2022; Zhu vd., 2016). Karbonun XRD örüntüsündeki 22° ve $43,2^\circ$ 'de merkezlenen pikler de katalizördeki biyoçarın varlığını doğrulamaktadır (Thambiliyagodage vd., 2022). Bu sonuçlar modifikasyonun başarılı olduğunu kanıtlar.

Üretilen elektrodun, bir anot elektrot olarak doğrudan metanol yakıt hücresinde (DMFC) uygulanabilirliğinin göstergesi olarak metanol elektrooksidasyonuna karşı elektrokimyasal performansı incelenmiştir. Buna bağlı olarak, Şekil 4.9'de 1 M KOH içerisinde, 1 M CH_3OH yokluğunda (a) ve varlığında (b) dönüşümlü voltammogramı verilmiştir. Şekil 4.9 (a)'da Ni oksidasyonu $0,40$ V'da tespit edilirken, Ni^{3+} 'dan Ni^{2+} 'ya indirgenme neredeyse $0,32$ V'da ters taramada katodik pik olarak gözlenmiştir.



Şekil 4.9. 1 M KOH içinde, 1 M CH₃OH (a) yokluğunda ve (b) varlığında Ni köpük ve Ni köpük/Fe₂O₃-biyoçar katalizörün dönüşümlü voltamogramları (Scan rate:100 mV s⁻¹).

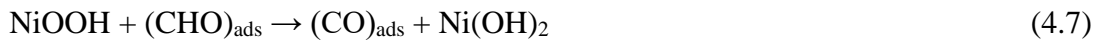
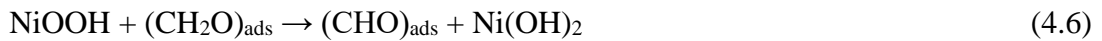
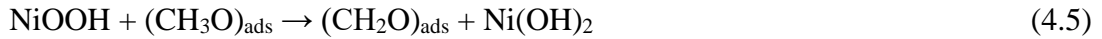
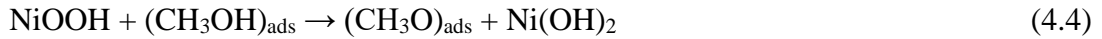
Ni köpük herhangi bir yüzey modifikasyonu olmadan katalizör olarak kullanıldığında bazik sulu çözeltiyle temas ettiğinde Ni(OH)₂ tabakası oluşturmak üzere oksidasyona uğrar. Reaksiyon sırasında Ni(OH)₂, NiOOH dahil olmak üzere diğer fazlara dönüşebilmektedir (Denklemler 1-3). Araştırmacılar nikel-tabanlı katalizörler üzerinden metanol oksidasyonunun NiOOH tabakasının oluşumuyla gerçekleştirilebileceğini (denklemler 4-8) göstermiştir (Bai vd., 2023; Boostani vd.,

2021; Chen vd., 2023; Shao vd., 2023). Ancak bazı çalışmalar, otomatik olarak bazik çözeltilerle temasla katalizör yüzeyinde oluşan nikel hidroksit tabakasının metanolü halihazırda okside edebileceğini belirtmişlerdir (Barakat vd., 2018; Liu vd., 2023). Yüksek potansiyeller tarafından yürütülen NiOOH oluşumu, MOR için daha aktif olup, geleneksel katalitik mekanizmaları takip etmektedir. Bu nedenle, methanol oksidasyonu prosesleri dönüşümlü davranışla iki ardışık mekanizmayla meydana gelir.

Ni(OH)₂'nin NiOOH'a dönüşümü genellikle şu şekilde olur:



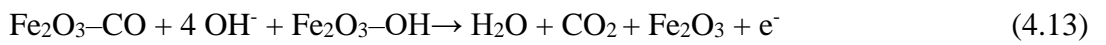
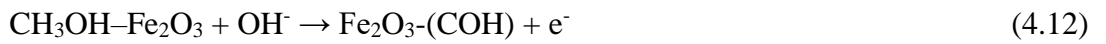
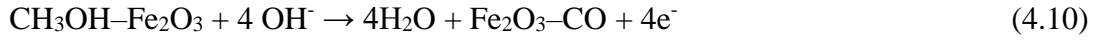
NiOOH genellikle katalitik methanol oksidasyonu için daha aktif faz olarak addedilir. NiOOH metanolü, daha ileri aşamada formic asit, karbon monoksit ve son olarak karbon dioksite okside olan formaldehite okside edebilir. Aşağıdaki eşitlikler tüm katalitik prosesi göstermektedir.



Şekil 4.9(b)'de anodik akım yoğunluğu metanol varlığında, metanolün elektrooksidasyonu ile alakalı olarak, önemli ölçüde artmıştır. Biyoçar-Fe₂O₃ yüzeyinde methanol adsorpsiyonu aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

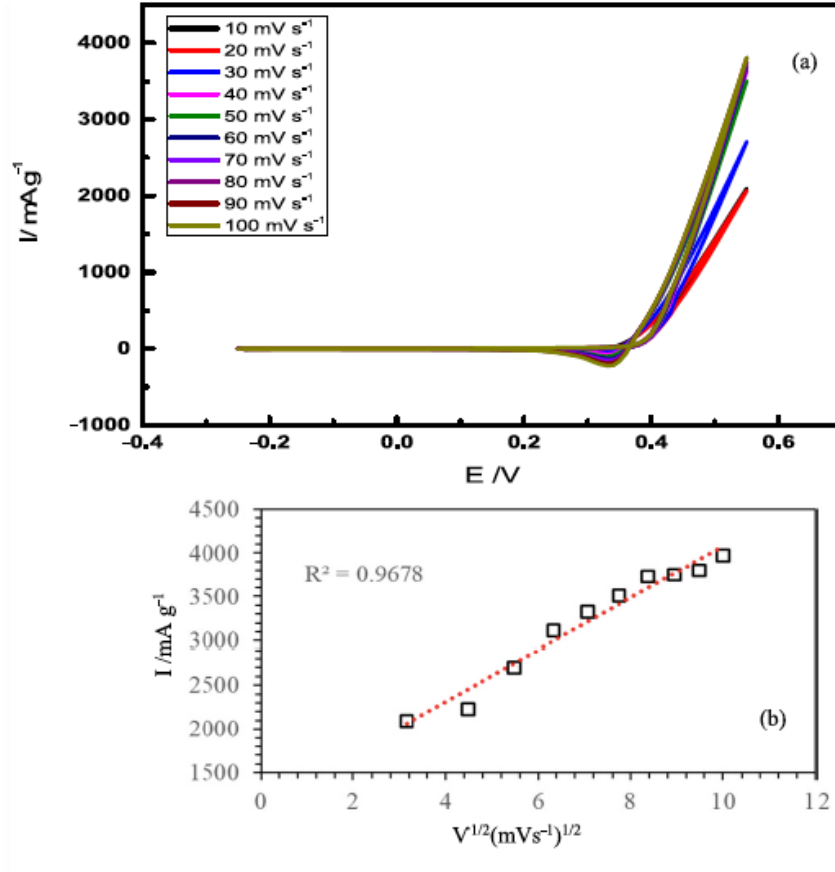


Bu adsorpsiyon prosesi, metanol moleküllerinin Fe_2O_3 yüzeyi ile adsorplanan türleri ($\text{CH}_3\text{OH-Fe}_2\text{O}_3$) oluşturmak üzere (denklem 9) etkileşime girmesindeki enerji değişimi olan adsorpsiyon enerjisi (ΔE_{ads}) ile alakalıdır. Metanolün (CH_3OH) formaldehite (HCHO) kısmi oksidasyonu, katı katalizörden (Fe_2O_3 gibi) metanol molekülüne oksijen transferi ve daha sonraki reaksiyon ürünlerinin desorpsiyonunu içeren, bir Mars-van Krevelen mekanizması üzerinden yürümektedir (denklem 10-14). Bu bağlamda, katalizör seçimi (Fe_2O_3 gibi), reaksiyon yollarının ve tüm prosesin etkinliğini belirleme açısından faydalı bir rol oynar. Fe_2O_3 , oksijen atomlarının adsorplanan metanol moleküllerine transferine olanak sağlayarak iyi bir oksijen hareketliliği sergiler. Bu durum, oksidasyon reaksiyonu için katalizörün oksijen sağladığı Mars-van Krevelen mekanizması için çok önemli ve metanoldeki O-H bağlarının yarılmasını sağlayarak, formaldehit ve su oluşumuna öncülük eder. Ek olarak, Fe_2O_3 C-H bağ kırılmasını artırarak metanolün formaldehite dönüşümüne (denklem 12-13) katkı sağlar (Huang vd., 2021).



Şekil 4.9b'de demir ve nikel oksitlerin indirgenmesi ve ters tarama sırasındaki ara ürünlerin desorpsiyonuna bağlı olarak, metanolün adsorplanabileceği işgal edilmemiş katalitik bölgelerin sayısı artmıştır. Sonuç olarak akım yoğunluğu yükselmiştir (Gamil vd., 2020; Hosseini vd., 2015; Nieva Lobos vd., 2016; Safavi vd., 2014; Yue vd., 2013).

Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de literatürle desteklendiği gibi artan tarama hızıyla akım yoğunluğu değerleri artmıştır ve tarama hızının kare kökü ile lineer ilişki difüzyon kontrollü prosesi ifade etmiştir (Fard vd., 2017; Cheng vd., 2019; Gupta & Pramanik, 2018; Rajeshkhanna & Ranga Rao, 2018; Chandra vd., 2023; Song vd., 2017).

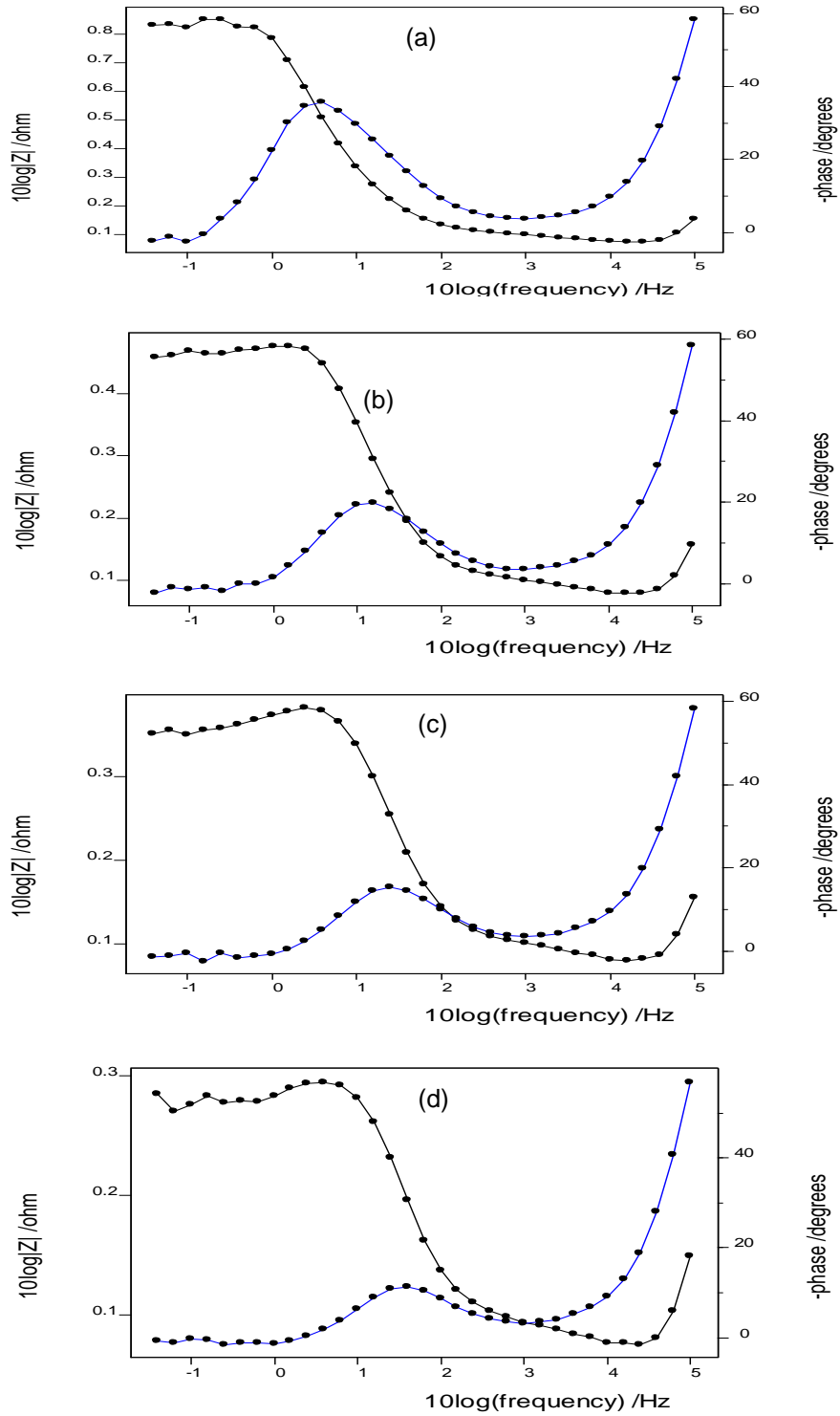


Şekil 4.10. 1 M KOH içinde, 1 M CH₃OH varlığında Ni köpük/Fe₂O₃-biyoçar katalizörün farklı tarama hızlarında pik akım yoğunluğuna (a) karşı tarama hızının kare kökü (b) dönüşümlü voltamogramları.

Redoks türlerinin katalizörlerin yüzeyindeki yüzey kaplama değeri (Γ), dönüşümlü voltammogramlardan denklem 15’teki formül kullanılarak hesaplanmıştır (Salcı vd., 2019; Şahin & Solmaz, 2020; Prodromidis vd., 2000).

$$i = (n^2 F^2 A \Gamma / 4RT) v \quad (4.15)$$

Burada I, A ve v sırasıyla anodik pik akım yoğunluğu, katalizör miktarı ve tarama hızıdır.



Şekil 4.11. Ni köpüğün 1 M KOH içinde 1 M CH₃OH varlığında farklı potansiyellerdeki (0.40 V (a); 0.45 V (b); 0.50 V (c); 0.55 V (d)) elektron empedans spektroskopisi (EIS) sonuçları.

Ni köpük/Fe₂O₃ biyoçar katalizörü için hesaplanan Γ değeri $21,46 \times 10^{-6}$ mol/g olmuştur. Çizelge 4.4'deki redoks türlerinin yüzey kaplama değerleri önemli ölçüde

literatürle karşılaştırılabilir (Luo vd., 2019; Rostami vd., 2015; Salcı vd., 2019; Sesu vd., 2017; Umeshbabu & Ranga Rao, 2016). Asal olmayan metalleri de içeren katalizörler için bu değer 10^{-8} ve 10^{-6} mol/cm² olmuştur (Mert & Mert, 2022). Randles-Sevcik eşitliğine göre (Prodromidis vd., 2000; Şahin & Solmaz, 2020).

$$i = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} C v^{1/2} \quad (4.16)$$

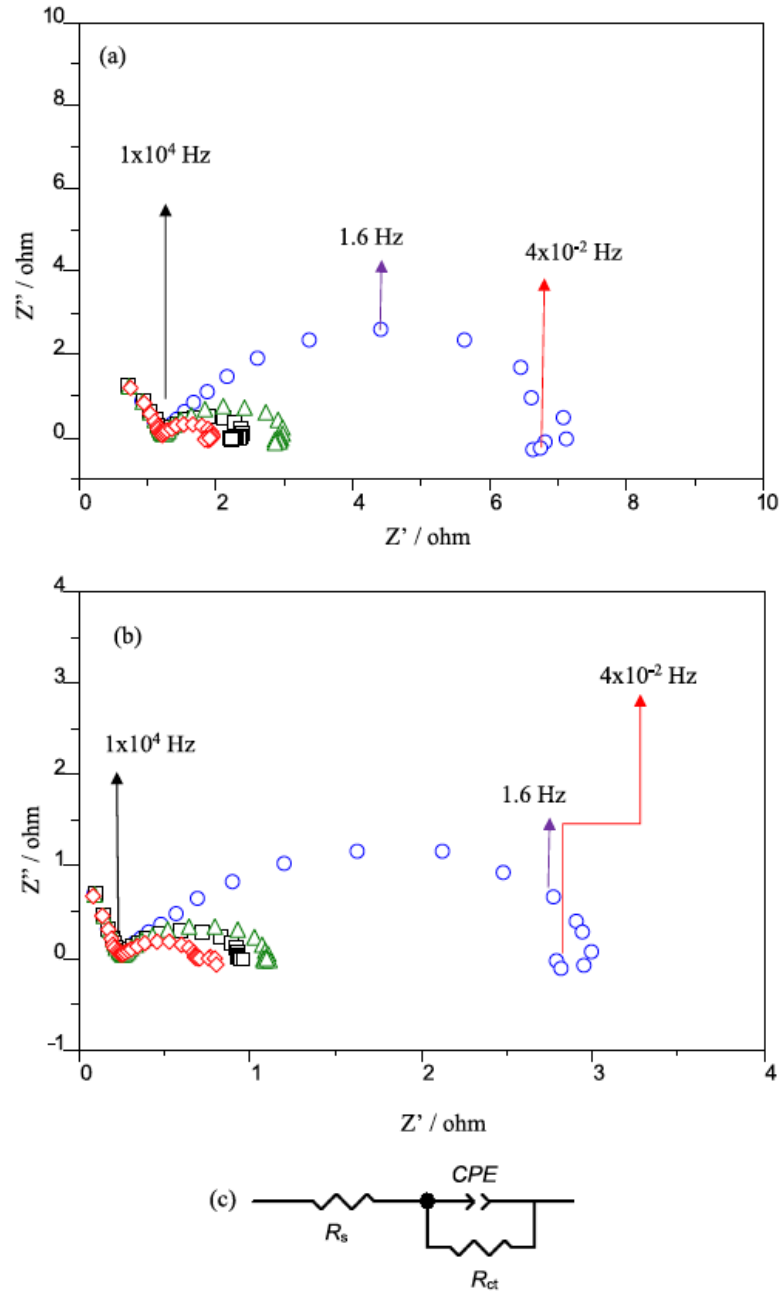
n, D ve C sırasıyla redoks reaksiyonunda transfer edilen elektronların sayısı, difüzyon katsayısı ve metanol derişimidir. 1'den 4'e kadar değışebilen n'e bağılı olarak, D $2,18 \times 10^{-12}$ ve $3,41 \times 10^{-14}$ cm²/s arasındadır.

Çizelge 4.4. Metanol oksidasyon potansiyeli (E⁰), redoks türlerinin yüzey kaplama değerleri (Γ) ve difüzyon (D) başlangıç potansiyelleri.

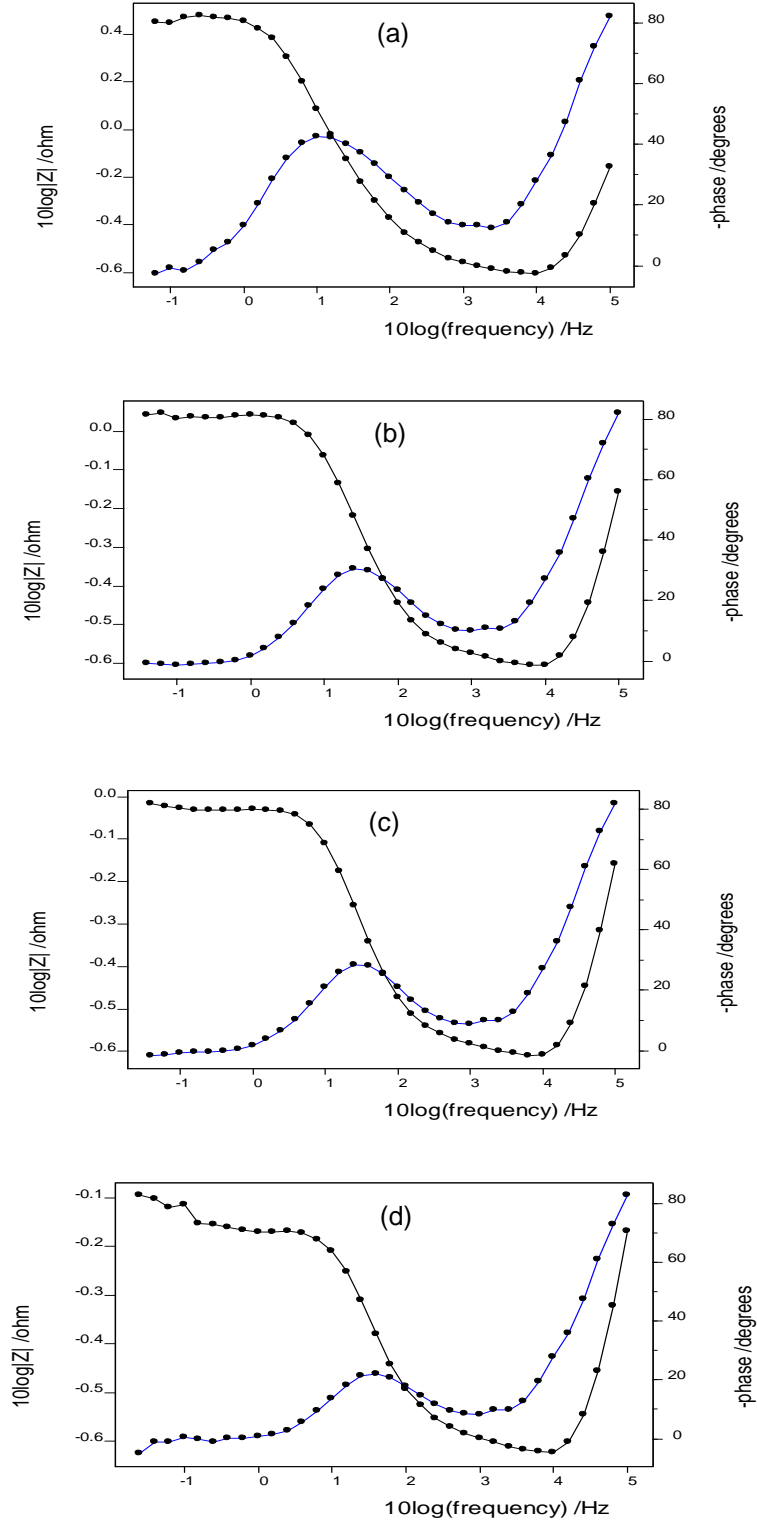
Katalizör	E ⁰ /mV (vs Ag/AgCl)	Γ mol cm ⁻² /mol g ⁻¹	D cm ² s ⁻¹	Ref
Ni foam/ Fe ₂ O ₃ - biochar	360	21.46×10^{-6}	2.18×10^{-12} - 3.41×10^{-14}	Bu Çalışmada
NiCo/NCNF _{s700}	450	1.22×10^{-7}	1.97×10^{-8}	(Chen vd., 2023)
NiCo/NCNF _{s800}	450	2.43×10^{-7}	6.79×10^{-8}	(Chen vd., 2023)
NiCo/NCNF _{s900}	450	1.64×10^{-7}	3.45×10^{-8}	(Chen vd., 2023)
Ni/NiCo-Ag	397	40.72×10^{-6}	1.89×10^{-12} - 2.96×10^{-14}	(Mert & Mert, 2022)
Ni ₃ C	350	0.29×10^{-6}	5.99×10^{-9}	(Li vd., 2019)
Ni _{0.5} Cu _{0.5}	540	2.36×10^{-7}	8.63×10^{-9}	(Cui vd., 2017)
Ni _{0.75} Cu _{0.25}	430	4.48×10^{-7}	2.89×10^{-8}	(Cui vd., 2017)
Ni _{0.25} Cu _{0.75}	370	3.27×10^{-8}	1.34×10^{-10}	(Cui vd., 2017)
Co ₂ Fe ₁ -LDH- GO/NF	391	59.9×10^{-6}	5.60×10^{-14} - 8.75×10^{-16}	(Yang vd., 2020)

Buna ek olarak, 1 M CH₃OH varlığında 1 M KOH içinde elektrotların yük transferi direnci üzerine veri sağlamak için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılmıştır. Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve 4.14'den görüldüğü üzere, anodik davranışı kontrol eden yük transferi, uygulanan potansiyellere karşı Ni köpük ve Ni köpük/Fe₂O₃-biyoçar katalizörleri için saptanmıştır. Şekil 4.12'de gösterildiği gibi,

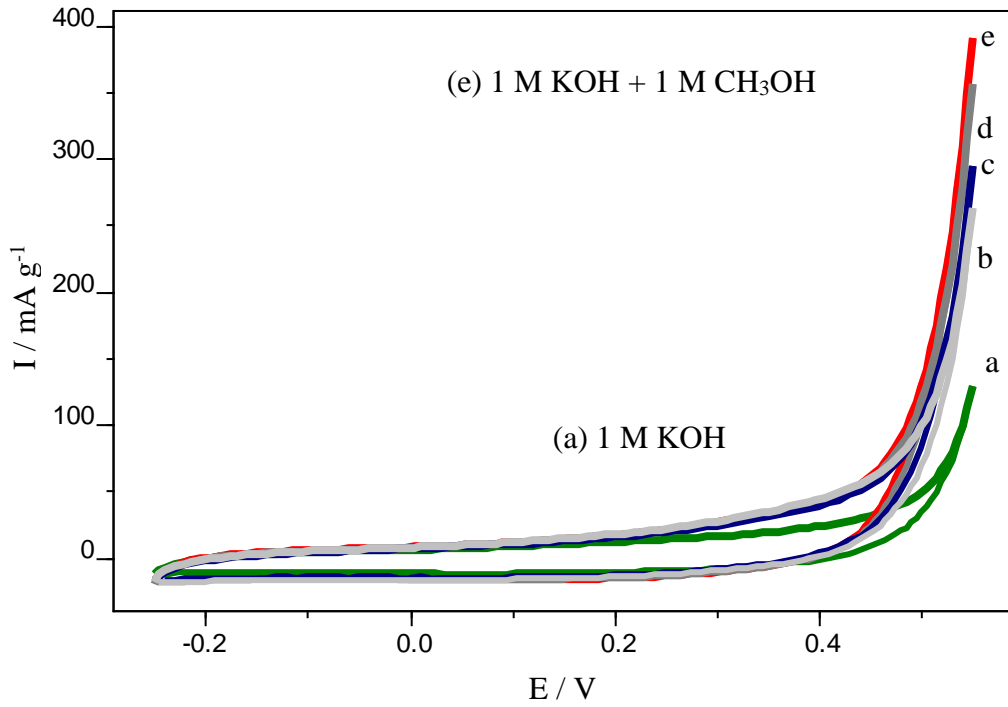
metanolün oksidasyon potansiyeli aralığında (0,40'tan 0,55'e potansiyelerde), kapasitif karakteristik gösteriminden dirençli davranış gösterimine bir geçiş meydana gelir. Bu potansiyel aralığında Nyquist grafiği, bir reaksiyonun kinetik control altında olduğunu gösteren yarım daire şeklini alır. Yüksek frekans bölgesinde gözlenen daha küçük ark, kemisorpsiyon ve methanol moleküllerinin dehidrojenasyonunu içeren oksidasyon prosesinin başlangıç basamaklarına atfedilebilir. Orta-frekans aralığındaki yarım dairenin çapı, yük transfer reaksiyonu kinetiği ile yakından alakalı yük transfer direncini (R_{ct}) temsil eder. Anodik potansiyelin artmasıyla yük transfer direncinin azalması, yüksek potansiyelerde daha hızlı reaksiyon kinetiklerinin göstergesidir. Yarım dairedeki daralma, elektrot yüzeyinde yüksek derecede heterojenliğin sonucu olabilir; ve bu durumda, çift-tabaka kapasitansı sabit faz elementini (CPE) de göz önünde bulundurarak ifade edilebilir. Ni köpük için elde edilen R_{ct} değerleri, 0,4; 0,45; 0,5 ve 0,55 V'ta sırasıyla 5,86; 1,74; 1,15 ve 0,73 Ω olmuştur. Ni köpük/Fe₂O₃-biyoçarın Ni köpüğe karşı daha düşük yük transfer direnci, daha yüksek katalitik aktiviteyi kanıtlamıştır. Değerler Ni köpük/Fe₂O₃-biyoçar için 0,4; 0,45; 0,5 ve 0,55 V'ta sırasıyla 2,74; 0,84; 0,67 ve 0,45 Ω olmuştur. Sabit faz elementi (CPE) değerleri, 0,4 V'ta, Ni köpük ve Ni köpük/Fe₂O₃-biyoçar için sırasıyla 0,017 ve 0,019 $\Omega^{-1} s^n cm^{-2}$ olmuştur.



Şekil 4.12. Ni köpük (a) ve Ni köpük/Fe₂O₃-biyoçarın (b) 1 M KOH içinde 1 M CH₃OH varlığında, farklı potansiyellerde (0.40 V (○); 0.45 V (Δ); 0.50 V (□); 0.55 V (◇)) Nyquist grafikleri, eşdeğer devre (c) (R_s ; R_{ct} ve CPE sırasıyla yük transfer direnci ve sabit faz elementi).

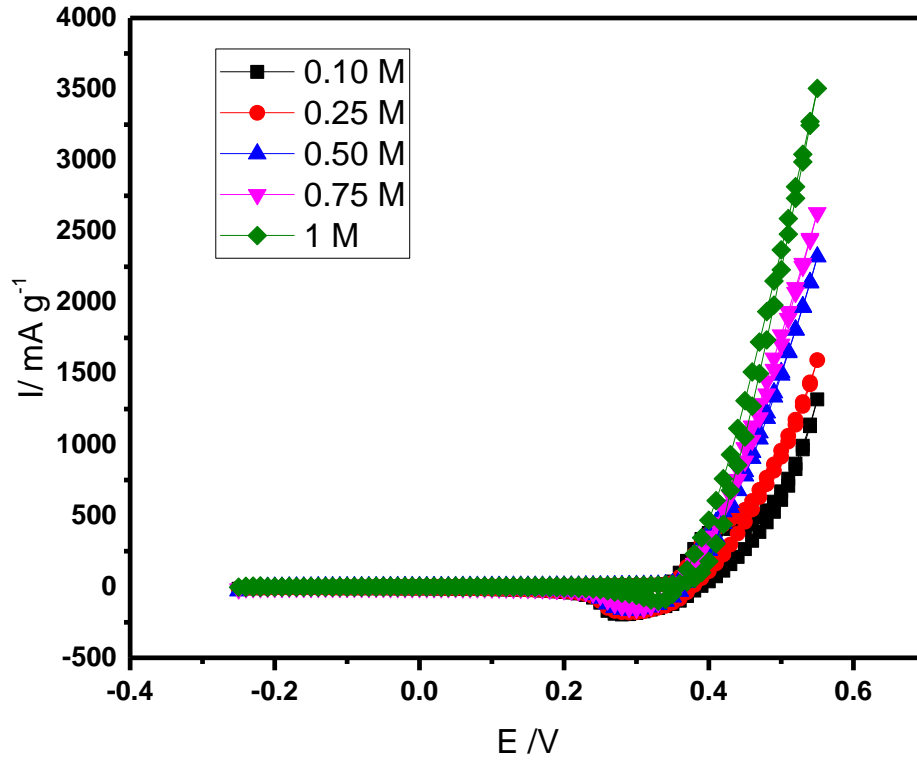


Şekil 4.13. Ni köpük/Fe₂O₃-biyoçarın 1 M KOH içinde 1 M CH₃OH varlığında, farklı potansiyellerdeki (0.40 V (a); 0.45 V (b); 0.50 V (c); 0.55 V (d)) electron empedans spektrometrisi (EIS) sonuçları.



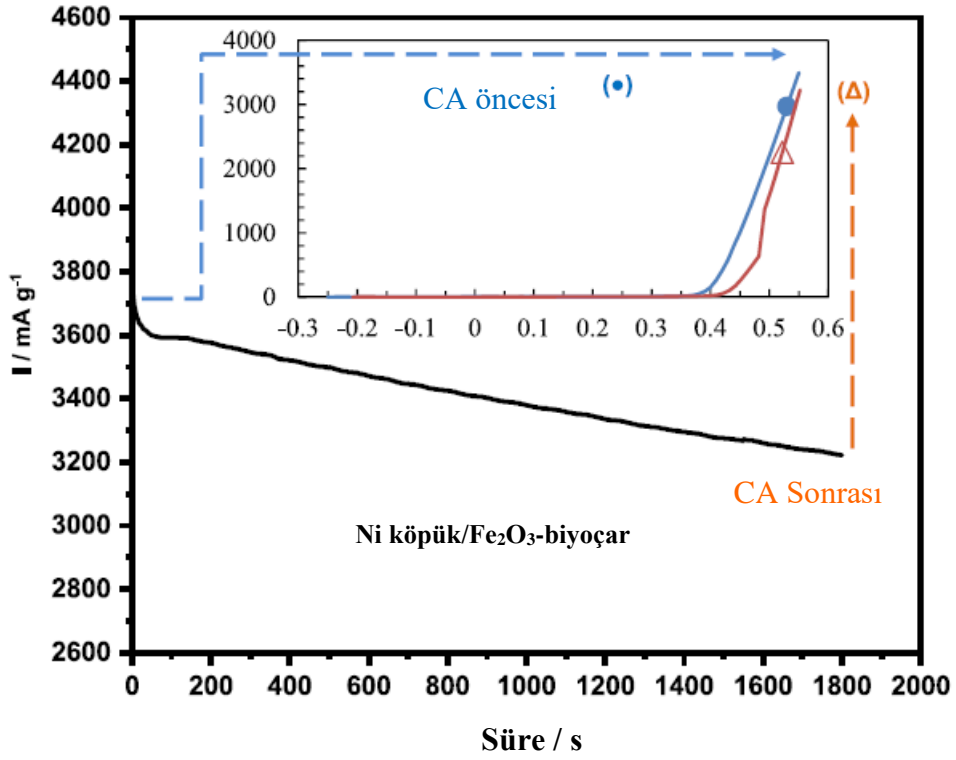
Şekil 4.14. G/ Fe₂O₃-biyoçar katalizörün 1 M KOH içinde (a) ve 0.25 M (b); 0.5 M (c); 0.75 M (d) varlığında; 1 M (e) CH₃OH derişimleri dönüşümlü voltamogramları.

Metanol derişiminin etkisi de incelenmiş ve Şekil 4.15’da dönüşümlü voltammogramlar verilmiştir. Şekil 4.15’den görüldüğü üzere, metanol derişiminin artmasıyla birlikte anodic akım yoğunluğu değerleri artmıştır. Maksimum metanol derişimi 1 M tercih edilmiştir. Aşırı metanol miktarı, yüzeyde adsorplanan CO gibi reaksiyon ara ürünlerinin aşırı miktarda üretimine neden olabilir; literature göre reaksiyon yüksek derişimlerde difüzyon kontrollü olmuştur(Jiang vd., 2023; Demir, 2015; Yu vd., 2022) Elektrottaki aktif bölgelerin sayısı CO adsorpsiyonu nedeniyle azalmıştır (Chih vd., 2020; Gong vd., 2018; Jiang vd., 2012; Mehek vd., 2017; Song vd., 2016). Bunun yanında Ni köpük substratın etkisini incelemek için grafit elektrotta methanol derişiminin etkisi incelenmiştir. Şekil 4.14’ten görüldüğü gibi benzer bir eğilim modifiye grafit elektrot (G/Fe₂O₃-biyoçar) için tespit edilmiş ve anodic akım yoğunlukları methanol derişimi arttıkça artmıştır. 1 M KOH çözeltisinde metanol yokluğunda 130 mA/g olan değer, 1 M metanol varlığında neredeyse üç katı (391 mA/g) olmuştur.



Şekil 4.15. Ni köpük/Fe₂O₃-biyoçar katalizörün farklı CH₃OH derişimlerinde 1 M KOH içindeki dönüşümlü voltamogramları.

Şekil 4.16'da ifade edilen 1800 s sürede Ni köpük/Fe₂O₃-biyoçarın CA eğrisi verilmiştir. Faradik akımların 100 s'de çarpıcı şekilde azalması (% 3,9), metanol oksidasyonu prosesi sırasında meydana gelen ara ürün zehirlenmesine atfedilebilir. Şekil 4.16'daki Linear Tarama Voltametri (LSV) analizi akım yoğunluğu değerlerinin hem kronoamperometrik analiz (CA) öncesi hem de sonrasında kararlılık gösterdiğini açıklığa kavuşturmuştur. Akım yoğunluğundaki bu gözlenen değişmezlik, deney sistemimizdeki parametreler dahilinde, Ni köpük/Fe₂O₃-biyoçar katalizörü üzerinden methanol oksidasyonunu yürüten elektrokimyasal prosesinin kararlılığının dayanıklılığını göstermiştir.



Şekil 4.16. Ni köpük/Fe₂O₃-biyoçar katalizörün 0,55 V'ta (ekte, Ni köpük/Fe₂O₃-biyoçarın CA analizinden önceki (•) ve sonraki (Δ) LSV analizi) kroamperometrik eğrisi.

BÖLÜM 5

YORUM

Bu tezin birinci kısmında atık bir biyokütle olan karaçam talaşının pirolizi farklı sıcaklıklarda (300, 400, 500 ve 600°C) gerçekleştirilmiştir. Piroliz sıcaklığının elde edilen ürün verimlerine etkisi incelenmiştir. Bunun yanında piroliz sonucunda elde edilen biyoyağ ve biyoçarların elementel bileşimleri ve buna bağlı olarak Dulong formülü ile hesaplanan Üst Isıl Değerleri belirlenmiştir. Piroliz sıcaklığının bu ürünlerin bileşimi ve Üst Isıl Değerlerine etkisi incelenmiştir. Böylece, elde edilen biyoyağ ve biyoçarın ısı enerjisi üretiminde kullanılabilirliği incelenmiştir.

Piroliz ürün verimleri incelendiğinde en yüksek biyoyağ verimi (%44,96) 500°C'deki deneyden elde edilmiştir. Piroliz sıcaklığının bu noktaya kadar yükseltilmesiyle gözlenen biyoyağ verimindeki artış, bu noktadan yüksek sıcaklıkta azalmıştır. Biyoçar verimi ise sıcaklığın 300°C'den 600°C'ye artışıyla birlikte azalmıştır.

Karaçamın pirolizinden elde edilen biyoyağların Üst Isıl Değerleri incelendiğinde en yüksek değer (24,65 MJ/kg) 400°C'den elde edilen biyoyağda görülmekle birlikte, 500°C'den elde edilen biyoyağın Üst Isıl Değeri (24,53 MJ/kg) buna yakın olmuştur. Biyoçarların Üst Isıl Değerleri incelendiğinde ise en yüksek değere (30 MJ/kg) sahip biyoçarın 500°C'deki sıcaklıkla elde edildiği görülmüştür. Ayrıca biyoçarların Üst Isıl Değerinin sıcaklıkla birlikte 500°C'ye kadar arttığı, ancak bu artış oranının sıcaklığın 300°C'den 400°C'ye artırılmasıyla daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Tezin ikinci kısmında ise, bazik ortamda metanol oksidasyonuna karşı Fe₂O₃-biyoçarla modifiye edilmiş Ni köpük anodun elektrokatalitik performansı incelenmiştir. Bunun için, elektrokimyasal denemelerle modifiye edilmesi en uygun biyoçarın 500°C'den elde edilen biyoçar olduğu belirlenmiştir. Biyoçarın FTIR/ATR ve XRD analizleri karaçamın (*Pinus nigra*) başarılı bir şekilde piroliz edildiğini ve

biyoçar oluşunun tamamlandığını göstermiştir. Ni köpük/Fe₂O₃-biyoçarın Ni kpge karşı daha düşük yük transfer direnci, daha yüksek katalitik aktiviteyi kanıtlamıştır. Değerler Ni köpük/Fe₂O₃-biyoçar için 0,4; 0,45; 0,5 ve 0,55 V'ta sırasıyla 2,74; 0,84; 0,67 ve 0,45 Ω olmuştur. Sabit faz elementi (CPE) değerleri, 0,4 V'ta, Ni köpük ve Ni köpük/Fe₂O₃-biyoçar için sırasıyla 0,017 ve 0,019 $\Omega^{-1} s^n cm^{-2}$ olmuştur. Dönüşümlü voltamogramlarla metanol derişiminin etkisi de incelenmiş ve metanol derişiminin artmasıyla birlikte anodik akım yoğunluğu değerleri artmıştır. Lineer Tarama Voltametri (LSV) analizi akım yoğunluğu değerlerinin hem kronoamperometrik analiz (CA) ncesi hem de sonrasında kararlılık gösterdiğini açıklığa kavuşturmuştur. Akım yoğunluğundaki bu gözlenen değişmezlik, deney sistemimizdeki parametreler dahilinde, Ni köpük/Fe₂O₃-biyoçar katalizörü üzerinden metanol oksidasyonunu yürüten elektrokimyasal prosesinin kararlılığının dayanıklılığını göstermiştir.

Sonuç olarak, gerçekleştirilen bu çalışma ile, yenilenebilir ve sürdürebilir bir kaynak olan atık karaçam talaşlarının pirolizinin gerçekleştirilmesiyle hem biyoyağdan hem de biyoçardan enerji üretiminde faydalanabileceği ortaya konmuştur. Karaçamın 500°C'deki pirolizinden elde edilen en yüksek verimde ve yüksek ısıl değerde biyoyağ elde edilerek, bu biyoyağın termal enerji uygulamalarında kullanılması mümkündür. Aynı piroliz koşulundan elde edilen biyoçarın da en yüksek st Isıl Değere sahip olması benzer şekilde termal enerji için kullanılabileceğini göstermiştir. Bununla birlikte bu koşuldan elde edilen biyoçarın Fe₂O₃ gibi ucuz ve bol bulunan bir malzemeyle modifiye edilerek katma değer yüksek bir malzeme olarak metanol oksidasyonunda kullanılabileceği ortaya konmuştur. Böylece, karaçamın pirolizindeki tek bir koşuldan elde edilen iki ürünün farklı enerji uygulamalarında kullanılmasıyla, prosteden maksimum faydanın sağlanabilmesi hususunda önemli bulgular ortaya konmuştur.

KAYNAKLAR

Adeleke, A. A., Ikubanni, P. P., Orhadahwe, T. A., Christopher, C. T., Akano, J. M., Agboola, O. O., Adegoke, S. O., Balogun, A. O., and Ibikunle, R. A., “Sustainability of multifaceted usage of biomass: A review”, *Heliyon*, Vol. 7, Issue 9 (2021).

Al-Enizi, A. M., Brooks, R. M., El-Halwany, M. M., Yousef, A., Nafady, A., and Hameed, R. M. A., “CoCr₇C₃-like nanorods embedded on carbon nanofibers as effective electrocatalyst for methanol electro-oxidation”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(21), 9943–9953 (2018).

Amalina, F., Krishnan, S., Zularisam, A. W., and Nasrullah, M., “Recent advancement and applications of biochar technology as a multifunctional component towards sustainable environment”, *Environmental Development*, Vol. 46 (2023).

Ameloot, N., Sleutel, S., Das, K. C., Kanagaratnam, J., and de Neve, S., “Biochar amendment to soils with contrasting organic matter level: Effects on N mineralization and biological soil properties”, *GCB Bioenergy*, 7(1), 135–144 (2015).

Amin, F. R., Huang, Y., He, Y., Zhang, R., Liu, G., and Chen, C., “Biochar applications and modern techniques for characterization”, *Clean Technologies and Environmental Policy*, Vol. 18, Issue 5, pp. 1457–1473 (2016).

Atalay, I., and Efe, R., “Ecological attributes and distribution of Anatolian black pine [*Pinus nigra* Arnold. subsp. *pallasiana* Lamb. Holmboe] in Turkey”, *J. Environ. Biol.*, 33, 509–519 (2012).

Azizi, S., Askari, M. B., Moghadam, M. T. T., Seifi, M., and Di Bartolomeo, A., “Ni₃S₄/NiS/rGO as a promising electrocatalyst for methanol and ethanol electro-oxidation”, *Nano Futures*, 7(1) (2023).

Bai, Y., Ye, N., Jiang, Z., Zhang, R., and Fang, T., “Enhancing the activity and stability by coupling Ni-M bimetal and TaN for methanol oxidation reaction in alkaline media”, *Fuel*, 341, 127758 (2023).

Barakat, N. A. M., Yassin, M. A., Al-mubaddel, F. S., and Amen, M. T., “New electrooxidation characteristic for Ni-based electrodes for wide application in methanol fuel cells”, *Applied Catalysis A, General*, 555, 148–154 (2018).

Bartoli, M., Giorcelli, M., Jagdale, P., Rovere, M., and Tagliaferro, A., “A review of non-soil biochar applications”, *Materials*, Vol. 13, Issue 2 (2020).

Basu, P., “Biomass Characteristics”, *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*, pp. 47–86 (2013a).

Basu, P., “Pyrolysis”, *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*, pp. 147–176 (2013b).

Beiyuan, J., Awad, Y. M., Beckers, F., Wang, J., Tsang, D. C. W., Ok, Y. S., Wang, S. L., Wang, H., and Rinklebe, J., “(Im)mobilization and speciation of lead under dynamic redox conditions in a contaminated soil amended with pine sawdust biochar”, *Environment International*, 135 (2020).

Bonechi, C., Consumi, M., Donati, A., Leone, G., Magnani, A., Tamasi, G., and Rossi, C., “Biomass: An overview”, *Bioenergy systems for the future*, pp. 3–42 (2017).

Boostani, N., Vardak, S., Mohammadifard, Z., and Amini, R., “Optimization of Ni-Co-metallic-glass powder for direct methanol fuel cell (DMFC) applications”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(27), 10002–10015 (2021).

Bruun, E. W., Ambus, P., Egsgaard, H., and Hauggaard-Nielsen, H., “Effects of slow and fast pyrolysis biochar on soil C and N turnover dynamics”, *Soil Biology and Biochemistry*, 46, 73–79 (2012).

Cao, X., Huang, Y., Tang, C., Wang, J., Jonson, D., and Fang, Y., “Preliminary study on the electrocatalytic performance of an iron biochar catalyst prepared from iron-enriched plants”, *Journal of Environmental Sciences (China)*, 88, 81–89 (2020).

Chakraborty, I., Bhowmick, G. D., Ghosh, D., Dubey, B. K., Pradhan, D., and Ghangrekar, M. M., “Novel low-cost activated algal biochar as a cathode catalyst for improving performance of microbial fuel cell”, *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 42 (2020).

Chandra, S. Y., Raghavendra, P., Chandana, P. S., Maiyalagan, T., and Sarma, L. S., “Graphene supported Pd – Cu bimetallic nanoparticles as efficient catalyst for electrooxidation of methanol in alkaline media”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 174, 111133 (2023).

Chang, F., Roselin, L. S., and Ou, T., “Hydrogen production by partial oxidation of methanol over bimetallic Au – Ru / Fe₂O₃ catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, 334(1-2), 147-155 (2008).

Chen, F., Gao, L., Zhai, M., Wu, N., Zhang, X., Guo, R., Ma, M., and Hu, T., “Carbon monoxide-resistant copper-cobalt nanocrystal@ nitrogen-doped carbon electrocatalysts for methanol oxidation reaction”, *Journal of Alloys and Compounds*, 888 (2021).

Chen, F., Guo, S., Yu, S., Zhang, C., Guo, M., and Li, C., “Hierarchical N-doped carbon nanofiber-loaded NiCo alloy nanocrystals with enhanced methanol electrooxidation for alkaline direct methanol fuel cells”, *Journal of Colloid And Interface Science*, 646, 43–53 (2023).

Chen, W., Meng, J., Han, X., Lan, Y., and Zhang, W., “Past, present, and future of biochar”, *Biochar*, Vol. 1, Issue 1, pp. 75–87 (2019).

Cheng, Y., Zhai, M., and Hu, J., “The fabrication of NiCu₂S₂ from NiCu film on nickel foam for methanol electrooxidation and supercapacitors”, *Applied Surface Science*, 480, 505–513 (2019).

Chih, Y., Chen, W., and Tran, K., “Hydrogen production from methanol partial oxidation through the catalyst prepared using torrefaction liquid products”, *Fuel*, 279, 118419 (2020).

Cui, X., Xiao, P., Wang, J., Zhou, M., Guo, W., Yang, Y., He, Y., Wang, Z., Yang, Y., and Zhang, Y., “Highly branched metal alloy networks with superior activities for the methanol oxidation reaction”, *Angewandte Chemie International Edition*, 56(16), 4488–4493 (2017).

Demir K., “The effect of temperature and concentration for methanol electrooxidation on Pt-Ru catalyst synthesized by microwave assisted route”, *Turkish Journal of Chemistry*, 39(3), 563–575 (2015).

Dhaundiyal, A., Singh, S. B., Atsu, D., and Toth, L., “Comprehensive analysis of pre-treated Austrian pine”, *Fuel*, 287 (2021).

Dhyani, V., and Bhaskar, T., “A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass”, *Renewable Energy*, 129, 695–716 (2018).

El-Naggar, A., Lee, S. S., Rinklebe, J., Farooq, M., Song, H., Sarmah, A. K., Zimmerman, A. R., Ahmad, M., Shaheen, S. M., and Ok, Y. S., “Biochar application to low fertility soils: A review of current status, and future prospects”, *Geoderma*, Vol. 337, pp. 536–554 (2019).

Fahmy, T. Y. A., Fahmy, Y., Mobarak, F., El-Sakhawy, M., and Abou-Zeid, R. E., “Biomass pyrolysis: past, present, and future”, *Environment, Development and Sustainability*, Vol. 22, Issue 1, pp. 17–32 (2020).

Fard, L. A., Ojani, R., Raoof, JB., Lakouraj, MM., and Zare, EN., “Poly (pyrrole- co - aniline) hollow nanosphere supported Pd nano flowers as high-performance catalyst for methanol electrooxidation in alkaline media”, *Energy*, 127, 419–427 (2017).

Ferraro, G., Pecori, G., Rosi, L., Bettucci, L., Fratini, E., Casini, D., Rizzo, A. M., and Chiaramonti, D., “Biochar from lab-scale pyrolysis: influence of feedstock and operational temperature”, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-11 (2021).

Gamil, S., Antuch, M., Zedan, I. T., and Rouby, W. M. A., “3D NiCr-layered double hydroxide / reduced graphene oxide sand rose-like structure as bifunctional electrocatalyst for methanol oxidation”, *Colloids and Surfaces A*, 602(March), 125067 (2020).

Ge, X., Chang, C., Zhang, L., Cui, S., Luo, X., Hu, S., Qin, Y., and Li, Y., “Conversion of Lignocellulosic Biomass Into Platform Chemicals for Biobased Polyurethane Application”, *Advances in Bioenergy*, Vol. 3, pp. 161–213 (2018).

Gong, L., Yang, Z., Li, K., Xing, W., Liu, C., and Ge, J., “Recent development of methanol electrooxidation catalysts for direct methanol fuel cell.”, *Journal of Energy Chemistry*, Vol. 27, Issue 6, pp. 1618–1628, (2018).

Grioui, N., Elleuch, A., Halouani, K., and Li, Y., “Valorization of Exhausted Olive Pomace for the Production of a Fuel for Direct Carbon Fuel Cell”, *C-Journal of Carbon Research*, 9(1) (2023).

Guedes, R. E., Luna, A. S., and Torres, A. R., “Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 129, pp. 134–149 (2018).

Gupta, U. K., and Pramanik, H., “Electrooxidation study of pure ethanol / methanol and their mixture for the application in direct alcohol alkaline fuel cells (DAAFCs)”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(1), 421–435 (2018).

Gülcü, S., and Üçler, A. Ö., “Genetic variation of anatolian black pine (*Pinus nigra* Arnold. subsp. *pallasiana* (Lamb.) Holmboe) in the Lakes District of Turkey”, *Silvae Genetica*, 57(1), 1–5 (2008).

Gündüz, G., Korkut, S., and Korkut, D. S., “The effects of heat treatment on physical and technological properties and surface roughness of Camiyanı Black Pine (*Pinus nigra* Arn. subsp. *pallasiana* var. *pallasiana*) wood”, *Bioresource Technology*, 99(7), 2275–2280 (2008).

Harraz, F. A., Faisal, M., Jalalah, M., Almadiy, A. A., Al-sayari, S. A., and Al-assiri, M. S., “Conducting polythiophene / α -Fe₂O₃ nanocomposite for efficient methanol electrochemical sensor.”, *Applied Surface Science*, 508(October 2019), 145226 (2020).

Hjiri, M., “Highly sensitive NO₂ gas sensor based on hematite nanoparticles synthesized by sol–gel technique”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(6), 5025–5031 (2020).

Hosseini, J., Abdolmaleki, M., Reza, H., and Keshavarz, M.H., “Electrocatalytic activity of porous nanostructured Fe / Pt-Fe electrode for methanol electrooxidation in alkaline media”, *Chinese Journal of Catalysis*, 36(7), 1029–1034 (2015).

Hu, S., Jiang, L., Wang, B., and Ma, Y., “Enhanced electrocatalytic methanol oxidation properties by photo-assisted Fe₂O₃ nanoplates”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(26), 13214–13220 (2019).

Hu, X., and Gholizadeh, M., “Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage”, *Journal of Energy Chemistry*, Vol. 39, pp. 109–143 (2019).

Hu, X., and Gholizadeh, M., “Progress of the applications of bio-oil”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Vol. 134 (2020).

Huang, S., Zheng, B., Tang, Z., Mai, X., Ouyang, T., and Liu, Z., “CH₃OH selective oxidation to HCHO on Z-scheme Fe₂O₃ / g-C₃N₄ hybrid : The rate-determining step

of C – H bond scission”, *Chemical Engineering Journal*, 422(February), 130086 (2021).

Isajev, V., Fady, B., Semerci, H., and Andonovski, V., “EUFORGEN Technical Guidelines for genetic conservation and use for European black pine (*Pinus nigra*)”, *Bioversity International* (2004).

Jahirul, M. I., Rasul, M. G., Chowdhury, A. A., and Ashwath, N., “Biofuels production through biomass pyrolysis- A technological review”, *Energies*, Vol. 5, Issue 12, pp. 4952–5001 (2012).

Jiang, F., Ren, F., Zhou, W., Du, Y., Xu, J., Yang, P., and Wang, C., “Free-standing poly [poly (N-vinyl carbazole)] -supported Pt-based catalysts with enhanced performance for methanol electro-oxidation in alkaline medium”, *Fuel*, 102, 560–566 (2012).

Jiang, J., Zhang, S., Li, S., Zeng, W., Li, F., and Wang, W., “Magnetized manganese-doped watermelon rind biochar as a novel low-cost catalyst for improving oxygen reduction reaction in microbial fuel cells”, *Science of the Total Environment*, 802 (2022).

Jiang, T., Wang, B., Gao, B., Cheng, N., Feng, Q., Chen, M., and Wang, S., “Degradation of organic pollutants from water by biochar-assisted advanced oxidation processes: Mechanisms and applications”, *Journal of Hazardous Materials*, 442(September 2022), 130075 (2023).

Jiang, W., Li, L., Pan, J., Senthil, R. A., Jin, X., Cai, J., Wang, J., and Liu, X., “Hollow-tubular porous carbon derived from cotton with high productivity for enhanced performance supercapacitor”, *Journal of Power Sources*, 438, 226936 (2019).

Jiang, ZH., Yang, Z., So, C. L., and Hse, C. Y., “Rapid prediction of wood crystallinity in *Pinus elliotii* plantation wood by near-infrared spectroscopy”, *Journal of wood science*, 53, 449-453 (2007).

Kan, T., Strezov, V., and Evans, T. J., “Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 57, pp. 1126–1140 (2016).

Kim, KH., Kim, JY., Cho, TS., and Choi, JW., “Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*)”, *Bioresource Technology*, 118, 158–162 (2012).

Kumar, A., Bhattacharya, T., Mozammil Hasnain, S. M., Kumar Nayak, A., and Hasnain, M. S., “Applications of biomass-derived materials for energy production, conversion, and storage”, *Materials Science for Energy Technologies*, Vol. 3, pp. 905–920 (2020).

Lee, J., Kim, K. H., and Kwon, E. E., “Biochar as a Catalyst”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 77, pp. 70–79 (2017).

- Li, J., Zuo, Y., Liu, J., Wang, X., Yu, X., Du, R., Zhang, T., Infante-Carrió, M. F., Tang, P., and Arbiol, J., “Superior methanol electrooxidation performance of (110)-faceted nickel polyhedral nanocrystals”, *Journal of Materials Chemistry A*, 7(38), 22036–22043 (2019).
- Li, P., Xie, H., Wang, X., Xie, Y., Wang, Y., and Zhang, Y., “Sustainable production of nano α -Fe₂O₃/N-doped biochar hybrid nanosheets for supercapacitors”, *Sustainable Energy & Fuels*, 4(9), 4522–4530 (2020).
- Li, X., Zhang, J., Liu, B., and Su, Z., “A critical review on the application and recent developments of post-modified biochar in supercapacitors”, *Journal of Cleaner Production*, 310(April), 127428 (2021).
- Liu, C., Yang, F., Schechter, A., and Feng, L., “Recent progress of Ni-based catalysts for methanol electrooxidation reaction in alkaline media”, *Advanced Sensor and Energy Materials*, 2(2), 100055 (2023).
- Liu, W. J., Jiang, H., and Yu, H. Q., “Emerging applications of biochar-based materials for energy storage and conversion”, *Energy and Environmental Science*, Vol. 12, Issue 6, pp. 1751–1779 (2019).
- Lou, K., Rajapaksha, A. U., Ok, Y. S., and Chang, S. X., “Sorption of copper(II) from synthetic oil sands process-affected water (OSPW) by pine sawdust biochars: effects of pyrolysis temperature and steam activation”, *Journal of Soils and Sediments*, 16(8), 2081–2089 (2016).
- Luo, J., Zhang, H., Zhang, Z., Yu, J., and Yang, Z., “In-built template synthesis of hierarchical porous carbon microcubes from biomass toward electrochemical energy storage”, *Carbon*, 155, 1-8 (2019).
- Martín-Benito, D., Del Río, M., and Cañellas, I., “Black pine (*Pinus nigra* Arn.) growth divergence along a latitudinal gradient in Western Mediterranean mountains”, *Annals of Forest Science*, 67(4) (2010).
- Mehek, R., Iqbal, N., Noor, T., Nasir, H., Mehmood, Y., and Ahmed, S., “Novel Co-MOF/Graphene Oxide Electrocatalyst for Methanol Oxidation”, *Electrochimica Acta*, 255, 195–204 (2017).
- Mert, M. E., and Mert, B. D., “Ag Decorated NiCo Catalyst on Ni Foam Electrodes for Electrocatalytic Oxidation of Methanol”, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 96(13), 2868–2877 (2022).
- Mert, M. E., Hani, Y. B., Akalın, M. K., Şişmanoğlu, S., Aksaray, G., Mert, B. D., and Kol, H. Ş., “The facile production of Fe₂O₃-biochar electrocatalyst for methanol oxidation reaction”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 51, 1197–1207 (2024).
- Mudrinić, T. M., Mojović, Z. D., Ivanović-Šašić, A. Z., Vukelić, N. S., Čupić, Ž. D., and Jovanović, D. M., “Methanol electrooxidation in alkaline solutions on platinum-based electrodes: Classical and dynamical approach”, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 87(13), 2127–2133 (2013).

Nachenius, R. W., Ronsse, F., Venderbosch, R. H., and Prins, W., “Biomass Pyrolysis”, *Advances in Chemical Engineering*, Vol. 42, pp. 75–139 (2013).

Nieva Lobos, M. L. N., Sieben, J. M., Comignani, V., Duarte, M., Volpe, M. A., and Moyano, E. L. “Biochar from pyrolysis of cellulose: An alternative catalyst support for the electro-oxidation of methanol”, *International Journal Of Hydrogen Energy*, 41(25), 10695-10706 (2016).

Niju, S., Swathika, M., and Balajii, M., “Pretreatment of lignocellulosic sugarcane leaves and tops for bioethanol production”, *Lignocellulosic Biomass to Liquid Biofuels*, pp. 301–324 (2019).

Oni, B. A., Oziegbe, O., and Olawole, O. O., “Significance of biochar application to the environment and economy”, *Annals of Agricultural Sciences*, Vol. 64, Issue 2, pp. 222–236 (2019).

Özbay, G., Özçifçi, A., and Kökten, E. S., “The pyrolysis characteristics of wood waste containing different types of varnishes”, *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 40(5), 705–714 (2016).

Park, S., Kim, J. K., and Kang, Y. C., “Electrochemical properties of uniquely structured Fe₂O₃ and FeSe₂ / graphitic-carbon microrods synthesized by applying a metal-organic framework”, *Chemical Engineering Journal*, 334, 2440–2449 (2018).

Pescatore, A., Grassi, C., Rizzo, A. M., Orlandini, S., and Napoli, M., “Effects of biochar on berseem clover (*Trifolium alexandrinum*, L.) growth and heavy metal (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn) accumulation”, *Chemosphere*, 287 (2022).

Prodromidis, M. I., Florou, A. B., Tzouwara-Karayanni, S. M., and Karayannis, M. I., “The importance of surface coverage in the electrochemical study of chemically modified electrodes”, *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 12(18), 1498–1501 (2000).

Rahman, M. Z., Edvinsson, T., and Kwong, P., “Biochar for electrochemical applications”, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, Vol. 23, pp. 25–30 (2020).

Rajeshkhanna, G., and Ranga Rao, G. R., “Micro and nano-architectures of Co₃O₄ on Ni foam for electro-oxidation of methanol”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(9), 4706–4715 (2018).

Rostami, T., Jafarian, M., Miandari, S., and Mahjani, M. G., “Synergistic effect of cobalt and copper on a nickel - based modified graphite electrode during methanol electro - oxidation in NaOH solution”, *Chinese Journal of Catalysis*, 36(11), 1867–1874 (2015).

Rowell, R. M., “Moisture properties”, *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, Second Edition*, pp. 75–98 (2012).

Roy, A., Jadhav, H. S., Thorat, G. M., and Seo, J. G., “Electrochemical growth of Co(OH)₂ nanoflakes on Ni foam for methanol electro-oxidation”, *New Journal of Chemistry*, 41(17), 9546–9553 (2017).

Roy, P., and Dias, G., “Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 77, pp. 59–69 (2017).

Safavi, A., Kazemi, H., and Kazemi, S. H., “In situ electrodeposition of graphene / nano-palladium on carbon cloth for electrooxidation of methanol in alkaline media”, *Journal of Power Sources*, 256, 354–360 (2014).

Sakhiya, A. K., Anand, A., and Kaushal, P., “Production, activation, and applications of biochar in recent times”, *Biochar*, Vol. 2, Issue 3, pp. 253–285 (2020).

Salcı, A., Şahin, E. A., and Solmaz, R., “Methanol electrooxidation at nickel-modified rhodanine self assembled monolayer films: A new class of multilayer electrocatalyst”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(27), 14228–14234 (2019).

Sánchez, J., Curt, M. D., Robert, N., and Fernández, J., “Biomass resources”, *The role of bioenergy in the bioeconomy. Academic Press*, pp. 25–111 (2018).

Sawut, N., Jamal, R., Abdiryim, T., and Niyaz, M., “Construction of thiol-grafted PProDOT/yolk shell carbon sphere/Pt hybrid catalyst for methanol oxidation”, *Materials Letters*, 309 (2022).

Sesu, DC., Patil, IM., Lokanathan, M., Parse, HB., Marbaniang, P., and Kakade, BA., “Low density three-dimensional metal foams as significant electrocatalysts toward methanol oxidation reaction”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(2), 2062-2068 (2018).

Shaaban, A., Se, S., Merry, N., Mitan, M., and Dimin, M. F., “Characterization of biochar derived from rubber wood sawdust through slow pyrolysis on surface porosities and functional groups”, *Procedia Engineering*, 68, 365–371 (2013).

Shao, J., Fang, Y., Wu, X., Abdullah, M. I., and Tao, Y., “Unraveling the role of NiSnPH@ OOH/CC perovskite hydroxide for efficient electrocatalytic oxidation of methanol to formate”, *Nano Research*, 1-12 (2023).

Sharma, A., Pareek, V., and Zhang, D., “Biomass pyrolysis - A review of modelling, process parameters and catalytic studies”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 50, pp. 1081–1096 (2015).

Sharma, V., Yadav, J., Kumar, R., Tesarova, D., and Ekielski, A., “On the rapid and non-destructive approach for wood identification using ATR-FTIR spectroscopy and chemometric methods”, *Vibrational Spectroscopy*, 110, 103097 (2020).

Shen, H., Wang, M., Zhang, W., Zhang, Y., Wang, W., and Cao, X., “The bimetallic heterostructure Pt-Au nanoparticle array on Indium Tin Oxide electrode by electrodeposition and their high activity for the electrochemical oxidation of methanol”, *Journal of Alloys and Compounds*, 895 (2022).

Song, G., Yang, H., Sun, Y., Wang, J., Qu, W., Zhang, Q., and Ma, L., “Promoting effects of Fe₂O₃ to Pt electrocatalysts toward methanol oxidation reaction in alkaline electrolyte”, *Chinese Journal of Catalysis*, 38(3), 554–562 (2017).

Song, Y., Zhang, X., Yang, S., Wei, X., and Sun, Z., “Electrocatalytic performance for methanol oxidation on nanoporous Pd / NiO composites prepared by one-step dealloying”, *Fuel*, 181, 269–276 (2016).

Suman Sharma, V., Devi, S., Chahal, S., Singh, J. P., Chae, K. H., Kumar, A., Asokan, K., and Kumar, P., “Phase transformation in Fe₂O₃ nanoparticles: Electrical properties with local electronic structure”, *Physica B: Condensed Matter*, 620, 413275 (2021).

Şahin, E. A., and Solmaz, R., “Methanol electrooxidation activity of binary CoAg electrocatalyst”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60), 35013–35022 (2020).

Thambiliyagodage, C., Usgodaarachchi, L., Jayanetti, M., Liyanaarachchi, C., Kandanapitiye, M., and Vigneswaran, S., “Efficient Visible-Light Photocatalysis and Antibacterial Activity of TiO₂-Fe₃C-Fe-Fe₃O₄/Graphitic Carbon Composites Fabricated by Catalytic Graphitization of Sucrose Using Natural Ilmenite”, *ACS omega*, 7(29), 25403-25421 (2022).

Tian, X. L., Wang, L., Deng, P., Chen, Y., and Xia, B. Y., “Research advances in unsupported Pt-based catalysts for electrochemical methanol oxidation”, *Journal of Energy Chemistry*, Vol. 26, Issue 6, pp. 1067–1076 (2017).

Tripathi, M., Sahu, J. N., and Ganesan, P., “Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 55, pp. 467–481 (2016).

Tursi, A., “A review on biomass: Importance, chemistry, classification, and conversion”, *Biofuel Research Journal*, Vol. 6, Issue 2, pp. 962–979 (2019).

Uddin, M. N., Techato, K., Taweekun, J., Rahman, M. M., Rasul, M. G., Mahlia, T. M. I., and Ashrafur, S. M., “An overview of recent developments in biomass pyrolysis technologies”, *Energies*, Vol. 11, Issue 11 (2018).

Umeshbabu, E., and Ranga Rao, G., “NiCo₂O₄ hexagonal nanoplates anchored on reduced graphene oxide sheets with enhanced electrocatalytic activity and stability for methanol and water oxidation”, *Electrochimica Acta*, 213, 717–729 (2016).

Verma, P., Daverey, A., and Arunachalam, K., “Development and characterization of novel low-cost engineered pine needle biochar and montmorillonite clay based proton exchange membrane for microbial fuel cell”, *Journal of Water Process Engineering*, 53 (2023).

Wang, J., Yuan, S., Dai, X., and Dong, B., “Application, mechanism and prospects of Fe-based / Fe-biochar catalysts in heterogenous ozonation process: A review”, *Chemosphere*, 319, 138018 (2023).

White, R. J., Budarin, V., Luque, R., Clark, J. H., and Macquarrie, D. J., “Tuneable porous carbonaceous materials from renewable resources”, *Chemical Society Reviews*, 38(12), 3401-3418 (2009).

Xie, T., Reddy, K. R., Wang, C., Yargicoglu, E., and Spokas, K., “Characteristics and applications of biochar for environmental remediation: A review”, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Vol. 45, Issue 9, pp. 939–969 (2015).

Xiong, S., Gong, D., Deng, Y., Tang, R., Li, L., Zhou, Z., Zheng, J., Yang, L., and Su, L., “Facile one-pot magnetic modification of *Enteromorpha prolifera* derived biochar: Increased pore accessibility and Fe-loading enhances the removal of butachlor”, *Bioresource Technology*, 337, 125407 (2021).

Xiong, X., Yu, I. K. M., Cao, L., Tsang, D. C. W., Zhang, S., and Ok, Y. S., “A review of biochar-based catalysts for chemical synthesis, biofuel production, and pollution control”, *Bioresource Technology*, Vol. 246, pp. 254–270 (2017).

Xu, G., Sun, J. B., Wang, G. Y., Zhang, X. F., Deng, Z. P., Huo, L. H., and Gao, S., “Graphitic carbon-doped mesoporous Fe₂O₃ nanoparticles for long-life Li-ion anodes”, *ACS Applied Nano Materials*, 4(7), 6689-6699 (2021).

Xu, H., Zhang, X., and Zhang, Y., “Modification of biochar by Fe₂O₃ for the removal of pyridine and quinoline”, *Environmental technology*, 39(11), 1470-1480 (2018).

Yang, H. I., Lou, K., Rajapaksha, A. U., Ok, Y. S., Anyia, A. O., and Chang, S. X., “Adsorption of ammonium in aqueous solutions by pine sawdust and wheat straw biochars”, *Environmental Science and Pollution Research*, 25(26), 25638–25647 (2018).

Yang, H., Guo, T., Yin, D., Liu, Q., and Zhang, X., “A high-efficiency noble metal-free electrocatalyst of cobalt-iron layer double hydroxides nanorods coupled with graphene oxides grown on a nickel foam towards methanol electrooxidation”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 112, 212–221 (2020).

Yang, J., Yang, H., Wang, S., Wang, K., Sun, Y., Yi, W., and Yang, G., “Importance of pyrolysis programs in enhancing the application of microalgae-derived biochar in microbial fuel cells”, *Fuel*, 333 (2023).

Yeon, S., Lee, S. J., Chinnadurai, D., Yu, Y., Lee, Y. W., and Choi, M. Y., “Rapid alloying of Au–Pd nanospheres by a facile pulsed laser technique: Insights into a molar-dependent electrocatalytic methanol oxidation reaction”, *Journal of Alloys and Compounds*, 891 (2022).

Ying, Z., Geng, Z., Zheng, X., Dou, B., and Cui, G., “Improving water electrolysis assisted by anodic biochar oxidation for clean hydrogen production”, *Energy*, 238 (2022).

Yousuf, A., Pirozzi, D., and Sannino, F., “Fundamentals of lignocellulosic biomass”, *Lignocellulosic Biomass to Liquid Biofuels*, pp. 1–15 (2019).

Yu, L., Li, B., Wang, Q., Chai, Z., Liu, L., Ma, P., Tai, X., Lv, Y., Zhang, P., and Gao, D., “Synthesis of PtCuFe alloy nanoframes with high-index facets for efficient electro-oxidation of liquid fuels”, *Fuel*, 315(January), 123280 (2022).

Yu, Z., Ma, H., Liu, X., Wang, M., and Wang, J., “Review in life cycle assessment of biomass conversion through pyrolysis-issues and recommendations”, *Green Chemical Engineering*; Vol. 3, Issue 4, pp. 304–312 (2022).

Yuan, H., Zhao, Y., Yang, J., Xiong, C., Li, D., and Chen, Y., “N, S-co-doping of activated biochar from herb residue for enhanced electrocatalytic performance toward oxygen reduction reaction”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 166 (2022).

Yuan, W., Yan, Z., Tan, Z., Wang, A., Li, Z., and Tang, Y., “Anode optimization based on gradient porous control medium for passive liquid-feed direct methanol fuel cells”, *Renewable Energy*, 89, 71–79 (2016).

Yue, R., Zhang, Q., Wang, C., Du, Y., Yang, P., and Xu, J., “Graphene – poly (5- aminoindole) composite film as Pt catalyst support for methanol electrooxidation in alkaline medium”, *Electrochimica Acta*, 107, 292–300 (2013).

Zago, S., Bartoli, M., Muhyuddin, M., Vanacore, G. M., Jagdale, P., Tagliaferro, A., Santoro, C., and Specchia, S., “Engineered biochar derived from pyrolyzed waste tea as a carbon support for Fe-N-C electrocatalysts for the oxygen reduction reaction”, *Electrochimica Acta*, 412 (2022).

Zaman, C. Z., Pal, K., Yehye, W. A., Sagadevan, S., Shah, S. T., Adebisi, G. A., Marliana, E., Rafique, R. F., and Johan, R. Bin., “Pyrolysis: A Sustainable Way to Generate Energy from Waste”, *Pyrolysis*; InTech, 1, 3-36. (2017).

Zhang, J., Choi, Y. S., Yoo, C. G., Kim, T. H., Brown, R. C., and Shanks, B. H., “Cellulose-hemicellulose and cellulose-lignin interactions during fast pyrolysis”, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 3(2), 293–301 (2015).

Zhang, X., Ma, J., Yan, R., Cheng, W., Zheng, J., and Jin, B., “Pt-Ru/polyaniline/carbon nanotube composites with three-layer tubular structure for efficient methanol oxidation”, *Journal of Alloys and Compounds*, 867 (2021).

Zhang, Y., Xue, R., Zhang, X., Song, J., and Liu, X., “RGO deposited in stainless steel fiber felt as mass transfer barrier layer for μ -DMFC”, *Energy*, 91, 1081–1086 (2015).

Zhang, Y., Zhang, J., Song, K., and Lv, W., “Potential of biochar derived from three biomass wastes as an electrode catalyzing oxygen reduction reaction”, *Environmental Pollutants and Bioavailability*, 34(1), 42–50 (2022).

Zheng, X., Xu, W., Dong, J., Yang, T., Shangguan, Z., Qu, J., Li, X., and Tan, X., “The effects of biochar and its applications in the microbial remediation of contaminated soil: A review”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 438 (2022).

Zhong, M. E., Tong, G., Sun, J., Zhou, N., Ding, C., Liu, X., Mercant, A., and Zhou, X., “Low-Temperature Reduction Synthesis of γ -Fe₂O₃- x@ biochar Catalysts and Their Combining with Peroxymonosulfate for Quinclorac Degradation”,

International Journal of Environmental Research and Public Health, 19(24), 16790 (2022).

Zhu, W., Winterstein, J., Maimon, I., Yin, Q., Yuan, L., Kolmogorov, A. N., Sharma, R., and Zhou, G., “Atomic structural evolution during the reduction of α -Fe₂O₃ nanowires”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(27), 14854-14862 (2016).

ÖZGEÇMİŞ

Yahia BANI HANI ilk ve orta öğrenimini aynı şehirde tamamladı. Wasfi Al Tal Okulu Lisesinden mezun oldu. 2018 yılında Ürdün Üniversitesi Fen Fakültesi Çevre ve Uygulamalı Jeoloji Bölümünde öğrenime başlayıp 2021 yılında mezun oldu. 2021 yılı Ürdün Üniversite Öğrencileri Bilimsel Araştırma Ödülünü aldı. 2022 yılında Karabük Üniversitesi Lisanüstü Eğitim Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimine başladı.

Tez Çalışmasıyla İlgili Yayınlar

Mert, M. E., Hani, Y. B., Akalın, M. K., Şişmanoğlu, S., Aksaray, G., Mert, B. D., & Kol, H. Ş., “The facile production of Fe₂O₃-biochar electrocatalyst for methanol oxidation reaction”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 51, 1197–1207 (2024).